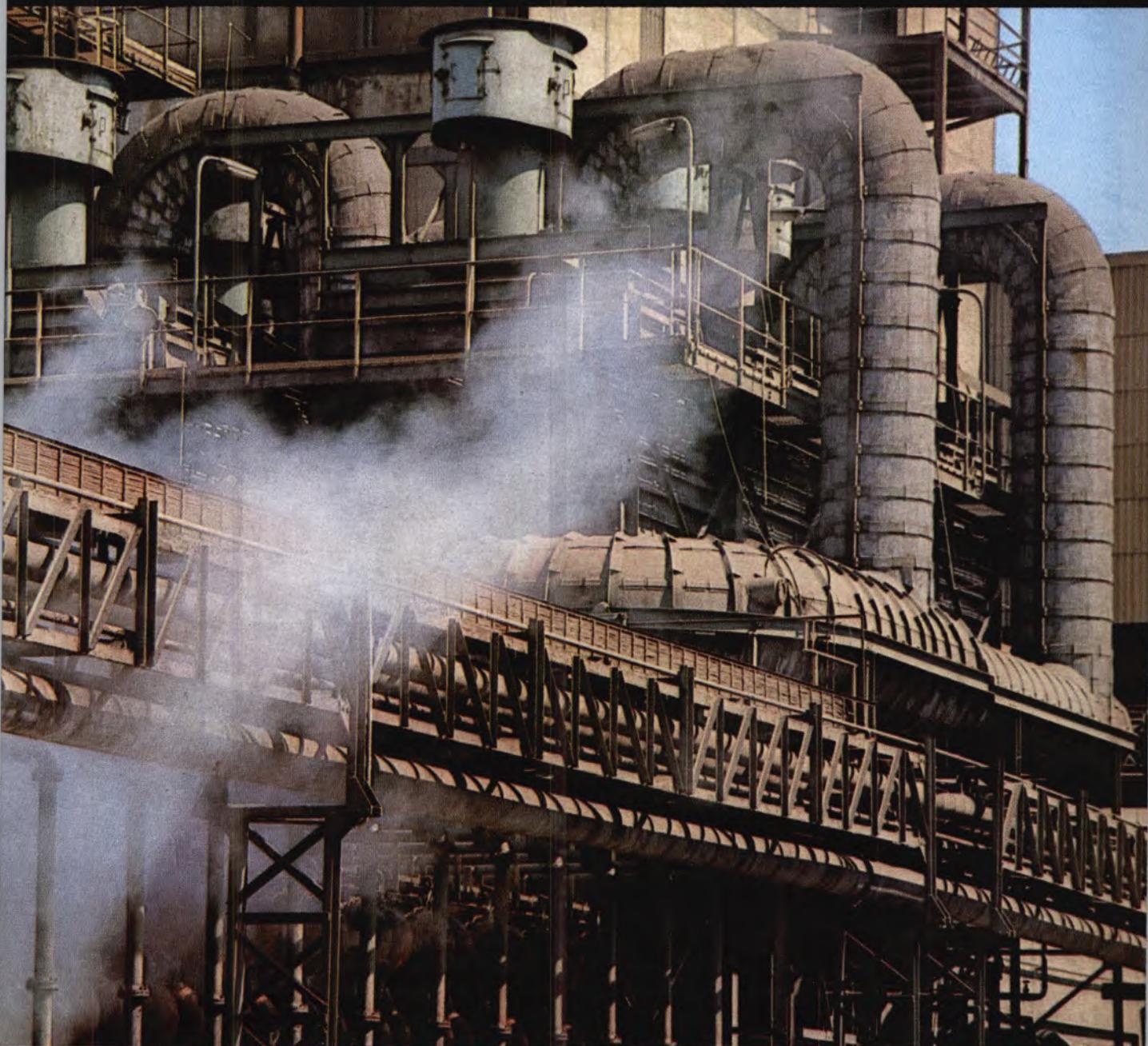




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,
Vol. 12, N.º 3,
pp. 129 - 192
Lisboa — 1970



Capa: *Fábrica de ácido sulfúrico*
Fotografia
gentilmente cedida
pela
Companhia União Fabril

índice

- | | |
|---|---|
| A. HERCULANO DE CARVALHO | 129 EDITORIAL |
| A. M. ROQUE DA SILVA
M. F. PINTO SOARES
M. I. CARDOSO | 131 UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS
NO ESTUDO DE PROTEÍNAS SÉRICAS |
| J. SIMÕES REDINHA
A. SANTOS VEIGA
PALMIRA FERNANDES PEREIRA | 135 COPRECIPITAÇÃO DO IÃO COBALTO
COM OS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE FERRO |
| BRANCA EDMÉE MARQUES
MARIA REGINA SALES GRADE | 140 POLUIÇÃO RADIOACTIVA
NAS ÁGUAS NATURAIS |
| ANA MARIA V. S. VIANA
J. A. DA SILVA CAVALEIRO
V. P. CRESPO | 148 O BENZOTIAZOL-2-TIOL
COMO REAGENTE ANALÍTICO
ESTUDO DO COMPOSTO BIS(BENZOTIAZOL)-2-
-TIOLATO) CÁDMIO |
| JOÃO DE OLIVEIRA CABRAL | 154 NÚMERO DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS
DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO.
CASO DOS COMPLEXOS TETRA, PENTA
E HEXACOORDENADOS DE COBALTO (II) |
| PEDRO BRITO CORREIA | 164 A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO
EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS |
| | <i>Actualidades</i> |
| KURT JACOBSONH | 182 PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1970 |
| | <i>Noticiário e Informações</i> |
| | 183 NOMENCLATURA QUÍMICA |
| | 183 REUNIÕES INTERNACIONAIS |
-

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
COMPANHIA UNIÃO FABRIL
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SIDERURGIA NACIONAL
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)

Gravuras, composição e impressão
Capa e arranjo gráfico

Gráfica Brás Monteiro - Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00,
outros países: U.S \$6.00

resumos

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS NO ESTUDO DE PROTEÍNAS SÉRICAS-I

SILVA, A. M. Roque da, SOARES, M. F. Pinto, CARDOSO, M. I.

Rev. Port. Quím., **12**, 131 (1970) (em português)

Retomaram-se as experiências de Brdicka sobre polarografia de proteínas séricas. Paralelamente estudaram-se as mesmas proteínas em electroforegramas e em cromatogramas com a finalidade de, por intermédio das três técnicas físico-químicas anteriormente referidas, tentar a interpretação dos resultados indicados por Brdicka e confirmados por nós. Tenta-se, também, esboçar as bases de um possível diagnóstico precoce de doenças que provoquem alteração nas proteínas séricas.

COPRECIPITAÇÃO DO IÃO COBALTO COM OS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE FERRO

REDINHA, J. Simões, VEIGA, A. Santos, PEREIRA, Palmira Fernandes

Rev. Port. Quím., **12**, 135 (1970) (em português)

Faz-se o estudo da coprecipitação com amoníaco, para vários valores de pH no intervalo 6 a 9. A concentração de cobalto nas soluções varia de 8.10^{-6} a $1,38.10^{-4}M$, sendo a razão molar entre o cobalto e o arrastador de 0,003 a 1,5. A relação da extensão da coprecipitação com os pontos de carga zero leva à conclusão que o arrastamento do cobalto não será devido à formação na interface sólido-solução numa dupla camada eléctrica em que o OH^{-} seria o ião determinante do potencial e o Co^{2+} o ião contrário, mas que será antes devido a uma interacção específica entre o Co^{2+} e as cargas negativas da superfície do precipitado.

POLUIÇÃO RADIOACTIVA NAS ÁGUAS NATURAIS

MARQUES, Branca Edmée, GRADE, Maria Regina Sales

Rev. Port. Quím., **12**, 140 (1970) (em português)

Concentram-se em pequenos volumes os radionúclidos contidos em grandes amostras (50 a 200 litros) de água da natureza. O cézio-137 acompanha os precipitados de hexacianoferrato níquelato de potássio, separando-se do estrôncio-90, que segue os carbonatos alcalinoterrosos, solubilizados por ácido azótico diluído. Na sequência das purificações destes radionúclidos é de destacar a solubilidade do perclorato de níquel na mistura de álcool butílico e acetato de etilo, e também a precipitação do cézio-137 pelo ácido silicomolibdico.

O BENZOTIAZOL-2-TIOL COMO REAGENTE ANALÍTICO. ESTUDO DO COMPOSTO BIS(BENZOTIAZOL-2-TIOLATO) CÁDMIO

VIANA, Ana M. V. S., CAVALEIRO, J. A. Silva, CRESPO, V. P.

Rev. Port. Quím., **12**, 148 (1970) (em português)

Fez-se um estudo do composto bis(benzotiazol-2-tiolato) cádmio, tendo em vista a aplicação do benzotiazol-2-tiol como reagente analítico. Determinaram-se as zonas de estabilidade térmica daquele sal e a sua constante produto de solubilidade. Esta foi determinada por análise de resultados de titulações potenciométricas com um eléctrodo específico de cádmio.

NÚMERO DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO. CASO DOS COMPLEXOS TETRA, PENTA E HEXACOORDENADOS DE COBALTO (II)

CABRAL, João de Oliveira

Rev. Port. Quím., **12**, 154 (1970) (em português)

Discutem-se os diferentes factores de que depende o número de coordenação que um ião metálico de transição adquire num complexo. A discussão é limitada às diferentes possibilidades do Co (II), de que se conhecem, quase exclusivamente, os números de coordenação 4, 5 e 6, embora em diversas configurações estereoquímicas e moleculares. Citam-se, também, certos casos de equilíbrio entre complexos de Co (II) com números de coordenação diferentes, entre complexos com o mesmo número de coordenação e estereoquímicas diferentes e entre complexos que só diferem na multiplicidade de spin.

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS

CORREIA, P. Brito

Rev. Port. Quím., **12**, 164 (1970) (em português)

Apresenta-se um estudo da dispersão de ultra-sons de frequência igual a 100 kHz, e 2 MHz em misturas de gases poliatómicos: CH_4-H_2 , CH_2Cl-Ar , CH_2Cl-He , $C_2H_2-H_2$, C_2H_2-He e $C_2H_2-C_2H_4$. Na primeira parte descreve-se um interferómetro de Pierce, construído com base em aperfeiçoamentos e adaptações de aparelhos já publicados anteriormente, que permite fazer determinações a temperaturas elevadas, e unicamente condicionadas pelo desaparecimento do efeito piezoeléctrico de quartzo ou pela decomposição dos gases em estudo.

résumés

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS NO ESTUDO DE PROTEÍNAS SÉRICAS—I (LES TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES AU SERVICE DE L'ETUDE DES PROTEINES SERIQUES. I)

SILVA, A. M. Roque da, SOARES, M. F. Pinto, CARDOSO, M. I.

Rev. Port. Quím., 12, 131 (1970) (en portugais)

On présente des hypothèses sur des réactions pour l'interprétation des polarogrammes rencontrés en résultat d'expériences réalisées sur polarographie d'après la réaction de Brdicka pour des protéines sériques. La fondement de ces hypothèses est la formation d'un radical libre.

COPRECIPITAÇÃO DO IÃO COBALTO COM OS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE FERRO (COPRECIPITATION DU COBALT AVEC LES HYDROXYDES DE L'ALUMINIUM ET DU FER)

REDINHA, J. Simões, VEIGA, A. Santos, PEREIRA, Palmira Fernandes

Rev. Port. Quím., 12, 135 (1970) (en portugais)

On fait la coprecipitation du cobalt avec les hydroxydes de l'aluminium et du fer précipités avec l'ammoniaque pour les plusieurs valeurs de pH à l'intervalle 6-9. La concentration du cobalt en solution varie de 8×10^{-4} à $1,38 \times 10^{-2} M$, étant la raison molaire entre le cobalt et l'entraîneur de 0,003 à 1,5. L'extension de la coprecipitation est assez sous la dépendance du pH . Au point de charge zéro sont précipités presque 95 % de cobalt. On interprète les résultats comme des interactions spécifiques entre le cobaltion (Co^{++}) et les charges négatives discrètes sur la surface.

POLUIÇÃO RADIOACTIVA NAS ÁGUAS NATURAIS (SEPARATION CHIMIQUE DE PRODUITS RADIOACTIVES DANS DES EAUX NATURELLES)

MARQUES, Branca Edmée, GRADE, Maria Regina Sales

Rev. Port. Quím., 12, 140 (1970) (en portugais)

Il s'agit de réunir dans de petits volumes les radionuclides contenus dans de grands volumes, depuis 50 jusqu'à 200 litres, d'eau de la mer. Avec une solution de ferrocyanure de nickel on précipite le césium. Ensuite on met en évidence les séries d'opérations analytiques développées pour aboutir à la séparation du césium-137 et du strontium-90. Le perchlorate de nickel formé dans la série d'opérations de purification est dissous dans une mélange d'alcool butylique et d'acetate d'ethyle et séparé du césium. La purification du césium a été faite par l'acide silicomolibdique. La contamination par le potassium ne dépasse sûrement 1 %.

O BENZOTIAZOL-2-TIOL COMO REAGENTE ANALÍTICO. ESTUDO DO COMPOSTO BIS(BENZOTIAZOL-2-TIOLATO) CÁDMIO (ETUDE DU BIS (BENZOTIAZOLE-2-THIOLATE) CADMIUM)

VIANA, Ana M. V. S., CAVALEIRO, J. A. Silva, CRESPO, V. P.

Rev. Port. Quím., 12, 148 (1970) (en portugais)

On a fait une étude du composé bis(benzothiazole-2-thiolate) cadmium. On a fait des titrages potentiométriques du cadmium avec le benzothiazole-2-thiole. De l'analyse des résultats on détermine le produit de solubilité du sel. Une étude thermogravimétrique a été aussi faite.

NÚMERO DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO. CASO DOS COMPLEXOS TETRA, PENTA E HEXACOORDENADOS DE COBALTO (II) (NOMBRE DE COORDINATION DE COMPLEXES D'ELEMENTS DE TRANSITION. CAS DES COMPLEXES TETRA, PENTA ET HEXACOORDONES DE COBALT (II))

CABRAL, João de Oliveira

Rev. Port. Quím., 12, 154 (1970) (en portugais)

On discute les différents facteurs dont dépend le nombre de coordination qu'un ion d'un métal de transition acquiert dans un complexe. La discussion est limitée aux différentes possibilités de $Co(II)$, dont on connaît, presque exclusivement, les nombres de coordination 4, 5 et 6, correspondant à certaines configurations stéréochimiques et moléculaires. On fait référence, encore, à certains cas d'équilibre de complexes de $Co(II)$ avec différents nombres de coordination, de complexes avec le même nombre de coordination mais stéréochimiques différentes et de complexes dont la seule différence est la multiplicité de spin.

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS (LA RELAXATION DE L'ENERGIE DE VIBRATION EN MELANGES DE GAZ POLYATOMIQUES)

CORREIA, P. Brito

Rev. Port. Quím., 12, 164 (1970) (en portugais)

On présente une étude sur la dispersion de ultrasons de fréquence 100 kHz à 2 MHz en des mélanges de gaz poliatomiques: CH_4-H_2 , CH_3Cl-Ar , CH_3Cl-He , $C_2H_4-H_2$, C_2H_4-He et $C_2H_6-C_2H_4$. Dans la première section on décrit un interféromètre de Pierce construit par perfectionnement e adaptations des appareils déjà publiés, ce que permet de faire des déterminations à températures élevées, uniquement conditionnés par la disposition de l'effect piezoelectrique du quartz ou bien par la décomposition des gaz étudiés.

abstracts

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS NO ESTUDO DE PROTEÍNAS SÉRICAS.—I (USE OF PHYSICO-CHEMICAL TECHNIQUES IN THE STUDY OF SERICAL PROTEINS. I)

SILVA, A. M. Roque da, SOARES, M. F. Pinto, CARDOSO, M. I.

Rev. Port. Quím., **12**, 131 (1970) (in Portuguese)

A chain of reactions based on a free radical formation is presented as hypothesis for the interpretation of the polarograms obtained as result of some experiments made on Brdicka reactions with serum proteins.

COPRECIPITAÇÃO DO IÃO COBALTO COM OS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE FERRO (COPRECIPITATION OF COBALT WITH ALUMINIUM AND IRON HYDROXIDES)

REDINHA, J. Simões, VEIGA, A. Santos, PEREIRA, Palmira Fernandes

Rev. Port. Quím., **12**, 135 (1970) (in Portuguese)

The amount of cobalt carried down with aluminium and iron hydroxide precipitated by ammonia at pH 6-9 has been measured. The initial concentration of cobalt in solution was in the range of 8.10^{-6} to $1.38 \cdot 10^{-3}M$ and the molar ratio of this ion to the carrier was varied from 0.003 to 1.5. The extent of the coprecipitation is strongly dependent on the pH. At the zero point of charge about 95 % of the cobalt was precipitated. The results are interpreted in terms of specific interaction between Co^{++} and the discrete negative charges arising from acidic dissociation of the surface -OH groups.

POLUIÇÃO RADIOACTIVA NAS ÁGUAS NATURAIS (CHEMICAL SEPARATION OF RADIOACTIVE PRODUCTS IN NATURAL WATERS)

MARQUES, Branca Edmée, GRADE, Maria Regina Sales

Rev. Port. Quím., **12**, 140 (1970) (in Portuguese)

Radionuclides from 50 to 200 litres of sea water are concentrated. Cesium is precipitated by nickel ferrocyanide. Separation of cesium-137 from strontium-90 is performed by a described analytical procedure. Nickel perchlorate formed is dissolved in a butylic alcohol-ethyl acetate mixture for its separation from cesium. The final cesium purification is performed by silicomolibdic acid. Contamination by potassium is not over 1 %.

O BENZOTIAZOL-2-TIOL COMO REAGENTE ANALÍTICO. ESTUDO DO COMPOSTO BIS(BENZOTIAZOL-2-TIOLATO) (POTENTIOMETRIC AND THERMAL STUDIES OF BIS (BENZOTHIAZOLE-2-THIOLATE) CADMIUM)

VIANA, Ana M. V. S., CAVALEIRO, J. A. Silva, CRESPO, V. P.
Rev. Port. Quím., **12**, 148 (1970) (in Portuguese)

A study is made of the application of benzothiazole-2-thiole in potentiometric titrations of cadmium. The solubility-product constant of bis(benzothiazole-2-thiolate) cadmium is obtained from the analysis of the results. A thermogravimetric study of this salt has also been made.

NÚMERO DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO. CASO DOS COMPLEXOS TETRA, PENTA E HEXACOORDENADOS DE COBALTO (II) (THE CO-ORDINATION NUMBER IN COMPLEXES OF TRANSITION-METAL IONS. THE CASE OF TETRA, PENTA AND HEXACOORDINATED COMPLEXES OF COBALT (II))

CABRAL, João de Oliveira

Rev. Port. Quím., **12**, 154 (1970) (in Portuguese)

The factors determining the co-ordination number in complexes of transition-metal ions are discussed. The discussion is restricted to the various possibilities for Co (II), case in which the co-ordination numbers are, almost exclusively, 4, 5 and 6, although with different stereochemical and molecular configurations. Certain cases of equilibria are also mentioned, viz., equilibria among complexes of Co (II) with different co-ordination numbers, equilibria among complexes with the same co-ordination number but different stereochemistries, and equilibria among complexes which differ only on the multiplicity of spin.

A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS (THE RELAXATION OF THE VIBRATION ENERGY IN POLY-ATOMIC GAS MIXTURES)

CORREIA, P. Brito

Rev. Port. Quím., **12**, 164 (1970) (in Portuguese)

A study is presented on the dispersion of ultrasound with frequency equal to 100 kHz and 2 MHz in polyatomic gas mixtures: CH_4-H_2 , CH_3Cl-Ar , CH_3Cl-He , $C_2H_2-H_2$, C_2H_4-He and $C_2H_6-C_2H_4$. In the first part a Pierce interferometer is described, constructed by adaptation and improvement of previous published apparatus, which allows measurements at elevated temperatures, only limited by the disappearance of the piezoelectric effect of quartz and the decomposition of the studied gases.

(Um tratado para a resolução de problemas dos
cientistas investigadores e analistas
... da maior fonte de
instrumentos analíticos do mundo)

varian analytical instrument division

NMR, EPR e espectrómetros de massa para determinar
estruturas moleculares; sistemas de dados para
instrumentos analíticos.

cary instruments

espectrofotómetros e electrómetros de lâmina
vibrante (electro vibradores) que servem as
ciências biológicas, físicas e químicas.

varian techtron

espectrofotómetros de precisão e acessórios para
análise química por absorção atómica.

varian aerograph

a mais completa e versátil linha de cromatógrafos
de fase gasosa, sistemas de computação de dados em CG,
radiodensitómetros para cromatografia em camada fina,
e detectores de cromatografia de fase líquida.



varian

instrument group

Representantes exclusivos para Portugal:

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, LDA.
(Casa fundada em 1854)

Rua de Santo António, 137-145—PORTO

Rua Antero de Quental, 17-1.º—LISBOA

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS * BITS * FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS * FIEIRAS * EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

CHUMBO electrolítico

na construção civil:

fabrico de tubagens para água,
esgotos, gases, líquidos corrosivos •
construção de tubos de queda,
algerozes, tanques, etc •

na indústria química:

fabricação de pigmentos,
tais como zarcão e a olvaiade •
fabricação de insecticidas
e de compostos à base de chumbo, etc. •

na indústria eléctrica:

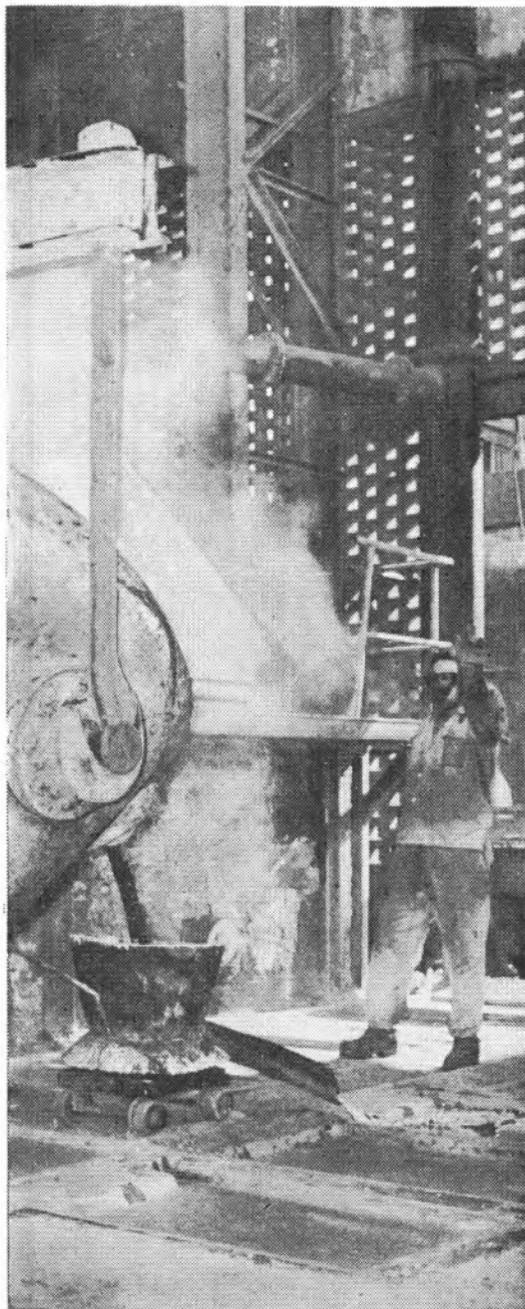
revestimento de cabos
condutores de electricidade •
fabrico de acumuladores •

na indústria metalúrgica:

fabrico de numerosas ligas metálicas,
tais como, as de estanho (para soldadura),
as de antimónio (para caracteres de imprensa)
as de bismuto (de baixo ponto de fusão), etc. •

na indústria nuclear:

protecção contra radiações •



SPP

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



UTILIZAMOS

meios de
entrega
eficientes;
embalagens
apropriadas,
satisfazendo
ensaios de controle

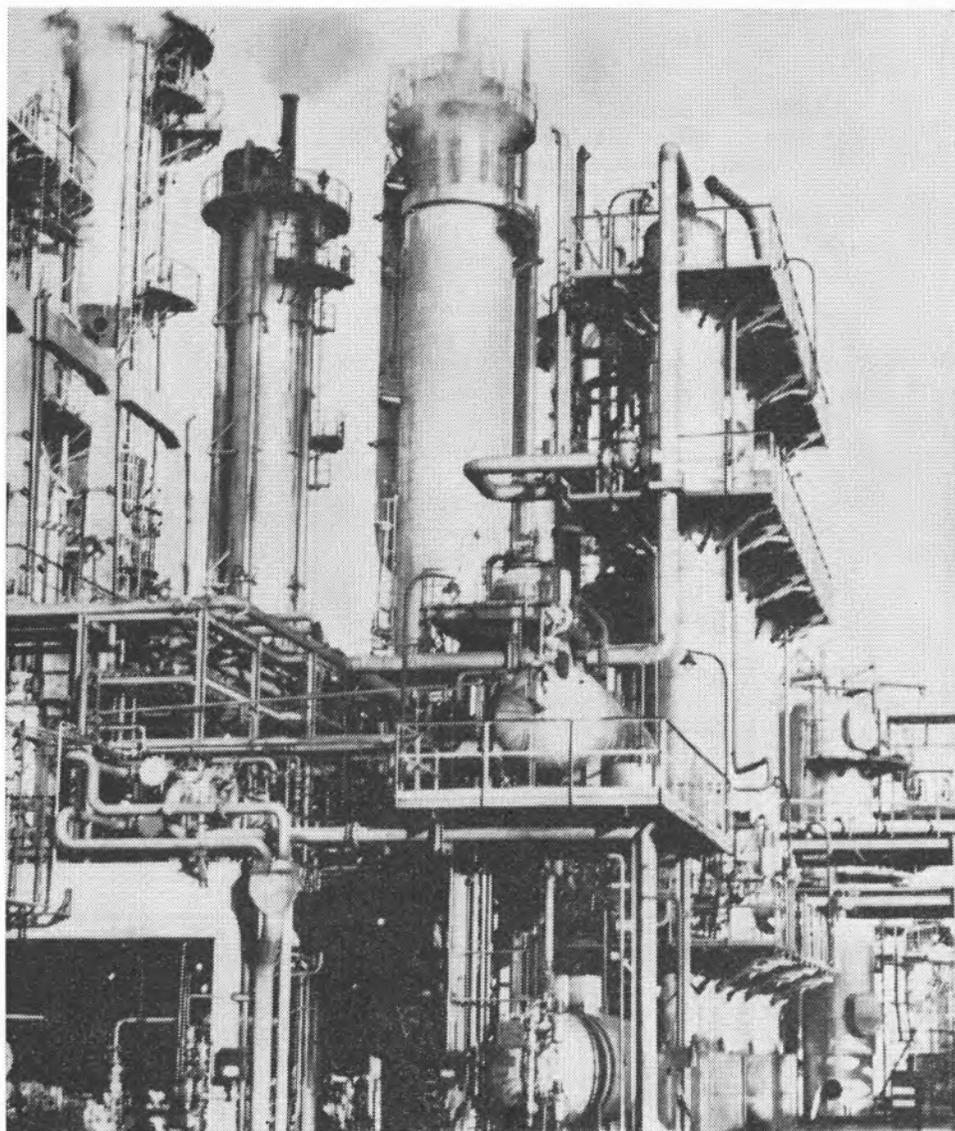
OFERECEMOS

assistência técnica
para a realização
mais conveniente
da entrega,
armazenagem
e utilização
dos produtos

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



Vista parcial das unidades de produção de hidrogénio e gás da cidade

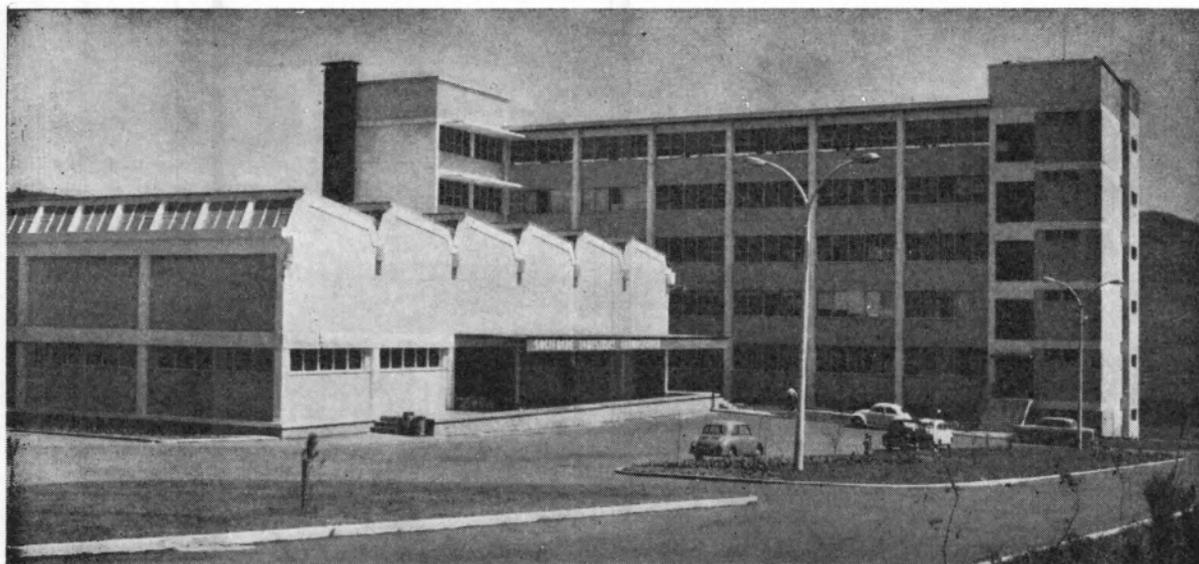
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S.A.R.L.

Travessa da Espera, 3
Telef. 3 35 51 (10 linhas)
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

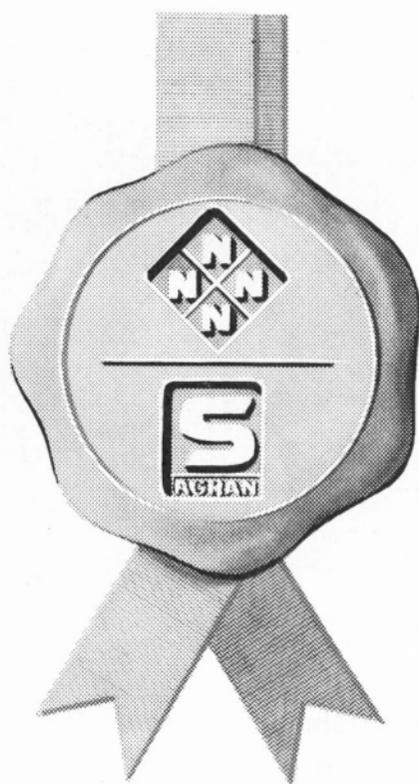
**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: PORTO — Rua de Santa Catarina, 589
VISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. BRANCO — Av. Marechal Carmona
ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º
FARO — Largo dos Mercados
RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: MADEIRA
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ

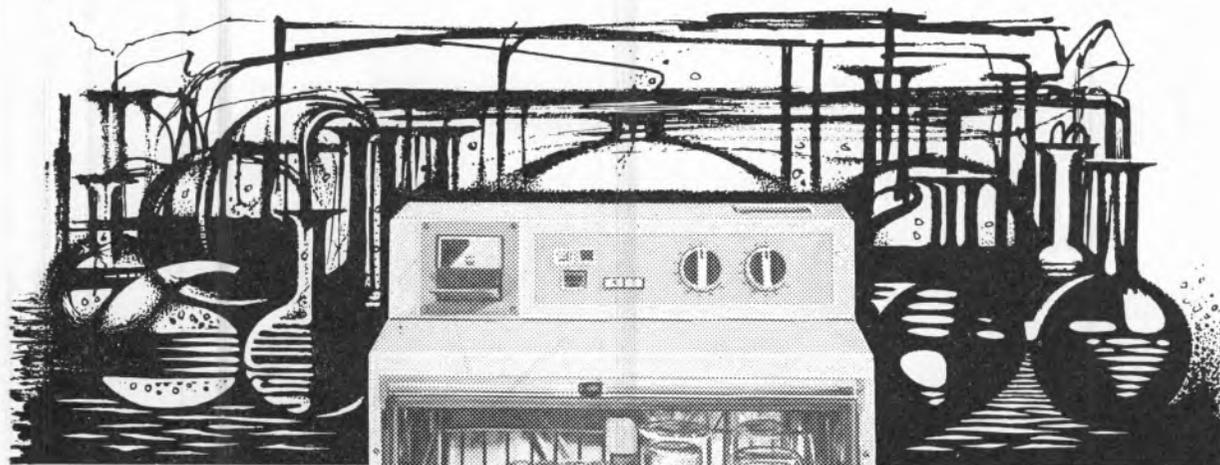


Aubos
e
Pesticidas



Miele®

máquinas especialmente concebidas para
laboratórios · hospitais



MARCA 70

Distribuidor
Exclusivo

**CON
CESSUS**

G 19 LABOR Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Absoluta eficácia para quaisquer utensílios.

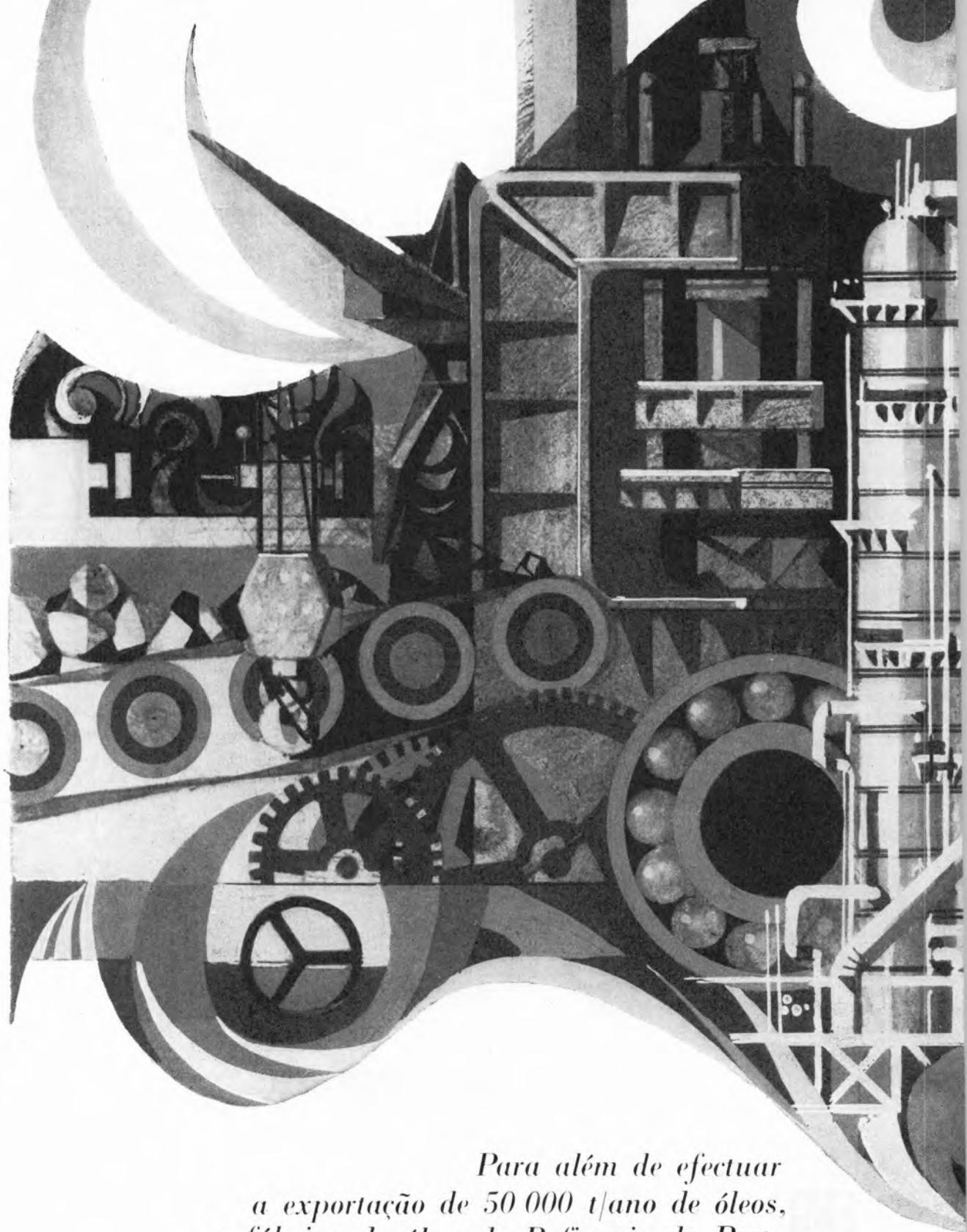
G 19 Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, neutraliza e seca 87 biberões de cada vez.

G 18 TD Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas e hospitais.

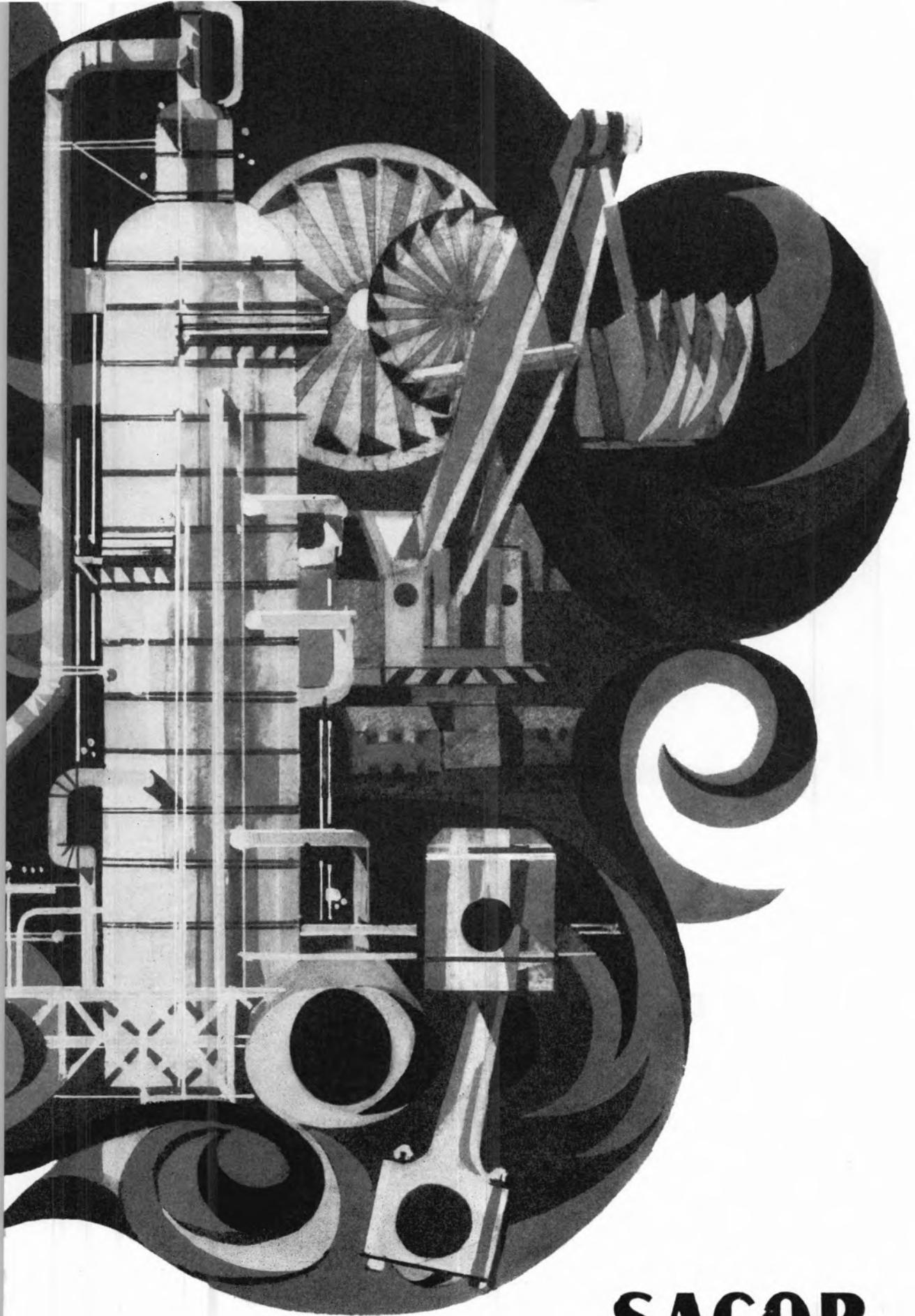
G 18 OP Máquina automática para lavagem de instrumentos cirúrgicos.

CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Tel. 65 24 06/7 — LISBOA 1

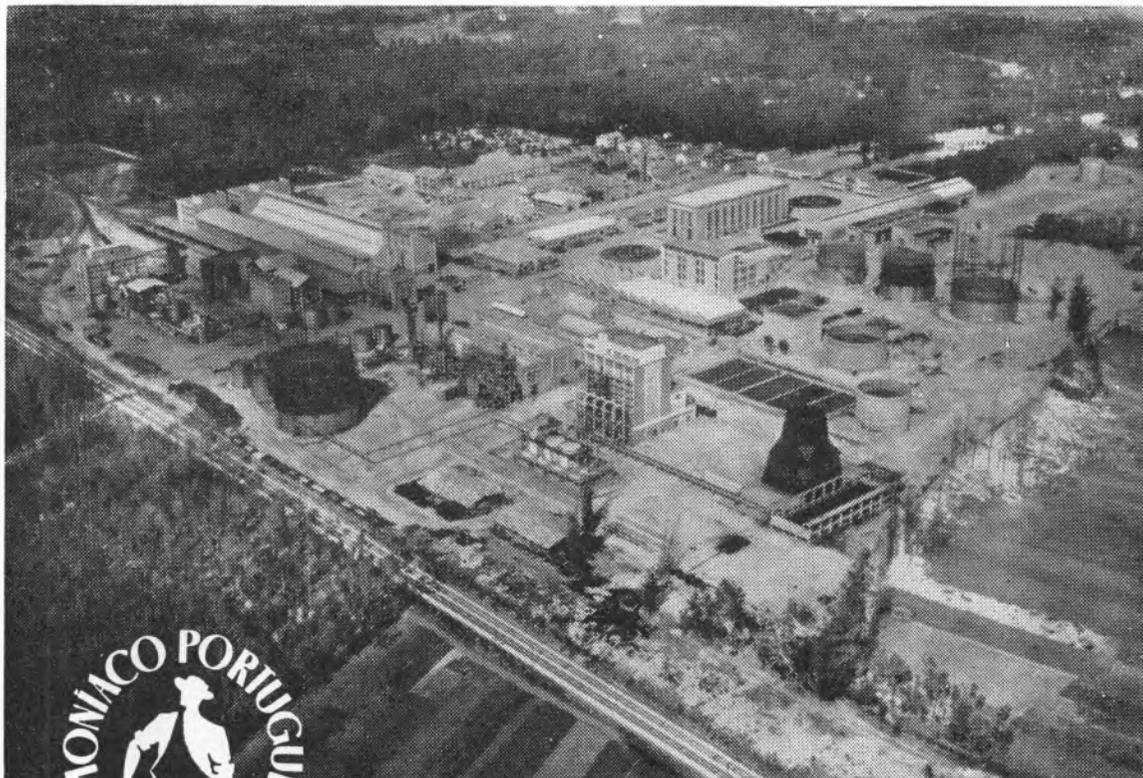


*Para além de efectuar
a exportação de 50 000 t/ano de óleos,
a fábrica de óleos da Refinaria do Porto
satisfaz praticamente todas as exigências do país.
Poupando divisas nos consumos internos
e provocando entrada de divisas através da exportação,
a actividade da fábrica de óleos
prestá apreciável contributo à balança de pagamentos*



SACOR

«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.



Instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS, S.A.R.L.», em Estarreja

SULFATO DE AMÓNIO

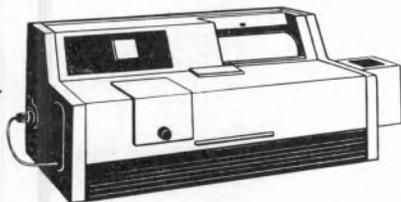
O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.

INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

precisos, robustos e económicos

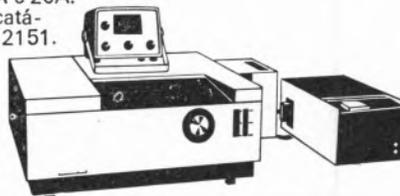
Espectrofotómetro Spectronic 505

A melhor aquisição em espectrofotómetros registadores automáticos; de feixe-duplo, dupla rede de difracção. Banda espectral estreita e constante —5A e 50A. Velocidade de registo variável. Gráfico de grandes dimensões. Peça o catálogo 33-2009.



Espectrofotómetro "Precision"

Aparelho de grande precisão e reproductibilidade; escala de leitura directa, manejo extremamente fácil e rápido. Grande compartimento porta-amostra. Banda constante —2A, 5A e 20A. Peça o catálogo 33-2151.



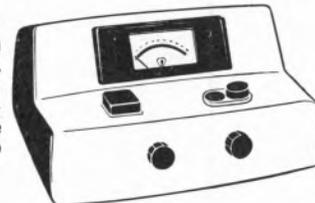
Espectrofotómetro Spectronic 600

Dotado de três velocidades sincronizadas, este rápido e preciso espectrofotómetro de leitura directa, pode tornar-se facilmente num aparelho registador. Precisão de comprimento de onda e banda espectral constante—5A, em toda a gama. Peça o catálogo 33-2133.



Colorímetro / Espectrofotómetro Spectronic 20

O aparelho no seu género de maior venda em todo o mundo. Notável pela estabilidade, precisão, robustez, fácil manejo e baixo custo. Peça o catálogo 33-266.



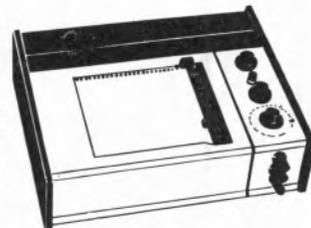
Computador de concentrações II

Um meio rápido, simples, económico e totalmente automático de se obter leituras de concentração para qualquer solução obedecendo à lei de Beer. Funciona com qualquer espectrofotómetro Bausch & Lomb e pode ser adaptado a muitos outros instrumentos. Peça o catálogo 33-6008.



Registadores V.O.M.

Registadores de gráfico contínuo que medem e registam volts, ohms e miliampères *directamente*. Três modelos com sensibilidades diferentes e um modelo log/linear. Peça o cat. 37-2194.



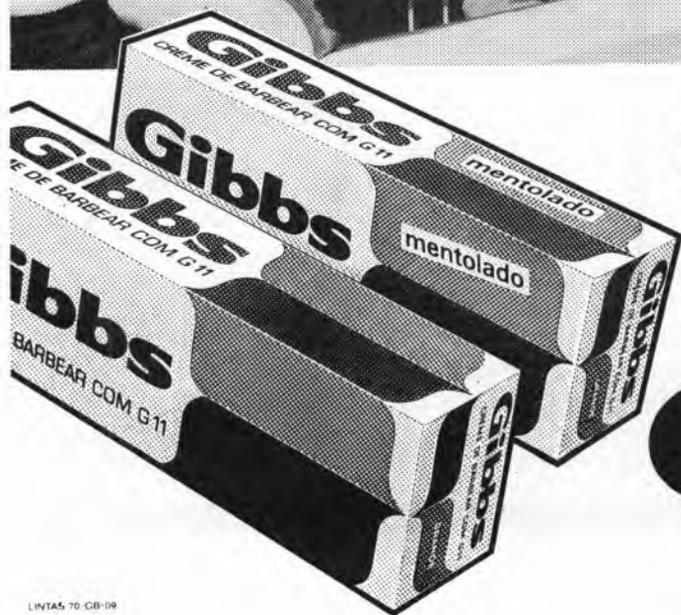
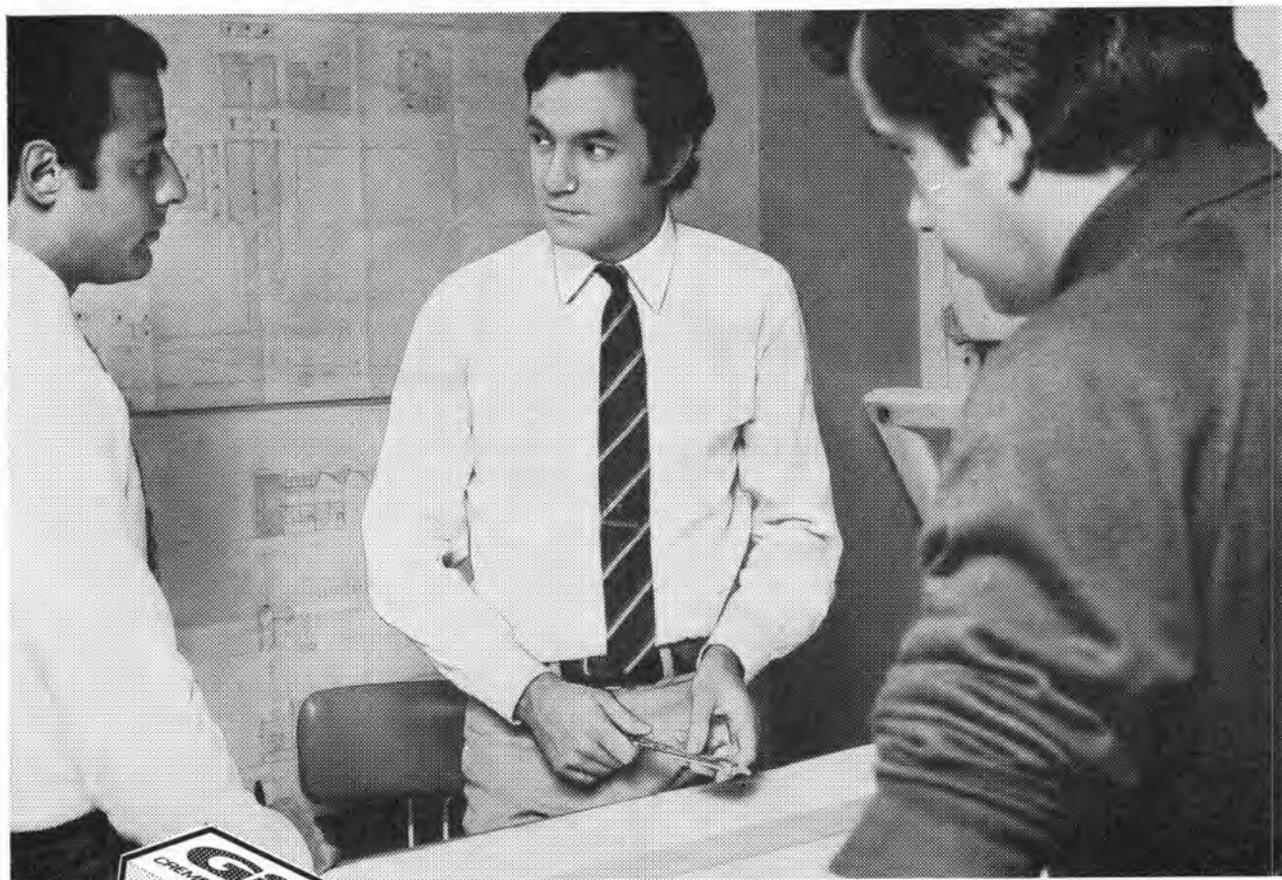
BAUSCH & LOMB



representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C^A, L^{DA}
 PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. P.P.C.A. 20254
 LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-19 - TELEFS. 553366 E 535038

ele usa creme de barbear **Gibbs**



Gibbs é o único creme de barbear especial para a barba dura — a barba dos homens másculos.

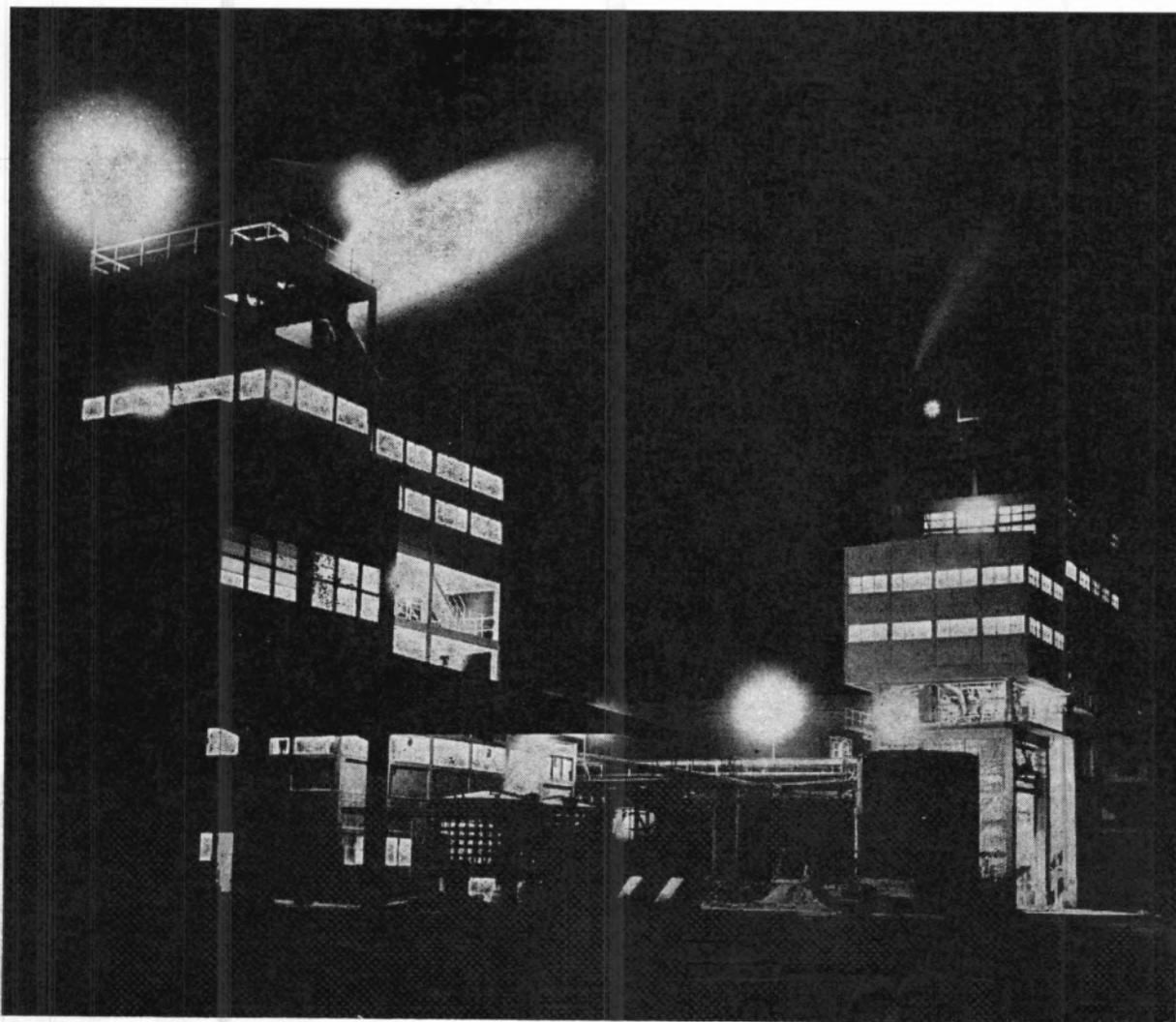
- Porque só Gibbs produz uma espuma abundante e espessa — espuma que amacia bem a barba, preparando-a para um escanhoado suave e perfeito.
- Porque só Gibbs contém G-11 — o poderoso anti-séptico protector da pele.

Gibbs são para homens



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA** S.A.R.L.

FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

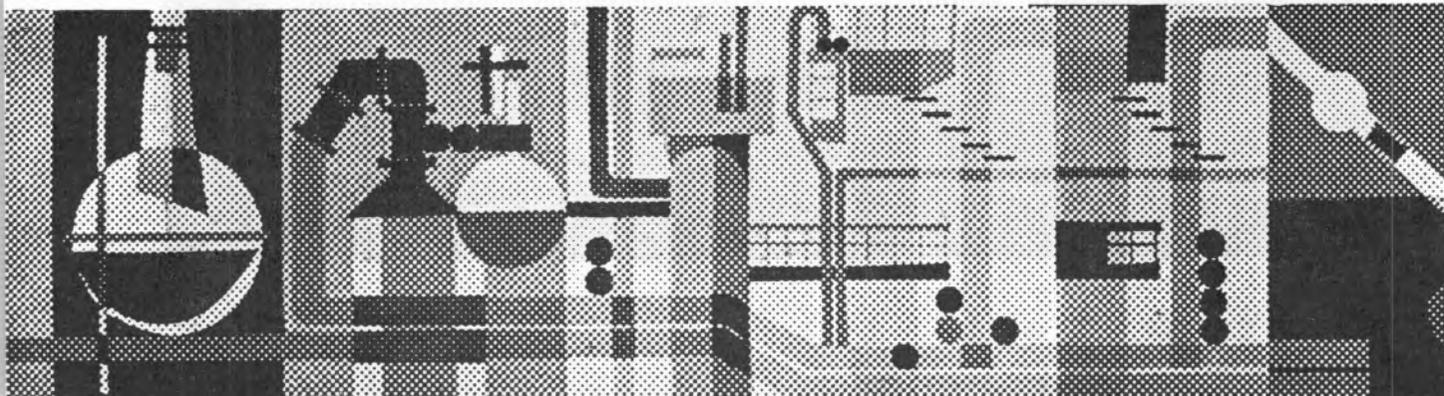
- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS
PÓVOA DE SANTA IRIA

TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA

TEL. 53 51 31

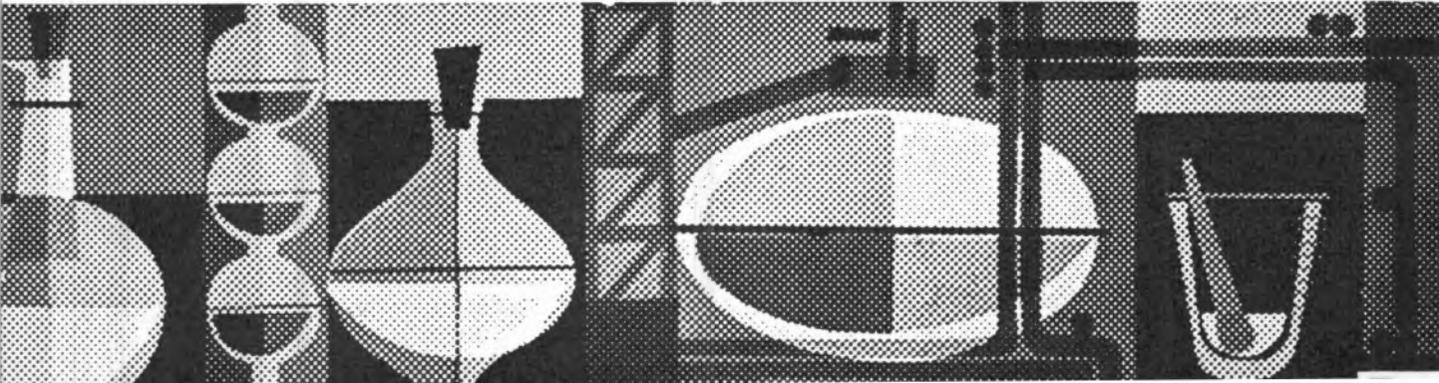


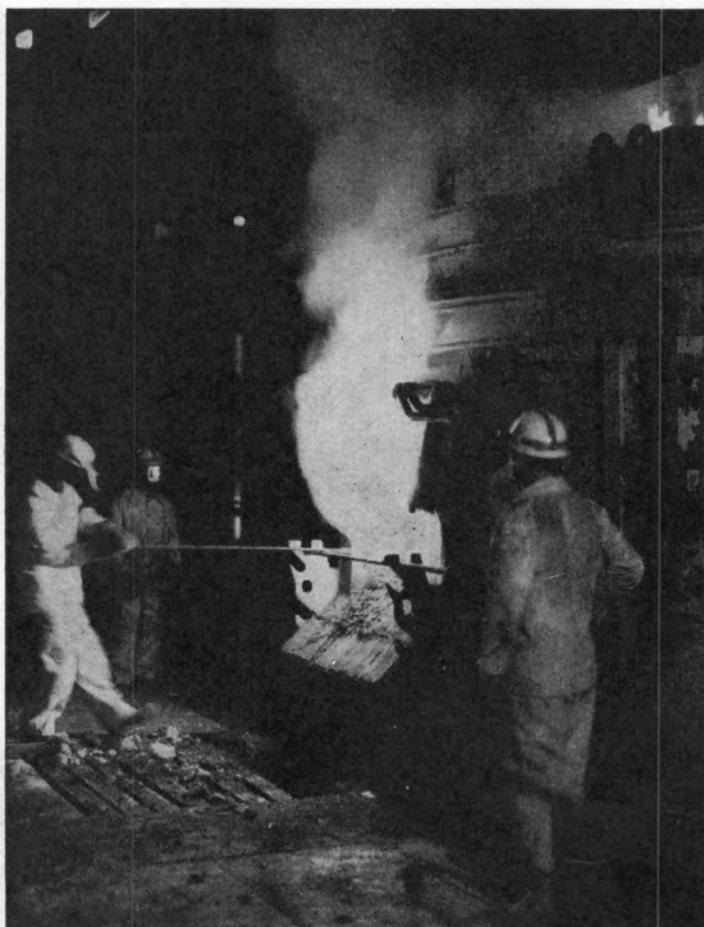
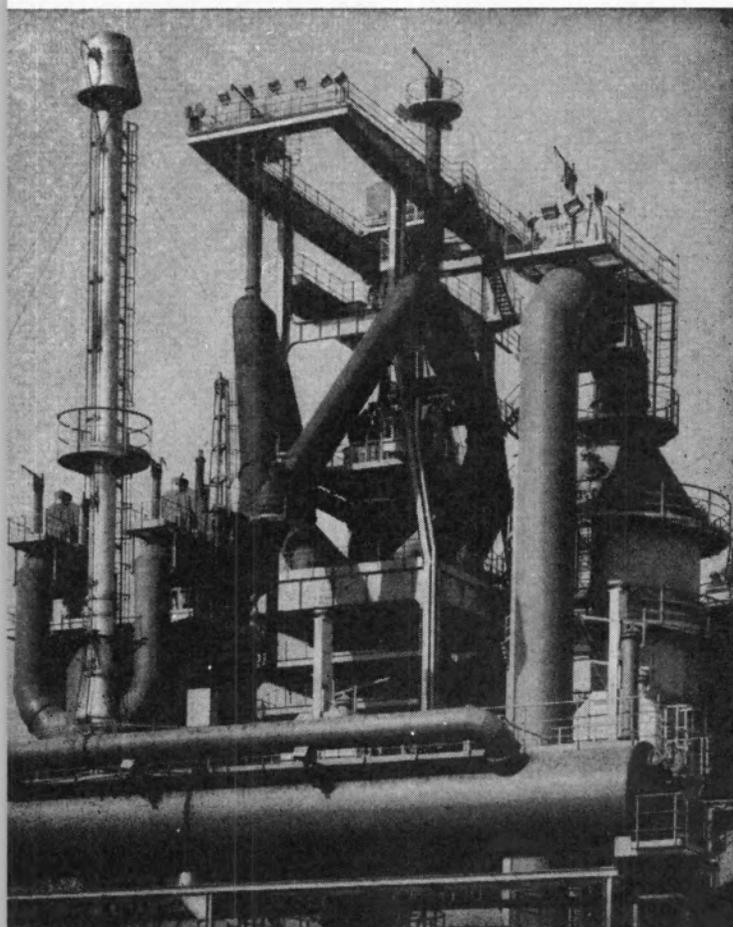


FABRICOS CIENTIFICAMENTE ESTUDADOS E CONTROLADOS

$$f(\omega) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = K_3 \frac{dx}{dt} + K_2 x + K_1 \int x dt$$





aço português
produtos siderúrgicos

SIDERURGIA
NACIONAL S. A. R. L.

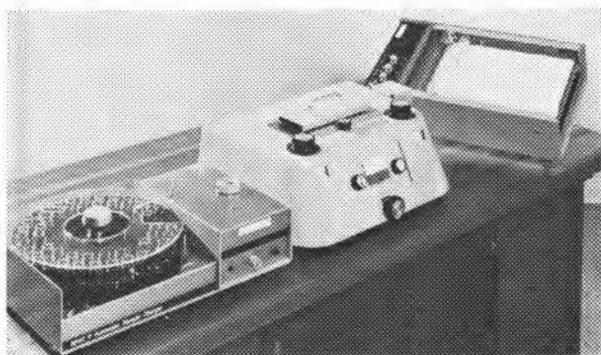
RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA

XX



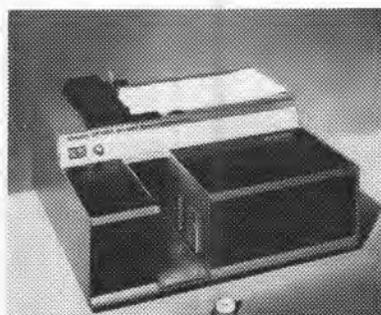
Rev. Port. Quím., 12, (1970)

espectrofotometria **PYE UNICAM**



COMPREENDE ESPECTROFOTÓMETROS NO DOMÍNIO DO INFRAVERMELHO, ULTRAVIOLETA, VISÍVEL, INFRAVERMELHO PRÓXIMO E ABSORÇÃO ATÓMICA.

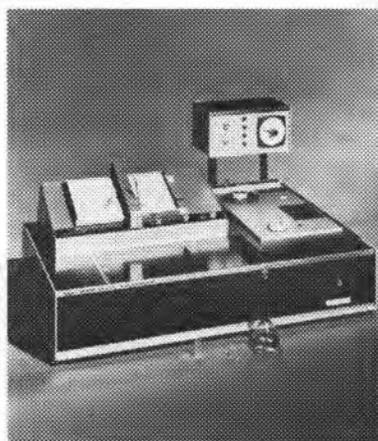
▲ **UNICAM SP600II.** Espectrofotómetro de ultravioleta e visível (335-1000 m μ)



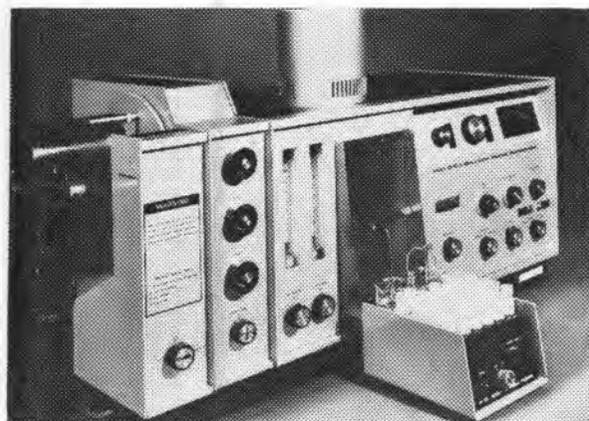
▲ **UNICAM SP1.000.** Infravermelhos de duplo feixe (16-2,6 μ m)



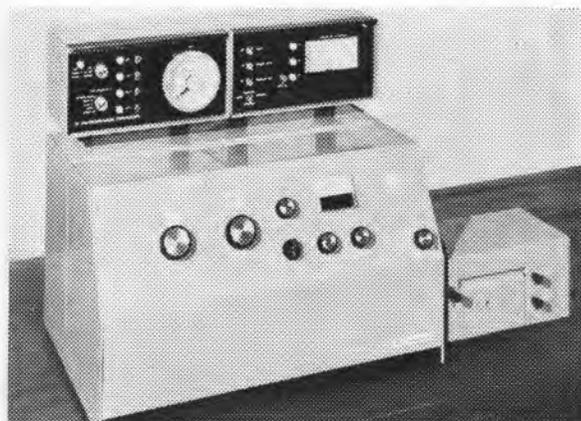
▲ **UNICAM SP1.800.** Ultravioleta de duplo feixe (190-850 m μ)



▲ **UNICAM SP8.000.** Ultravioleta registador (190-850 m μ)



▲ **UNICAM SP90II.** Espectrofotómetro de absorção atómica (190-852 m μ)



▲ **UNICAM SP500II.** Espectrofotómetro do ultravioleta e visível (186-1000 m μ)

PHILIPS

PHILIPS PORTUGUESA, S. A. R. L.
Departamento de Indústria • Equipamento científico
Av. Duarte Pacheco, 6 - Lisboa
Rua Fernandes Tomás, 760 - Porto

Firestone

apresenta
um pneu
sensacional!

SPORT 200 NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



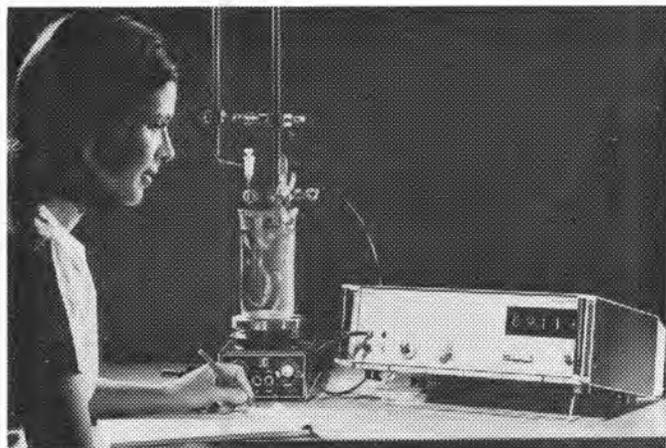
- * MAGNÍFICA "PERFORMANCE" EM ALTAS VELOCIDADES
- * EXCEPCIONAL DURAÇÃO

DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR

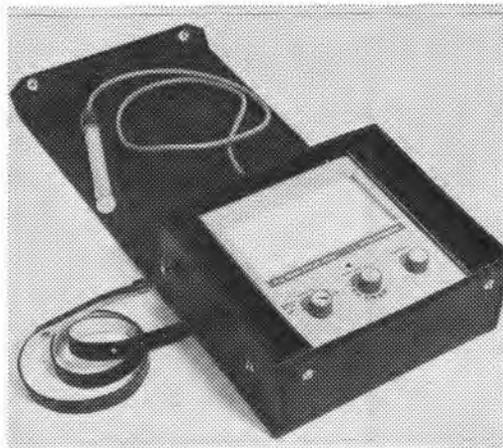
PH e Condutividade

NOVA GAMA DE APARELHOS
DE MEDIDA

PHILIPS PYE



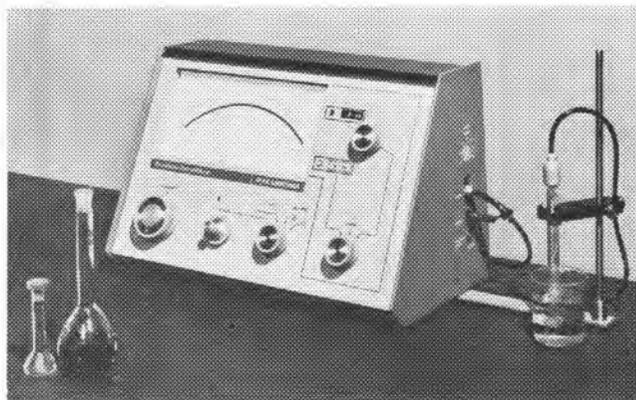
Modelo PHILIPS. Tipo PW-9408. Leitura digital. Precisão: ± 0.01 pH ou ± 1 mV. Saída em BCD.



Modelo PYE 293. Aparelho portátil de estabilidade e precisão laboratorial.



Modelo PYE 291. Escalas 0-14 e 0-2.8 com expansão contínua de 0-14.8.



Modelo PYE 290. Escalas 0-14 e 0-1.4 com expansão por pontos de 0-14.4. Divisões mínimas 0.01 pH e 1 mV.

PHILIPS

PHILIPS PORTUGUESA, S. A. R. L.
Departamento de Indústria
Equipamento científico

Av. Duarte Pacheco, 6 • Lisboa
Rua Fernandes Tomás, 760 • Porto



Modelo PHILIPS tipo PW-9501/01. Condutivímetro de leitura directa com ajuste de constante da célula de 0.01-30 cm^{-1}

Firmenich

Genève - Paris - New York - São Paulo - Köln - Buenos Aires - London
México - Toronto - Bogotá - Tokyo - Caracas - Sydney - Santiago.

Entreprise multinationale, consacrée à la recherche, la création et la vente de matières premières aromatiques pour la parfumerie et l'industrie alimentaire.

Procuramos para Portugal

AGENTE EXCLUSIVO

Com boa reputação e excelentes contactos junto dos mais importantes industriais de perfumaria, cosméticos e alimentação.

O nosso futuro agente deverá dispor de uma organização comercial especializada na venda e distribuição de matérias primas, material para embalagens e outros produtos utilizados pelas indústrias acima referidas.

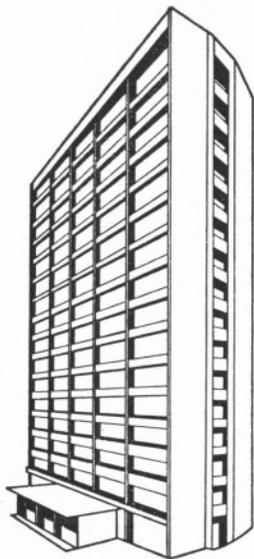
Apoiaremos o seu esforço na promoção e venda dos nossos produtos com uma assistência técnica de primeira ordem, secundada por uma investigação científica de reputação mundial.

Para mais informações é favor dirigir-se a:

FIRMENICH & CIE

Direction

CH-1211 GENEVE 8



EDITORIAL

Mercê da compreensão generosa das empresas cujos nomes se mencionam na primeira página da Revista Portuguesa de Química, tem sido possível aos químicos portugueses ter ao seu dispor, de oito anos a esta parte, uma publicação da sua especialidade com aparecimento regular e um nível de colaboração que, sem favor, se pode classificar de muito bom, nada ficando a dever, em qualidade, às suas congéneres estrangeiras.

Devemos à boa vontade dos investigadores e cientistas portugueses a possibilidade de termos conservado esse nível e, pelo que respeita ao aspecto quantitativo, a de termos publicado uma média um pouco superior a 250 páginas de duas colunas por ano, distribuídas por quatro números trimestrais. Excede já duas centenas o número de artigos científicos originais e cerca de uma dúzia de dissertações para doutoramento ou para concurso a lugares de docência universitária se imprimiram por intermédio da nossa Revista.

A lista das permutas com revistas estrangeiras é superior a uma centena e, o que é mais significativo, contam-se entre elas algumas da melhor categoria. Além disto, a Revista Portuguesa de Química é remetida regularmente para os principais serviços de extracção e publicação de resumos americanos, ingleses, franceses, soviéticos e canadianos, o que permite aumentar a divulgação dos artigos publicados. A eficácia desta expansão é atestada pelos frequentes pedidos de separatas, pedidos provenientes de áreas para as quais a nossa Revista não é directamente remetida.

Crêem assim os responsáveis pela sua publicação que a Revista Portuguesa de Química tem correspondido fundamentalmente aos desejos de todos os que em Portugal cultivam a ciência química, pura ou aplicada.

Recentemente e em face da situação difícil derivada do progressivo aumento de custo de impressão (cerca de 50 % a mais, em relação ao valor de 1963) foi pedido ao Instituto de Alta Cultura um subsídio que permitisse regularizar a situação financeira.

A prontidão com que este indispensável e precioso auxílio nos foi concedido tem jus aos nossos melhores agradecimentos que aqui dirigimos à Direcção do IAC e em especial ao seu Presidente, Prof. M. J. Abreu Faro, devendo ainda registar-se a circunstância deste Professor ser também o Presidente da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, a qual tem dado substancial colaboração científica à nossa Revista.

Considera-se circunstância feliz e a todos os pontos justificável que a Revista Portuguesa de Química seja simultâneamente suportada pela Indústria Portuguesa e pelo mais alto Organismo ao qual compete a promoção da investigação, especialmente no campo da ciência pura.

Renovam-se aqui os agradecimentos às Empresas que, desde o início, nos têm tão valiosamente auxiliado. E, na convicção de que os químicos portugueses continuarão a preferir a nossa revista para a publicação dos seus trabalhos, permitimo-nos insistir junto daqueles que exercem a sua actividade no sector da química aplicada, para que, seguindo o exemplo, felizmente em franca progressão, dos químicos laboratoriais, se habituem a passar a escrito e a publicar os frutos da sua experiência e das suas reflexões, a bem dos outros colegas e de todos os que se interessam pelo progresso da Química em Portugal.

A. HERCULANO DE CARVALHO

A. M. ROQUE DA SILVA

M. F. PINTO SOARES

M. I. CARDOSO

Departamento de Física-Química
Faculdade de Farmácia
Porto



UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS NO ESTUDO DE PROTEÍNAS SÉRICAS-I⁽¹⁾

Retomaram-se as experiências de Brdicka sobre polarografia de proteínas séricas. Paralelamente estudaram-se as mesmas proteínas em electroforegramas e em cromatogramas com a finalidade de, por intermédio das três técnicas físico-químicas anteriormente referidas, tentar a interpretação dos resultados indicados por Brdicka e confirmados por nós. Tenta-se, também, esboçar as bases de um possível diagnóstico precoce de doenças que provoquem alteração nas proteínas séricas.

1 — INTRODUÇÃO

O comportamento electroquímico das proteínas séricas em meio cobaltoso-amoniacoal, normalmente designado por reacção de BRDICKA (1) apesar de intensamente estudado, encontra-se muito longe de convenientemente interpretado e representa, sem sombra de dúvida, um extraordinário desafio para quem se dedica às técnicas polarográficas. Como é sabido, a reacção de BRDICKA tem importância no diagnóstico do cancro.

O problema que inicialmente nos preocupa não é tanto o de verificar até que ponto tal reacção pode servir para um diagnóstico precoce do carcinoma mas, principalmente, o de intentar compreender qual o mecanismo que dá origem ao aparecimento das ondas polarográficas ditas catalíticas.

O campo experimental que se nos depara é extraordinariamente vasto e o tempo que nos será necessário para tais experiências será, naturalmente, longo. Para além disso não será bastante o uso da polarografia; a electrólise a potencial controlado e a oscilopolarografia terão de ser usadas exaustivamente. Só deste modo nos será possível a compreensão dos fenómenos electroquímicos e químicos que se nos afiguram contribuir para o comportamento atrás referido.

Nesta breve nota, a primeira de uma série que nos propomos publicar, apenas daremos um esquema geral das reacções que se nos apresentam como prováveis, deixando para ulteriores experiências e publicações a confirmação ou negação de algumas dessas reacções admitidas.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os polarogramas foram realizados com soros diluídos (1/1,5) e desnaturados (1). A desnaturação foi conduzida no seguinte meio:

— Soro	1 ml
— KOH, 1 N	0,5 ml
— H ₂ O	1 ml

Após 20 minutos de contacto demos a desnaturação por finda e preparámos as soluções a polarografar.

(1) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências realizado em Lisboa em Abril de 1970.

Partimos sempre de 0,1 ml de soro (quer diluído, quer desnaturado) que adicionámos à seguinte solução de fundo:

— NH_4Cl , 10^{-3} M	5 ml
— NH_4OH , 10^{-3} M	5 ml
— $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3,8 mg (0,001 6 M)

Realizámos o desarejamento das soluções pelo azoto, durante 20 minutos.

As condições de trabalho polarográfico foram as seguintes:

— Sensibilidade	50 $\mu\text{A}/25$ cm de papel
— Amortecimento	posição 6
— Voltagem aplicada	0,05 V/cm
— Velocidade de desl. papel	4 cm/minuto

Os polarogramas foram realizados em aparelho Radiometer P04d provido de uma gama de sensibilidade de 200 a 0,02 $\mu\text{A}/25$ cm de papel e de valores de amortecimento entre 1 (não amortecido) e 9 (amortecimento máximo). Os reagentes utilizados tinham, como mínimo, grau de pureza p. a. Na fig. 1 apresentamos o aspecto típico dos polarogramas. A voltagem inicial foi, em todos os casos, de $-0,8$ V.

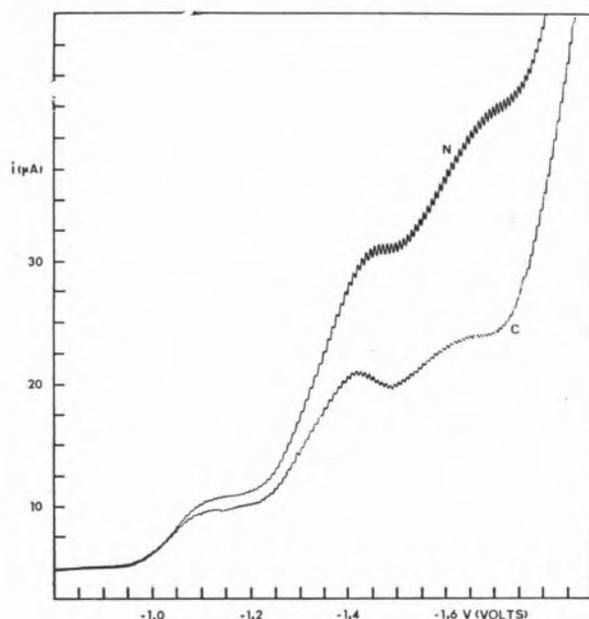


Fig. 1 — (N) — polarograma com soro normal desnaturado;
(C) — polarograma com soro canceroso desnaturado.

Os polarogramas realizados com soros diluídos embora se não afastem grandemente do aspecto destacado na figura, apresentam-se, contudo, menos definidos. Demos por esse motivo preferência aos do soro desnaturado. Paralelamente realizámos electroforegramas com os mesmos soros normais e cancerosos (2). Estes electroforegramas permanecem em arquivo para um estudo sistemático que tencionamos efectuar no sentido de esclarecer e padronizar determinados incrementos observados (globulinas). Além da electroforese realizou-se cromatografia em placa dos soros desnaturados (3). Seleccionámos a sílica como suporte e os solventes utilizados foram:

Solvente I	— clorofórmio	4
	— metanol.....	4
	— amónia (17%)	2
Solvente II	— n-butanol	8
	— ac. acético	2
	— água	2

Os valores numéricos indicados dizem respeito a volumes de combinação.

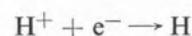
Em todos os cromatogramas e usando como revelador a ninidrina, se detectaram quatro manchas. O nosso actual trabalho consiste em realizar a polarografia em meio cobaltoso amoniaco dos eluídos de cada mancha. Propomo-nos, também, realizar, futuramente, a separação das fracções proteicas por cromatografia de coluna.

3 — TENTATIVA DE EXPLICAÇÃO DOS POLAROGRAMAS

As três ondas existentes no polarograma das proteínas séricas (soro normal) em presença de cobalto, têm originado variadíssimas interpretações. O que, à maioria dos autores (1), se afigura como mais provável é que uma dessas ondas corresponda à transição bielectrónica

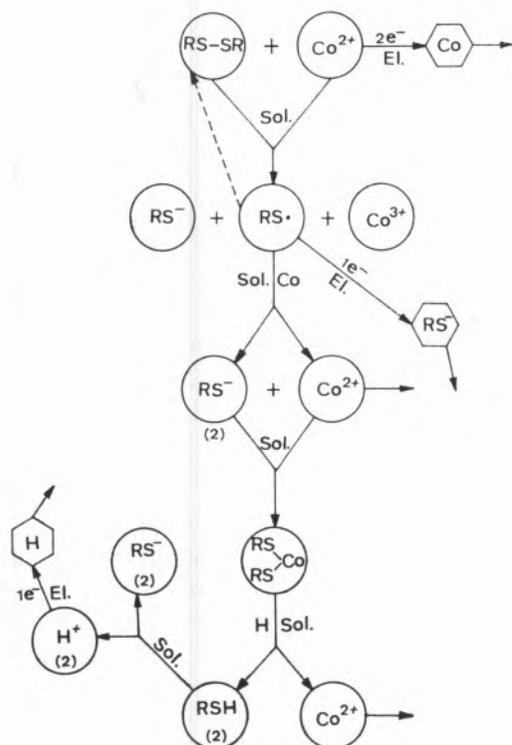


e que outra delas seja devida à redução do hidrogénio, catalizada pelas proteínas

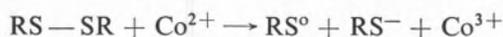


De facto o hidrogénio apresenta, no eléctrodo de gotas de mercúrio, uma elevada sobretensão. A presença das proteínas teria como efeito uma diminuição dessa sobretensão e a consequente redução do hidrogénio no eléctrodo.

Quanto à outra onda, as opiniões são diversas no que respeita ao processo electródico mas, quase todas, unânimes em considerar que deve envolver um processo de redução da cistina (1).



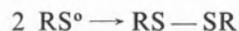
Pela nossa parte parece-nos que as ondas polarográficas obtidas não correspondem a difusão ou a catálise puras, mas que há nelas intervenção cinética. Esboçámos, assim, uma interpretação que se nos apresenta como provável e que pretendemos, em trabalhos futuros, aprofundar devidamente. Partimos do princípio de que na solução e em presença do ião Co^{2+} , a cistina reagiria da seguinte forma:



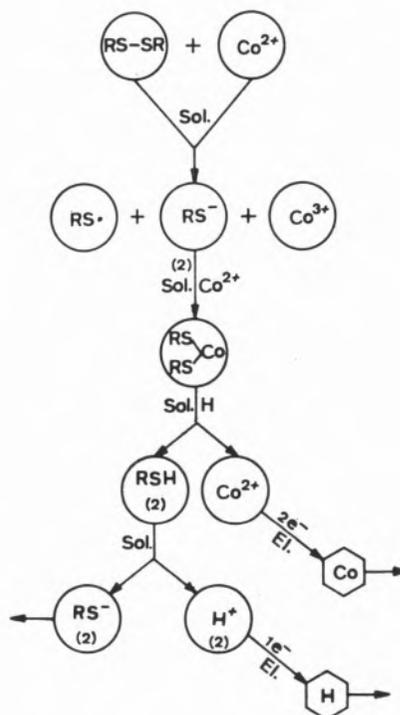
Originar-se-ia, portanto, um radical livre (4) RS° , um anião RS^- e um catião Co^{3+} . Cada um destes produtos sofreria, agora, uma série de transformações quer na própria solução, quer no eléctrodo,

de modo a se regenerarem os componentes iniciais originando, assim, o carácter cinético dos polarogramas. O esquema, para as reacções em que interviria o radical livre, seria o que se apresenta no esquema I.

Como se torna visível, o cobalto obtido por redução no eléctrodo de gotas de mercúrio, reagiria com o radical livre regenerando Co^{2+} e dando origem a mais RS^- . Para além disso, o próprio radical livre poderia dimerizar-se

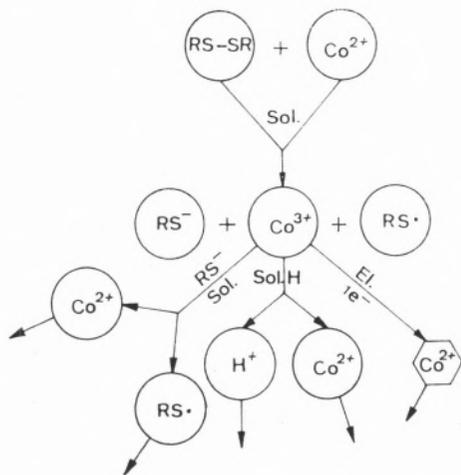


regenerando cistina que de novo intervinha no processo. No eléctrodo, o radical, por fixação de um electrão, passaria a anião, sendo, portanto, responsável por uma das ondas do polarograma. A activação do hidrogénio dar-se-ia através da formação do composto intermediário RS-Co-SR que tem sido descrito na literatura (5). Quanto ao anião RS^- formado a partir da cistina, as reacções em que interviria encontram-se no esquema II.



De novo se produziria o composto já referido que activaria o hidrogénio. O ião cobáltico, por seu

turno, sofreria as modificações indicadas no esquema III.



Das hipóteses formuladas ressalta a complexidade do processo. As anomalias verificadas para o soro canceroso (fig. 1, polarograma C) poderiam ter a sua justificação na diminuição ou mesmo inibição de qualquer um ou de vários processos cinéticos mencionados.

Porque o assunto é demasiado apaixonante e excessivamente importante para nos contentarmos com hipóteses a ele promete este departamento voltar com todo o entusiasmo.

AGRADECIMENTOS

Queremos deixar expresso o nosso agradecimento ao Departamento de Análises Clínicas da Faculdade de Farmácia, a D. Belmira Pereira e ao Dr. Abel Roldão Santos pela valiosa colaboração prestada. Manifestamos também os nossos melhores agradecimentos ao Director do Departamento de Físico-Química da Faculdade de Farmácia do Porto, Exm.º Senhor Prof. J. F. do Vale Serrano.

BIBLIOGRAFIA

1. Brezina, M. e Zuman, P., «Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy», Interscience Publishers, London, 1958, p. 585 e seguintes.
2. Brojo, A. P., «Dissertação de Doutoramento». Univ. Coimbra, 1960.
3. Sthal, E., «Thin-Layer Chromatography», Academic Press, Inc., New York, 1965.
4. Pryor, W. A., «Free Radicals», McGraw Hill Book Co., New York, 1966.
5. Griggio, L. e Talamini, G., «Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia», Vol. 2, 1956, pp. 324-330.

ABSTRACT

A chain of reactions based on a free radical formation is presented as hypothesis for the interpretation of the polarograms obtained as result of some experiments made on Brdicka reactions with serum proteins.

J. SIMÕES REDINHA

A. SANTOS VEIGA

PALMIRA FERNANDES PEREIRA

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico
Universidade de Coimbra



COPRECIPITAÇÃO DO IÃO COBALTO COM OS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE FERRO⁽¹⁾

Faz-se o estudo da coprecipitação do cobalto com os hidróxidos de alumínio e ferro precipitados com amoníaco, para vários valores de pH no intervalo 6 a 9. A concentração de cobalto nas soluções varia de 8.10^{-6} a $1,38.10^{-3}M$, sendo a razão molar entre o cobalto e o arrastador de 0,003 a 1,5. A relação da extensão da coprecipitação com os pontos de carga zero leva à conclusão que o arrastamento do cobalto não será devido à formação na interfase sólido-solução duma dupla camada eléctrica em que o OH^- seria o ião determinante do potencial e o Co^{2+} o ião contrário, mas que será antes devido a uma interacção específica entre o Co^{2+} e as cargas negativas da superfície do precipitado.

1 — INTRODUÇÃO

Sabe-se, desde há muito tempo, que ao dar-se a precipitação dum dado composto este arrasta consigo alguns iões estranhos da solução sem que tenha sido atingido o produto de solubilidade de qualquer composto do ião arrastado. Este fenómeno foi designado por KOLTHOFF por coprecipitação e é muitíssimo frequente em muitas técnicas de análise química. Realmente, a coprecipitação tem sempre lugar nas determinações gravimétricas onde é indesejável por ocasionar a contaminação dos precipitados. Em contrapartida, servimo-nos, muitas vezes, da coprecipitação para arrastar certos iões de modo a obter uma concentração no precipitado que torne possível a sua determinação analítica. No primeiro caso, interessa que a extensão da coprecipitação seja pequena, enquanto que no segundo, ela terá que ser suficientemente elevada para eliminar totalmente os iões da solução.

O sistema que estudámos tem bastante interesse pois são correntes as análises do ferro e do alumínio na presença de cobalto, assim como frequente é o problema de se procurar concentrar pequeníssimas quantidades de cobalto sobre o hidróxido de ferro ou de alumínio para em seguida se fazer a sua determinação, por exemplo, por espectrografia. E assim, põe-se naturalmente a questão de definir as condições que permitam minimizar os erros na separação ou concentração de elementos, o que poderá ser resolvido se conhecermos o mecanismo da coprecipitação.

2 — TÉCNICA UTILIZADA

Para determinar a fracção de cobalto coprecipitado, adicionou-se uma determinada quantidade deste elemento à solução de ferro ou de alumínio que continha uma dada quantidade de cloreto de amónio e, em seguida, amoníaco até levar o pH ao valor desejado. O volume total de solução foi de 50 ml e a concentração do ião amónio de 0,1 a 1 M, sendo na maior parte das determinações igual a 0,3 M. Fizeram-se várias determinações para vários valores

⁽¹⁾ Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa em Abril de 1970.

do pH no intervalo 6 a 9. Todas as determinações foram feitas num termostato à temperatura de 25°C.

Depois de algumas experiências preliminares chegou-se à conclusão que o equilíbrio era atingido 4 a 6 horas após a precipitação, tendo-se deixado a solução em contacto com o precipitado, com agitação constante, durante cerca de 7 horas. Ao fim deste tempo recolheu-se uma amostra de solução que foi analisada, tendo-se analisado também, nalguns casos, o precipitado.

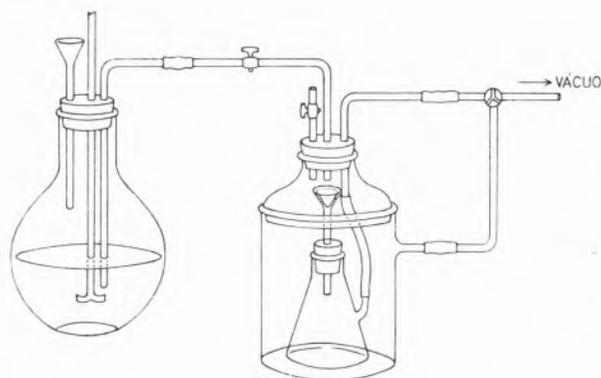


Fig. 1

A análise do cobalto fez-se geralmente por medidas espectrofotométricas dos complexos com sulfocianato em solução de acetona-água ou extraídos com álcool amílico (1). As soluções mais diluídas foram analisadas por comparação espectrofotométrica dos complexos com o sal de sódio do ácido nitroso R (1). Para determinar a quantidade de cobalto coprecipitado em soluções muito diluídas usamos cobalto 60, de concentração e actividade conhecidas, sendo a fracção coprecipitada determinada por medida da actividade da solução depois de atingido o equilíbrio com o precipitado.

No estudo da coprecipitação com o hidróxido de ferro, variou-se a concentração do cobalto de 0,0019 M a 0,0138 M, sendo a relação entre o cobalto e o arrastador de 0,047 a 1,5.

Para o alumínio, a concentração do cobalto foi de 8.10^{-6} a 0,01 M sendo a relação das concentrações entre este e o alumínio de 0,0026 a 0,157.

Realizámos algumas experiências em que o cobalto foi adicionado à solução depois da precipitação do

hidróxido de alumínio. Os resultados obtidos não diferiram sensivelmente dos que se obtinham quando a precipitação era feita já com o cobalto presente.

Com vista a um melhor esclarecimento do mecanismo de coprecipitação fez-se ainda o estudo da cinética do processo de arrastamento do cobalto pelo hidróxido de ferro. Para isso, prepararam-se amostras de hidróxido de ferro por precipitação de 0,895 milimoles deste elemento com cloreto de amónio e amoníaco. Depois de deixar o precipitado em contacto com a solução durante várias horas adicionaram-se 10 ml de solução de cobalto contendo 0,492 milimoles e que estava à mesma temperatura do precipitado. O volume da solução foi de 50 ml e o pH=9.

Ao fim de um certo tempo de contacto do cobalto com o precipitado de hidróxido de ferro, recolheu-se uma amostra da solução para análise com o auxílio do dispositivo indicado na fig. 1. Aplicava-se primeiramente a sucção de modo a pôr a solução e o precipitado no funil e, depois, com a finalidade de acelerar a filtração, fazia-se a sucção sòmente no balão de recolha do filtrado ao mesmo tempo que se restabelecia a pressão no frasco exte-

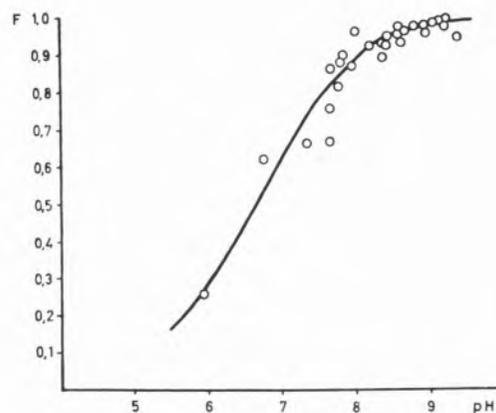


Fig. 2

rrior. Foi possível, por este processo, recolher amostras um minuto após a adição da solução de cobalto.

3 — RESULTADOS OBTIDOS

Não se encontram diferenças significativas nas fracções de cobalto coprecipitado por mole do ião arrastador, quer variando as concentrações do amoníaco ou do cobalto, quer variando a relação entre o cobalto e o alumínio ou o ferro. Em contrapartida, era bastante marcada a influência do pH do meio nos dois sistemas estudados.

Os resultados obtidos para a coprecipitação do Co^{2+} com hidróxido de ferro estão presentes na fig. 2 e para a coprecipitação com o hidróxido de alumínio na fig. 3. A grandeza F é definida pela relação seguinte:

$$F = \frac{n_{\text{Co}} (\text{Fe}^{+++})}{n_{\text{Fe}} (\text{Co}^{++})}$$

onde n_{Co} e n_{Fe} representam o número de iões grama do cobalto e ferro no precipitado e (Fe^{3+}) e (Co^{2+}) as concentrações iniciais (não as de equilíbrio) destes dois iões na solução.

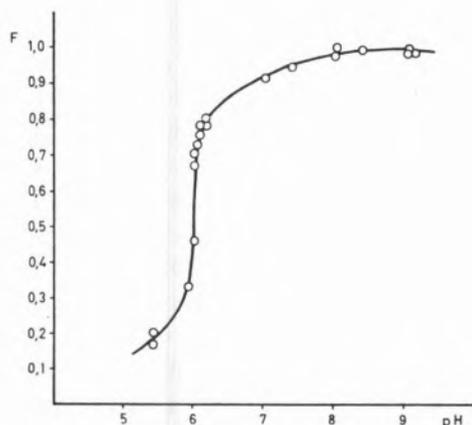


Fig. 3

Parece-nos ser esta a melhor forma de representação dos resultados obtidos, pois como o ferro e o alumínio, são praticamente, na maior parte das experiências, totalmente precipitados, F representa a fracção do cobalto que foi coprecipitado.

4 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Verifica-se pelos resultados que, quando se pretende fazer uma concentração de cobalto, por coprecipitação, o valor de pH é fundamental. Com efeito, para qualquer dos hidróxidos a percentagem de cobalto coprecipitado é relativamente baixa para valores de pH inferiores a 6, mas aumenta em qualquer dos casos muito rapidamente com o aumento de pH e passa a ser quase 100 % para o hidróxido de alumínio a $\text{pH}=8$ e para o hidróxido de ferro a $\text{pH}=9$.

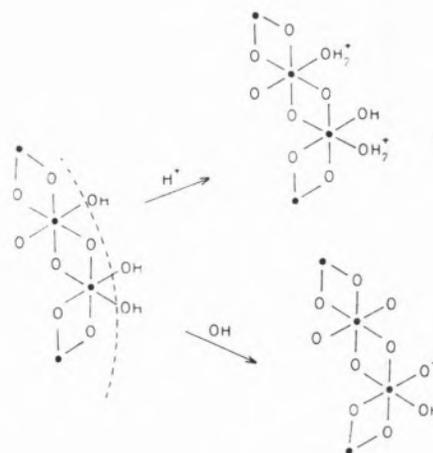


Fig. 4

A acentuada variação da extensão da coprecipitação com o pH, o facto de se obterem idênticos resultados quer o cobalto se encontre já em solução ao dar-se a precipitação quer seja adicionado depois de se terem formado os hidróxidos e ainda os dados da cinética de retenção do cobalto pelo hidróxido de ferro, levam à conclusão de que a coprecipitação do cobalto é devida à adsorção daquele catião à superfície daqueles precipitados. De facto, como se sabe, os hidróxidos de alumínio e de ferro adsorvem à superfície os iões H^+ e OH^- cujas reacções estão esquematizadas para o hidróxido de alumínio na fig. 4.

Em meios mais ácidos, a carga das partículas do precipitado será portanto positiva, enquanto que em meios alcalinos ela será negativa. Como a adsorção do cobalto é devida à interacção deste ião com os iões negativos da superfície, a coprecipitação será

tanto maior quanto mais elevado for o valor do pH. O mesmo mecanismo permite explicar porque se obtêm valores idênticos para as fracções coprecipitadas quando o Co^{2+} está presente na altura da formação do precipitado ou quando aquele catião é adicionado depois do hidróxido de alumínio estar formado.

O estudo da cinética não nos dá muitos pormenores sobre o mecanismo da reacção. Os resultados que nos parecem de salientar referem-se à rapidez com que a reacção ocorre. De facto, ao fim de 1 minuto atinge-se 75 % do equilíbrio e ao fim de 15 minutos cerca de 93 %. A velocidade elevada com que se dá a retenção do cobalto parece indicar que não há transporte de iões através da massa do precipitado, pois, se assim fosse, traria como consequência uma velocidade de reacção muito menor.

A carga superficial da partícula do precipitado, que supomos exclusivamente devida ao H^+ e ao OH^- , é dada por:

$$\sigma A = \Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}$$

sendo σ a densidade de carga, A a área da superfície da partícula, Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} as cargas superficiais devidas ao H^+ e ao OH^- .

Quanto mais baixo for o valor do pH, menor é Γ_{OH^-} e maior Γ_{H^+} , de modo que maior será a carga positiva da partícula e vice-versa.

Para o valor do pH em que $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$, o número de cargas positivas é igual ao de cargas negativas, e portanto a partícula no seu conjunto pode considerar-se sem carga. Este é o chamado ponto iso-eléctrico ou ponto de carga zero. A localização destes pontos, assim como o estudo das isotérmicas de adsorção dos iões determinantes do potencial de superfície são de grande importância na interpretação dos resultados.

Encontram-se na literatura valores dos pontos de carga zero para os hidróxidos de alumínio e de ferro, mas há diferenças relativamente grandes, resultantes, naturalmente, da técnica de medida, do processo de obtenção do precipitado, etc. (2,3,4,5) As determinações dos pontos de carga zero para estes precipitados, obtidos em condições experimentais idênticas às do presente, serão objecto dum estudo posterior. Consideremos, no entanto, aqui os valores obtidos para estes dois precipitados em tra-

balhos relativamente recentes, que são: 7,7 para o hidróxido de alumínio (4) e 8,5 para o hidróxido de ferro (5).

Tal como é de esperar, o ponto de carga zero para o hidróxido de alumínio é mais baixo do que o do hidróxido de ferro dado o carácter mais ácido do primeiro.

5 — CONCLUSÕES

Um dos modelos que poderia ser adoptado para explicar a adsorção do cobalto pelos hidróxidos seria a formação de uma dupla camada eléctrica quando a superfície do precipitado ficasse carregada negativamente, fazendo então o cobalto parte da camada de Gouy-Chapman. Esta interpretação tem sido adoptada por muitos autores, como, por exemplo, MIRNICK e colaboradores (6), nos estudos da coprecipitação do Co^{2+} e do Eu^{3+} pelo AgI . Realmente estes investigadores verificaram que só havia adsorção daqueles catiões quando a concentração do Ag^+ fosse inferior a $10^{-7,3}$ o que corresponde ao ponto de carga zero do AgI .

Esta interpretação não serve, no entanto, para entender os resultados que obtivemos, pois verifica-se que a fracção do cobalto coprecipitado para valores do pH inferiores aos pontos de carga zero é já elevada. Neste ponto qualquer dos dois hidróxidos arrasta cerca de 95 % do cobalto da solução. Não podemos considerar, portanto, o cobalto coprecipitado como simplesmente fazendo parte, como ião contrário da dupla camada eléctrica em que o ião determinante do potencial é o OH^- .

Parece-nos que, em vez de considerarmos a carga uniformemente distribuída pela superfície, devemos antes considerar a existência de cargas negativas localizadas, as quais são responsáveis pela retenção do cobalto. Aliás este conceito tem sido usado para explicar certos pormenores do comportamento de iões nas interfaces sólido-solução. O cobalto deve, portanto, estar ligado ao grupo negativo da superfície formando-se possivelmente um ião-par, uma vez que se devem manter as moléculas de água ou de amoníaco em volta daquele catião. Deste modo, logo que na superfície haja cargas negativas, a coprecipitação tem lugar e isto sucede mesmo para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero.

A espessura da dupla camada deve, assim, ser inferior à que seria de esperar da carga superficial do precipitado.

A associação iónica em sistemas até certo ponto análogos ao sistema estudado tem sido aceite para explicar certos aspectos do comportamento daqueles. Por exemplo, quando as argilas são imersas em soluções de electrólitos, e volume de exclusão por elas manifestado é bastante menor do que seria de esperar; este facto foi interpretado por EDWARDS, POSNER e QUIRK (7), em três trabalhos publicados, como sendo devido à formação de pares de iões sobre a superfície da argila.

BIBLIOGRAFIA

1. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
2. Johnson, P. G. e Buchanon, A. S., *Australian J. Chem.*, **10**, 398 (1957).
3. Modi, H. J. e Fuertenau, D. W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 640 (1957).
4. Gayer, K. H., Thompson, L. e Zajicek, O. T., *Can. J. Chem.*, **36**, 1268 (1958).
5. Parks, G. A. e Burga, P. L., *J. Phys. Chem.* **66**, 976 (1962).
6. Tokananovski, D. T., Herak, M. J., Pravdic, V. e Mirnik, M., *Croat. Chem. Acta*, **37**, 79 (1965).
7. Edwards, D. G., Posner, A. M. e Quirk, J. P., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2808, 2816, 2820 (1965).

ABSTRACT

The amount of cobalt carried down with aluminium and iron hydroxide precipitated by ammonia at pH 6-9 has been measured. The initial concentration of cobalt in solution was in the range of 8.10^{-6} to $1.38 \cdot 10^{-2}$ M and the molar ratio of this ion to the carrier was varied from 0.003 to 1.5. The extent of the coprecipitation is strongly dependent on the pH. At the zero point of charge about 95 % of the cobalt was precipitated. The results are interpreted in terms of specific interaction between Co^{++} and the discrete negative charges arising from acidic dissociation of the surface $-OH$ groups.



POLUIÇÃO RADIOACTIVA NAS ÁGUAS NATURAIS ⁽¹⁾

Concentram-se em pequenos volumes os radionúclidos contidos em grandes amostras (50 a 200 litros) de água da natureza. O cézio-137 acompanha os precipitados de hexacianoferrato níquelato de potássio, separando-se do estrôncio-90, que segue os carbonatos alcalinoterrosos, solubilizados por ácido azótico diluído. Na sequência das purificações destes radionúclidos é de destacar a solubilidade do perclorato de níquel na mistura de álcool butílico e acetato de etilo, e também a precipitação do cézio-137 pelo ácido silicomolíbico.

1 — INTRODUÇÃO

A poluição dos meios ambientes, indispensáveis à vida humana, é um gravíssimo problema que está preocupando seriamente a maior parte dos países evoluídos.

As indústrias enviam diariamente para a atmosfera e para as águas os seus desperdícios. As deflagrações nucleares dispersam em escala mundial matérias radioactivas que, pouco a pouco, vão tombando no solo e na água do mar, dos rios, lagos, etc. Os detritos, fortemente radioactivos, das indústrias nucleares estão sendo lançados nos grandes fossos oceânicos e, num futuro mais ou menos próximo, podem contribuir perigosamente para um aumento de concentração em radionúclidos nas camadas de água onde vivem as espécies animais que o homem aproveita na alimentação.

No Centro de Estudos de Radioquímica ocupamos-nos desde 1956 da poluição radioactiva (1, 2). Esta é sobretudo devida aos numerosos núclidos resultantes de cisões nucleares, sendo o cézio-137 e o estrôncio-90 dois dos elementos radioactivos que tais reacções originam com elevados rendimentos. Considera-se geralmente que os valores das concentrações em cézio-137 e em estrôncio-90 reflectem o grau de contaminação provocada por todos aqueles núclidos.

O cézio-137 tem um longo período radioactivo (30 anos) e emite um radiamento complexo: β^- de $E_{\max} = 0,514$ MeV, 92,4%; β^- de $E_{\max} = 1,18$ MeV, 7,6%; γ de $E = 0,662$ MeV do Ba-137m. Por estas características, e pelas suas propriedades químicas, o cézio-137 é um dos indicadores mais adequados para averiguações de vigilância da poluição radioactiva, e para investigações de relevância máxima em diferentes domínios, tais como o radiológico em geral, biológico, ecológico, da saúde das populações, hidrológico, económico, etc. Esta referência terá aqui o mérito de salientar que são pluri-disciplinares os aspectos do estudo da poluição radioactiva dos meios aquáticos da natureza.

O estrôncio-90 tem igualmente um longo período radioactivo (28 anos) e, como o cézio-137, um grande período biológico; por isso também é um

(¹) Um resumo deste trabalho foi apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa em Abril de 1970.

contaminante perigoso para a espécie humana. Trata-se de um emissor β^- , de $E_{\max} = 0,54$ MeV, e o seu descendente directo é o ítrio-90, cujo período radioactivo é de 64,2 horas, apenas. Este nuclido emite um radiamento β^- de $E_{\max} = 2,27$ MeV. O equilíbrio radioactivo do par $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ atinge-se em cerca de 14 dias.

Nas águas naturais (rios, oceanos, etc.) as concentrações em céσιο-137, em estrôncio-90, e em outros radionúclidos provenientes de cisões nucleares, são da ordem de 10^{-13} a 10^{-12} curie por litro. E assim, para as avaliar com exactidão, há que obter amostras de grande volume (50 a 200 litros) (1) e que aplicar métodos especiais para reunir, em volumes de líquido facilmente manipuláveis, os radionúclidos contidos naquelas amostras. É evidente que uma tal diminuição de volume corresponderá sempre a um considerável aumento da radioactividade específica. Essa redução de volume é indispensável, mesmo quando se avaliem as concentrações dos radionúclidos por meio de instalações de «baixo fundo», quer se trate de radiamento β^- ou γ .

Pelo que respeita ao céσιο-137, embora se tenha dado publicidade a numerosos trabalhos experimentais sobre os processos de o dosear em diversos produtos naturais, constata-se que o estudo do assunto mantém uma plena actualidade. É frequente notarem-se discrepâncias superiores a 10% nos valores achados, em diferentes laboratórios (3), para as concentrações do céσιο-137 contido em amostras obtidas no mesmo local, na mesma data, e até com o mesmo equipamento de colheita (caso das águas oceânicas). As avaliações do estrôncio-90 não têm, nos últimos anos, originado problemas de análoga natureza.

Neste artigo apresentamos o processo que adoptámos, desde 1966, para obter amostras de dimensões propícias para as operações químicas subsequentes, e para as medições da radioactividade; e indicamos as vantagens que ele oferece em relação àquele que primeiro estabelecemos (4), e aplicámos a algumas amostras de água das chuvas e do rio Tejo.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — PRIMEIRO TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de água para as nossas investigações foram colhidas, pelo Instituto Hidrográfico, do Mi-

nistério da Marinha, em posições bem definidas, obedecendo a um programa geral pré-determinado, e atendendo a diversas características hidrográficas. Logo após cada colheita adicionou-se à água a quantidade de ácido clorídrico suficiente para ser atingida aproximadamente uma unidade da escala pH; assim se impede quase totalmente, a fixação dos radionúclidos às paredes dos recipientes de recolha e de armazenamento, de que nos servimos.

Tem importância a natureza da matéria de que são fabricados estes recipientes. Para guardar e armazenar as grandes amostras utilizamos sempre bidões de plástico, de poli-etileno ou de polivinilo, de 50 litros de capacidade, quer a bordo, quer no Laboratório. Quando haja necessidade de recorrer a múltiplos daquele volume, 100 a 200 litros como é frequente, 2 a 4 bidões de 50 litros ficaram ocupados pela água de cada ponto de colheita. Está provado que nas condições de acidez, acima indicadas, o poli-etileno não altera (3) as propriedades da água, enquanto que em vasilhas de aço há perdas de 20% de céσιο-137 ao fim de um mês e de 13% ao fim de uma semana em borracha (5). O volume de cada amostra, foi obtido por pesagem de cada bidão vazio e cheio, e entrando com o valor da densidade da água armazenada.

2.2 — TRATAMENTOS QUÍMICOS DE CONCENTRAÇÃO EM RADIONUCLIDOS

Os tratamentos químicos preliminares para reunir os radionúclidos de cada amostra, num volume de matéria facilmente manipulável, foram sempre efectuados a partir de 50 litros de água. Quando haja que utilizar múltiplos deste volume, 100, 200 litros, os concentrados obtidos numa primeira fracção de 50 litros foram adicionados, depois de solubilizados, a uma segunda fracção de igual volume, e assim sucessivamente.

Usaram-se arrastadores, e as suas quantidades variaram em conformidade com a natureza e concentração das substâncias que a água em estudo continha. Por exemplo, na água do mar existe estrôncio inactivo, conhece-se a sua concentração média (uns 13 mg/litro), e sempre se contou com ela. A quantidade de céσιο considerada suficiente

(1) Maiores volumes, da ordem de grandeza dos 500 litros, para água de grandes profundidades.

foi de 5 mg por litro de água; também juntámos, a cada amostra inicial, 10 mg/litro de ião férrico na forma de cloreto de ferro III e 11 mg/litro de ião níquel na forma de cloreto de níquel II.

Terminada esta primeira fase do trabalho, elevámos até 8 o valor do pH do líquido, que em seguida submetemos a uma contínua e prolongada agitação (cerca de 1 hora), para uma homogeneização tão perfeita quanto possível. Depois, e mantendo a agitação, precipitámos o ião-níquel pelo hexacianoferrato II de potássio, adicionado em excesso, e deixámos em repouso, à temperatura ambiente, durante cerca de uma hora. Em seguida acrescentámos, ao conteúdo já existente no recipiente, carbonato de amónio em quantidade que fosse em excesso em relação à dos elementos alcalino-terrosos ali contidos, agitando constantemente o líquido, e aquecendo o conjunto até uns 60°C. Um repouso de 24 horas permitiu uma fácil decantação da maior parte do líquido, límpido, sobrenadante.

A porção restante ocupou um volume apenas de 2 litros, e a ela se juntou ácido azótico diluído. Por centrifugação separou-se entre o líquido (solução A) e o precipitado que encerra o céσιο, o níquel, o ferro, o potássio, etc., sob a forma de complexos (5). Estes complexos foram decompostos por acção prolongada de ácido sulfúrico concentrado e quente, resultando sulfatos solúveis em água (solução B).

Procedendo deste modo raramente aparecem vestígios de sulfatos pouco solúveis na água; mas, quando isto sucedeu, esses resíduos foram solubilizados pelo processo usual, e o líquido reunido à fracção azótica,

2.3 — PURIFICAÇÃO QUÍMICA E RADIOQUÍMICA

Conseguidas as duas soluções, (A) a dos azotatos onde está o estrôncio-90, e (B) a dos sulfatos, que encerra o céσιο-137, (Quadro I), passámos a tratar da purificação química e radioquímica destes núclidos. Juntámos então, a cada uma delas, (solução A e solução B), amónia em quantidade suficiente para precipitar hidróxidos, principalmente o de ferro III. Como é sabido, este é um arrastador de vestígios de radionúclidos tais como certos descendentes das séries naturais do urânio e do tório,

e ainda lantânidos radioactivos, tais como o promécio-147, o samário-152, etc.

Quando se pretenda isolar o grupo de lantanidos, o hidróxido de ferro III é depois tratado em concordância com esse objectivo.

i) — Soluções B

A solução alcalina resultante da separação dos hidróxidos insolúveis contém os iões níquel, sódio, potássio, céσιο, magnésio e também abundância de sais de amónio. Eliminados estes, adições de ácido perclórico, evaporações deste ácido até fumos e extracções dos percloratos solúveis na mistura a 1:1 de acetato de etilo e álcool butílico isolam, após duas ou três extracções, os percloratos dos elementos alcalinos de maior número atómico. Aos ditos percloratos, dissolvidos em solução azótica 3 N, adicionámos solução de ácido silicomolibdico. Este complexo provoca a separação entre o céσιο e, praticamente, a totalidade do potássio contaminante, como foi reconhecido pelas nossas investigações sobre o assunto (1).

ii) — Soluções A

Passamos agora a referir-nos às operações a realizar sobre as soluções azóticas (soluções A).

Sob adequadas condições de trabalho, o clássico processo do ácido azótico fumante permitiu separar entre as espécies cálcio e estrôncio. Está comprovada a sua eficiência, mas o processo tem inconvenientes sob o ponto de vista técnico, e eles são particularmente graves nos casos das amostras muito volumosas em que a percentagem em estrôncio seja muito pequena em relação à do cálcio (amostras de água oceânica por exemplo). Por isso conduzimos recentemente investigações sobre a separação dos ditos elementos por via cromatográfica em coluna, e concluímos que ela é possível por este outro método (6).

Aplicando o processo do ácido azótico fumante, o estrôncio e portanto o extrôncio-90, vêm acompanhados pelo rádio e seus isótopos das séries radioactivas naturais. Esta contaminação foi eliminada recorrendo a precipitação de cromato de bário; o factor de descontaminação é de 400 a pH=4,9 (7).

(1) Trabalho a publicar.

2.4 — PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MEDIÇÕES DE RADIOACTIVIDADE E MODOS DE AVALIAR

O precipitado de silicomolibdato de céσιο, conseguido como acima ficou indicado, foi transferido para um porta-amstras circular, em aço inoxidável, de 3 cm de diâmetro, e aí foi seco, sob lâmpada eléctrica e, depois de pesado, mediu-se-lhe a radioactividade, pelo radiamento β^- em instalação de baixo fundo (equipamento Tracerlab) com unidade de anti-coincidência e detector «Omni-Guard» a gás hélio.

O estrôncio-90 avaliou-se pelo radiamento β^- do ítrio-90, extraído do estrôncio-90 pela ortotenoil-trifluoracetona, em solução benzénica (8), acompanhando poucos miligramas de ítrio inactivo previamente adicionado. A extracção foi realizada 15 dias depois da última purificação do estrôncio ou seja quando estava atingido o equilíbrio radioactivo do par $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$. As preparações, obtiveram-se directamente por vaporização do líquido orgânico e o resíduo medido na instalação acima indicada.

Tanto nas medições da radioactividade do céσιο-137, como nas do ítrio-90 fizeram-se as indispensáveis e usuais correcções: do «fundo próprio» da instalação, eficiência desta, absorpção do radiamento pela matéria sólida submetida às medições, e rendimento do método.

3 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como já aqui registámos, quando haja que recorrer a amostras de grande volume de água, é indispensável e de capital importância proceder à concentração dos radionúclidos a identificar e a dosear. Pela época dos primeiros estudos sobre a poluição devida a radionúclidos, provenientes de cisões nucleares, diversos investigadores adoptaram fazer evaporar a água até à secura, ou até um pequeno volume apropriado às subseqüentes operações a realizar.

Assim, ARRIBAT (9) e colaboradores, GARRIGUE (10), CLARK (11), KURODA e YOKOAMA (12), EMNONS

e LANDERDALE (13); VAUGHN e colaboradores (14) e muitos outros evaporaram a água e mediram a radioactividade do resíduo.

Por 1956, também B. E. MARQUES e M. R. GRADE (1) aproveitaram o mesmo processo para água das chuvas, procurando depois identificar os radionúclidos por meios físicos. Porém cedo reconheceram que o processo da evaporação é inaplicável a amostras de grande volume e a águas muito salinas, e por isso passaram a estudar e a usar o de concentração por via química. Ora, OSMOND, PRATCHETT e WARRICHTER (15) e OSMOND e PRATCHETT (16), partindo de pequenas quantidades de água, oito e trinta litros respectivamente, evaporaram este líquido e em seguida submetiam os resíduos a uma série de operações químicas (anos de 1957 a 1959). Tem havido numerosas tentativas para achar processos eficientes, e de aplicação cómoda, não só para conseguir a concentração dos radionúclidos a partir de amostras de água, e de outros produtos naturais, mas também para isolar cada um desses elementos, e em especial o céσιο-137 e o estrôncio-90. Entre elas encontram-se as de SODD, GOLDIN e VETTEN (17) que juntaram arrastadores a um litro de água, e depois ensaiaram distribuir os elementos radioactivos por grupos, seguindo aproximadamente o que se pratica em química analítica. Nós reconhecemos que este caminho é inconveniente por vários motivos.

Tendo por objectivo separar o estrôncio-90, LOVE-RIDGE e THOMAS (7) utilizaram fosfatos como agentes precipitantes dos iões alcalino-terrosos, mas não conseguiram o desejado êxito; e LOVE-RIDGE (18) e outros investigadores (19, 20) recorreram ao oxalato de potássio ou oxalato de sódio. Para o mesmo efeito, OSMOND, PRATCHETT e WARRICHER (15) serviram-se de carbonato de sódio; e para precipitar o céσιο estes investigadores usaram o iodeto de bismuto (formação de $\text{Cs}_3 \text{Bi}_2 \text{I}_9$), com um rendimento de 75% pelo que respeita à separação do céσιο (15). Mas a maior parte dos investigadores deram preferência ao hexanitritocobaltato de sódio, como reagente precipitante do céσιο e do potássio. Assim aconteceu com KAHN, SMITH e STRAUB (21), YAMAGATA (22), OSMOND, PRATCHETT e WARRICHER (15), SUTTON (23), SCHRODER e CHERRY (25), etc.

Em todos estes trabalhos, excepto nos dois últimos, as amostras tinham volume de líquido que não excedeu

40 litros e só raramente os atingiu. Foram SUGHIARA e colaboradores (24) os primeiros que se ocuparam do estudo de métodos aplicáveis a grandes volumes de água (50 a 200 litros). Começaram por precipitar os iões alcalino-terrosos sob a forma de carbonatos e no líquido decantado fizeram arrastar o céσιο-137 pelo hexanitritocobaltato de potássio. Em 1968 SUTTON (22) continuava a aperfeiçoar este processo. Em 1960, FOLSOM, MOHANRAO e WINCHELL (5) publicaram estudos que fizeram com 5 amostras de 200 litros cada uma, e também outros investigadores (19, 23, 26) deram a conhecer resultados obtidos com amostras até 50 litros de água.

Atendendo à grande insolubilidade dos oxalatos alcalino-terrosos, de princípio também nós recorremos aos iões oxalato (4); precipitámos-los a $\text{pH}=9$ pelo oxalato de amónio. No líquido decantado, arrefecido por gelo, formámos os hexanitritocobaltatos de amónio e de céσιο. Estas duas precipitações consecutivas, constituíram então as operações preliminares de concentração, com as quais se visavam o estrôncio-90 e o céσιο-137. O arrastamento do céσιο-137 pelo hexanitritocobaltato de amónio constituiu sem dúvida um progresso em relação ao que foi proposto por SUGHIARA e outros investigadores (23), porque assim diminui a contaminação do céσιο-137 pelo potássio-40, também emissor beta. Verificámos que a substituição desse complexo de potássio pelo de amónio não modifica o rendimento da precipitação do céσιο-137, que em ambos os casos é elevado se a operação se efectuar a temperatura inferior a 10°C . Achámos interesse em insistir neste facto, porque em alguns tratados de química analítica se pode ler uma afirmação absolutamente oposta a esta (26).

Também OSMOND, PRATCHETT e WARRICHER (15) notaram que a temperatura é um factor decisivo para se conseguir um bom rendimento na separação do céσιο-137 por meio dessa reacção; e FOLSOM e SARUHASHI (3), trabalhando a bordo de um navio oceanográfico, afirmaram que o arrastamento do céσιο pelo hexanitritocobaltato de potássio só é aconselhável nos mares do norte. Pela necessidade do dito arrefecimento e por diversos outros requisitos adiante referidos o tratamento que primeiro estabelecemos (4) revelou-se lento em demasia quando aplicado a amostras de água de grande volume (50 a 200 litros). Além disto contribuem para

a lentidão, dois períodos de repouso, de 24 a 48 horas cada um, respectivamente para a sedimentação dos oxalatos e para a dos nitritocobaltatos, e ainda duas cuidadosas decantações por cada 50 litros de líquido. E decorrida a primeira fase dos tratamentos ainda tem que contar-se com longas digestões com ácido azótico concentrado, assim se solubilizando os oxalatos.

Para a consecução dos nossos propósitos tivemos então que estabelecer o plano de trabalho que apresentamos agora, e no qual primam as questões de eficiência, de reprodutibilidade de resultados e de economia em tempo, mão-de-obra e reagentes. De salientar é que, na mesma grande amostra de 50 litros de água, se passou a efectuar a precipitação sucessiva dos iões céσιο-137 e dos iões alcalino-terrosos. É evidente que, no que respeita às reacções a aplicar, a escolha ficou limitada pelas possíveis interacções dos reagentes precipitantes. Ora, BARTON (27) e colaboradores demonstraram que os hexacianoferratos dos metais de transição precipitam os iões céσιο quando estes se encontrem em soluções ácidas ou ligeiramente alcalinas.

Por outro lado, parece provado que em tais reacções, com os iões céσιο e também com os iões potássio e rubídio, se formam complexos de fórmula $\text{X}_2 [\text{YFe}(\text{CN})_6]$, onde X é o símbolo do metal alcalino e Y o de um metal de transição. Fazendo variar somente o metal alcalino, TANANAIEV (28) e colaboradores, acharam que a solubilidade de cada um destes complexos, em relação à dos outros, pode indicar-se pela sequência $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$. E PROUT, RUSSEL e GROH (29) e BARANOVSKIJ e colaboradores (30) reconheceram que o hexacianocobaltato ferrato II de potássio é um composto altamente selectivo quanto à fixação dos iões céσιο por permuta com os iões potássio. O conjunto destas propriedades tornaram os complexos deste género muito atraentes para as investigações sobre a poluição radioactiva das águas naturais.

Já em 1963, MOHANRAO e FOLSOM (31) estudaram as variações da concentração do céσιο-137 retido pelo hexaciano-ferrato II níquelato II de potássio, em função da quantidade de níquel presente, em função do pH das soluções, e ainda em função da temperatura, e da quantidade de céσιο inactivo. Nós verificamos que o dito complexo, $\text{K}_2[\text{Ni}$

$\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tem um elevado rendimento de fixação do céσιο-137, mesmo em presença de carbonato de amónio e a uma temperatura de 60°C.

Assim expostos os factos, ficou decerto em evidência que é possível a precipitação sucessiva dos radionúclidos sem intercalar decantações. E parece-nos que são óbvias as vantagens que este nosso método oferece em relação àqueles de que há referências bibliográficas para o caso de amostras de grande volume. Na sequência das operações de purificação, para precipitar os hidróxidos, preferimos usar amónia, porque os sais de amónio podem ser facilmente decompostos. Mas com este reagente, a espécie níquel acompanha a de céσιο, e depois vem a aparecer como contaminante inactivo do radionúclido, na forma de perclorato de níquel. Viemos porém a encontrar experimentalmente que este composto pode ser facilmente extraído pela mistura a 1 : 1 de álcool butílico e acetato de etilo, acompanhando o perclorato de sódio. A revelação dessa propriedade tem importância, pois permitiu deixar os percloratos de céσιο e de potássio livres de níquel, de sódio, e ainda de algum magnésio que tenha acompanhado os percloratos alcalinos insolúveis.

Não é fácil separar entre potássio e céσιο, e em especial entre macroquantidades de potássio e miniquantidades de céσιο. Têm sido ensaiados numerosos reagentes, entre os quais se destacam o iodeto de bismuto (15, 32), ácido cloroplátinico (15, 33), ácido fosfomolibdico (34), ácido fosfotungstico (34, 35, 36), ácido silicotungstico (17, 19, 25, 34), etc. Nós também outrora aproveitámos o ácido fosfotungstico em solução azótica 6N (35); mas nas proporções em que se encontram o potássio e o céσιο nos concentrados provenientes das grandes amostras, principalmente se forem de água do mar, persiste uma apreciável contaminação do céσιο por aquele seu homólogo inferior.

Depois de numerosas pesquisas bibliográficas, e das nossas investigações de carácter experimental, decidimo-nos pela aplicação do ácido silicomolibdico. Este reagente foi preparado no nosso laboratório (37); a sua aplicação conduziu a resultados reprodutíveis, e permitiu a desejada separação com muito bom rendimento. Com a fracção que encerra o estrôncio-90 procedeu-se como já foi aqui escrito e está indicado no esquema apresentado. Depois da decomposição dos sais de

amónio, consequentes da precipitação dos hidróxidos de ferro III, lantânidos, zircónio, urânio, plutónio, etc., separámos entre os iões cálcio e estrôncio pelo ácido azótico fumante. Na sequência das operações realizadas continuará o rádio e os seus isótopos naturais, juntamente com o estrôncio-90. Aqueles núclidos são emissores alfa, mas alguns descendentes emitem radiação beta. Por desconhecermos se estes descendentes dos radionúclidos de número atómico 88 seguirão, ou não, com o ítrio quando da sua extracção pelo T. T. A., o rádio foi sempre co-precipitado com bário, na forma de cromatos.

A verificação da pureza do Y-90 foi observada pelo seu decréscimo radioactivo.

4 — CONCLUSÕES

Apresentam-se sucintamente as vias que seguimos para reunir, em pequenos volumes, os radionúclidos contidos em grandes amostras de água, e também os processos para isolar o céσιο-137 e o estrôncio-90. Feita uma comparação com o que a bibliografia faculta acerca destes assuntos, deverá concluir-se o seguinte:

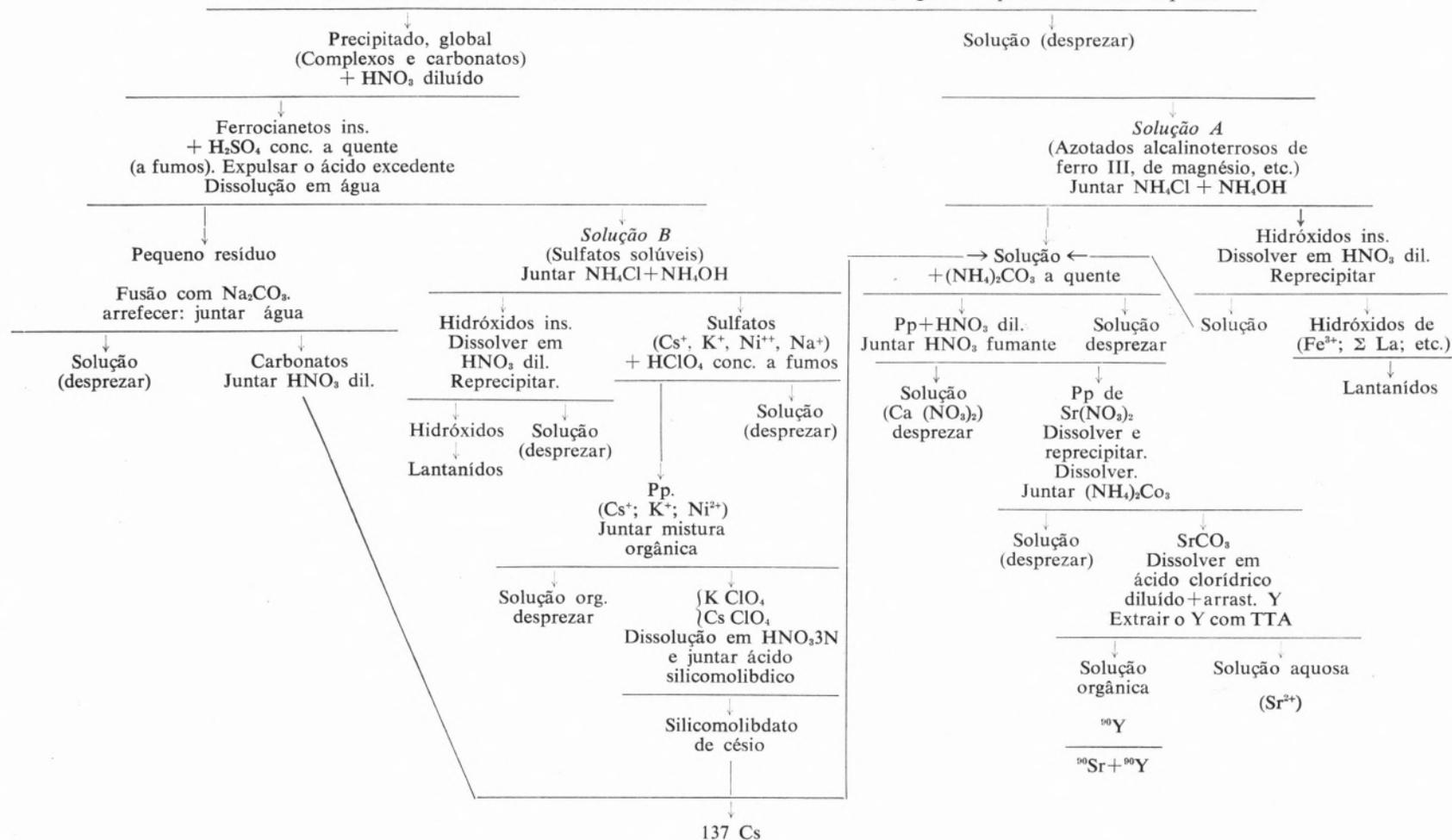
— Estabelecemos um processo de fácil aplicação a grandes volumes de água de qualquer salinidade, e que sem dúvida sobreleva os que são actualmente conhecidos para o mesmo efeito. Efectuando certas precipitações sucessivas, sem intercalar decantações, consegue-se prontamente uma concentração global dos radionúclidos; e depois, por meio de reacções correntes e simples, é possível separar entre os iões alcalino-terrosos e os alcalinos.

— Encontrámos que a mistura do álcool butílico e acetado de etilo dissolve o perclorato de níquel, propriedade não indicada na bibliografia e que permite separar rapidamente entre aquele perclorato e o de céσιο (céσιο-137 incluído como é óbvio).

— Reconhecemos que o ácido silicomolibdico é um excelente reagente para separar entre as espécies químicas potássio e o céσιο. Num estudo, realizado acerca das condições de precipitação,

Esquema geral das operações de concentração de radionuclídeos a partir de amostras de 50 litros de águas naturais

Amostra de água (a pH=1). Juntar arrastadores (Cs^+ , Sr^{2+} ; Fe^{3+} ; Ni^{2+}) e depois NH_4OH até pH=8 e agitar. Juntar ferrocianeto de potássio em solução e agitar durante uma hora. Adicionar solução saturada de carbonato de amônio, agitar e aquecer até 60°C. Repouso



achámos que a contaminação por aquele homólogo do céσιο não ultrapassa 1 ‰, mesmo no caso em que as proporções sejam de macroquantidades da espécie potássio e de miniquantidades da de céσιο.

BIBLIOGRAFIA

- Marques, B. E. e Grade, M. R. S., *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Geneva, **18**, 563 (1958).
Marques, B. E. e Grade, M. R. S., *Ind. Chim. Belge (Science)*, **32**, 522 (1967).
- Marques, B. E., Grade, M. R. S. e Viana, C. N., «XXIV Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Madrid 1958.
Marques, B. E., Grade, M. R. S., e Viana, C. N., «XXV Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Sevilha, 1960.
Marques, B. E., Grade, M. R. S. e Viana, C. N., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 30 (1961).
Marques, B. E., Grade, M. R. S. e Viana, C. N., «XXVI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Porto, tomo 2, 1962, p. 1.
- Folsom, T. R. e Saruhashi, K., *J. Rad. Res.*, **4**, 39 (1963).
- Marques, B. E. e Grade, M. R. S., «XXXVI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Bilbao, tomo 2, 1964, p. 164.
- Folsom, T. R., Mohanrao, G. J. e Winchell, P., *Nature*, **187**, 40 (1960).
- Marques, B. E., Grade, M. R. S. Oliveira, A. M. e Mata, M. M. G., «XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências (resumo)», Lisboa, 1970.
- Loveridge, B. A. e Thomas, A. M., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», C/R 2294, 1957.
- Grade, M. R. S., *Rev. Port. Quím.*, **4**, 3 (1962).
- Arribat, M. et al., *Compt. Rend.*, **234**, 1161 (1952).
- Carrigue, H., *Compt. Rend.*, **234**, 584 (1956).
- Clark, H. M., *Science*, **119**, 619 (1954).
- Kuroda, P. K. e Yokoama, Y., *Anal. Chem.*, **26**, 1509 (1954).
- Emmons, A. H. e Landerdale, R. A., *Nucleonics*, **10**, 22 (1952).
- Vanghn, J., Schmidt, R. Tenny, A. e Shor, A., *J. Am. Water Works Assoc.*, **7**, 581 (1958).
- Osmond, R. G., Pratchett, A. G. e Warricker, J. B., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», C/R 2165, 1957.
- Osmond, R. G. e Pratchett, A. G., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», AM-51, 1959.
- Sodd, V., Goldin, A. S. e Velten, R. J., *Anal. Chem.*, **32**, 25 (1960).
- Loveridge, B. A., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», C/M 380, 1959.
- United Kingdom Atomic Auth. Production Group, «P. G. Report», 155 W, 1960.
- Lay, M. G. e Goya, H. A., «U. S. Naval Radiological Defense Lab.», TR, 912, 1965.
- Kahn, B., Smith, D. K. e Straub, C. P., *Anal. Chem.*, **29**, 1210 (1957).
- Yamagata, N., *Japan Analyst*, **5**, 37 (1956).
- Suton, D. C. e Kelly, J. J., «New York Operations Office, Health and Safety Lab., HASL, 1968, p. 196.
- Sugihara, T. T. et al., *Anal. Chem.*, **31**, 44 (1959).
- Schroeder, B. W. e Cherry, R. D., *Nature*, **194**, 669 (1962).
- Furman, N. H., «Scott's Standard Methods on Chemical Analysis», 5.^a ed., Vol. 1, D. Van Nostrand Co. Inc., New Iork, 1945, p. 312.
Vogel, A. I., «A Text Book of Macro and Semimicro-qualitative Inorganic Analysis», 4.^a ed., Longmans Green, London, 1962, p. 315.
Hillebrand, W. F. e Lundell, G. E. F., «Applied Inorganic Analysis», 2.^a ed., J. Wiley, New York, 1955, p. 418.
- Barton, G. B., Hepworth, J. D., Meclanahan, F. D., Moore, R. L. e Van Tuyl, H. H., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 212 (1958).
- Tananaev, J. V., citado em *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 473 (1965).
- Prout, W. E., Russel, E. R. e Groh, H. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 473 (1965).
- Baranovskij, V. J. et al., *Radiochimie*, **9**, 740 (1967).
- Mohanrao, G. J. e Folsom, T. R., *Analyst*, **88**, 105 (1963).
- Evans, H. B., em Coryell, C. D. (Editor), «Radiochemical Studies: The Fission Products», Nat. Nucl. Energy Ser., Dic. IV, 9, Livro 3, McGraw Hill Co. Inc., New York, Art.º 284, 1951, p. 1646.
- «Report de Service», *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.*, **173**, 67 (1959).
- Krtil, J. e Prahy, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1139 (1962).
Smit, I., Jacob, J. J. e Wobb, W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 95 (1959).
Kourim, V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 370 (1959).
- Viana, C. N., «XXVI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Porto, 1962.
Viana, C. N., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 153 (1963).
- Krtil, J. e Kourim, V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 367 (1960).
- Booth, H. S., *Inorg. Syn.*, **1**, 127 (1939).

ABSTRACT

Radionuclides from 50 to 200 litres of nature water are concentrated. Cesium is precipitated with nickel ferrocyanide. Separation of cesium-137 from strontium-90 is performed by a described analytical procedure. Nickel perchlorate formed is dissolved in a butylic alcohol-ethyl acetate mixture for its separation from cesium. The final cesium purification is performed by silicomolibdic acid.

ANA MARIA V. S. VIANA
J. A. DA SILVA CAVALEIRO
V. P. CRESPO

Instituto de Química
Universidade de Lourenço Marques
Moçambique



O BENZOTIAZOL-2-TIOL COMO REAGENTE ANALÍTICO ESTUDO DO COMPOSTO BIS (BENZOTIAZOL-2- -TIOLATO) CÁDMIO

Fez-se um estudo do composto bis (benzotiazol-2-tiolato) cádmio, tendo em vista a aplicação do benzotiazol-2-tiol como reagente analítico. Determinaram-se as zonas de estabilidade térmica daquele sal e a sua constante produto de solubilidade. Esta foi determinada por análise de resultados de titulações potenciométricas com um eléctrodo específico de cádmio.

1 — INTRODUÇÃO

O benzotiazol-2-tiol ou 2 mercaptobenzotiazol (MBT) comporta-se como ácido fraco, de constante de ionização $10^{-7.3}$ (1). Tem sido largamente usado em determinações gravimétricas, potenciométricas, colorimétricas e amperométricas de vários metais (2).

Contudo pouco se sabe ainda acerca das solubilidades e constantes produtos de solubilidade dos seus vários sais. Em trabalhos anteriores determinaram-se essas constantes para os sais de prata e mercúrio (II) (1) e para o sal de cobre (II) (2). No presente trabalho estudou-se a solubilidade do sal de cádmio, potenciométricamente, com o auxílio de um eléctrodo específico de ião. Ao mesmo tempo determinaram-se as respectivas zonas de estabilidade térmica.

2 — DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA CONSTANTE PRODUTO DE SOLU- BILIDADE DO SAL $Cd(MBT)_2$ (1)

2.1 — ESCOLHA DO TAMPÃO ADEQUADO

É sabido que os sais de cádmio apresentam uma apreciável solubilidade sendo de esperar, no caso presente, um aumento de solubilidade com a diminuição de pH do meio. Fizeram-se, por isso, vários ensaios com a finalidade de escolher o tampão que melhor servisse para a determinação em vista.

Apresenta-se na fig. 1 um conjunto de curvas de titulação de soluções de Na^+MBT^- com soluções de cádmio (II) em diferentes meios, tamponizados a diferentes pH. Daí se poderá inferir que meios tamponizados em mono-hidrogenocitrato-citrato e em amoníaco-amonião poderão ser usados em tais titulações, sendo preferíveis os últimos, pois permitem junto do ponto de equivalência um maior salto de potencial. Por outro lado conhecem-se com mais segurança constantes de ionização e de formação de complexos do cádmio com o amoníaco do que com o monohidrogenocitrato e citrato (3).

(1) Representa-se por MBT^- o anião do 2-mercaptobenzotiazol.

2.2 — DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE K_{sp}

Esta determinação foi feita por análise das curvas de titulação de soluções de cádmio com soluções alcalinas de MBT e também das de titulações inversas. Usaram-se tampões de amoníaco-amonião, de força iónica 0,1.

As figs. 2 e 3 são exemplos de curvas típicas de tais titulações. As figs. 4 e 5 referem-se à fig. 2, antes e depois da equivalência e mostram que a

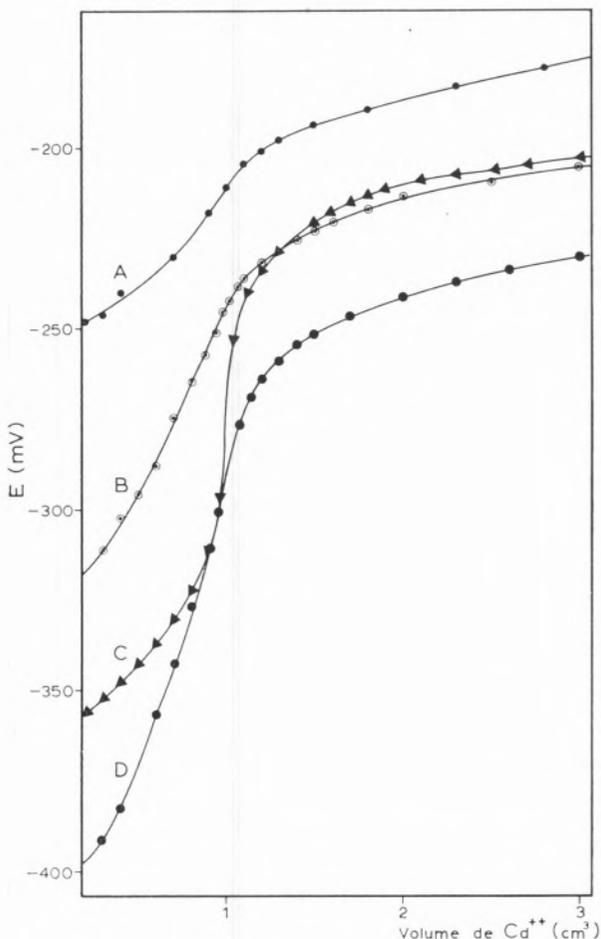


Fig. 1 — Curva A: Titulação de 55 cm³ de solução tamponizada (acético-acetato, pH = 4,66) de Na⁺ MBT⁻ 9.10⁻⁴M com Cd⁺⁺ 2,52.10⁻²M.

Curva B: Titulação de 55 cm³ de solução tamponizada (hidrogenofalato-fitalato, pH = 5,77) de Na⁺ MBT⁻ 9.10⁻⁴M com Cd⁺⁺ 2,52.10⁻²M.

Curva C: Titulação de 55 cm³ de solução tamponizada (amoníaco-amonião, pH = 8,89) de Na⁺ MBT⁻ 9.10⁻⁴M com Cd⁺⁺ 2,52.10⁻²M.

Curva D: Titulação de 60 cm³ de solução tamponizada (monohidrogenocitrato-citrato, pH = 6,44) de Na⁺ MBT⁻ 1,7.10⁻³M com Cd⁺⁺ 5.03.10⁻²M.

resposta do eléctrodo específico de cádmio segue, em tais condições, a lei de Nernst.

Como se sabe, na condição de existir excesso de ião cádmio em solução, o potencial é dado por:

$$E = E'_o + \frac{RT}{2F} \ln \beta \cdot C$$

onde E'_o é a soma dos potenciais normal do cádmio e de junção, C é a concentração analítica do ião cádmio não precipitado com MBT e β a fracção do ião cádmio não complexado com o amoníaco (4).

Na condição de existir excesso de MBT⁻ em solução o potencial é dado por:

$$E = E'_o + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_1 \cdot C$$

sendo C a concentração analítica do MBT não precipitado e α_1 a fracção do seu anião em solução, que é calculável por se conhecerem K_a e pH.

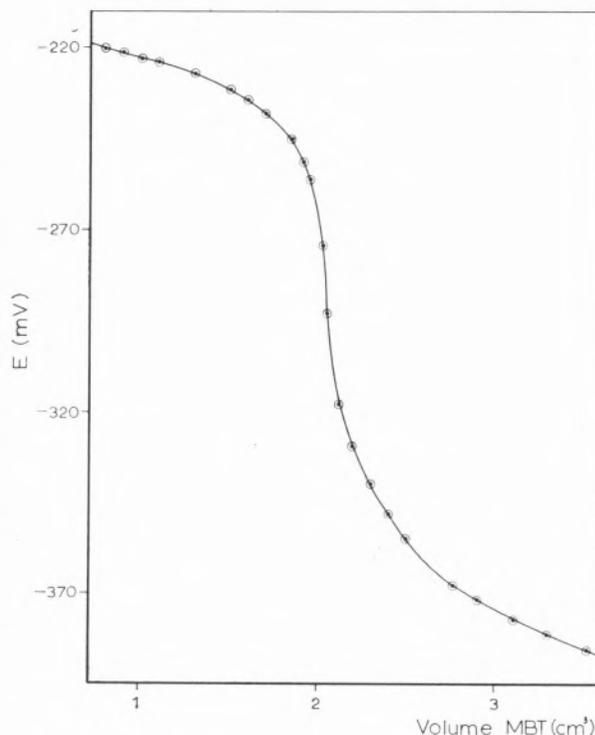


Fig. 2 — Titulação de 60 cm³ de solução tamponizada (amoníaco-amonião, pH = 9,21) de Cd⁺⁺ 8,39.10⁻⁴M com MBT⁻ 5,0.10⁻²M.

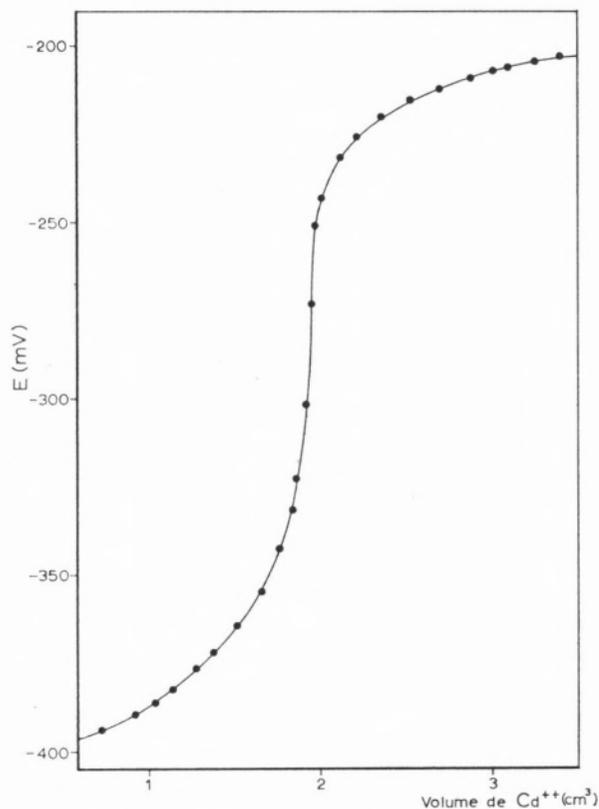


Fig. 3 — Titulação de 54 cm³ de solução tamponizada (amoniaco-amonião, pH = 9,28) de Na⁺MBT⁻ 7,4.10⁻⁴M com Cd²⁺ 5,03.10⁻²M.

Assim, encontrou-se o valor $16,1 \pm 0,2$ para pK_{sp} do sal Cd (MBT)₂.

Nos cálculos efectuados o ponto de inflexão foi identificado com o ponto de equivalência. MEITES e GOLDMAN (5) deduziram que o erro cometido em tais condições, e desprezando a diluição, é dado por $\frac{3}{4} \cdot \frac{K_{sp}^{1/3}}{C}$, erro que no caso presente é, quando muito, 0,02% e portanto desprezável.

Na tabela I apresentam-se os resultados obtidos.

3 — ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO

Obtiveram-se vários termogramas, dos quais a fig. 6 é um exemplo. Deles se pode concluir que a forma Cd(MBT)₂ é estável até 205°.

Para a identificação da forma presente entre 415° e 785° sujeitou-se a aquecimento um cadinho de platina contendo uma certa quantidade de Cd(MBT)₂, numa mufla a 600°, até peso constante. A análise qualitativa do composto amarelo obtido revelou a presença dos iões sulfeto e cádmio. Considerações estequiométricas, nos ensaios termogravimétricos, estão também de acordo com a existência da forma sulfeto de cádmio entre aquelas duas temperaturas.

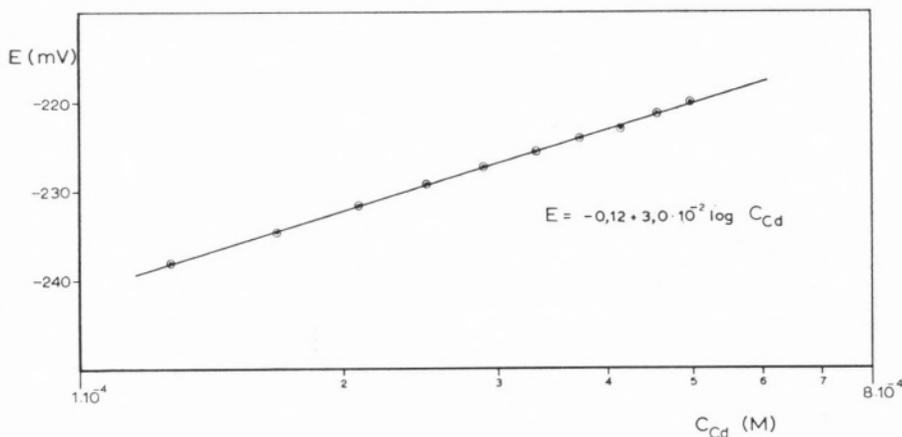


Fig. 4

4 — PARTE EXPERIMENTAL

4.1 — SOLUÇÕES

MBT — Preparam-se soluções de Na^+MBT^- adicionando ao MBT, p. a. Riedel, uma quantidade de NaOH ligeiramente superior à necessária para formar aquele sal. Obtiveram-se assim soluções de concentrações 5.10^{-2} M, que foram depois diluídas.

Cd^{++} — A partir do composto $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Hopkin & Williams, prepararam-se soluções, que foram aferidas com EDTA. Obtiveram-se assim soluções de concentrações $3,75 \cdot 10^{-2}$ M, $5,03 \cdot 10^{-2}$ M e $4,99 \cdot 10^{-2}$ M.

Tabela I

Espécie a titular	pH do tampão	Quantidade tomada (mM) ⁽¹⁾ $\times 10^2$	Quantidade encontrada (mM) $\times 10^2$
Cd^{++}	8,91	2,55	$2,58 \pm 0,04$
	9,21	2,51	$2,54 \pm 0,02$
	9,21	5,03	$5,07 \pm 0,04$
MBT^-	9,21	2,00	$1,97 \pm 0,02$
	9,21	4,00	$3,92 \pm 0,03$
	9,28	4,00	$3,92 \pm 0,03$
	8,89	5,00	$4,93 \pm 0,07$
	9,21	20,00	$19,82 \pm 0,15$

(¹) As quantidades tomadas indicadas no quadro foram diluídas com 50 cm^3 do tampão.

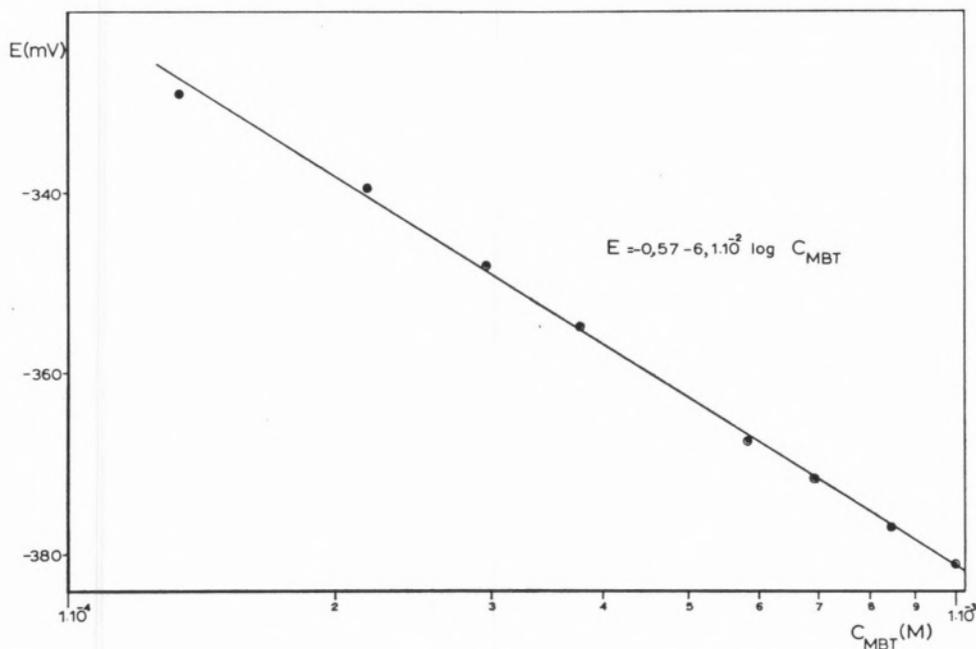


Fig. 5

Tampões — Preparam-se soluções tampões de acético-acetato (pH = 4,66) de hidrogenoftalato-ftalato (pH = 5,77) de monohidrogenocitrato-citrato (pH = 6,44), de forças iônicas 0,1 M.

Para o cálculo da constante K_{sp} realizaram-se ensaios em tampões de amoníaco-amonião, obtidos a partir do nitrato de amônio e hidróxido de sódio,

puros, B.D.H. e Merck, respectivamente. Indicam-se na tabela I os valores de pH de tais tampões.

4.2 — SAL $\text{Cd}(\text{MBT})_2$

O sal $\text{Cd}(\text{MBT})_2$ usado nas determinações termogravimétricas foi obtido, em meio de amoníaco-amonião, a partir das soluções de MBT^- e Cd^{++} atrás referidas.

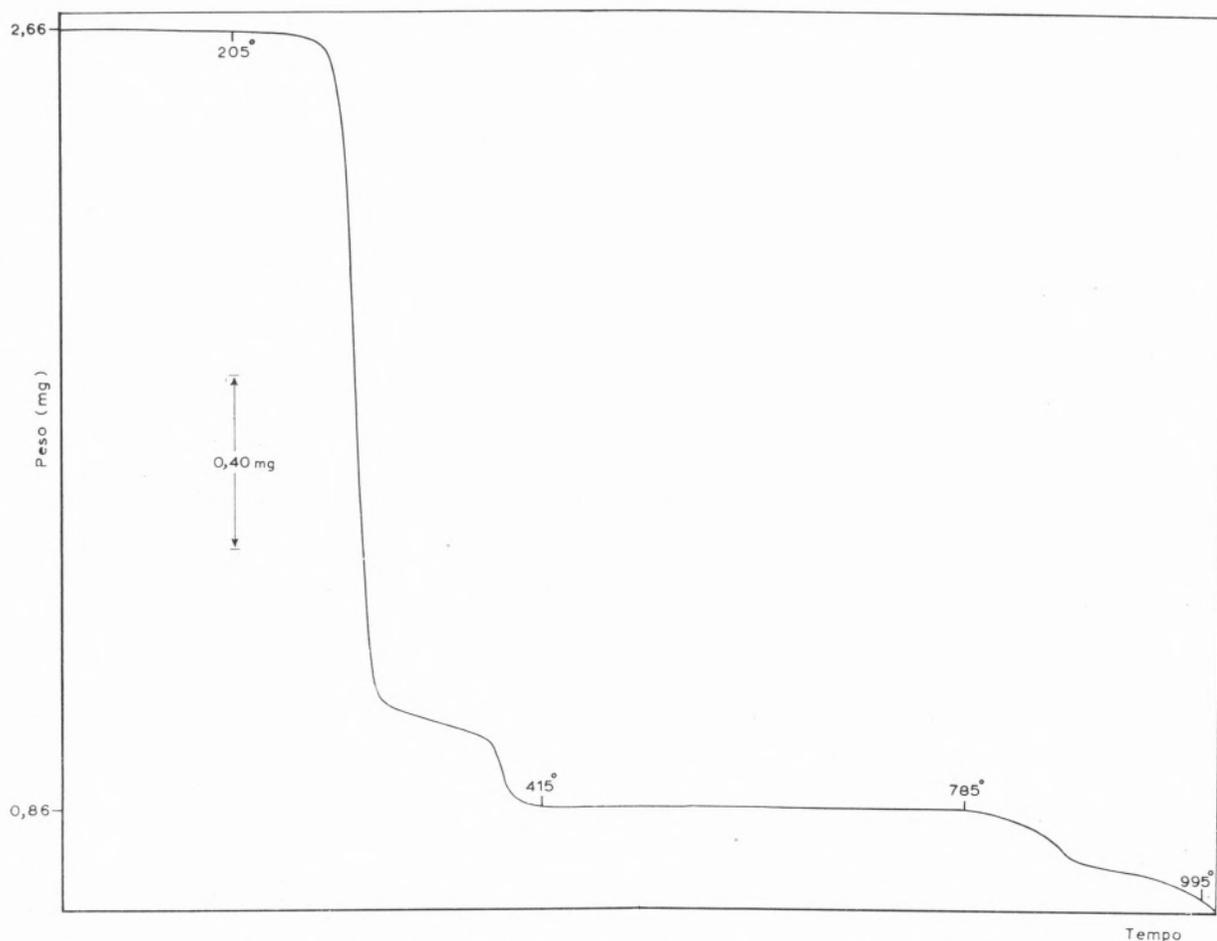


Fig. 6 — Termograma do sal $\text{Cd}(\text{MBT})_2$ obtido com velocidade de aquecimento de $40^\circ/\text{minuto}$ e fazendo passar uma fraca corrente de azoto puro.

4.3 — APARELHAGEM

Nas medidas de pH e nas determinações potenciométricas usou-se um «Beckman Research pH Meter». Nestas, os eléctrodos usados foram fornecidos pela «Orion Research Incorporated».

Usou-se o «Cadmium Ion Activity Electrode», modelo 94-48 e o «Ionalyzer Single Junction Reference Electrode», modelo 90-01. Nas determinações termogravimétricas usou-se uma termo-balança «Perkin-Elmer-TGS-1», com acoplamento do «Perkin-Elmer-UU-1 Temperature Program Control» e o registador «Servo-Riter II» da «Texas Instruments Inc.».

4.4 — MODO DE PROCEDER

Nos ensaios potenciométricos a célula de titulação era formada por um copo colocado sobre um agitador magnético e tapado com uma rolha

de borracha. Nesta fizeram-se quatro orifícios, que permitiam a ligação dos eléctrodos, a entrada da microbureta e dum pequeno tubo de vidro com cal sodada. Nos ensaios em que a solução titulante era a de MBT, o seu contacto com a atmosfera era feita, também, através de tubos com cal sodada.

Durante as leituras manteve-se constante a agitação magnética.

Nos ensaios termogravimétricos usou-se uma atmosfera de azoto pré-purificado, com uma velocidade de $\sim 40 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, estando o sistema ligado a uma trompa de água.

5 — CONCLUSÃO

Verifica-se que o MBT é um bom reagente analítico para determinar o cádmio. Soluções muito diluídas

deste elemento podem ser tituladas sem surgirem dificuldades na observação do ponto de inflexão. Titulações inversas podem igualmente ser feitas com bons resultados. Naquelas, como se verificou, o ponto de inflexão surge depois do ponto de equivalência; nestas antecede o da equivalência.

Gravimetricamente pode também o cádmio ser determinado com MBT, quer na forma de $\text{Cd}(\text{MBT})_2$ até 205°C, quer na forma de CdS entre 415° e 785°C.

O valor de pK_{sp} encontrado é um valor razoável quando comparado com os valores já conhecidos para os sais de prata, mercúrio e cobre.

BIBLIOGRAFIA

1. Cavaleiro, J. A. S. e Crespo, V. P., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 193 (1967).
2. Cavaleiro, J. A. S. e Crespo, V. P., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 65 (1970).

3. Bates, R. G. e Pinching, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1274 (1949).
Meites, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3727 (1951).
Treumann, W. B. e Ferris, L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5050 (1958).
Lindenbaum, A., White, J. M. e Li, N. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 122 (1959).
Furlani, C. e Cervone, E., *C. A.*, **58**, 5090b (1963).
Campi, E., Ostacoli, G., Meirone, M. e Saini, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 553 (1964).
4. Rinbom, A., «Complexation in Analytical Chemistry», Interscience Publishers, London, 1963, p. 301.
5. Meites, L. e Goldman, J. A., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 18 (1964).

ABSTRACT

A study is made of the application of benzothiazole-2-thiole in potentiometric titrations of cadmium. The solubility-product constant of bis (benzothiazole-2-thiolate) cadmium is obtained from the analysis of the results. A thermogravimetric study of this salt has also been made.



NÚMERO DE COORDENAÇÃO DE COMPLEXOS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO. CASO DOS COMPLEXOS TETRA, PENTA E HEXACOORDENADOS DE COBALTO(II) ⁽¹⁾

Discutem-se os diferentes factores de que depende o número de coordenação que um ião metálico de transição adquire num complexo. A discussão é limitada às diferentes possibilidades do Co (II), de que se conhecem, quase exclusivamente, os números de coordenação 4, 5 e 6, embora em diversas configurações estereoquímicas e moleculares. Citam-se, também, certos casos de equilíbrio entre complexos de Co (II) com números de coordenação diferentes, entre complexos com o mesmo número de coordenação e estereoquímicas diferentes e entre complexos que só diferem na multiplicidade de spin.

1 — INTRODUÇÃO

O conceito de número de coordenação é um dos conceitos idealizados que mais aplicação tem em Química. Considerando-o como o número de átomos ou de iões na vizinhança imediata de um determinado átomo ou ião, o seu valor está, mais frequentemente, compreendido entre 2 e 9 (1) nos chamados compostos de coordenação. No entanto, um dado átomo ou ião pode ter números de coordenação diferentes em circunstâncias diferentes, não sendo, ainda, satisfatoriamente conhecidas as causas deste fenómeno.

Já antes de se ter definido o conceito de número de coordenação, quando ainda se falava, por exemplo, em «valências primárias» e «valências secundárias», este problema, embora posto noutros termos, era objecto de especulação, de pesquisa e, até, de polémica.

A partir dos anos 50, o estabelecimento da estrutura de muitos complexos já conhecidos, a síntese de milhares de outros complexos, alguns quase completamente inesperados, o renascimento da Química Inorgânica, acompanhando e impulsionando o desenvolvimento e o aperfeiçoamento da teoria e da técnica, vieram colocar o problema em bases científicas muito mais sólidas.

As causas da variabilidade do número de coordenação de um determinado ião estão, actualmente, relativamente bem esquematizadas, embora se tenha progredido mais no aspecto interpretativo do que no da previsão.

Segundo a opinião emitida por NYHOLM (2) em 1961, o número de coordenação que um ião metálico adquire num complexo é condicionado, principalmente, pelos seguintes factores:

- 1.º — Natureza do próprio ião metálico;
- 2.º — Número de oxidação do metal;
- 3.º — Natureza do ligando ou ligandos;
- 4.º — Tipo de ligação;
- 5.º — Efeitos de impedimento.

Básicamente, não houve alterações às ideias de NYHOLM, embora alguns dos conceitos utilizados

(1) Palestra proferida por ocasião do XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa em Abril de 1970.

tenham sido alvo de críticas, particularmente o de «número de oxidação», por JORGENSEN (3).

Para limitar o assunto, só será tratado o caso de complexos de cobalto (II), elemento de transição de que surgem, quase exclusivamente, os números de coordenação 4,5 e 6. De facto, só se encontrou referência a um complexo, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, em que o cobalto(II) tem o número de coordenação 8 (4). Aqueles complexos podem ser classificados da seguinte forma:

- 1.º — Complexos tetracoordenados
 - a — Tipo tetraédrico
 - b — Tipo quadrado
- 2.º — Complexos pentacoordenados
 - a — Tipo bipirâmide triangular
 - b — Tipo pirâmide quadrada
- 3.º — Complexos hexacoordenados, tipo octaédrico
 - a — Monoméricos
 - b — Poliméricos

Nesta classificação adoptou-se a designação de *tipo*, pois a simetria pontual de bastantes complexos não é precisamente aquela, embora se possa supor derivada de uma delas.

2 — COMPLEXOS TETRACOORDENADOS DO TIPO QUADRADO

Até há muito poucos anos eram raros os complexos quadrados do cobalto(II), formados, em geral, com ligandos bidentados aniónicos, como o anião dimetilglioximato, assim como com ligandos bidentados com dois átomos de enxofre como átomos coordenadores. Exemplos deste último tipo são os *o*-ditióis benzénicos e alfa-ditiocetonas. Com estruturas macrocíclicas, como a ftalocianina, o Co(II) também pode formar complexos quadrados. Alguns destes complexos, como o da acetilacetona, têm momentos magnéticos elevados, da ordem de 4,8 — 5,2 M.B., indicativos de três electrões não emparelhados, distinguindo-se dos tetraédricos pela ausência de certas bandas de absorção na região do visível. A existência de complexos quadrados de spin alto tem sido posta em dúvida, não havendo actualmente, total concordância de opiniões a tal respeito.

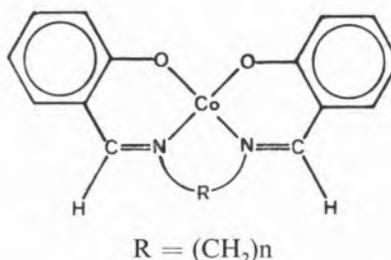
A maioria dos complexos quadrados bem caracterizados, como o da ftalocianina, têm, pelo con-

trário, momentos magnéticos baixos, da ordem de 2,1 — 2,9 M.B., indicativos de um electrão não emparelhado, com uma forte contribuição de acoplamento spin-orbital.

A existência de complexos quadrados de Co(II) atribui-se a rigidez do próprio ligando (caso da ftalocianina), da própria estrutura do quelato (caso da dimetilglióxima), ou até das dimensões dos ligandos.

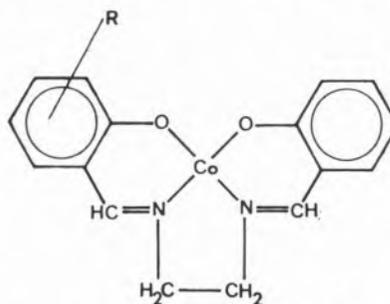
A partir de 1966, renovou-se o interesse no estudo destes complexos, citando-se, a seguir, os resultados de alguns trabalhos recentemente publicados.

WEIGOLD e WEST (5) estudaram os complexos com fórmula geral

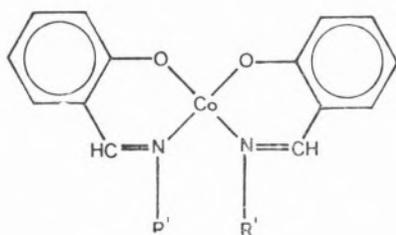


tendo verificado que, quando $n = 2$, se formava um complexo quadrado, com configuração «cis» e spin baixo, como seria de esperar, mas que, quando $n > 2$, os complexos eram do tipo tetraédrico. Os autores atribuíram a formação daquele complexo quadrado a rigidez do ligando, admitindo que os ligandos com cadeia alifática mais extensa possuem flexibilidade suficiente para permitirem uma estrutura pseudotetraédrica. Estes resultados foram, posteriormente, confirmados por HARIHARAN e URBACH (6).

EARNSHAW e colaboradores (7) estudaram as propriedades magnéticas de complexos muito idênticos aos interiores, de fórmulas gerais



R = 5-Me, 5-Br, 5-MeO, 4-Cl, 3-MeO, 3-EtO; 5-NO₂, 3,5-di-NO₂



tendo demonstrado que: os primeiros são quadrados, com exceção dos derivados nitrados, que são do tipo octaédrico, de spin baixo, em que átomos de oxigênio de moléculas adjacentes ocupam posições axiais; os segundos são do tipo tetraédrico ($R' = \text{Ph}$) ou pentacoordenados ($R' = \text{Me}$), por dimerização, do tipo bipirâmide triangular, como já tinha sido demonstrado por ORIOLI, DI VAIRA e SACCONI (8).

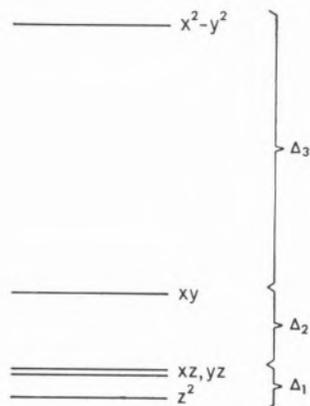
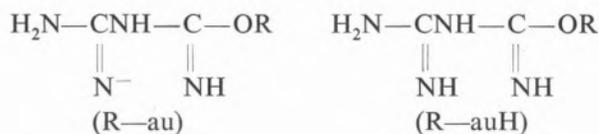


Fig. 1 — Diagrama de energias de orbitais para complexos quadrados de Co(II) ; Δ_n refere-se, só, ao afastamento entre orbitais (9).

RASMUSSEN e BAKER (9) estudaram complexos de ligandos derivados da ureia, com fórmulas gerais



Todos os complexos,



$\text{X} = \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ $\text{R} = \text{Me, Et, n-Pr, iso-Pr, n-Bu}$

eram quadrados, de spin baixo (2,26—2,66 M.B.),

tendo os espectros sido interpretados segundo o diagrama de energias da fig. 1. Admitindo, numa primeira aproximação, simetria D_{4h} , calcularam a energia dos vários estados, com $S=1/2$, a partir do estado fundamental, tendo obtido os valores da tabela I. Por atribuição de algumas bandas

Tabela I

Estado espec-troscópico	Configuração em campo forte	Energia (cm^{-1})
$2B_{2g}$	$(z^2)^2(xz,yz)^4(xy)^1$	0
$2E_g$	$(z^2)^2(xz,yz)^3(xy)^2$	$\Delta_2 - 7\,900$
$2A_{1g}$	$(z^2)^1(xz,yz)^4(xy)^2$	$\Delta_1 + \Delta_2 - 10\,500$
$2B_{1g}$	$(z^2)^2(xz,yz)^4(x^2-y^2)^2$	Δ_3
$2E'_g$	$(z^2)^2(xz,yz)^3(xy)^1(x^2-y^2)^1$	$\Delta_2 + \Delta_3 - 7\,350$
$2E''_g$	$(z^2)^2(xz,yz)^3(xy)^1(x^2-y^2)^1$	$\Delta_2 + \Delta_3 - 10\,500$
$2A_{2g}$	$(z^2)^1(xz,yz)^4(xy)^1(x^2-y^2)^1$	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 9\,000$
$2A'_{2g}$	$(z^2)^1(xz,yz)^4(xy)^1(x^2-y^2)^1$	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 13\,400$

calcularam os valores correspondentes a outras (tabela II). O espectro apresentado na fig. 2 mostra que, na zona dos $30\,000-35\,000 \text{ cm}^{-1}$, há uma envolvente de bandas sobrepostas, correspondentes a várias transições, numa concordância razoável com os valores calculados.

Finalmente, citar-se-á o interessante trabalho de EVERETT e HOLM (10) sobre a interconversão de complexos quadrados e tetraédricos. Estes autores

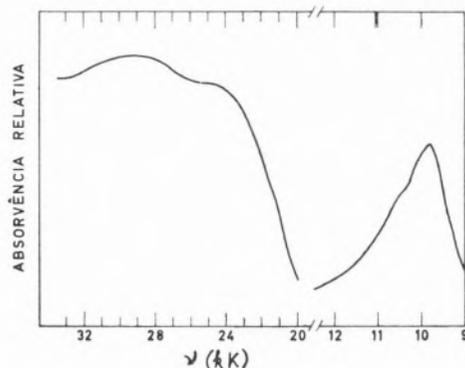


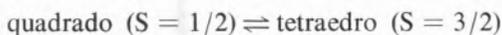
Fig. 2 — Espectro de reflexão difusa de $[\text{Co}(\text{n-Bu-au})_2]$ (9).

Tabela II

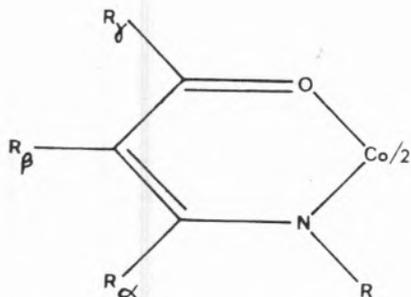
Transição	Energia atribuída (cm ⁻¹)	Energia calculada (cm ⁻¹) (*)
² B _{2g} → ² E _g	9 700	
→ ² A _{1g}	10 600	
→ ² B _{1g}	23 500	
→ ² E' _g		30 500
→ ² E'' _g		33 600
→ ² A _{2g}		35 600
→ ² A' _{2g}		31 200

(*) Calculadas fazendo: Δ₁ = 3 500; Δ₂ = 17 600; Δ₃ = 23 500.

estudaram, em solventes não coordenadores, equilíbrios do tipo



para complexos de fórmula geral



Esses complexos só eram quadrados quando R = H; grupos maiores, nesta posição, causavam uma tensão tal que o complexo se deformava, ficando com uma estrutura pseudotetraédrica. No estado sólido, os complexos tinham momentos magnéticos típicos de complexos quadrados de spin baixo; no entanto, em solventes não coordenadores, os momentos magnéticos tinham valores intermédios entre os correspondentes a complexos quadrados e a complexos tetraédricos. Os espectros apresentam, também, características intermédias, surgindo, em particular, uma banda a 8 100—8 600 cm⁻¹, considerada típica dos complexos quadrados, como mostra a fig. 3.

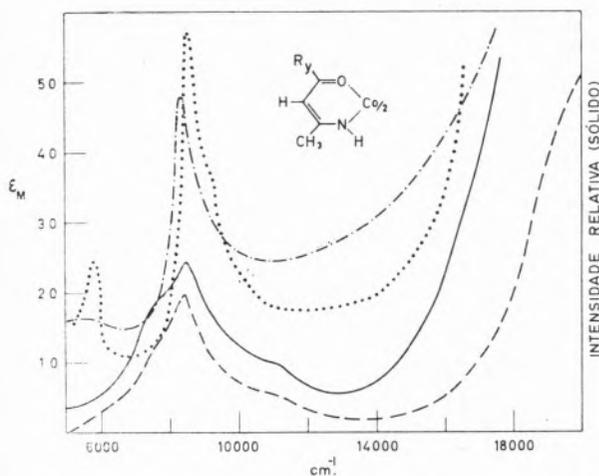


Fig. 3 — Espectros de complexos de cobalto (II). [Co(H-NapHCH₃)₂]: ----, solução em clorofórmio, 25°; ·····, pasta em hidrocarboneto. [Co(H-t-C₄H₉CH₃)₂]: ———, solução em clorofórmio, 25°; -.-.-, pasta em hidrocarboneto (10).

Aproveitando os valores dos momentos magnéticos, os autores calcularam engenhosamente, a constante daquele equilíbrio e a correspondente variação de energia livre de GIBBS, a partir de

$$\Delta G = R T \ln \left[\frac{\mu_t^2 - \mu_{\text{obs.}}^2}{\mu_{\text{obs.}}^2 - \mu_q^2} \right]$$

Obtido o valor de ΔG para diversos valores de T, avaliaram os valores de ΔH e de ΔS por um ajustamento, pelo método dos mínimos quadrados, do gráfico de ΔG em função de T. Os valores obtidos foram tabelados (tabela III), efectuando, também, a comparação entre os complexos de Co(II) e idênticos complexos de Ni(II).

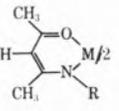
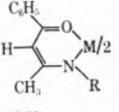
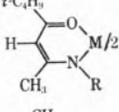
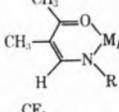
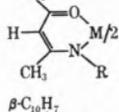
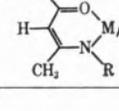
3 — COMPLEXOS DOS TIPOS TETRAÉDRICO E OCTAÉDRICO

Estes complexos são os mais conhecidos e, por isso mesmo, só se considerarão alguns aspectos menos familiares.

Um dos problemas que mais tem atraído a atenção dos investigadores é o das estabilidades relativas de complexos tetraédricos e octaédricos, particularmente na sequência Mn(II)—Zn(II). Embora as

Tabela III

Valores Termodinâmicos para a Interconversão Quadrado \rightleftharpoons Tetraedro⁽¹⁰⁾

Estrutura	Par	R	M	Temp. (°k)	ΔH Cal/mol	ΔS cal/mol. grau	$\Delta G_{298^\circ K}$ Cal/mol	$N_{t, 298^\circ K}$
	A	H	Co	240-345	706 ± 60	4.62 ± 0.50	-671 ± 100	0.76
		CH ₃	Ni	230-350	2950 ± 10	3.98 ± 0.20	1770 ± 70	0.048
	B	H	Co	235-330	1640 ± 60	5.96 ± 0.60	-136 ± 100	0.56
		CH ₃	Ni	240-360	4810 ± 10	8.22 ± 0.20	2360 ± 70	0.018
	C	H	Co	235-325	2800 ± 30	7.63 ± 0.05	526 ± 50	0.29
		CH ₃	Ni	290-380	5080	7.80	2760	0.009
	D	H	Co	240-310	1910 ± 150	4.15 ± 0.70	673 ± 120	0.24
		CH ₃	Ni	340-400	5620	3.92	4450	0.0005
	E	H	Co	230-340	~0	1.41 ± 0.20	-420 ± 60	0.67
		CH ₃	Ni	290-375	2760 ± 10	4.11 ± 0.20	1540 ± 70	0.069
	F	H	Co					0.36
		CH ₃	Ni	330-375	2300 ± 10	1.56 ± 0.10	1840 ± 40	0.043

comparações tenham, muitas vezes, uma validade discutível, os dados experimentais parecem indicar que a coordenação tetraédrica é mais favorecida para o Co(II) do que para qualquer outro ião de metais de transição. Como primeiro argumento, pode-se invocar o facto de o Co(II) ser o ião de que se conhecem mais complexos tetraédricos ou pseudotetraédricos, talvez porque as configurações electrónicas em d^2 e d^7 têm, num campo tetraédrico de ligandos, a maior energia de estabilização: $\frac{6}{5}\Delta_t$, para o caso de spin alto.

Como exemplo de conclusões de natureza experimental, pode-se citar o trabalho de BLAKE e COTTON (11), em que estes autores estudaram a contribuição relativa da energia de estabilização do campo dos ligandos para variação de entalpia da reacção representada pela equação



Os resultados obtidos, por três processos diferentes de cálculo, foram marcados num gráfico (fig. 4), tomando, para zero relativo, o valor correspondente

a Mn(II) e tendo, como referência, o valor interpolado entre Mn(II) e Zn(II), indicado pela linha recta tracejada.

Como o gráfico mostra, os valores menores são os correspondentes ao Co(II), o que significa que,

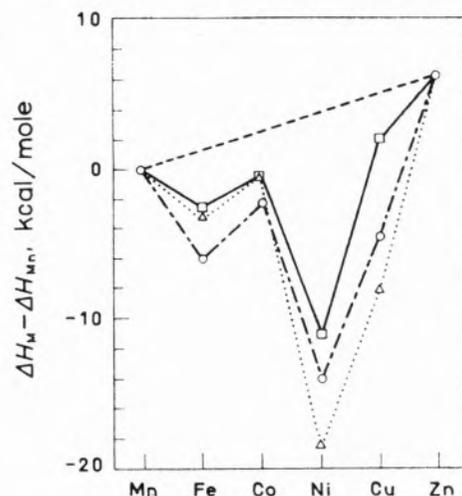
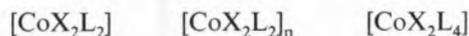


Fig. 4 — Variações de entalpia, expressas nas diferenças entre ΔH para um dado ião metálico M^{2+} e ΔH para os compostos de Mn^{2+} (11).

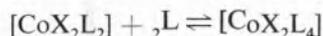
para os casos estudados, é maior a facilidade de conversão do $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ em $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; por outras palavras, a estabilidade relativa do complexo tetraédrico de Co(II) é maior do que a dos outros iões.

Factos destes levaram muitos investigadores a tentar a síntese de complexos tetraédricos e octaédricos de Co(II) com os mesmos ligandos. Estas tentativas foram coroadas de êxito em muitos casos, particularmente para complexos mistos dos tipos



em que X é um ligando aniónico (halogénio ou pseudo-halogénio) e L um ligando unidentado azotado, geralmente piridina ou um seu derivado. Os complexos de fórmula $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ são do tipo tetraédrico, os de fórmula $[\text{CoX}_2\text{L}_4]$ do tipo octaédrico monomérico e $[\text{CoX}_2\text{L}_2]_n$ do tipo octaédrico polimérico, em que X está coordenado a dois iões Co(II).

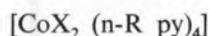
Daqui resultou o interesse manifestado pelo estudo do equilíbrio



realizado em solventes de poder coordenador tão baixo quanto possível. A escolha do solvente, limitada pela solubilidade dos complexos, tem a maior importância, pois se torna necessário reduzir ao mínimo a competição entre aquele equilíbrio e outros em que moléculas do solvente entrem para a esfera de coordenação do Co(II).

Desde que se possa evitar, com razoável segurança, uma tal competição, o equilíbrio pode ser estudado espectrofotometricamente, atendendo ao afastamento entre as bandas de absorção de $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ e $[\text{CoX}_2\text{L}_4]$ e à diferença de intensidade dessas bandas. NELSON e colaboradores (12), (13), (14) estudaram alguns destes equilíbrios, obtendo os resultados que se condensam na tabela IV.

Nestes estudos, não se conseguiram preparar complexos do tipo



sempre que $n = 2$, a não ser para $\text{R} = \text{H}$, o que se atribui a impedimento estereoquímico. Por razão idêntica, muitas vezes não se conseguiram preparar esses complexos, mesmo para $n \neq 2$ e $\text{R} \neq \text{H}$, quando

Tabela IV

K para $[\text{CoX}_2\text{L}_2] + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CoX}_2\text{L}_4]$

X	L	K	Solvente
Cl ⁻	py	12,6	Clorofórmio
		0,4	Nitrometano
Br ⁻	py	9,04	Clorofórmio
		2,32	Clorofórmio
I ⁻	py	23,3	Clorofórmio
		83.000	Clorofórmio
NCS ⁻	py	3.550	Nitrometano
		27.800	Nitrometano
Cl ⁻	isoquin	9,78	Clorofórmio
		7,27	Clorofórmio
NCS ⁻	isoquin	10,6	Clorofórmio
		24.200	Clorofórmio
Cl ⁻	3-Me py	2,23	Clorofórmio
		6,1	Clorofórmio
NCS ⁻	3-Me py	16.000	Clorofórmio
		Cl ⁻	4-Me py
NCS ⁻	4-Me py		
		NCS ⁻	4-Me py
Cl ⁻	3-Et py		
		NCS ⁻	3-Et py
Cl ⁻	4-Et py		
		NCS ⁻	4-Et py
Cl ⁻	4-Pr py		
		NCS ⁻	4-Pr py
Cl ⁻	3,5-diMe py		
		NCS ⁻	3,5-diMe py
Cl ⁻	3,4-diMe py		
		NCS ⁻	3,4-diMe py

X⁻ era Br⁻ ou I⁻. Foi, quase sempre, mais fácil obter complexos daquele género com ligandos aniónicos do tipo NCY⁻ (Y = O, S ou Se); mesmo com estes aniões, nem sempre foi possível obter complexos hexacoordenados bem definidos. Assim sucedeu, por exemplo, nos casos em que R = NH₂. A influência do ligando aniónico pode ser explicada pela sua polarizabilidade e pela presença ou ausência de orbitais moleculares π que permitam uma retrodoação de electrões no sentido Co → X. Examinando os valores de K da tabela, pode notar-se, para isómeros, uma certa influência da posição do substituinte no núcleo piridínico: o isómero 3 dá origem a um valor de K menor do que o do isómero 4. Como a ordem de basicidades

se verifica no mesmo sentido, parece que residiria aí a causa daquele facto. No entanto, não se trata exclusivamente de uma questão de basicidades. Esta, quando muito, é responsável pela energia da ligação σ entre o Co(II) e o azoto heterocíclico mas, em contrapartida, com a base mais forte utilizada, 4-NH₂py, não se conseguiu obter um complexo hexacoordenado, do tipo [CoX₂(4-NH₂py)₄], bem definido, como seria de esperar por considerações de basicidade. É natural que se sobreponha uma contribuição apreciável de ligação π entre o Co(II) e núcleo heterocíclico mas não se dispõe de evidência experimental directa a esse respeito.

No estudo dos complexos com fórmula geral [Co(NCY)₂(4-NH₂py)₂] notaram-se alguns efeitos curiosos, que serão objecto de uma pequena comunicação.

4 — COMPLEXOS PENTACOORDENADOS

Nestes últimos anos conseguiu-se preparar um número já tão apreciável de complexos pentacoordenados que deixou de se considerar excepcional este tipo de coordenação.

Segundo SACCONI e BERTINI (15), estes complexos, quando de spin alto, resultam de ligandos em que os átomos coordenados são francamente electro-negativos (oxigénio, azoto, halogénios) e com pequena tendência para a formação de ligações π com o ião metálico central. São mais convenientes os ligandos polidentados volumosos que, por isso, podem preencher o espaço em torno do ião central com uma estrutura pentacoordenada rígida, capaz de impedir hexacoordenação. Logo, os requisitos estereoquímicos e electrónicos dos ligandos têm uma acção predominante no tipo de geometria adquirida por estes complexos, relegando, para segundo plano, efeitos de estabilização do campo dos ligandos.

Para complexos de spin baixo, igualmente segundo SACCONI (16), os requisitos a que devem satisfazer os ligandos só diferem quanto ao facto de convirem átomos coordenadores de electronegatividade baixa (P, As, S, Se, C, etc.), capazes de formarem ligações π com o ião central.

O facto de, em geral, complexos pentacoordenados resultarem de ligandos polidentados não implica que

não se possam formar com ligandos unidentados; adiante se verão exemplos de ambos os casos.

Todos os complexos pentacoordenados têm estruturas que se podem supor derivadas ou de pirâmide quadrada (C_{4v}) ou de bipirâmide triangular (D_{3h}), por deformações maiores ou menores, com a correspondente redução de simetria pontual. Aliás, estas duas formas geométricas são interconvertíveis por uma simples e pequena modificação de ângulos, como mostra a fig. 5.

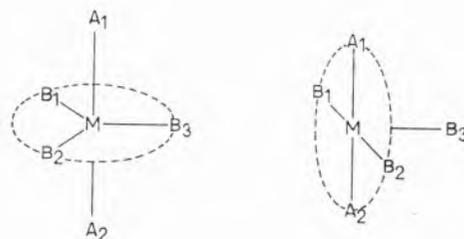


Fig. 5 — Interconversão entre bipirâmide triangular e pirâmide quadrada (16).

Os principais factores que originam a preferência por uma destas geometrias são: 1.º — repulsão electrostática entre os ligandos; 2.º — natureza das ligações entre o ião central e os ligandos; 3.º — energia de estabilização do campo dos ligandos; 4.º — forma das moléculas dos ligandos; 5.º — efeitos de empacotamento no cristal.

A repulsão electrostática entre ligandos é cerca de 8% menor na bipirâmide triangular do que na pirâmide quadrada; no entanto, sucede o contrário quanto à energia de estabilização do campo dos ligandos, que favorece a pirâmide quadrada. De igual forma, sempre que haja possibilidade de ligações π , a pirâmide quadrada é favorecida, como se pode prever a partir da orientação das orbitais *d* no espaço. Por outro lado, a forma das moléculas dos ligandos, particularmente dos polidentados, torna-se, frequentemente, o factor predominante. Do que se disse, é fácil presumir os obstáculos que se encontram em, num caso concreto, relacionar satisfatoriamente aqueles cinco factores. Além disso, as deformações são, por vezes, tão grandes que quase constitui uma questão de gosto pessoal dizer se um determinado complexo é do tipo pirâmide quadrada ou bipirâmide triangular.

Tabela V

Complexos pentacoordenados de cobalto(II)

Fórmula	μ_{eff} (M.B.)	Geometria	Referência
$[\text{Co}(\text{OAsMePh}_2)_4\text{ClO}_4]^+$	5,5	$\cong C_{4v}$	Pauling et al. (17)
$[\text{CoCl}_2(\text{Me}_4\text{daeo})]$	4,7	$\cong D_{3h}$	Ciampolini e Nardi (18)
$[\text{Co}(\text{NCS})(\text{tren})]^+$	4,8	$\cong D_{3h}$	Ciampolini e Paoletti (19)
$[\text{Co}(\text{2-Me pyO})_5]^{2+}$	4,58	$\cong D_{3h}$	Lever et al. (20)
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)(\text{N-Me dabco}^+)]$	4,61	$\cong D_{3h}$	Quagliano et al. (21)
$[\text{CoBr}_2(\text{Me}'\text{Me dpma})]$	4,63	$\cong D_{3h}$	Mota (22)
$[\text{CoCl}_2(\text{pnp})]$	4,47	$\cong D_{3h}$	Nelson e Kelly (23)
$[\text{CoI}_2(\text{pnp})]$	2,39	$\cong D_{3h}$	»
$[\text{CoCl}(\text{SP})_2]^+$	2,20	$\cong C_{4v}$	Dyer e Meek (24)

Conhecem-se, como se disse, complexos pentacoordenados de spin alto e de spin baixo, sendo ambas as hipóteses possíveis para as configurações electrónicas em d^5 , d^6 , d^7 e d^8 . Num campo de cinco ligandos, a degenerescência das orbitais d reduz-se segundo o esquema da fig. 6.

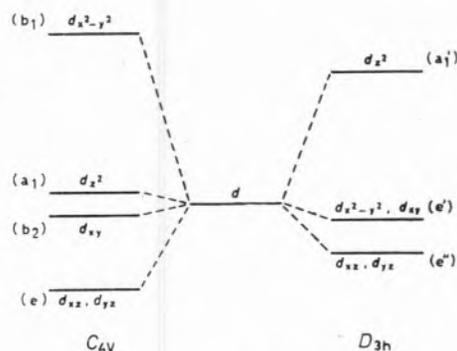


Fig. 6 — Energias das orbitais 3d em campos de ligandos com simetrias C_{4v} e D_{3h} (16).

Logo, tratar-se de um complexo de spin alto ou de spin baixo depende dos valores relativos da energia de emparelhamento e da diferença de energia entre as duas orbitais de energia maior. Para o Co(II) , estes dois casos correspondem ao spin total $S = 3/2$ e $S = 1/2$, conhecendo-se complexos dos quatro tipos possíveis, de que, a seguir, se citam alguns exemplos (tabela V).

A distinção experimental entre complexos pentacoordenados e complexos com outros números de coordenação é feita pela conjugação de: composição

quantitativa (estequiometria), espectros electrónicos e de vibração, magnetismo, condutibilidade eléctrica em solução e análise de raios X. Exceptuando o último processo, de utilização delicada e de que nem todos os laboratórios dispõem, os restantes não são, quando isoladamente, decisivos. Talvez o mais útil seja o espectrofotométrico, pois há diferenças apreciáveis entre os espectros electrónicos de Co(II) pentacoordenado e os de complexos com outros números de coordenação.

Para os complexos pentacoordenados do tipo D_{3h} , spin baixo, D_{3h} , spin alto, e C_{4v} , spin alto, foram estabelecidas as transições, permitidas por spin, respectivamente por VENANZI e colaboradores (25) e por CIAMPOLINI e colaboradores (26), (27); para o tipo C_{4v} , spin baixo, não foram, que se saiba, estabelecidas essas transições. Os resultados obtidos estão resumidos no quadro a seguir (tabela VI).

No entanto, esta interpretação das bandas de absorção tem sido sujeita a várias críticas mas, apesar disso, parece ser a mais frequentemente utilizada.

Convém notar que os espectros são, em geral, mais complicados do que aquele esquema deixa prever. Duas ordens de razões contribuem para tal: 1.º — não é de excluir o aparecimento de bandas, proibidas por spin, embora de intensidade menor, assim como de bandas de transferência de carga; 2.º — os complexos nunca têm exactamente as microssimetrias D_{3h} ou C_{4v} , o que provoca uma subdivisão de bandas. Não obstante estes inconvenientes, o estudo dos espectros electrónicos é um dos melhores processos de diagnóstico de pentacoordenação em complexos de Co(II) .

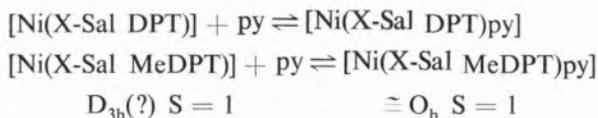
Tabela VI

Transições, permitidas por spin, de cobalto(II) pentacoordenado

D _{3h}	S = 1/2 (e'') ⁴ (e') ³ → (e'') ³ (e') ⁴	≅ 10000 cm ⁻¹
	→ (e'') ⁴ (e') ² (a'') ₁	≅ 15000-20000 cm ⁻¹
	→ (e'') ³ (e') ³ (a'') ₁	≅ 24000 cm ⁻¹
C _{4v}	S = 3/2 ⁴ A ₂ (F) → ⁴ E(F)	≅ 7000-7500 cm ⁻¹
	→ ⁴ B ₁ (F)	≅ 12000 cm ⁻¹
	→ ⁴ E(P)	≅ 17500 cm ⁻¹
	→ ⁴ A ₂ (P)	≅ 22500 cm ⁻¹
D _{3h}	S = 3/2 ⁴ A'' ₂ (F) → ⁴ E''(F)	≅ 5500 cm ⁻¹
	→ ⁴ E'(F)	≅ 12500 cm ⁻¹
	→ ⁴ A'' ₂ (P)	≅ 15500-16000 cm ⁻¹
	→ ⁴ E''(P)	≅ 20000 cm ⁻¹

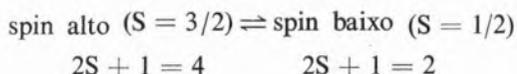
Para finalizar, citar-se-ão dois casos de equilíbrio de configuração.

SACCONI e BERTINI (28) estudaram, em solução em solventes inertes, os equilíbrios



Dadas as diferenças entre os espectros de absorção, foi possível determinar, espectrofotometricamente, as constantes daqueles equilíbrios.

Não se conhecem, ainda, equilíbrios idênticos para complexos de Co(II), talvez porque não se conseguiu, por enquanto, encontrar os ligandos convenientes. Não estão, porém, fora do campo das possibilidades. Por último, mencionar-se-á o equilíbrio dobleto-quarteto, descoberto por NELSON e KELLY (23), em primeiro lugar, para complexos de Co(II). Estes investigadores verificaram que complexos do tipo [CoX₂(pnp)] têm spin alto (4,47 M. B. a 293°K) para X = Cl⁻, spin baixo (2,39 M. B. a 293°K) para X = I⁻ e valores intermédios (2,81 M. B. a 293°K) para X = Br⁻, atingindo, neste caso, 3,54 M. B. a 393°K. O estudo da variação da susceptibilidade magnética com a temperatura mostrou que, no caso de X = Br⁻, existe o equilíbrio



predominando o estado doubleto a temperatura baixa e o quarteto a temperatura alta. Numa primeira estimativa, avaliaram em 50 % a fracção de cada um dos estados, a 373°K.

5 — CONCLUSÃO

O problema de se prever, com uma certa segurança, qual o número de coordenação que um dado ião metálico adquirirá em complexos com determinados ligandos continua, como se pode concluir do exposto, por resolver.

As ideias de NYHOLM e as suas aplicações a casos concretos dão uma certa orientação mas a importância relativa dos diversos factores a ter em consideração, admitindo que se conhecem todos, é tão dependente das circunstâncias que se torna extremamente difícil conhecer, a priori, o que irá suceder.

Por outro lado, é esta procura do desconhecido que torna fascinante a investigação num domínio em que se associam todos os aspectos da Química, desde os cálculos mais teóricos até às observações mais empíricas, e a chave do êxito está, provavelmente, em se conseguir uma associação harmoniosa, que dê satisfação quer intelectual quer experimentalmente.

BIBLIOGRAFIA

1. Cotton, F. A. e Wilkinson, G., «Advanced Inorganic Chemistry», 2.^a Ed., Interscience, New York, 1966.
2. Nyholm, R. S., *Proc. Chem. Soc.*, 273 (1961).
3. Jorgensen, C. K., *Helv. Chim. Acta*, Fasciculus Extraordinarius, Basel, 1966.
4. Bergman, Jr., J. G. e Cotton, F. A., *Inorg. Chem.*, 5, 1208 (1966).
5. Weigold, H. e West, B. O., *J. Chem. Soc. (A)*, 1310 (1967).
6. Hariharan, M. e Urbach, F. L., *Inorg. Chem.*, 8, 556 (1969).
7. Earnshaw, A., Hewlett, P. C., King, E. A. e Larkworthy, L. F., *J. Chem. Soc. (A)*, 241 (1968).

8. Orioli, P. L., Di Vaira, M. e Sacconi, L., *Inorg. Chem.*, **5**, 400 (1966).
9. Rasmussen, V. e Baker Jr., W. A., *J. Chem. Soc. (A)*, 1712 (1967).
10. Everett Jr., G. W. e Holm, R. H., *Inorg. Chem.*, **7**, 776 (1968).
11. Blake, A. B. e Cotton, F. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 5 (1964).
12. King, H. C. A., Koros, E. e Nelson, S. M., *J. Chem. Soc.*, 5449 (1963).
13. King, H. C. A., Koros, E. e Nelson, S. M., *J. Chem. Soc.*, 4832 (1964).
14. Cabral, J. O., King, H. C. A., Nelson, S. M., Shepherd, T. M. e (em parte) Koros, E., *J. Chem. Soc. (A)*, 1348 (1966).
15. Sacconi, L. e Bertini, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5180 (1966).
16. Sacconi, L., *Pure Appl. Chem.*, **17**, 95 (1968).
17. Pauling, P., Robertson, G. B. e Rodley, G. A., *Nature*, **207**, 73 (1965).
18. Ciampolini, M. e Nardi, N., *Inorg. Chem.*, **6**, 445 (1967).
19. Ciampolini, M. e Paoletti, P., *Inorg. Chem.*, **6**, 1261 (1967).
20. Byers, W., Lever, A. B. P. e Parish, R. V., *Inorg. Chem.*, **7**, 1835 (1968).
21. Goedken, V. L., Quagliano, J. V. e Vallarino, L. M., *Inorg. Chem.*, **8**, 2331 (1969).
22. Mota, M. M. M., «Ph. D. Thesis», Queen's University of Belfast, 1969.
23. Nelson, S. M. e Kelly, W. S. J., *Chem. Comm.*, 94 (1969).
24. Dyer, G. e Meek, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3983 (1967).
25. Norgett, M. J., Thornley, J. H. M. e Venanzi, L. M., *J. Chem. Soc. (A)*, 540 (1967).
26. Ciampolini, M., Nardi, N. e Speroni, G. P., *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 222 (1966).
27. Ciampolini, M. e Bertini, I., *J. Chem. Soc. (A)*, 9 e 2241 (1968).
28. Sacconi, L. e Bertini, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5180 (1966).

ABSTRACT

The factors determining the co-ordination number in complexes of transition-metal ions are discussed. The discussion is restricted to the various possibilities for Co (II), case in which the co-ordination numbers are, almost exclusively, 4, 5 and 6, although with different stereochemical and molecular configurations. Certain cases of equilibria are also mentioned, viz., equilibria among complexes of Co (II), with different co-ordination numbers, equilibria among complexes with the same co-ordination number but different stereochemistries, and equilibria among complexes which differ only on the multiplicity of spin.



A RELAXAÇÃO DA ENERGIA DE VIBRAÇÃO EM MISTURAS DE GASES POLIATÓMICOS ⁽¹⁾

Apresenta-se um estudo da dispersão de ultra-sons de frequência igual a 100 kHz e 2 MHz em misturas de gases poliatómicos: CH₄-H₂, CH₃Cl-Ar, CH₃Cl-He, C₂H₄-H₂, C₂H₄-He e C₂H₆-C₂H₄. Na primeira parte descreve-se um interferómetro de Pierce, construído com base em aperfeiçoamentos e adaptações de aparelhos já publicados anteriormente, que permite fazer determinações a temperaturas elevadas, e unicamente condicionadas pelo desaparecimento do efeito piezoeléctrico de quartzo ou pela decomposição dos gases em estudo.

1 — INTRODUÇÃO

A aplicação da Mecânica Quântica e da Estatística ao estudo das reacções químicas tem hoje muito interesse, não só porque um grande número de problemas de carácter técnico e científico que condicionavam este estudo só recentemente foram resolvidos, como ainda pela importância que tem o conhecimento aprofundado das interacções entre moléculas.

Só um tratamento de carácter matemático e físico dos choques entre moléculas, da interacção entre moléculas poliatómicas e fotões e da repartição da energia entre os diversos graus de liberdade de vibração, rotação e translação permitirá relacionar quantitativamente a estrutura com a reactividade química.

Quando o arranjo dos átomos numa molécula é conhecido, torna-se possível o estudo da reactividade, e para tal é particularmente interessante considerar as «reacções químicas elementares» (1), isto é, as modificações no arranjo dos átomos da molécula originadas por um choque de outra molécula ou de um fotão.

Actualmente há muitos métodos experimentais para seguir estas reacções. Todos eles têm de permitir, directa ou indirectamente, a medida de tempos muito curtos, pois a duração duma reacção elementar é muito pequena.

Um dos processos consiste em fazer colidir moléculas de um feixe monocromático e em que, eventualmente, todas as partículas são orientadas em relação a uma direcção fixa, com outras moléculas tomadas como alvo e observar os fenómenos de difracção originados, assim como os produtos da reacção (2).

Para estudos em gases ou líquidos há essencialmente dois tipos de métodos: ou se aplica uma perturbação periódica ou um «choque». Analisa-se depois a reacção do fluido a esta perturbação.

Esta pode ser de carácter electromagnético, como seja um feixe de fotões de alta intensidade (LASER), ou uma mudança de pressão periódica (ultra-som), ou uma «onda de choque» (4).

(¹) Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente neste número da Revista, continuando nos dois próximos. Para maior facilidade de consulta fornece-se já a lista de bibliografia (vid. pág. 181).

A «onda de choque» usa-se, por exemplo, em líquidos para estudar velocidades de reacções de tipo iónico, ou em gases para estudos de reacções a alta temperatura ou até de plasmas.

Numa reacção química produzida por um choque entre duas moléculas de um gás é essencial o papel das forças intermoleculares e o das vibrações dos átomos em torno das posições de equilíbrio. Depois do choque os átomos terão um arranjo diferente, se as forças intermoleculares forem suficientemente intensas para os átomos se afastarem tanto das posições de equilíbrio que já não sejam mais atraídos para estas posições, de modo a poderem continuar a oscilação. Neste caso houve reacção química.

É, portanto, essencial conhecer o mecanismo de transmissão de energia cinética de translação das moléculas em energia de vibração de um determinado grau de liberdade, isto é, o fenómeno da relaxação da energia de vibração (5).

Neste trabalho ocupamo-nos precisamente deste problema, usando para isso os ultra-sons. O método experimental consiste em medir a velocidade de ultra-sons em misturas gasosas, usando um interferómetro.

A relação entre o fenómeno de relaxação da energia de vibração com o estudo das reacções químicas elementares, que atrás consideramos, tem um interesse não só científico como técnico muito grande, visto permitir chegar a uma descrição matemática das reacções químicas e poder, portanto, aplicá-las com um domínio mais completo do seu mecanismo.

Quando se dá uma variação muito rápida da pressão de um gás, a temperatura dos graus de liberdade de translação acompanha a variação, pelo menos o grau de liberdade correspondente à direcção em que foi aplicado o choque que originou a mudança de pressão.

A temperatura dos graus de liberdade de vibração, no entanto, já não acompanhará, se a variação de pressão decorrer num intervalo de tempo inferior ao tempo de relaxação. O tempo necessário para um excesso de energia de vibração passar a energia de translação é proporcional ao tempo de relaxação, que adiante definiremos.

Se a energia de vibração não acompanha a mudança de temperatura, o gás comporta-se como tendo menos graus de liberdade e o seu calor específico em relação a uma variação de tempe-

ratura muito rápida será diferente do referente a uma variação lenta.

Do mesmo modo que existe uma relaxação da energia de vibração, existe também uma relaxação da energia de rotação, que se torna importante no cálculo da velocidade do ultra-som a uma frequência mais elevada.

A relaxação da rotação tem, por sua vez, importância no mecanismo de condução de calor em gases poliatómicos. A condutibilidade térmica explica-se não só por um fluxo de energia de translação, como ainda por um transporte de energia de rotação e vibração. Esta não se propaga da fonte quente para a fonte fria como energia interna da molécula, mas, devido aos choques, transforma-se em energia de translação.

A energia de rotação possui um tempo de relaxação muito mais pequeno que a vibração, por isso só a sua contribuição é importante para a condutibilidade térmica (55), (16) e (17).

O conhecimento da relaxação tem, portanto, muita importância técnica em estudos aerodinâmicos de foguetões ou aviões a grande velocidade, assim como no estudo de gases de combustão projectados a alta pressão de motores, precisamente porque aqui as variações de pressão têm lugar muito rapidamente (6).

Esta multiplicidade de aspectos do problema explica que ele seja tratado em grupos de trabalho de engenheiros, de químicos e de físicos.

Nos capítulos 2, 3, 4 e 5 deste trabalho ocupamo-nos da parte experimental. Tomámos como objectivo medir a velocidade de propagação dum ultra-som numa mistura gasosa num domínio de frequências à volta de 1 Mhz, a temperaturas de 20 a 400° C e a pressões inferiores a uma atmosfera e tão pequenas quanto possível.

Consideradas estas condições experimentais, optámos por um interferómetro de Pierce, constituído por uma lâmina de quartzo piezoeléctrico colocada paralelamente a uma superfície plana metálica, que funciona como reflector da onda sonora. Quando a distância entre o reflector e o quartzo aumenta, de modo a ser igual a um múltiplo de metade do comprimento de onda, a coluna gasosa entra em ressonância, o que pode detectar-se por uma alteração da tensão eléctrica entre as duas películas de ouro existentes em cada uma das faces do quartzo e que funcionam de eléctrodos. O circuito eléctrico de alta frequência é estabele-

zado pelo próprio quartzo, o que tem a considerável vantagem de não ser necessário usar um gerador de alta frequência com grande estabilidade da frequência (maior que 10^{-6}), o que seria indispensável para o trabalho a baixa pressão, em que a ressonância do quartzo é muito aguda.

Na construção do aparelho dedicámos especial atenção ao suporte da lâmina de quartzo, que é muito importante para a qualidade das medidas de comprimento de onda, à constância de temperatura durante cada série de medidas e ao paralelismo da lâmina de quartzo em relação ao reflector. Nos capítulos 6, 7, 8 e 9 ocupamo-nos da teoria da transmissão de energia de vibração em energia de translação em misturas gasosas.

Num gás poliatómico sujeito a uma variação periódica de pressão verifica-se uma variação também periódica da temperatura correspondente a cada grau de liberdade das moléculas. Se a frequência da onda for inferior a 100 kHz, como ordem de grandeza, as variações de temperatura e de pressão estão em fase e a velocidade de propagação da onda é independente da frequência, se for válida a equação dos gases perfeitos para o gás considerado.

Se a frequência for superior, a energia cinética de translação variará tão rapidamente que o número de choques de cada molécula durante um período não chega para os graus de liberdade de vibração acompanharem a variação de temperatura correspondente à nova distribuição estatística da energia de translação das moléculas.

A energia cinética de translação e a temperatura correspondente são proporcionais à pressão existente no elemento de volume do gás; portanto, se existe uma defasagem entre a energia média de translação e de vibração, existirá também uma defasagem entre a pressão e a temperatura dos graus de liberdade de vibração. O calor específico total será complexo e a sua parte imaginária representará precisamente a defasagem.

A frequências mais elevadas aparecem outros efeitos, como seja a defasagem entre a temperatura correspondente à rotação e à translação. Para frequências ainda maiores, desempenha um papel a diminuição de temperatura na crista da onda de pressão, devido à condutibilidade térmica do gás. A viscosidade transversal contribui também para este fenómeno de «histerese».

Em misturas gasosas surge, além disso, um fenó-

meno de «desmisturação» dos elementos da mistura, devido à existência dum gradiente de pressão e temperatura. Este fenómeno é o inverso da diferença de pressão e temperatura que surge quando dois gases difundem um no outro e é regido pelas relações de reciprocidade de ONSAGER (49). O efeito de desmisturação é, no entanto, desprezível no domínio de frequências em que vamos trabalhar (50).

Pelo facto de, à pressão de 1 atm e à temperatura de 300° K, ainda não ser desprezível a não idealidade dos gases que vamos tratar, tivemos também de considerar uma outra equação de estado, mais geral do que a equação dos gases perfeitos.

No capítulo 6 ocupamo-nos destes efeitos e estabelecemos uma expressão para a velocidade do som em função do calor específico complexo. Não nos era conhecida a existência de uma expressão deste tipo e considerámo-la essencial para aplicar a teoria que se segue. A dedução que fizemos é uma generalização do tratamento de HERZFELD (5), que se refere ao caso de existir um único tempo de relaxação.

No capítulo 7 ocupamo-nos das forças entre moléculas dependentes do estado de vibração dos átomos respectivos. Substituindo na equação de SCHRÖDINGER as expressões clássicas para as forças intermoleculares dependentes da orientação das moléculas e da distância entre os centros de gravidade respectivos, não aparecem nenhuma variáveis que relacionem o estado de vibração das moléculas com o movimento de translação, e, portanto, não será possível estudar a probabilidade de choques inelásticos com variação do estado de vibração.

Em trabalhos anteriores (11) foi estudado o choque inelástico entre moléculas poliatómicas, mas a probabilidade de transição entre dois estados de vibração em função da configuração geométrica e das propriedades elásticas da molécula foi introduzida mais ou menos *ad hoc*, por analogia com o que se tinha feito para moléculas diatómicas.

Procurámos no capítulo 7 estabelecer um potencial das forças intermoleculares dependente das coordenadas normais de vibração dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio na molécula, de modo a podermos, no capítulo 9, resolver a equação de SCHRÖDINGER e obter assim as probabilidades de transição por choque inelástico.

Na solução da equação de SCHRÖDINGER usámos

uma técnica já utilizada em trabalhos anteriores para energias potenciais com uma forma matematicamente análoga, mas considerámos as expressões dos integrais de colisão em lugar das expressões empíricas de SUTHERLAND, e considerámos também a possibilidade de choques complexos, com variação simultânea de 2 números quânticos de vibração.

No capítulo 8, que talvez possa considerar-se o mais interessante, pelas suas consequências, generalizamos o tratamento da relaxação da energia de vibração das moléculas poliatómicas, que tinha sido feito anteriormente para gases puros (11) a misturas gasosas.

O interesse desta generalização reside no facto de uma grande parte das reacções químicas decorrerem entre moléculas diferentes, e não entre moléculas iguais. A relaxação da energia de vibração pode considerar-se como uma forma de reacção química em que as moléculas não possuem energia suficiente para vencer a barreira constituída pela energia de activação, mas em que chocam com uma energia suficientemente grande para darem origem a alterações nas posições relativas dos átomos na molécula.

Anteriormente (51), (52), usava-se uma expressão empírica no tratamento da relaxação em misturas gasosas: admitia-se simplesmente a existência dum único tempo de relaxação para a mistura e exprimia-se este como uma função linear dos tempos de relaxação dos gases puros e das fracções molares de cada gás na mistura. Por outro lado, já tinha sido observado (10) que certos gases, misturados em pequenas quantidades noutros, alteravam muito mais fortemente os tempos de relaxação do que seria de esperar, de acordo com a expressão empírica linear.

Esta observação estimulou-nos a generalizar a expressão teoricamente estabelecida por TANCZOS para gases puros, a misturas gasosas.

Para comparar depois as expressões assim obtidas com a experiência, medimos as curvas da velocidade do som em função do quociente (frequência/pressão) para várias misturas gasosas binárias (curvas de dispersão).

Embora tenham sido publicados os tempos de relaxação para muitas misturas gasosas, as curvas de dispersão só raramente foram publicadas, e, mesmo quando isso acontece, nem sempre sob

a forma de tabelas, mas sim de gráficos numa escala tão pequena que não os torna utilizáveis para os nossos fins. A temperaturas superiores a 30° C existem poucas medições.

As forças entre moléculas são atractivas a distâncias relativamente grandes e repulsivas a pequenas distâncias.

O ramo atractivo é muito importante para os fenómenos de transporte e coeficiente de virial e pode ser estimado a partir do conhecimento experimental destes coeficientes.

Usa-se normalmente um ramo atractivo da forma r^{-6} , correspondente às forças de VAN DER WAALS. A pequenas distâncias seria mais lógico usar termos da forma r^{-7} , ou mesmo r^{-8} , para o ramo atractivo, visto estes começarem a ser importantes para pequenas distâncias e só serem desprezíveis para distâncias maiores, em que r^{-6} fica dominante no desenvolvimento em série que aparece na teoria (52).

O ramo repulsivo não pode ser satisfatoriamente estimado através dos fenómenos de transporte ou coeficiente de virial, pois só as moléculas com energia cinética elevada conseguem aproximar-se suficientemente umas das outras, e, segundo a distribuição de MAXWELL, só a elevadas temperaturas, eventualmente superiores à temperatura de decomposição, existe um número suficiente de moléculas com alta energia.

Os choques inelásticos com variação de energia de vibração só se realizam com moléculas de alta energia cinética de translação, e por isso o seu estudo é particularmente interessante para obter informações sobre o ramo repulsivo. A utilização de medidas de dispersão de ultra-sons para estudar as forças intermoleculares em moléculas poliatómicas tem lugar pela primeira vez no presente trabalho.

No capítulo 12 discutimos para cada sistema gasoso a validade das várias hipóteses feitas e a concordância entre teoria e experiência.

2 — PRINCÍPIO DO MÉTODO DE MEDIDA

Consideremos duas superfícies planas de extensão infinita e paralelas, separadas pela distância r (fig. 2.1).

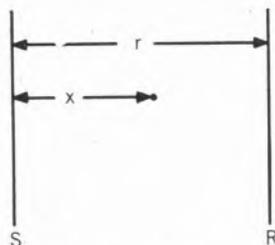


Fig. 2.1 — Ilustração do cálculo da ressonância no fluido entre a fonte sonora S e o reflector R

O espaço entre R e S esteja ocupado por um fluido. Admitamos que um agente exterior impõe a S uma vibração numa direcção normal às duas superfícies consideradas, de modo que a velocidade atingida por S no estado estacionário seja dada por

$$\dot{\xi}(x,t) = \dot{\xi}(0,t) = \dot{\xi}_0 e^{i\omega t} \quad (2.1)$$

e a velocidade de R seja:

$$\dot{\xi}(x,t) = \dot{\xi}(r,t) = \dot{\xi}_{r,0} e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.2)$$

Se R é infinitamente rígido, $\dot{\xi}_{r,0} = 0$ e a superfície é um reflector perfeito. Este é, muito aproximadamente, o caso de um reflector de metal quando o fluido é um gás. No caso de ser um líquido, já não pode admitir-se que o reflector metálico possua um coeficiente de reflexão igual à unidade. De qualquer modo faremos a hipótese de que as partículas do fluido em contacto com S e R possuem o mesmo movimento que estas superfícies. Consideremos que a onda de compressão se propaga no fluido com uma certa atenuação α , de modo que a velocidade do centro de gravidade das moléculas contidas num elemento de volume, a que chamamos velocidade de oscilação, seja dada por

$$\dot{\xi}(x,t) = \dot{\xi}_0 e^{-\alpha x} e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

Num ponto x entre R e S, depois de se ter atingido o estado estacionário, observar-se-á no instante t uma velocidade $\dot{\xi}_x$ que resulta da soma

das velocidades correspondentes à onda original proveniente de S, à onda reflectida uma vez em R, à onda reflectida uma vez em R e outra em S, etc. Suponhamos que a expressão da velocidade de oscilação é multiplicada pelo coeficiente γ a cada reflexão em R. Para S vamos admitir, inicialmente, que o coeficiente de reflexão é igual à unidade, pois é justamente a reacção do fluido sobre S que pretendemos estudar.

A velocidade de oscilação em x , resultante da sobreposição das ondas referidas, será:

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_x &= \dot{\xi}_0 e^{i\omega t} \left\{ e^{-(\alpha + i\omega/v)x} + \gamma e^{-(\alpha + i\omega/v)(2r+x)} + \dots \right\} - \\ & - \left\{ \gamma e^{-(\alpha + i\omega/v)(2r-x)} + \gamma^2 e^{-(\alpha + i\omega/v)(4r-x)} + \dots \right\} = \\ & = \dot{\xi}_0 e^{i\omega t} \sum_m \left\{ \gamma^m e^{-(\alpha + i\omega/v)(2mr+x)} - \right. \\ & \left. - \gamma^{m+1} e^{-(\alpha + i\omega/v)[2(m+1)r-x]} \right\} \quad (2.4) \end{aligned}$$

em que v é a velocidade do som.

O sinal negativo no segundo somando aparece por termos considerado como positiva a velocidade de oscilação na direcção de propagação da onda elementar respectiva.

(2.4) pode transformar-se usando a expressão da soma duma progressão geométrica em:

$$\dot{\xi}_x = \dot{\xi}_x(+) + \dot{\xi}_x(-) \quad (2.5)$$

em que $\dot{\xi}_x(+)$ é a velocidade de oscilação associada a ondas que se propagam de S para R, e $\dot{\xi}_x(-)$ está associado a ondas de R para S:

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_x(+) &= \dot{\xi}_0 e^{i\omega t} e^{-(\alpha + i\omega/v)x} [1 - \gamma e^{-(\alpha + i\omega/v)2r}]^{-1} \\ \dot{\xi}_x(-) &= -\dot{\xi}_0 e^{i\omega t} \gamma e^{-(\alpha + i\omega/v)(2r-x)} \cdot \\ & \cdot [1 - \gamma e^{-(\alpha + i\omega/v)2r}] \quad (2.6) \end{aligned}$$

A diferença entre a pressão em x e a pressão média é dada por:

$$\Delta p = \dot{\xi}_x(+)\rho v - \dot{\xi}_x(-)\rho v \quad (2.7)$$

em que ρ é a densidade do fluido (8).

Substituindo (2.6) em (2.7) e considerando que muito aproximadamente $\gamma=1$ no caso de um gás, obtemos para $x=0$, na superfície S:

$$\Delta p = v\rho\dot{\xi}(0,t)P + v\rho\dot{\xi}(0,t)Q \quad (2.8)$$

em que

$$P = (\sinh 2r\alpha) [\cosh 2r\alpha - \cos(2r\omega/v)]^{-1}$$

$$Q = [\sin(2r\omega/v)] [\cosh 2r\alpha - \cos(2r\omega/v)]^{-1} \quad (2.9)$$

e segundo (2.3):

$$\xi(o,t) = \xi_o e^{i\omega t} \quad \text{e} \quad \dot{\xi}(o,t) = \frac{\dot{\xi}(o,t)}{i\omega} \quad (2.10)$$

Ap dado por (2.8) tem uns máximos muito acentuados quando r é um múltiplo inteiro de metade do comprimento de onde λ : $r = n (\lambda/2)$.

Consideremos uma lâmina cilíndrica de quartzo, com a base perpendicular ao eixo dos xx (fig. 3.1.2). Seja S a área da base e c a espessura. A equação de movimento na direcção do eixo dos xx , na vizinhança de ressonância, pode ser representada (9) por:

$$M\ddot{\xi} + N\dot{\xi} + G\xi = F \quad (2.11)$$

em que M , N , G são, respectivamente, a massa, atrito e constante elástica equivalentes da lâmina para o modo de vibração considerado e F é a força mecânica equivalente exercida pelo campo eléctrico aplicado entre os eléctrodos. Este campo eléctrico faz com que os iões positivos e negativos do quartzo se desloquem em sentidos opostos e, devido à existência de um eixo polar cristalográfico, se dê uma deformação do cristal.

A força mecânica equivalente por unidade de área, devida a uma diferença de potencial V entre os eléctrodos, tem o valor:

$$X = \epsilon_{11} \frac{V}{c} \quad (2.12)$$

em que ϵ_{11} é a constante piezoeléctrica referente ao eixo dos xx . A força mecânica total equivalente será então

$$F = SX = \frac{S\epsilon_{11}V}{c} \quad (2.13)$$

A corrente eléctrica total i que sai dos eléctrodos é a soma da corrente i_1 , devida à capacidade eléctrica C_1 do sistema e da corrente i_2 , gerada pelo quartzo, como resultado do excesso de tensão mecânica devida ao movimento, em relação à tensão que existiria em equilíbrio estático, sob o potencial V .

Na vizinhança da ressonância, a corrente i_2 é dada por

$$i_2 = \frac{S\epsilon_{11}}{c} \dot{\xi} \quad (2.14)$$

segundo CADDY (9), de modo que a corrente total será

$$i = \frac{\dot{V}}{C_1} - \frac{S\epsilon_{11}}{c} \dot{\xi} \quad (2.15)$$

em que ξ obedece a (2.11).

Substituindo ξ obtido segundo (2.14) em função de i_2 , na equação (2.11), considerando (2.13), e diferenciando, obtemos:

$$\left(\frac{c}{S\epsilon_{11}}\right)^2 \left(M \frac{d^2 i_2}{dt^2} + N \frac{di_2}{dt} + Gi_2\right) = \frac{dV}{dt} \quad (2.16)$$

que é a equação dum sistema constituído por uma indução L , resistência R e capacidade C em série:

$$L = \frac{Mc^2}{S^2\epsilon_{11}^2} \quad R = \frac{Nc^2}{S^2\epsilon_{11}^2} \quad \frac{1}{C_2} = \frac{Gc^2}{S^2\epsilon_{11}^2} \quad (2.17)$$

Da equação (2.15) e (2.16) concluímos que o cristal e eléctrodos podem considerar-se equivalentes ao circuito da fig. 2.2.

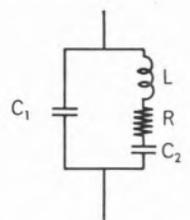


Fig. 2.2 — Equivalente eléctrico dum lâmina de quartzo piezoeléctrico

Se o cristal estiver a oscilar em contacto com um gás, tem de se considerar não só a força devida ao campo eléctrico, como ainda a pressão do gás sobre a lâmina, e será, portanto, em lugar de (2.11):

$$M\ddot{\xi} + N\dot{\xi} + G\xi = F - S\Delta p \quad (2.18)$$

A pressão Δp possui um termo em fase com ξ

e outro em fase com $\dot{\xi}$, de acordo com (2.8). Podemos, portanto, escrever:

$$M\ddot{\xi} + N'\dot{\xi} + G'\xi = F \quad (2.19)$$

ou seja, em analogia com (2.16):

$$L \frac{d^2 i_2}{dt^2} + R' \frac{di_2}{dt} + \frac{i_2}{C'_2} = \frac{dV}{dt} \quad (2.20)$$

em que

$$R' = R + \frac{c^2}{S_{11}^2} \rho v P \quad (2.21)$$

e

$$\frac{1}{C'_2} = \frac{1}{C_2} + \frac{c^2}{S_{11}^2} \rho v^2 Q \quad (2.22)$$

P e Q são dados por (2.9).

Está assim explicado como a variação da distância r entre o quartzo e o reflector faz variar P e Q e, portanto, a resistência e capacidade equivalentes do sistema constituído pelo quartzo e eléctrodos.

O cristal piezoeléctrico é excitado por um circuito eléctrico, cuja amplitude e frequência no nosso caso são estabilizadas pelo próprio quartzo. As variações de tensão observadas no oscilógrafo são não só determinadas pelo estado de vibração do quartzo, como ainda pelas características do gerador de alta frequência que o excita.

A tensão fornecida ao quartzo não pode ser muito grande, porque nessas circunstâncias a reacção do gás sobre o quartzo tem uma pequena influência no sistema constituído pelo gerador e pelo quartzo e os máximos e mínimos que existem quando se desloca o reflector não são detectáveis.

Por outro lado, a tensão aplicada ao quartzo não pode ser muito pequena, pois o gerador, tal como está constituído, não pode funcionar abaixo de uma certa tensão, condicionada pelas características das válvulas usadas. Além disso, segundo (2.8), a variação de pressão Δp seria também pequena demais para ser detectada e poderia até ser tão pequena a amplitude sonora que a onda fosse absorvida, antes de regressar do reflector.

Outra limitação é imposta pela densidade do gás,

que, segundo (2.8), não pode ser muito pequena, para Δp ter um valor mensurável. A altas temperaturas não podem fazer-se medições a baixa pressão, pois a densidade é então muito pequena.

3 — DESCRIÇÃO DO APARELHO

3.1 — Célula de medida

O interferómetro foi projectado de modo a poder funcionar num domínio de temperaturas de 0°C até 500°C. É constituído essencialmente por uma lâmina de quartzo piezoeléctrico colocada num suporte fixo paralelamente a um reflector móvel. Quando o reflector se move, a tensão aplicada ao quartzo varia e atinge mínimos, quando a distância entre o reflector e o quartzo é um múltiplo do semicomprimento de onda.

Para produzir os ultra-sons poderíamos ter usado uma membrana elástica recoberta de uma película condutora metálica (34), (35), que teria a vantagem, em relação ao quartzo, de funcionar a todas as frequências de um determinado domínio, e não só a frequências múltiplas ímpares da fundamental. O cristal piezoeléctrico tem, no entanto, a possibilidade de funcionar até 576°C, temperatura em que a piezoelectricidade desaparece. A membrana elástica não permite obter temperaturas tão elevadas.

O disco de quartzo foi talhado pela firma Dr. Steeg und Reuter, como se indica na fig. 3.1.2. Preferimos esta forma porque assim a lâmina assenta no plano nodal, ficando com as superfícies inferior e superior livres para oscilar. Além disso, não precisa de ser ajustada por parafusos ou molas como noutros sistemas de suporte, pois a lâmina assenta numa coroa circular da peça inferior C da fig. 3.1.1, e a corrente eléctrica é comunicada ao outro eléctrodo pelo disco A, que assenta sobre o quartzo de modo a ficar também com o seu peso distribuído uniformemente numa coroa circular periférica.

A superfície circular central da face inferior do disco A mantém uma distância ao cristal, que é aproximadamente 1/4 do comprimento de onda do ultra-som na maior parte dos gases usados, de modo a reforçar a oscilação.

O quartzo foi recoberto por duas películas de ouro, que constituem os eléctrodos (fig. 3.1.2) Estas películas têm um peso desprezível e foram obtidas por condensação de vapor de ouro a uma pressão de 10^{-5} mm de Hg num aparelho adequado, fornecido pela firma Pfeiffer. Do mesmo modo, foram dourados os contactos eléctricos dos suportes de latão A e C.

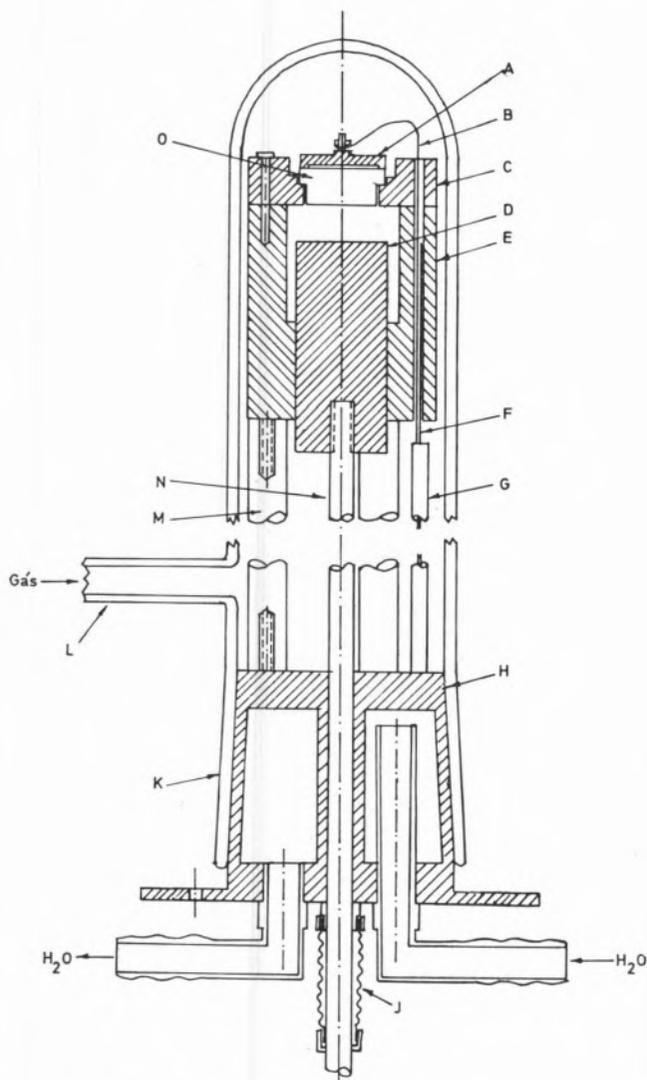


Fig. 3.1.1 — Parte superior da célula de medida

O suporte C está ligado por 3 parafusos com uma outra peça E, onde se desloca o reflector D, um cilindro metálico. A superfície superior de D foi polida e dourada, também por condensação no vácuo.

A peça E está apoiada em três hastes cilíndricas

de Vacodil M, que, por sua vez, assentam no suporte cónico H. Vacodil é uma liga metálica com um coeficiente de condução térmica muito pequeno (firma Vakuumschmelze A. G.).

O reflector desloca-se por meio de uma haste N, também de Vacodil, que atravessa o suporte cónico H. A haste N está ligada por soldadura a uma balga J de Tombak (liga de cobre), que,

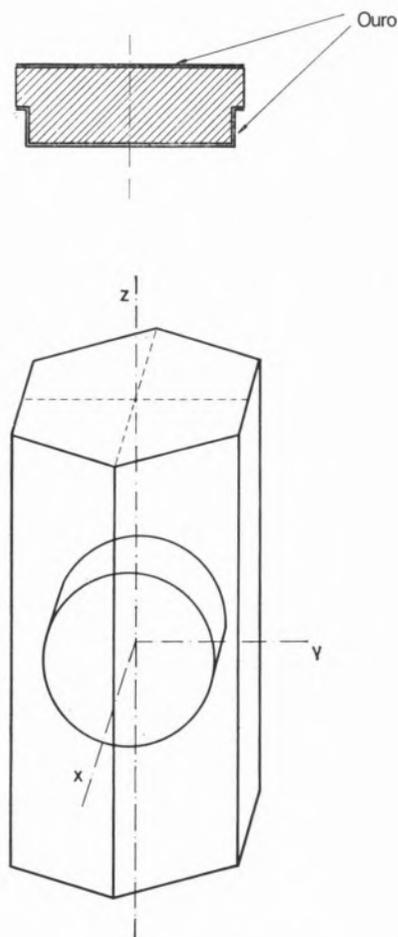


Fig. 3.1.2 — Forma de talhar a lâmina de quartzo

por sua vez, também foi soldada ao suporte cónico H. Deste modo fica assegurada a possibilidade de deslocar a haste N em relação ao suporte H, existindo uma ligação estanque entre os dois.

A parte superior da célula de medida está contida num tubo K de vidro Duran, cuja parte inferior é cónica e esmerilhada de modo a ajustar no suporte cónico H e formar assim uma ligação estanque. O tubo K mergulha até ao nível do tubo lateral L,

por onde entra o gás, num forno eléctrico vertical, não representado no desenho. Este forno (firma Heraeus) permite aquecer até 500° C e manter durante o decorrer de cada série de medidas uma temperatura constante, visto possuir uma inércia térmica muito grande e a sua tensão de alimentação ser mantida constante por um regulador de tensão (firma Gustav Klein).

O suporte cónico H é arrefecido no interior por uma corrente de água, de modo a não fazer estalar a parte esmerilada do tubo K e a não deixar aquecer a pasta de vácuo que colocámos entre H e K, para manter a estanqueidade.

Dentro da célula de medida a corrente eléctrica é conduzida até ao disco A por um fio de platina. Este tem na sua parte superior um diâmetro de 0,1 mm (firma Heraeus), de modo a permitir ao disco assentar com o seu peso uniformemente distribuído, a todas as temperaturas, sobre uma coroa circular da lâmina de quartzo.

A parte restante do fio tem 0,5 mm de diâmetro e é envolvido desde a parte inferior do suporte C até junto do disco A por um tubo de Vacodil. Entre este tubo e o fio estão colocados anéis dum refractário, que isolam electricamente (firma Degussa).

Para que o fio de platina saísse do recipiente estanque, usámos um tubo esmerilado Z (fig. 3.1.3), de vidro AR (firma Ruhr-Glas), que encaixa num anel metálico, ao qual fica ligado por duas molas de aço. Entre o vidro e o metal a estanqueidade é assegurada por uma pasta adequada para ultravácuo, tal como em todas as outras partes esmeriladas do aparelho.

O tubo Z é de vidro AR, pois este possui um coeficiente de dilatação térmica praticamente igual ao da platina, o que torna possível ligar por fusão do vidro o tubo ao fio de platina, de modo a tornar a ligação estanque.

O fio é depois soldado a uma tomada de corrente R, onde aparafusa o cabo proveniente do gerador de alta frequência. A tomada R está fixa por parafusos à parede do suporte cilíndrico S, de modo que um dos eléctrodos (C da fig. 3.1.1) fica ligado à terra.

Os suportes H e S estão ligados por 4 parafusos. O movimento vertical da haste N é feito por uma peça V, que roda solidária com o anel interior dum rolamento de esferas U. O anel exterior de U está fixado ao suporte S.

A fixação do rolamento de esferas foi feita por arrefecimento a 80°K por meio de azoto líquido. T não roda durante o deslocamento vertical, pois

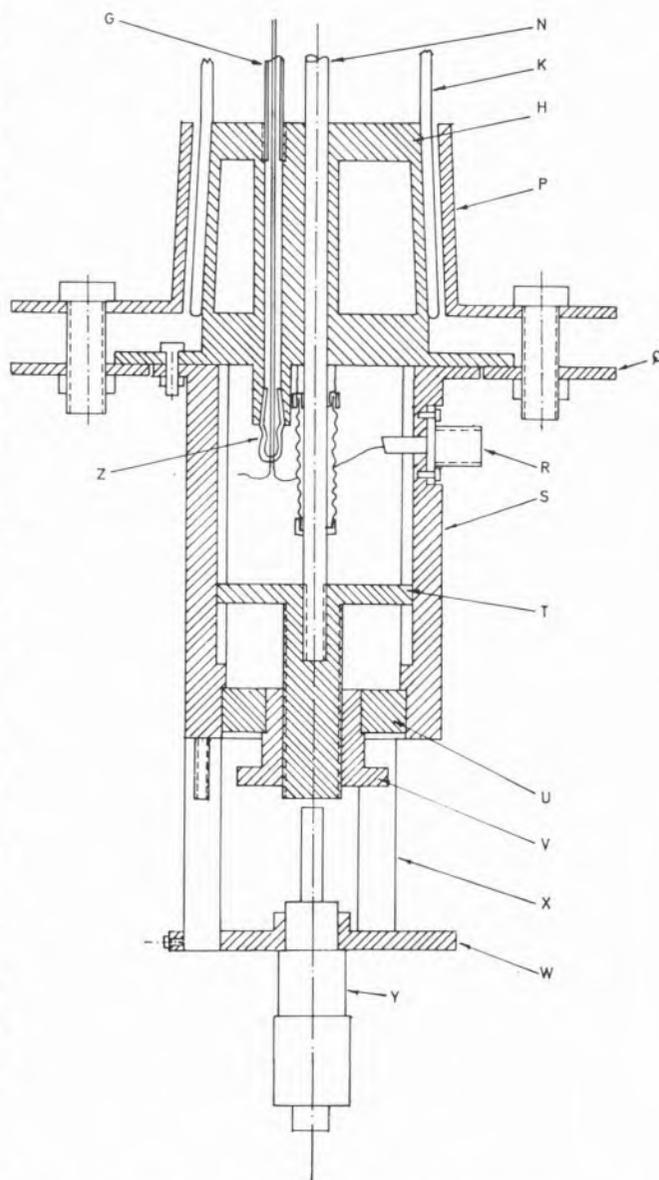


Fig. 3.1.3 — Parte inferior da célula de medida

possui duas saliências diametralmente opostas, que encaixam em guias talhadas no suporte S. A distância percorrida pelo reflector pode então ser medida por meio de um micrómetro Y (firma Steinmeyer), aparafusado a um disco W. Este está ligado por três hastes X ao suporte S.

No interior da célula de medida, entre um disco de latão colocado a 2 cm de E e o cone H, existem várias peças de vidro com a finalidade de diminuir a convexão e eliminar uma parte do volume morto da célula, de modo a ser necessária uma menor quantidade de gás por cada série de medidas.

A parte essencial do enchimento de vidro é constituída por dois tubos cilíndricos coaxiais ligados nos extremos por duas coroas circulares. O espaço entre estes dois tubos foi evacuado e fechado de uma maneira estanque.

O disco Q da fig. 3.1.3 está fixado por quatro parafusos à peça P, que, por sua vez, está solidária com a estrutura metálica que suporta todo o aparelho.

O vácuo é feito por uma bomba de óleo (firma Leyboldt), que permite atingir 10^{-3} mm de Hg em 10 minutos, em média. A torneira A serve para ventilar a bomba.

As misturas gasosas foram preparadas nos balões de acordo com a lei de Dalton: admitiu-se que a pressão parcial é proporcional à concentração, desprezando assim a não idealidade dos gases. Verificámos prèviamente que a consideração do segundo coeficiente de virial dava uma correcção muito pequena, em face dos outros factores de erro experimental.

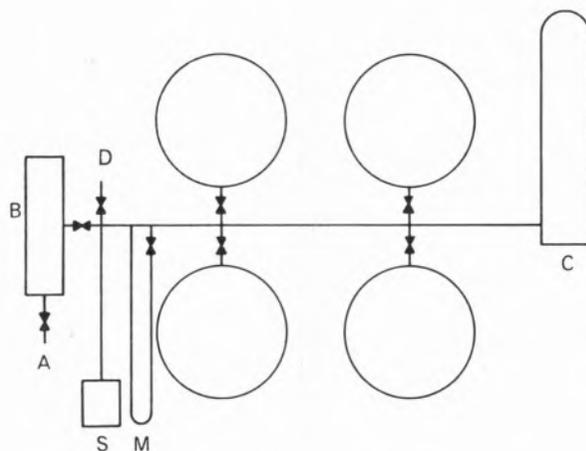


Fig. 3.2.1 — Aparelho de vácuo

3.2 — Aparelho de vácuo

Na fig. 3.2.1 indicam-se as partes essenciais do aparelho de vácuo: 12 balões (na fig. só representamos 4), cada um com 6 l de capacidade, um manómetro de mercúrio M, um dispositivo de segurança contra sobrepensões S e uma bomba de vácuo B. Todo o aparelho é de vidro Duran, excepto a bomba.

Os balões estão ligados por torneiras a um tubo central, que permite às diversas partes do aparelho comunicarem com a célula de medida C. A segurança S é simplesmente um tubo de vidro com o comprimento de 1 m, que mergulha num copo com mercúrio. O gás entra para os balões através da torneira D.

3.3 — Parte eléctrica

O gerador de alta frequência e o circuito de rectificação foram construídos por nós, de acordo com o esquema da fig. 3.3.1.

Na fig. 3.6 mostramos o gerador, o rectificador e as suas ligações a um oscilógrafo de raios catódicos, ao quartzo e a um circuito de compensação da corrente que passa no galvanómetro.

Depois de ajustar a frequência do gerador com a frequência própria do quartzo, o que pode verificar-se por um máximo de amplitude das oscilações observadas no oscilógrafo, deslocamos o reflector de modo a aparecerem máximos e mínimos da tensão. Os mínimos aparecem quando

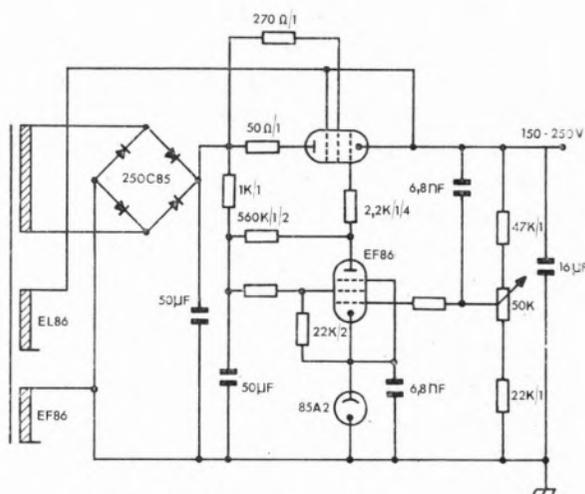
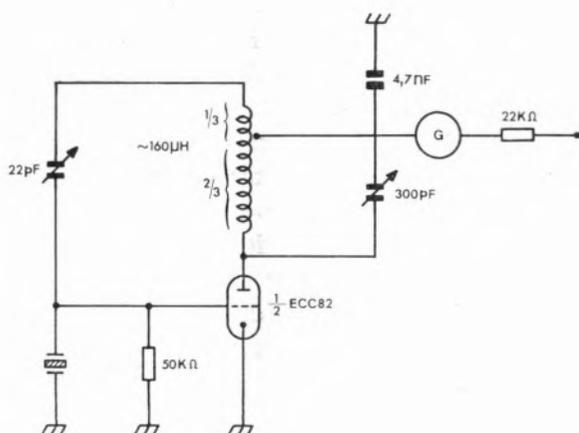


Fig. 3.3.1 — Esquema do rectificador e do gerador de alta frequência

a distância do quartzo ao reflector é um múltiplo do semicomprimento de onda.

Para detectar estes mínimos com mais rigor, seguimos a reacção do quartzo sobre o gerador através do galvanómetro. Com o fim de poder usar toda a escala do galvanómetro, procurámos compensar com a bateria B e o reóstato C a corrente de base, de modo a o máximo corresponder à posição da agulha do galvanómetro à direita e o mínimo à esquerda.

As temperaturas do gás junto do quartzo foram medidas com um termoelemento de platina/platina-ródio. As tensões deste foram lidas com um compensador ligado a uma bateria de 2 volts, um elemento de Weston e um galvanómetro, como é habitual.

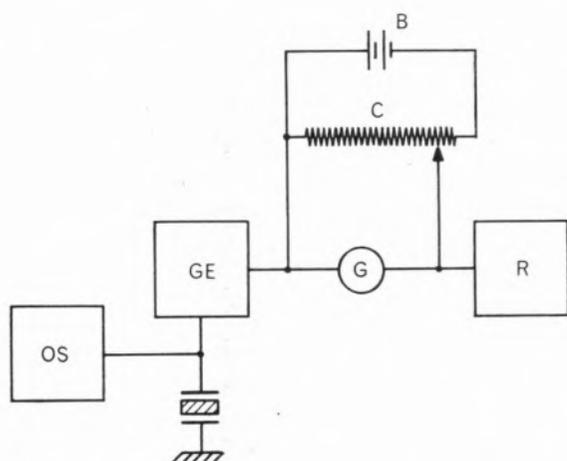


Fig. 3.3.2 — Esquema em blocos do conjunto do circuito eléctrico

4 — MÉTODO DE MEDIDA

Para determinarmos a velocidade do som para uma dada pressão e temperatura do gás, deslocamos o reflector desde um mínimo até outro mínimo da corrente lida no galvanómetro, de modo que entre as duas posições extremas do reflector apareçam n mínimos. Seja d_1 a distância percorrida.

Como o árgon não apresenta dispersão no domínio de frequências usadas, de 100 a 2000 kHz, usámos este gás para determinar a frequência do quartzo. Poderíamos ter utilizado um contador de frequências, mas, como a velocidade do som V_2 no árgon é conhecida com suficiente rigor (6), o método escolhido foi mais cómodo.

Medindo, por isso, a distância d_2 percorrida pelo reflector ao longo de n mínimos de corrente, no caso de o gás ser árgon, ficamos a conhecer a velocidade do som V_1 no gás em questão, através da igualdade:

$$V_1 = V_2 \frac{d_1}{d_2}$$

5 — ERRO EXPERIMENTAL

Vamos analisar a precisão com que são feitas as diversas leituras dos aparelhos de medida.

a) Na determinação da pressão do gás usamos um manómetro de mercúrio, visto as pressões a medir variarem entre 30 e 760 mm de Hg. O erro absoluto cometido tem uma ordem de grandeza de 0,2 mm de Hg. O erro relativo será, portanto, no máximo,

$$0,2 \cdot (30)^{-1} = 0,7 \%$$

A velocidade do som varia de 5%, como ordem de grandeza, entre os valores extremos da curva de dispersão, e esta curva estende-se num domínio de pressões que variam de 1 para 10 (fig. 5.1).

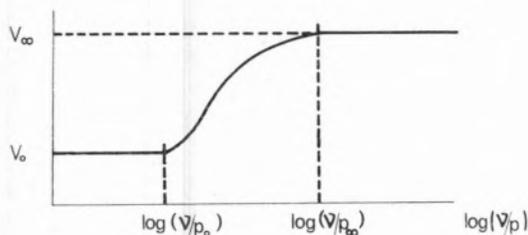


Fig. 5.1 — Curva de dispersão

Consideremos um valor da frequência ν como fixo. Sejam p_0 e p_∞ as pressões que delimitam a maior parte do degrau da curva de dispersão, de modo que entre estes dois valores da pressão se possa admitir uma variação linear de V em função de $\log p$:

$$dV = a (d \log p) \tag{5.1}$$

$$V_\infty - V_0 = a (\log p_\infty - \log p_0) \tag{5.2}$$

A constante a pode ser calculada usando a hipótese referida:

$$\frac{V_\infty - V_0}{V_0} = 0,05 \tag{5.3}$$

e

$$\log_{10} \frac{p_0}{p_\infty} = 1 \tag{5.4}$$

Será então

$$a = 0,05V_0 \tag{5.5}$$

o que nos permite relacionar os erros relativos na medida da pressão e da velocidade. Segundo (5.5) e (5.1), resulta

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 0,05 \frac{\Delta p}{p}$$

Para $p=20$ mm Hg e um erro absoluto

$$\Delta p = 0,2 \text{ mm Hg,}$$

obtemos

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 0,05 \frac{0,2}{20} = 0,05 \%$$

Um erro da mesma ordem de grandeza comete-se na medida das pressões parciais dos dois gases da mistura em que pretendemos medir a velocidade do som.

b) A temperatura do gás entre o quartzo e o reflector está sujeita a variações durante a determinação dos valores do comprimento de onda correspondentes a uma isoterma. Esta variação é da ordem de grandeza do erro cometido na medida da tensão do termoelemento, o que conduz a um erro na temperatura inferior a $0,05^\circ \text{C}$. Consideremos a influência deste erro na velocidade do som V . Num gás sem dispersão

$$V^2 = \frac{C_p}{C_v} \frac{RT}{M}$$

em que C_p e C_v são os calores específicos molares a pressão e volume constante, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e M a massa molar.

Logaritmando e diferenciando a expressão anterior, obtemos:

$$2 \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

Se o erro na medida de T for menor que $0,05^\circ \text{K}$ então

$$\frac{dV}{V} < \frac{1}{2} \frac{0,05}{272} < 0,01 \%$$

c) O terceiro factor de erro é a medida da distância entre mínimos. Uma determinada posição

do reflector pode ser definida com uma precisão de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mm. Como nós deslocamos o reflector uns 5 mm e contamos o número de mínimos assim percorridos, o erro na medida das distâncias seria menor do que 0,02 %.

Multiplicamos por dois, porque o erro no uso do micrómetro é introduzido duas vezes, antes e depois de percorridos os 5 mm. De facto, o erro nas distâncias é maior e varia de gás para gás, pois a posição do reflector correspondente a um mínimo não é perfeitamente definida (fig. 5.2).

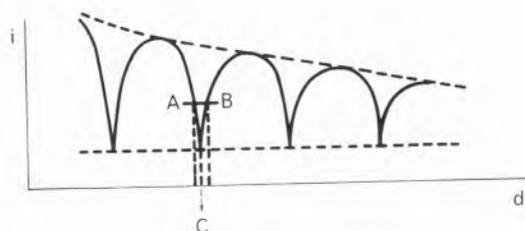


Fig. 5.2 — A corrente do galvanómetro em função da distância entre o reflector e o quartzo

Há gases onde a determinação do mínimo se pode fazer com um erro de 0,05 %, outros onde este erro é de 0,1 % ou até maior. Deslocando várias vezes o reflector ao longo da distância correspondente a n mínimos, medindo a distância percorrida e tomando o erro quadrático médio, nós obtivemos valores à volta de 0,1 %.

d) Consideremos agora o erro devido ao facto de a frequência não ser constante durante uma série de medidas. Dado que a frequência do gerador é estabilizada pelo quartzo e a frequência própria deste varia com a temperatura, estado e forma dos eléctrodos, nós fizemos para cada temperatura e para cada série de medidas uma determinação da frequência.

A variação da frequência ao longo do tempo de uma experiência é inferior a 0,01 % e não tem, portanto, qualquer influência no erro final. Mesmo a variação da frequência quando a temperatura aumenta de 100° C é de 0,5 %.

e) Os gases foram oferecidos pela firma B. A. S. F. (Badische Anilin und Soda Fabrik), que também fez as análises respectivas, depois de nós os termos destilado várias vezes num aparelho que permitia utilizar temperaturas até 80° K.

A pureza dos gases usados era superior a 99,5 %. Pelo facto de as impurezas terem uma velocidade do som da ordem de grandeza do gás principal, visto os seus calores específicos e massas moleculares não serem muito diferentes, a sua contribuição para o erro só poderia consistir em deslocar o degrau da curva de relaxação para a esquerda ou direita.

Portanto, o erro introduzido na velocidade do som seria da ordem do que resultaria duma alteração da pressão de 0,1 %, o que, segundo a alínea a), leva a um erro final de 0,05 %.

É conhecido (10) que uma quantidade de 0,1 % de vapor de água em anidrido carbónico, à pressão e temperatura normal, pode fazer variar consideravelmente o tempo de relaxação, embora o valor da velocidade à esquerda e à direita do degrau de dispersão não seja alterado. Este caso, no entanto, só se verifica quando existe uma afinidade química entre os dois gases, e só excepcionalmente a alteração do tempo de relaxação é tão grande como neste exemplo.

O erro total é essencialmente determinado pela forma mais ou menos aguda dos mínimos da tensão em função da distância entre o reflector e o quartzo e anda à volta de 0,1 %. Na indicação deste erro já consideramos o artifício, que consiste em não medir a distância entre o quartzo e uma posição do reflector correspondente a um mínimo C da corrente do galvanómetro, mas sim em medir as distâncias do quartzo ao reflector, quando este toma duas posições A e B na vizinhança de um mínimo C para as quais o galvanómetro indica a mesma corrente (fig. 5.1). Tomando o valor médio das duas distâncias correspondentes a A e B, ficamos a conhecer a distância correspondente a C com maior precisão. Este método só é aplicável quando o mínimo é simétrico.

6 — DISPERSÃO DE ULTRA-SONS

Consideremos um gás no qual se move um êmbolo com uma velocidade w em relação a um referencial R, em que o gás esteja em repouso. Uma

molécula que se mova em R com uma componente da velocidade perpendicular ao êmbolo igual a W_1 , se for reflectida, terá depois do choque uma componente normal $-(W_1+2w)$, de modo que a energia cinética crescerá de um valor:

$$\frac{m}{2} (2W_1 + 2w)^2 - \frac{m}{2} W_1^2 = 2mw(W_1 + w)$$

O aumento de uma das componentes da velocidade das moléculas reparte-se rapidamente pelas outras duas componentes, produzindo um acréscimo da temperatura de translação.

Se a molécula tiver graus de liberdade interiores (vibração e rotação), a temperatura destes não sobe tão depressa como a temperatura de translação. O conceito de temperatura para um grau de liberdade de um gás que não se encontra em equilíbrio térmico define-se da seguinte maneira:

Consideremos um conjunto de moléculas idênticas ocupando um determinado volume. A soma da energia cinética e potencial dum grau de liberdade da molécula i seja E_i . A energia média das moléculas associada ao grau de liberdade referido será

$$\bar{E} = \frac{\sum E_i}{n}$$

Define-se temperatura associada ao grau de liberdade de um gás em desequilíbrio térmico como a temperatura que o mesmo grau de liberdade apresentaria, se o gás estivesse em equilíbrio térmico e a energia associada ao grau de liberdade fosse a mesma, \bar{E} .

A variação de entalpia H de um elemento de volume dum gás em que se propaga uma onda de compressões terá então o valor:

$$dH = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \sum_a \left(\frac{\partial H}{\partial T_a} \right) \frac{dT_a}{dT} \right] dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.1)$$

em que p é a pressão e T a temperatura absoluta dos graus de liberdade de translação. T_a é a temperatura do grau de liberdade interno a .

A variação de entalpia pode exprimir-se em função

da energia fornecida ao elemento de volume considerado:

$$dH = dE + v dp + p dv \quad (6.2)$$

em que

$$dE = -p dv + \lambda v \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dt \quad (6.3)$$

E representa a energia interna, v o volume, t o tempo, x é a coordenada na direcção de propagação da onda, suposta plana, e λ o coeficiente de condutividade térmica.

A energia interna (6.3) varia não só porque o volume do gás se altera durante a compressão, como ainda pelo facto de os gradientes de temperatura entre as zonas de compressão e expansão da onda darem origem a uma condução de calor. As derivadas da entalpia em relação à temperatura são iguais ao calor específico C_a correspondente à vibração a e ao calor específico de translação $C_{p,tr}$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T_a} \right)_p = C_{p,a} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_{p,tr} \quad (6.4)$$

Além disso, de acordo com o 2.º Princípio da Termodinâmica

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v = -Tv\beta + v \quad (6.5)$$

em que

$$\beta = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (6.6)$$

é o coeficiente de dilatação a pressão constante. De acordo com a expressão (6.1), designamos por calor específico efectivo a grandeza:

$$C_{p,ef} = \sum_a C_a \frac{dT_a}{dT} + C_{p,tr} = C_p^o + \sum_a C_a \left(\frac{dT_a}{dT} - 1 \right) \quad (6.7)$$

em que

$$C_p^o = C_{p,tr} + \sum_a C_a \quad (6.8)$$

é o valor estático do calor específico molar, isto é,

referente a uma mudança muito lenta de temperatura.

Substituindo (6.2 - 6.6) em (6.1), obtemos uma equação que traduz o balanço energético

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho_0 C_{p,ef}}{M} \frac{\partial T}{\partial t} - T\beta \frac{\partial p}{\partial t} \quad (6.9)$$

M é a massa molar.

Para descrever o fenómeno da propagação da onda precisamos também da equação de Navier-Stokes, que traduz o princípio de Newton da Dinâmica:

$$\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{4}{3} \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \eta' \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (6.10)$$

η representa a viscosidade transversal, ρ_0 a densidade do fluido na ausência de onda sonora e u a velocidade do centro de gravidade das moléculas contidas num elemento de volume do gás, considerada no referencial em que o gás está em repouso (é a velocidade de oscilação ξ do capítulo 2).

Fazemos a viscosidade de volume $\eta' = 0$ no nosso raciocínio, visto ser precisamente o fenómeno de relaxação que origina a viscosidade de volume. É fácil mostrar que se obtêm formalmente os mesmos resultados, se se considera $\eta' \neq 0$ na equação (6.10) ou se se faz $\eta' = 0$ mas então se introduz a relaxação (5).

Além de (6.9) e (6.10), necessitamos da equação de continuidade em uma dimensão:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho(u)}{\partial x} = 0 \quad (6.11)$$

como a onda sonora que vamos considerar tem uma amplitude pequena, vamos linearizar (6.11), e para isso definimos uma nova variável s:

$$\rho = \rho_0 (1 + s) \quad (6.12)$$

em que ρ é a densidade actual do gás num elemento de volume e ρ_0 a densidade na ausência de onda. Então (6.11) transforma-se em

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (6.13)$$

Esta linearização implica que a amplitude da onda seja pequena, o que impede de aplicar as equações deduzidas para a velocidade do som a ondas de grande amplitude.

A partir da equação de estado do gás obtemos ainda

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v \left(-k_T \frac{\partial p}{\partial t} + \beta \frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (6.14)$$

em que

$$k_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (6.15)$$

é a compressibilidade isotérmica e β foi definido em (6.6). A equação (6.14) pode escrever-se com auxílio de (6.12).

$$- \frac{\partial s}{\partial t} = -k_T \frac{\partial p}{\partial t} + \beta \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.16)$$

No caso de se propagar uma onda sonora no gás, podemos admitir que s , u , $(p-p_0)$ e $(T-T_0)$ são proporcionais a um factor sinusoidal multiplicado por um termo que traduz o amortecimento da oscilação:

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ -\alpha x + i\omega \left(t - \frac{x}{V} \right) \right\} = \\ & = \exp i\omega \left[t - \frac{x}{V} \left(1 - \frac{i\alpha V}{\omega} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.17)$$

em que $\omega = 2\pi\nu$, V é a velocidade de propagação e α o coeficiente de absorção. T_0 e p_0 são os valores da temperatura e pressão na ausência de onda. Substituindo em (6.9), (6.10), (6.11) e (6.16) s , u , $(p-p_0)$ e $(T-T_0)$ pelos seus valores dados por (6.17) e designando por s^* , u^* $(p-p_0)^*$ e $(T-T_0)^*$ as amplitudes complexas, obtemos:

$$\begin{aligned} & -\lambda (T-T_0)^* \left[\frac{i\omega}{V} \left(1 - \frac{i\alpha V}{\omega} \right) \right]^2 + \\ & + (C_{p1} + iC_{p2}) \rho_0 (T-T_0)^* i\omega - T\beta (p-p_0)^* i\omega = 0 \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} & -\rho_0 u^* i\omega + (p-p_0)^* \frac{i\omega}{V} \left(1 - \frac{i\alpha V}{\omega} \right) + \\ & + \frac{4}{3} \eta u^* \left[\frac{i\omega}{V} \left(1 - \frac{i\alpha V}{\omega} \right) \right]^2 = 0 \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$i\omega s^* - u^* \frac{i\omega}{V} \left(1 - \frac{i\alpha V}{\omega} \right) = 0 \quad (6.20)$$

$$s^* - k_T(p - p_0)^* + \beta(T - T_0)^* = 0 \quad (6.21)$$

Pelo facto de o calor específico ser complexo no caso de haver relaxação, fizemos na equação (6.17)

$$C_{p,ef} = C_{p1} + iC_{p2} \quad (6.22)$$

O determinante do sistema (6.18-21) tem de ser nulo para existirem soluções não triviais. Igualando a parte real e a parte imaginária do determinante a zero, obtemos duas equações, entre as quais eliminamos α , e assim chegamos a uma expressão para a velocidade V .

No desenvolvimento do determinante consideramos só termos lineares em $\frac{\alpha V}{\omega}$, porque

$$\frac{\alpha V}{\omega} \ll 1 \quad (\nu \approx 1 \text{ MHz}) \quad (6.23)$$

Além disso, na expressão assim obtida para a velocidade, todos os termos que contêm λ e η são 10^{-5} vezes mais pequenos que os outros, no domínio de frequências onde vamos estudar a relaxação (100 kHz até 2 MHz). Para valores muito mais elevados da frequência intervêm então a condutividade térmica λ e a viscosidade η na expressão da velocidade.

Obtemos finalmente:

$$V^2 = \frac{C_{p1}^2 + C_{p2}^2}{k_T \rho_0 (C_{p1}^2 + C_{p2}^2) - T\beta^2 C_{p1} M} \quad (6.24)$$

Como veremos, a velocidade do som é sensível à não idealidade do gás, e por isso consideramos a equação de estado:

$$pv = RT + B(T)p \quad (6.25)$$

em que $B(T)$ é o segundo coeficiente de virial. Desta equação deduzem-se as seguintes expressões

para o coeficiente de dilatação β , compressibilidade k_T , densidade ρ e calor específico C_p :

$$\beta = \frac{1}{T} + \frac{1}{v} \frac{dB}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{p}{RT + Bp} \frac{dB}{dT} \quad (6.26)$$

$$k_T = \frac{1}{p} \frac{RT}{RT + Bp} \quad (6.27)$$

$$\rho_0 = \frac{M}{V} = \frac{MT}{RT + Bp} \quad (6.28)$$

$$C_{p,real} = C_{p,ideal} - T \frac{d^2B}{dT^2} p \quad (6.29)$$

A equação (6.24), que acabamos de estabelecer, tem a vantagem de permitir fazer directamente a correcção de não idealidade e de poder ser aplicada no caso geral, em que o calor específico é complexo.

Em trabalhos anteriores usou-se uma equação diferente desta, que é deduzida de uma maneira menos correcta, como vamos mostrar resumidamente.

A equação clássica para a velocidade do som é obtida a partir da equação de Navier-Stokes, com $\eta=0$:

$$\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (6.30)$$

da equação de continuidade linearizada.

$$\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (6.12)$$

e da expressão do coeficiente de compressão adiabática, que se obtém da equação de estado

$$\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{ad} = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{ad} \quad (6.31)$$

No caso dos gases perfeitos

$$\chi = \frac{1}{p} \frac{C_v}{C_p} \quad (6.32)$$

De (6.31) e (6.32) resulta, considerando ρ e p como funções do tempo:

$$\frac{1}{p} \frac{C_v}{C_p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (6.33)$$

Eliminando ρ entre (6.33) e (6.12), obtemos:

$$\frac{1}{\rho} \frac{C_v}{C_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (5.34)$$

Diferenciando (6.30) em relação a t e (6.34) em relação a x , e eliminando p encontramos a equação de ondas:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\rho_0 C_v}{C_p p} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (6.35)$$

Esta equação admite só soluções da forma

$$u = u(x \pm Vt) \quad (6.36)$$

em que

$$V^2 = \frac{C_p p}{C_v \rho_0} \quad (6.37)$$

Ora, no caso de haver relaxação, p , u e ρ são grandezas que não podem ser consideradas proporcionais umas às outras, com constantes de proporcionalidade reais. Além disso, a expressão (6.35) admite só soluções da forma (6.36), onde, portanto, não há absorção.

O tratamento da relaxação fazia-se substituindo C_p e C_v em (6.37) por grandezas complexas e tomando a parte real do valor assim obtido para V^2 . No caso de só haver um tempo de relaxação, a expressão (6.37) e a expressão (6.24) fornecem valores para V^2 não muito diferentes, o que demonstra que a incorrecção feita na dedução de (6.37), neste caso, é uma aproximação razoável.

A correcção da não idealidade do gás era feita posteriormente calculando o quociente entre a velocidade do som num gás ideal e num gás real, considerado sem relaxação, e multiplicando o factor assim obtido pelo valor experimental da velocidade do som no mesmo gás, mesmo no domínio em que este apresenta relaxação.

A expressão (6.34) tem a vantagem de considerar directamente a não idealidade num gás com relaxação.

Embora a possibilidade de as grandezas s , u , p , T serem complexas já tivesse sido considerada por HERZFELD (5), não foi obtida uma expressão geral, considerando ao mesmo tempo um mecanismo com mais de um tempo de relaxação e a não idealidade do gás.

A expressão de HERZFELD não foi, por isso, usada por TANCZOS (11) nem por outros autores (12), (13), que consideraram a aplicação da teoria a resultados experimentais, mas sim a expressão (6.37).

ABSTRACT

A study is presented on the dispersion of ultrasound with frequency equal to 100 kHz and 2 MHz in polyatomic gas mixtures: CH₄-H₂, CH₂Cl-Ar, CH₂Cl-He, C₂H₄-H₂, C₂H₄-He and C₂H₄-C₂H₄. In the first part a Pierce interferometer is described, constructed by adaptation and improvement of previous published apparatus, which allows measurements at elevated temperatures, only limited by the disappearance of the piezoelectric effect of quartz and the decomposition of the studied gases.

BIBLIOGRAFIA

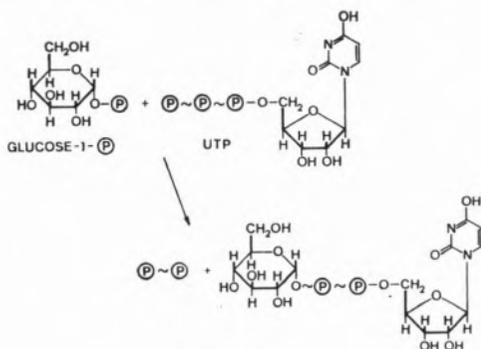
1. M. Hartmann, *Chemische Elementarprozesse*, Springer-Verlag 1968.
2. Bennewitz, H. G., *Z. Physik*, **177**, 84-110 (1964).
3. Eigen, M., *Angew. Chem.*, **21**, 892 (1968).
4. Czerlinski, G. H., «Chemical Relaxation», Marcel Dekker, New York, 1966.
5. Herzfeld, K. F. e Litovitz, T. A., «Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves», Academic Press, New York, 1959.
6. «Tables of Thermal Properties of Gases», National Bureau of Standards, Circular 564, Washington DC, 1955.
7. Hubbard, J. C., *Phys. Rev.*, **38**, 1011 (1931).
8. Gertsen, C., «Physik», Springer-Verlag, Berlin, 1964.
9. Cady, W. G., *Proc. I. R. E.*, **10**, 83-114 (1922).
10. Eucken, A. e Aybar, L., *Z. Physik. Chem.*, **B 46**, 195 (1940).
11. Tanczos, F. I., *J. Chem. Phys.*, **25**, 439 (1956).
12. Stretton, J. L., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1053 (1965).
13. P. G. Dickens e D. Schofield, *J. Chem. Phys.*, **35**, 374 (1961).
14. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. e Bird, R. B., «Molecular Theory of Gases and Liquids», John Wiley & Sons, Ltd., New York, 1965.
15. Correia, P., Schramm, B. e Schäfer, K., *Ber. Bunsenges.*, **72**, 393 (1968).
16. Correia, P. e Schäfer, K., *Ber. Bunsenges.*, **72**, 507 (1968).
17. Correia, P., «Tese de Doutorado», Univ. Heidelberg, 1967.
18. Monchick, L. e Mason, E. A., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676 (1961).
19. Wilson, E. B., Decius, J. C. e Cross, P. C., «Molecular Vibrations», McGraw Hill Book Co., New York, 1955.
20. De Boer, J., *Physica*, **9**, 363 (1942).
21. Schäfer, K., *Z. Physik Chem.*, **B 46**, 212 (1940).
22. Fowler, R. H. e Guggenheim, E. A., «Statistical Thermodynamics», Cambridge University Press, 1956, p. 492-496.
23. Jackson, J. M. e Mott, N. F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 137**, 703 (1932).
24. Schwartz, R. N., Slawsky, Z. I. e Herzfeld, K. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1591 (1952).
25. Schwartz, R. N. e Herzfeld, K. F., *J. Chem. Phys.*, **22**, 767 (1954).
26. Takayanagi, K., *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **8**, 111 (1952).
27. Takayanagi, K., *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **11**, 557 (1954).
28. Takayanagi, K. e Kaneko, S., *Sci. Rept. Saitama Univ. Ser. A*, **1**, 111 (1954).
29. Curtiss, C. F. e Adler, F. T., *J. Chem. Phys.*, **20**, 249 (1952).
30. Widom, B. e Bauer, S. H., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1670 (1953).
31. Cottrell, T. L. e Ream, N., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 159 (1955).
32. Schäfer, K. e Schramm, B., A ser publicado.
33. Mayer, J. E. e Mayer, M. G., «Introduction to Statistical Mechanics», John Wiley & Sons, Ltd., New York, 1940.
34. Bergmann, L., «Der Ultraschall», S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1949.
35. Schaafs, N., «Molekularakustik», Springer-Verlag, Berlin, 1963.
36. Ehrenfest, P., *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, **16**, 591 (1914).
37. Wigner, E., «Group Theory», Academic Press, London, 1959.
38. Herzberg, G., «Molecular Spectra and Molecular Structure», vol. 2: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand, London, 1966.
39. Schäfer, K., «Statistische Theorie der Materie», vol. 1, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1960.
40. Pauling, L., «The Nature of the Chemical Bond», Cornell University Press, New York, 1960.
41. Bartell, L. S. e Bonham, R. A., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1414 (1957).
42. Allen Jr., H. C. e Plyler, E. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2673 (1958).
43. Monchick, L. e Mason, E. A., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676 (1961).
44. Johnston, H. L. e Grilly, E. R., *J. Phys. Chem.*, **46**, 948 (1942).
45. Johnston, H. L. e McCloskey, K. E., *J. Phys. Chem.*, **44**, 1038 (1940).
46. Landolt-Bornstein, «Physikalisch-Chemische Tabelle», Springer-Verlag, Berlin.
47. Trautz, M. e Zimmerman, H., *Ann. Physik*, (5), **22**, 189 (1935).
48. Tanczos, F. I., Doc. n.º 4998, ALI Auxiliary Publications Project, Photoduplication Service, Library of Congress, Washington DC, 1956.
49. De Groot, S. A., «Thermodynamik Irreversibler Prozesse», Hochschultaschenbücher-Verlag, Mülheim,
50. Kneser, H. O., «Handbuch der Physik», em «Akustik», Springer-Verlag, Berlin.
51. Valley, L. M. Legvold, S., *J. Chem. Phys.*, **36**, 481 (1962).
52. Schramm, B., *Ber. Bunsenges.*, **72**, 609 (1968).
53. Rowlinson, J. S., *J. Chem. Phys.*, **17**, 101 (1949).

ACTUALIDADES

PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1970

É o argentino Leloir, o novo laureado de Química, um colaborador de Houssay, outro prémio Nobel.

Luis Leloir, de 64 anos, obteve esta distinção nomeadamente pelos seus trabalhos acerca da activação energética dos glúcidos, inertes à reacção metabólica a não ser que sejam «activados», ou seja, transformados em derivados com potencial de grupos, termo que substitui hoje outro, pouco feliz,

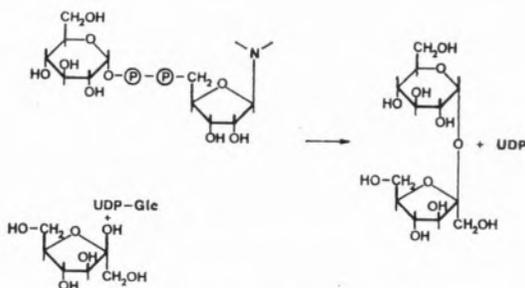


Esquema I

de ligações «ricas em energia» que devemos a Lipmann (Prémio Nobel).

Ora, Leloir foi o primeiro a isolar e identificar oses na forma activada e assim habilitadas a reagir em processos metabólicos. Já eram conhecidos ésteres fosfóricos das hexoses, por exemplo, a difosfo-1,6-frutose, um dos produtos iniciais da fermentação alcoólica, mas Leloir descobriu, entre outros compostos análogos, a uridinodifosfoglucose (UDPG), formada, a partir da 1-fosfo-glucose e do UTP (análogo ao ATP, mas contendo em lugar de adenina o uracilo), segundo o esquema I.

Mostra o esquema II como o UDPG transmite a glucose, assim activada, à frutose, com formação de sacarose e de UDP (difosfato de uridina) que é refosforilado e assim transformado em UTP, ou seja, trifosfato de uridina (¹).



Esquema II

É evidente que Leloir tinha já antes realizado outros trabalhos válidos. Descobriu assim o peptido Angiotensina, que aumenta a tensão arterial. Também estudou a «adaptação» de leveduras à galactose, componente da lactose, que não fermenta, e se torna fermentável ao formar por «indução» um enzima que transforma a fosfo-galactose na fosfo-glucose, já facilmente acessível à fermentação.

Assim, pela decisão do Comité de Estocolmo, que consultou os químicos em todo o mundo, antes de tomar a sua decisão histórica, mais uma vez foi atribuído à Bioquímica o lugar que lhe compete entre as outras ciências químicas.

KURT JACOBSON

(¹) Ainda ignoramos porque a natureza tanto se serve do ácido fosfórico na activação ($P=PO_3H_2-$) e dos nucleotidos, o que acontece, sobretudo, em biologia molecular com os ácidos nucleicos que são polinucleotidos.

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

NOMENCLATURA QUÍMICA

NOVAS REGRAS PROVISÓRIAS DA IUPAC

A União Internacional de Química Pura e Aplicada publicou as seguintes edições de regras provisórias de nomenclatura química, em inglês:

- N.º 6 — Nomenclature for Vitamins B₆ and Related Compounds
- N.º 7 — Carbohydrate Nomenclature - 1
- N.º 8 — Nomenclature of Inorganic Boron Compounds
- N.º 9 — Abbreviations and Symbols for Nucleic Acids, Polynucleotides and Their Constituents
- N.º 10 — Abbreviations and Symbols for Description of Conformation of Polypeptide Chains
- N.º 11 — Tentative Recommendations for Presentation of Raman Spectra for Cataloging and Documentation in Permanent Data Collections
- N.º 12 — Abbreviations for Synthetic Polymers and Polymer Materials
- N.º 13 — Basic Definitions of Terms Relating to Polymers

A Revista Portuguesa de Química presta esclarecimentos sobre estas publicações e a possibilidade de as obter.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

Estocolmo, 2 a 6 de Novembro de 1970

Em seguimento à notícia já publicada sobre este Congresso, podemos agora dar mais pormenores sobre o programa realizado:

2 de Novembro de 1970

Cerimónia de abertura

I. Eidem, Presidente, Federation of Swedish Industries, Suécia.

Dr. W. Gally, Presidente da Applied Chemistry Division, IUPAC.

— Economics of Water Pollution Abatement in Industry.
Dr. W. Gässler, Bundesverband der Deutschen Industrie, República Federal da Alemanha.

3 de Novembro de 1970

— Techniques and methods for measurement of flows and sampling in polluted flows within plants.

Prof. W. Husmann, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, República Federal da Alemanha.

— Waste water investigations in plants.

L. Bruneau, Industrial Water and Air Pollution Control Company, Suécia.

4 de Novembro de 1970

— Petroleum refineries and petroleum cracking plants.

P. N. Gammeldard, American Petroleum Institute, Estados Unidos da América.

— Dairies and milk processing industries.

Dr. H. M. J. Scheltinga, Rijks Zuivel-Agrarische Afvalwaterdienst, Holanda.

— Basic iron and steel industries.

P. Gény, Commission Eau et Pollution Atmosphérique de l'ATS, França.

— Kraft or sulphate pulp and paper mills.

Dr. S. Rydholm, Billeruds AB, Suécia.

— Coal mining.

Dr. F. Malz, Emschergenossenschaft und Lippeverband, República Federal da Alemanha.

— Production of petrochemicals, including polymers.

Dr. H. K. Trobisch, Farbwerke Hoechst AG, República Federal da Alemanha.

— Beet sugar processing industries.

R. de Vletter, N. V. Centrale Suiker Maatschappij, Holanda.

— Basic iron and steel industries (continuação).

— Kraft or sulphate pulp and paper mills (continuação).

— Salt and potash mining.

L. J. Huizenga, International Commission for the Protection of the Rhine from Pollution, República Federal da Alemanha.

5 de Novembro de 1970

— Production of basic inorganic chemicals including fertilisers.

Dr. H. H. Weber, Farbenfabriken Bayer AG, República Federal da Alemanha.

- Abattoirs and meat preparation, preserving and canning industries.
 - Engineering industries which employ cutting, drilling and similar processes.
Dr. H. O. Bouveng, Swedish Water and Air Pollution Research Laboratory, Suécia.
 - Sulphite pulp and paper mills.
Dr. H. W. Gehm, National Council for Air and Stream Improvement Inc., Estados Unidos da América
 - Metal mining.
Prof. P. G. Kihlstedt, Royal Institute of Technology, Suécia.
 - Production of basic inorganic chemicals including fertilisers (continuação).
 - Starch and potato processing industries.
H. Peters, Twente University of Technology, Holanda.
 - Industries which perform metal finishing.
Dr. S. H. Jenkins, Upper Tame Main Drainage Authority, Inglaterra.
 - Textile industries (production of cotton, wool and synthetic fibres and fabrics).
A. H. Little, Shirley Institute, Didsbury, Manchester, Inglaterra.
- 6 de Novembro de 1970*
- Production of organic chemicals from sources other than petroleum.
 - Fruit and vegetable preserving and canning industries.
L. C. Gilde, Jr., Campbell Soup Company, Estados Unidos da América.
 - Basic non-ferrous metal industries.
Dr. W. Teworte, Duisburger Kupferhutte, República Federal da Alemanha.
 - Mechanical pulp and paper mills.
A. Wichmann, Kvarnsveden Paper Mill, Suécia.
 - Tanneries and leather finishing plants.
Prof. I. Tesarik, Technological College for Transport Engineering, CSSR.
 - Production of organic chemicals from sources other than petroleum (continuação).
 - Industries producing edible oils and fats.
R. François, Institute des Corps Gras, França.
 - Basic non-ferrous metal industries (continuação).

- Fibreboard mills.
Dr. G. Gran, Defibrator AB, Suécia.
- Fermentation industries.
Dr. C. J. Jackson, The Distillers Company Limited, Inglaterra.

Secretaria:

International Congress on Industrial Waste Water
Drottning Kristinas väg 47
S-114 28, Stokholm — Suécia

FEIRAS DE BASILEIA EM 1971

Damos a seguir uma lista das Feiras especializadas a realizar durante 1971, em Basileia.

Da lista dada destaca-se a 55.ª Feira das Indústrias Suíça, o mais importante acontecimento entre os apresentados.

13 a 21 de Fevereiro

6º Foire de Machines pour Entrepreneurs VSBM

9 a 13 de Março

INEL 71 — 5º Salon International de l'Electronique Industrielle.

9 a 13 de Março

MEDEX 71 — 1º Salon International et Journées d'Information de l'Electronique Médicale et du Bioengineering

17 a 27 de Abril

55º Foire Suisse d'Echantillons

8 a 12 de Junho

PRO AQUA — PRO VIA
Salon International de la Technique Sanitaire
Eau — Eaux usées — Déchets — Air — Bruit

24 a 29 de Junho

ART 71 — 2º Salon International d'art

13 e 18 de Setembro

ILMAC 71 — 5º Salon International de la Technique de Laboratoire, de la Technique de Mesure, du Génie Chimique et de l'Automation en Chimie.

24 de Setembro a 2 de Outubro

HOLZ 71 — Foire pour le Travail du Bois.

2 a 5 de Outubro

IPHARMEX — 2º Exposition International de la Pharmacie

17 a 23 de Novembro
IGEHO — 4^o Salon International de la Restauration Collective, de l'Hotellerie, des Cafés et Restaurants et de la Construction de Piscines

Secretaria:
Foire Suisse d'Echantillons Bâle
4000 Bâle 21 — Suíça

SIMPÓSIO SOBRE ANTIBIÓTICOS

Quebec, Canadá, 1, 2 e 3 de Março de 1971

Este Simpósio foi organizado pela The Medicinal Chemistry Division of the Chemical Institute of Canada e patrocinado pela The Canadian Society for Microbiologists e IUPAC — Medicinal Chemistry Section, Organic Chemistry Division.

Trataram-se os seguintes assuntos:

- Penicillins and Cephalosporins
- Stereochemical Problems in Macrolide Antibiotics
- Comparative Chemistry and Biochemistry of Aminocyclitol Aminoglycoside Antibiotics
- Synthesis of Enchinomycin and its Analogues in Cell Free System
- Chemistry of Nucleoside Antibiotics
- Mode of Action of Antibiotics
- Chemistry and Biochemistry of C-C-Nucleoside Antibiotics
- Problems and Progress in Viral Chemotherapy
- Biosynthesis of Polypeptide Antibiotics
- Structure Activity Relationship in Chemical Modified Coumermycin
- Structural Aspects of an Iron Containing Antibiotic
- Microbial Transformation of Antibiotics
- Development of Resistance to Antibiotics
- Antibiotics for Non-Human use

Para mais informações dirigir-se a:

Dr. S. Rakhit
Ayerst Laboratories, P. O. Box 6115, Montreal — Canadá

MEDEX 71 — SALÃO INTERNACIONAL E JORNADAS DE INFORMAÇÃO DE ELECTRÓNICA MÉDICA E BIOENGENHARIA

Basileia, 9 a 13 de Março de 1971

Esta manifestação foi a primeira no mundo dedicada unicamente aos domínios da electrónica médica e bioengenharia e proporcionou aos especialistas da indústria uma oportunidade única de formarem uma imagem actual e ultrapassando o âmbito nacional das tendências modernas da investigação e prática médica.

O Salão teve a colaboração de cerca de uma centena de empresas da especialidade que demonstraram a utilização de equipamentos e instrumentos electrónicos.

Secretaria:
MEDEX 71
Boite Postale
CH — 4000 Bâle 21 — Suíça

ISÓTOPOS EM HIDROLOGIA

Munique (Alemanha), 31 de Março a 2 de Abril de 1971

Realizou-se esta reunião sob o patrocínio da Gesellschaft für Strahlenforschung onde se tratou fundamentalmente da utilização de isótopos em hidrologia.

Todos os pormenores sobre esta reunião podem ser pedidos a:

Mr. H. Moser
Gesellschaft für Strahlenforschung mbH
Institut für Radiohydrometrie
Luisenstr. 37, 8 Munich 2 — Alemanha

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

Falmer, Sussex (Inglaterra), 4 a 6 de Abril de 1971

Esta conferência, patrocinada por Vacuum Group, The Institute of Physics e The Physical Society, decorreu com o maior interesse para os especialistas em equipamento de vácuo.

Secretaria:
Conference on Vacuum Equipment
The Institute of Physics and the Physical Society
47 Belgrave Sq., London S. W. 1. — Inglaterra

FÍSICA DAS PARTÍCULAS ELEMENTARES

Lancaster, 5 a 7 de Abril de 1971

Esta conferência decorreu com o maior interesse e tratou fundamentalmente dos seguintes assuntos:

- Fenomenologia de energia elevada
- Electroprodução e fotoprodução
- Técnica/instrumentação

Os patrocinadores desta conferência foram: The Nuclear Physics Sub-Committee e Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:
Conference on Elementary Particle Physics
The Institute of Physics and the Physical Society
47 Belgrave Sq., London S. W. 1 — Inglaterra

EXPOSIÇÃO E CONFERÊNCIA
INTERNACIONAL SOBRE CRIOGENIA

Brighton (Inglaterra), 5 a 7 de Abril de 1971

Patrocinadores: British Cryogenics Council

Secretaria:

British Cryogenics Council
16 Belgarve Sq., London S. W. 1 — Inglaterra

3RD NATIONAL ATOMIC
AND MOLECULAR PHYSICS CONFERENCE

York (Inglaterra), 5 a 8 de Abril de 1971

Responsáveis pela realização da Conferência: The Atomic and Molecular Physics Sub-Committee, The Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:

The Institute of Physics and the Physical Society
47 Belgrave Sq., London S. W. 1 — Inglaterra

SEMINÁRIO SOBRE HOLOGRAFIA

Boston, Massachusetts (U. S. A.), 12 de Abril de 1971

Responsáveis pela realização deste seminário: Society of Photo-optical Instrumentation Engineers.

Secretaria:

Society of Photo-optical Instrumentation Engineers
P. O. Box 288, Redondo Beach, Calif. 90277 — U. S. A.

9TH INTERNATIONAL CONFERENCE
ON MAGNETISM

Denver, Colorado, 13 a 16 de Abril de 1971

Patrocinadores: Magnetics Group e Institute of Electrical and Electronics Engineers.

Secretaria:

Magnetics Group
Institute of Electrical and Electronics Engineers
345 E. 47th St., New York, N. Y 10017 — U. S. A.

2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON ADSORPTION-DESORPTION PHENOMENA

Florença, Itália, 14 a 17 de Abril de 1971

Patrocinadores: Italian National Research Council; Italian Chemical Society e Italian Physical Society.

Secretaria:

The Conference Secretary
2nd Int. Symposium on Adsorption-Desorption Phenomena
Via Gallarate 215, I-201 51 Milan — Itália

INTERDISCIPLINARY SYMPOSIUM
«SURFACE-VACUUM-SPACE»

Sart Tilman, Liège, Bélgica

Este Simpósio realizou-se nos dias 15 e 16 de Abril de 1971, patrocinado por: Universidade de Liège; International Union for Vacuum Science, Technology and Applications; Société Belge de Vacuologie et de Vacuotechnique; Deutsche Arbeitsgemeinschaft Vakuum, Düsseldorf. Esta reunião decorreu com o maior interesse tendo tratado fundamentalmente os seguintes assuntos.

- Escoamento de gases rarefeitos, feixes moleculares
- Ambiente espacial
- Medidas de partículas excitadas e carregadas
- Fenómenos de superfície num ambiente de vácuo ou espacial
- Propriedades de superfície e de libertação gasosa de materiais
- Deposição em filme
- Revestimento e tratamento de superfície
- Lubrificação
- Simulação espacial
- Bombagem criogénica

Secretaria:

BELVAC — c/o E. R. M.
Av. de la Renaissance 30
B-1040 Brussels — Bélgica

FEIRA SUÍÇA DE AMOSTRAS

CONCENTRAÇÃO DA OFERTA
DA ACTIVIDADE SUÍÇA

A Feira Suíça de Amostras de Basileia reuniu este ano a oferta de 27 grupos especializados. Cerca de 2600 expositores, ocupando 170 000 m² de superfície, mostraram todos os produtos destinados à venda no mundo inteiro. Esta importante feira, que esteve patente de 17 a 27 de Abril de 1971, foi visitada por mais de um milhão de pessoas e representou a oferta concentrada da actividade suíça, particularmente no domínio dos artigos de exportação. Os compradores vindos de todo o mundo aproveitam, todos os anos, esta ocasião excepcional para se informarem sobre a alta qualidade dos produtos suíços, e para fecharem negócios vantajosos.

Pobre em matérias-primas, a Suíça é obrigada a importar mercadorias de todos os cantos do mundo. Essas importações são financiadas pela exportação, o que exige do país esforços enormes no que se refere a fabricação dos seus produtos. Assim, nos relógios há sempre qual-

quer coisa que deve ser melhorada. Se a exactidão do funcionamento da máquina do relógio foi já atingida (os relógios electrónicos de quartzo, por exemplo, apresentam diferenças máximas de apenas ± 5 segundos por mês), a preocupação da perfeição estende-se a outros sectores: tamanhos mais pequenos; modelos à moda; maior impermeabilidade; melhor resistência nos espaços siderais. A Feira da Relojoaria, na Feira Suíça de Amostras constitui o maior mercado do mundo com a sua exposição de cerca de 35 000 modelos de relógios suíços.

NEUTRON SOURCES AND THEIR APPLICATIONS

Augusta, Georgia (U.S.A.), 18 a 21 de Abril de 1971

Sobre o tema em epígrafe realizou-se uma reunião de carácter nacional, patrocinada por Savannah River Section e por Isotopes and Radiation Division, American Nuclear Society, Savannah River Operations Office da U.S. Atomic Energy Commission.

Os principais assuntos tratados foram os seguintes:

- Fontes de neutrões (neutrões: antecedentes gerais; reactores, aceleradores, radioisótopos para aplicação com neutrões; standardização de fontes de neutrões; blindagem para neutrões);
- Utilizações industriais para fontes de neutrões (processo e controle de qualidade; radiografia de neutrões; protecção nuclear; outras utilizações industriais);
- Utilizações médicas e forenses de neutrões (terapia; radiografia; análise de activação; produção de detectores e radiofarmacêuticos; ciência forense);
- Exploração e protecção de fontes naturais (prospecção mineral na terra e no mar; exploração de petróleo e gás; estudos extra-terrestres; exploração para fornecimento de águas; controle da poluição).

Todas as informações sobre esta reunião podem ser pedidas a:

Dr. E. J. Hennelly
Savannah River Lab., Aiken, S. C. 29801 — U. S. A.

INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE

Haia, Holanda, 18 a 23 de Abril de 1971

Patrocinadores: The Society of Chemical Industry.

Secretaria:

Int. Solvent Extraction Conference, 1971
Society of Chemical Industry
14 Belgrave Sq., London S. W. 1 — Inglaterra

ISEC 71

Haia, 18 a 24 de Abril de 1971

A International Solvent Extraction Conference realizou-se em Haia, Holanda, e teve por fim reunir entidades académicas e industriais ligadas à engenharia química e à química dos processos de extracção por solventes.

Constituiu um tema principal da Conferência, a extracção líquido-líquido das substâncias orgânicas e inorgânicas, incluindo os princípios básicos e aplicações práticas, tendo-se feito, também uma revisão aos mais recentes trabalhos de investigação feitos até à data.

Incluíram-se nas actividades da Conferência visitas técnicas a vários empreendimentos de interesse.

Patrocinaram esta Conferência a Society of Chemical Industry, de Londres, em conjunto com o Koninklijk Nederlandse Chemische Vereniging, Koninklijk Instituut van Ingenieurs e a Institution of Chemical Engineers. O Grupo de Trabalho Destilação, Absorção e Extracção da Federação Europeia da Engenharia Química também colaborou na Conferência, que foi a 101.^a manifestação da Federação.

Secretaria:

ISEC 71

14 Belgrave Square, London S. W. 1 — Inglaterra

	<i>Sessões de manhã</i>	<i>Sessões de tarde</i>
Segunda-Feira 19 de Abril	Phase Equilibria Drops and Dispersions Nuclear Applications Coalescence	Chemistry of Metal Extraction Contactors (Mixer-settlers) Extraction of Lanthanides Chemistry of Metal Extraction
Terça-Feira 20 de Abril	Process Development Nuclear Applications	Contactors (Agitated Columns) Nuclear Applications
Quarta-Feira 21 de Abril	Interfacial Phenomena Miscellaneous Extractors Nuclear Applications	Physical Chemistry of Extraction Biochemical Processes Commercial Contacting Equipment
Quinta-Feira 22 de Abril	Mathematical Models and Control Chemistry of Metal Extraction Nuclear Applications	Application to Petroleum Industry Agitated Columns Nuclear Applications
Sexta-Feira 23 de Abril	Case Histories of Industrial Applications	General Discussion and Summary

**REUNIÃO SOBRE RADIOISÓTOPOS
E EFEITOS DE RADIAÇÃO**

Anaheim, Califórnia, 19 a 23 de Abril de 1971

Patrocinadores: Committee E-10 on Radioisotopes and Radiation Effects e American Society for Testing and Materials.

Secretaria:
American Society for Testing and Materials
1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103
U. S. A.

**CONFERENCE INTERNATIONALE
DES ARTS CHIMIQUES**

Paris, 19 a 24 de Abril de 1971

No âmbito desta Conferência realizaram-se as seguintes manifestações:

- 9.º Salão Internacional de Química
- Jornadas Técnicas de Paris
- Jornadas de Estudo, organizadas pelo Centro de Aperfeiçoamento Geral da Federação Europeia de Engenharia Química

O 9.º Salão Internacional da Química apresentou uma vasta gama de materiais, incluindo os mais modernos aperfeiçoamentos, tendo-se revestido do maior interesse para os especialistas, visto incluir actividades químicas e nucleares e uma larga representação relacionada com as indústrias petroquímicas e seu equipamento e projecto. Organizaram-se os seguintes grupos de expositores:

- Actividades químicas e nucleares:

Química geral
«Engineering»
Engenharia química e sua aparelhagem
Automatização, contróle, regulação, medidas
Protecção contra a corrosão
Técnicas nucleares
Química médica e farmacêutica
Investigação fundamental e aplicada — documentação

- Actividades petrolíferas:

Investigação e exploração
Serviços
Refinação
Institutos de investigação, organismos científicos, técnicos e económicos

As Jornadas Técnicas subordinaram-se aos seguintes temas:

- A — Engenharia Química:
Os reactores gás-sólido
A engenharia química e os progressos realizados nos processos industriais
A cristalização, operação unitária de engenharia química
 - B — Aços especiais:
Produtos transportados
Escolha de materiais metálicos criogénicos
Soluções actuais dos problemas de transporte e armazenagem
Os aços criogénicos na perspectiva do tempo
 - C — Corrosão:
Corrosão sob tensão
 - D — Plásticos:
Termosensibilidade e degradação dos plásticos
 - E — Energia Nuclear:
Produtos de cisão
Transurânicos
Utilização do calor nuclear para os diferentes processos metalúrgicos ou químicos
- Os problemas ligados à Energia Nuclear e ao ambiente.
- Realizaram-se, ainda, as seguintes Jornadas de estudo:
- Jornada sobre a Água, incluindo o estudo de:
 - Problemas biológicos da depuração de águas
 - Problemas químicos e psicoquímicos da depuração de águas
 - Jornada sobre a Borracha
 - Jornada sobre a análise e o controle de medicamentos.
- Secretaria:
Société de Chimie Industrielle
80, Route de Saint-Cloud
92 — Rueil-Malmaison — França

SIMPÓSIO SOBRE CAUDAIS INTERNOS

Salford, Inglaterra

Este Simpósio teve lugar em Salford, de 20 a 22 de Abril de 1971 e foi patrocinado pela Universidade de Salford, Thermodynamics and Fluid Mechanics Group, The Institution of Mechanical Engineers e The National Physical Laboratory.

Todos os esclarecimentos podem ser pedidos a:

Prof. J. L. Livesey
University of Salford
Salford M5 4WT — Inglaterra

7TH ANNUAL SYMPOSIUM ON VACUUM SCIENCE

Albuquerque, Novo México, 21 a 23 de Abril de 1971

Patrocinadores: New Mexico Section, American Vacuum Society e Sandia Laboratories.

Todas as informações sobre esta reunião podem ser pedidas a:

Mr. D. G. Schreiner
P. O. Box 11451, Albuquerque, N. M. 87112 — U. S. A.

FEIRA DE HANOVER 1971

Hannover, 22 a 30 de Abril de 1971

A Feira de Hanover proporciona ao visitante um panorama geral da indústria, com amplas possibilidades de informação, e os mais recentes progressos em todos os campos da economia e da técnica.

A variedade de temas apresentados, que vão desde as matérias-primas e sua transformação, máquinas, dispositivos e instalações para todos os fins, até às mais modernas técnicas industriais, permite, efectivamente, a apreciação de vários assuntos simultaneamente.

Estão ainda incluídos no âmbito da Feira os seguintes Congressos especializados:

- *Congresso CeBIT 1971*: dedicado à informação e organização como bases da gestão de empresas modernas (de 26 a 29 de Abril).
- *Congresso sobre Técnica de Transporte 1971*: dedicado à formação de cadeias de transporte (de 27 a 28 de Abril).
- *Congresso sobre Oleohidráulica e Pneumática 1971*: dedicado ao desenvolvimento de accionamentos e comandos fluidos (26 e 27 de Abril).

Secretaria:

Deutsche Messe-und Ausstellungs-AG
Abt. Vb — Tagungsbüro
D-3000 Hannover-Messe-gelände

SIMPÓSIO SOBRE DISPONIBILIDADES DE ÁGUA

Índia

Realizar-se-á em Maio de 1971, na Índia, um simpósio sobre Disponibilidades de Água, tratando essencialmente dos seguintes assuntos: aspectos meteorológicos e medidas hidrológicas, incluindo técnicas nucleares de avaliação das disponibilidades; disponibilidades de água na Índia; disponibilidades de água na agricultura; fornecimento de água e administração; desenvolvimento e pla-

nificação das disponibilidades de água; assuntos vários. Este simpósio será patrocinado pelo Indian Institute of Science.

Todas as informações sobre este simpósio podem ser obtidas através de:

Professor K. Seetharamiah
Convener, Indian Institute of Science, Dept. of Civil and Hydraulic Engineering, Bangalore 12 — India.

19TH ANNUAL CONFERENCE
ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS

Atlanta, Georgia, 2 a 7 de Maio de 1971

Esta Conferência inclui simpósios sobre análise de partículas aerotransportadas por espectrometria de massa; aspectos fundamentais da espectrometria de massa, espectros de massa de compostos organo-metálicos e inorgânicos.

Patrocinam esta Conferência as seguintes entidades: American Society for Mass Spectrometry; Committee E-14, American Society for Testing and Materials.

Quaisquer informações sobre esta Conferência podem ser pedidas a:

Dr. F. E. Saalfeld
Naval Research Laboratory, Code 6110
Washington, D. C. 20390 — U. S. A.

FLOW MEASUREMENT
AND CONTROL SYMPOSIUM

Pittsburgh, Pennsylvania, 10 a 14 de Maio de 1971

Tópicos: características de caudal; medição de caudal e técnicas de controle; dispositivos para a medição de caudais; caudais de fluidos biológicos.

Patrocinadores: American Institute of Physics; American Society of Mechanical Engineers; Instrument Society of America; National Bureau of Standards; American Institute of Aeronautics and Astronautics.

Informações:

Mr. Vincent J. Giardina
Instrument Society of America
400 Stanwix St., Pittsburgh, Pa. 15222 — U. S. A.

III SIMPÓSIO SOBRE QUÍMICA DE RADIAÇÃO

Tihany, Hungria, 10 a 15 de Maio de 1971

Patrocinadores deste Simpósio: Hungarian Chemical

Society; Scientific Commission of Application of Isotopes,
Atomic Energy Commission da Hungria.

Informações:

Mrs. Agnes Somogyi, Secretary
3rd Symposium on Radiation Chemistry
c/o Research Institute for Plastics
Hungária krt. 114, Budapest XIV — Hungria

VI CONFERÊNCIA TÉCNICA REGIONAL SOBRE A ENGENHARIA PARA CONSERVAÇÃO DA HUMANIDADE

Sacramento, Califórnia, 11 a 13 de Maio de 1971

Esta Conferência tratará fundamentalmente dos seguintes assuntos:

- Produção de energia e sistemas;
- «Spinoffs» da tecnologia espacial;
- Electrónica biomédica;
- Níveis de poluição sonora;
- Concepção auxiliada por computadores.

Esta Conferência é patrocinada pela Region 6 Sacramento Section, do Institute of Electrical and Electronics Engineers, Sacramento, Califórnia.

LXIX REUNIÃO NACIONAL DO AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS

Cincinnati, Ohio, 17 a 19 de Maio de 1971

Esta Reunião destina-se a estudar os seguintes aspectos da energia nuclear: administração de resíduos radioactivos nos reactores de energia nuclear e separação isotópica do urânio por difusão gasosa.

Secretaria:

Mr. R. S. Moore
Proctor and Gamble Co.
6000 Center Hill Rd., Cincinnati, Ohio 45224 — U. S. A.

5TH INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION

Tóquio, 21 a 27 de Maio de 1972

Este Congresso tem a finalidade de estudar os aspectos fundamentais dos processos de corrosão, os problemas de engenharia relativos à protecção dos metais contra a corrosão, experiências e casos práticos na corrosão, e será subordinado aos seguintes temas principais:

1. Processos electroquímicos, incluindo a dissolução anódica

2. Passividade
3. Fendilhamento e fractura devidos a corrosão
4. Inibidores
5. Protecção catódica e anódica
6. Revestimentos protectores
7. Oxidação a alta temperatura
8. Corrosão atmosférica
9. Corrosão pela água do mar
10. Corrosão subterrânea
11. Corrosão em indústrias de produção de energia
12. Corrosão em indústrias de processo
13. Corrosão em ambientes especiais
14. Ensaios de corrosão
15. Educação sobre corrosão

Secretaria:

Dr. G. Ito, Secretary General
Japanese Organizing Committee for the
5th International Congress on Metallic Corrosion
National Research Institute for Metals 2-3-12 Nakameguro
Meguro-ku, Tokyo — Japão

VI CONGRESSO ESCANDINAVO DA CORROÇÃO

Gothenburg, Suécia, 24 a 27 de Maio de 1971

Patrocinadores: Korrosionsinstitutet.

Secretaria:

Korrosionsinstitutet
P. O. Box 43037, S-10072 Stockholm 43 — Suécia

COLÓQUIO SOBRE FÍSICA

Evian, França, 25 a 29 de Maio de 1971

Principais assuntos a serem tratados: física do plasma; termodinâmica; energias elevadas; física nuclear; espectrometria electrónica molecular; encomendas locais; física macromolecular.

Este Colóquio é patrocinado pela Société Française de Physique.

Secretaria:

Société Française de Physique
33, Rue Croulebarbe, F-75 Paris 13° — França

SIMPÓSIO SOBRE ASPECTOS BIOLÓGICOS DA ELECTROQUÍMICA

Roma, 31 de Maio a 4 de Junho de 1971

Este Simpósio é patrocinado pelo Comité Internacional de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Prof. G. Milazzo

Istituto Supesioré di Sanità

Viale Regina Elena 299, 00161 Roma — Itália

XXVI SIMPÓSIO ANUAL SOBRE ESTRUTURA MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA

Columbus, Ohio, 14 a 18 de Junho de 1971

Patrocinadores: Department of Physics, The Ohio State University.

Secretaria:

Mr. K. Narahari Rao

Dept. of Physics, Molecular Spectroscopy Symposium

174 West 18th Ave., The Ohio State University

Columbus, Ohio 43210 — U. S. A.

CONFERÊNCIA SOBRE METALURGIA NO VÁCUO

New York, 14 a 18 de Junho de 1971

Patrocinadores: Westinghouse Astronuclear Laboratory.

Secretaria:

Mr. R. W. Buckman

Westinghouse Astronuclear Lab.

P. O. Box 10864, Pittsburgh, Pa. 15236 — U. S. A.

V SIMPÓSIO SOBRE TEMPERATURA — SUAS MEDIDAS E CONTROLE NA CIÊNCIA E INDÚSTRIA

Washington, 21 a 24 de Junho de 1971

Este Simpósio sobre Medidas e Controle da Temperatura na Ciência e Indústria tratará principalmente dos seguintes assuntos:

- Escalas de temperatura;
- Pírometria de radiação;
- Termometria de resistência;
- Termopares;
- Termometria de quantum electrónica ou magnética;
- Potenciômetros e pontes;
- Medidas automatizadas;
- Geofísica e espaço;
- Biologia;
- Dispositivos especiais termométricos e controle de temperaturas.

Patrocinadores: American Institute of Physics; Instrument Society of American; National Bureau of Standards e US Department of Commerce.

Todas as informações sobre esta manifestação podem ser pedidas a:

Mr. Vincent J. Giardina

Instrument Society of America

530 William Penn Pl., Pittsburgh, Pa. 15219 — U. S. A.

CONGRESSO SOBRE FIBRAS QUÍMICAS — SUAS QUALIDADES E UTILIZAÇÃO

Bratislava, 29 de Junho a 2 de Julho de 1971

Neste Congresso, incluído nas actividades da Feira Química INCHEBA 71, estão previstas três secções não paralelas, com os seguintes títulos:

- 1.^a Preparação das fibras químicas;
- 2.^a Produção e aplicação das fibras químicas;
- 3.^a Aperfeiçoamento de matérias-primas básicas para a preparação de fibras químicas e aplicação de preparações industriais auxiliares.

Serão apresentados trabalhos abrangendo os campos das fibras sintéticas químicas, rayon e vidro, encaradas sob os pontos de vista da investigação, economia, produção e aplicações.

Secretaria:

Slovchémia — Združené Závody

Chemického Priemyslu — Generálne Riaditeľstvo

Bratislava, Drienová 24 — Checoslováquia

II CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE CALORIMETRIA E TERMODINÂMICA

Orono, Maine, E. U. A., Julho de 1971

Esta Conferência é patrocinada pela Calorimetry Conference (USA) e pela Comissão on Thermodynamics and Thermochemistry da IUPAC e realizar-se-á na Universidade de Maine.

O programa da Conferência tem os mesmos tópicos que a I Conferência Internacional realizada em Varsóvia em 1969, e que a seguir se indica:

1. Calorimetric techniques and apparatus.
2. Thermochemical quantities, including enthalpies of combustion, of chemical reaction, of solution and mixing, determined by direct calorimetry or by chemical equilibrium studies.
3. Thermal properties (heat capacities, heats of transition, etc.) for non-reacting systems determined by calorimetric methods.
4. Vaporization studies, e.g. vapor pressures, decomposition pressures, adsorption of gases, effusion measurements.

5. Non-calorimetric studies of thermodynamic properties in single and multicomponent systems (PVT data, compressibility, phase studies, solubilities).
6. Thermodynamics of systems of biochemical interest.
7. Thermodynamics of liquids (mixed liquids, ionic solutions, polyelectrolytes, etc.).

Para mais informações, dirigir-se a:

Dr. G. C. Sinke
1707 Building — The Dow Chemical Company
Midland, Michigan, 48640 — U. S. A.

REUNIÃO SOBRE TERRAS E ACTINÍDEOS

Durham, 5 a 7 de Julho de 1971

Patrocinadores: Solid State Physics Sub-Committee, The Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:
Solid State Physics Sub-Committee
The Institute of Physics and the Physical Society
47 Belgrave Sq., London, S. W. 1 — Inglaterra

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE ACETILENOS, ALENOS E CUMULENOS

Nottingham, 5 a 8 de Julho de 1971

Este Simpósio será dedicado a todos os aspectos da química dos acetilenos, alenos e cumulenos, incluindo o interesse industrial destes compostos.

Secretaria:
Dr. John F. Gibson
The Chemical Society
Burlington House, London W1V 0BN — Inglaterra

IV SIMPÓSIO EUROPEU «FOOD PROGRESS IN FOOD PROCESS ENGINEERING WITH SPECIAL CONSIDERATION ON PROTEINS, ENZYMES AND AROMAS IN FOOD»

Praga, 6 a 9 de Julho de 1971

Este Simpósio será considerado a 105.^a manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química, esperando-se

que venha a revestir-se de muito interesse para os especialistas da matéria.

Secretaria:
DECHEMA
6000 Frankfurt (MAIN) 97
Postfach 970146 — Alemanha

II SIMPÓSIO INTERNACIONAL «SYNTHESIS IN ORGANIC CHEMISTRY»

Cambridge, 13 a 16 de Julho de 1971

Esta reunião é patrocinada pela Chemical Society e é a segunda de uma série subordinada ao tema «Synthetic Methods and Rearrangements in Alicyclic Chemistry», tratando-se desta vez os métodos sintéticos e sínteses nos ramos alicíclicos e outros de química orgânica.

Secretaria:
The Chemical Society
Burlington House, London W1V 0BN — Inglaterra

II CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE CALORIMETRIA E TERMODINÂMICA E XXVI REUNIÃO ANUAL DA CONFERÊNCIA DE CALORIMETRIA

Orono, Maine (U. S. A.), 12 a 14 de Julho de 1971

Patrocinadores: Commission on Thermodynamics and Thermochemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry e The Calorimetry Conference.

Quaisquer esclarecimentos sobre estas duas manifestações podem ser solicitadas a:

Dr. G. C. Sinke
1707 Building, The Dow Chemical Co.
Midland, Mich. 48640 — U. S. A.

III CONFERÊNCIA DA SOCIETY FOR ANALYTICAL CHEMISTRY

Durham, 12 a 16 de Julho de 1971

Patrocinadores: Society for Analytical Chemistry e International Union of Pure and Applied Chemistry.

Informações:
Mr. C. A. Johnson, Honorary Secretary
SAC Conference, 9/10 Savile Row
London, W1X 1AF — Inglaterra



