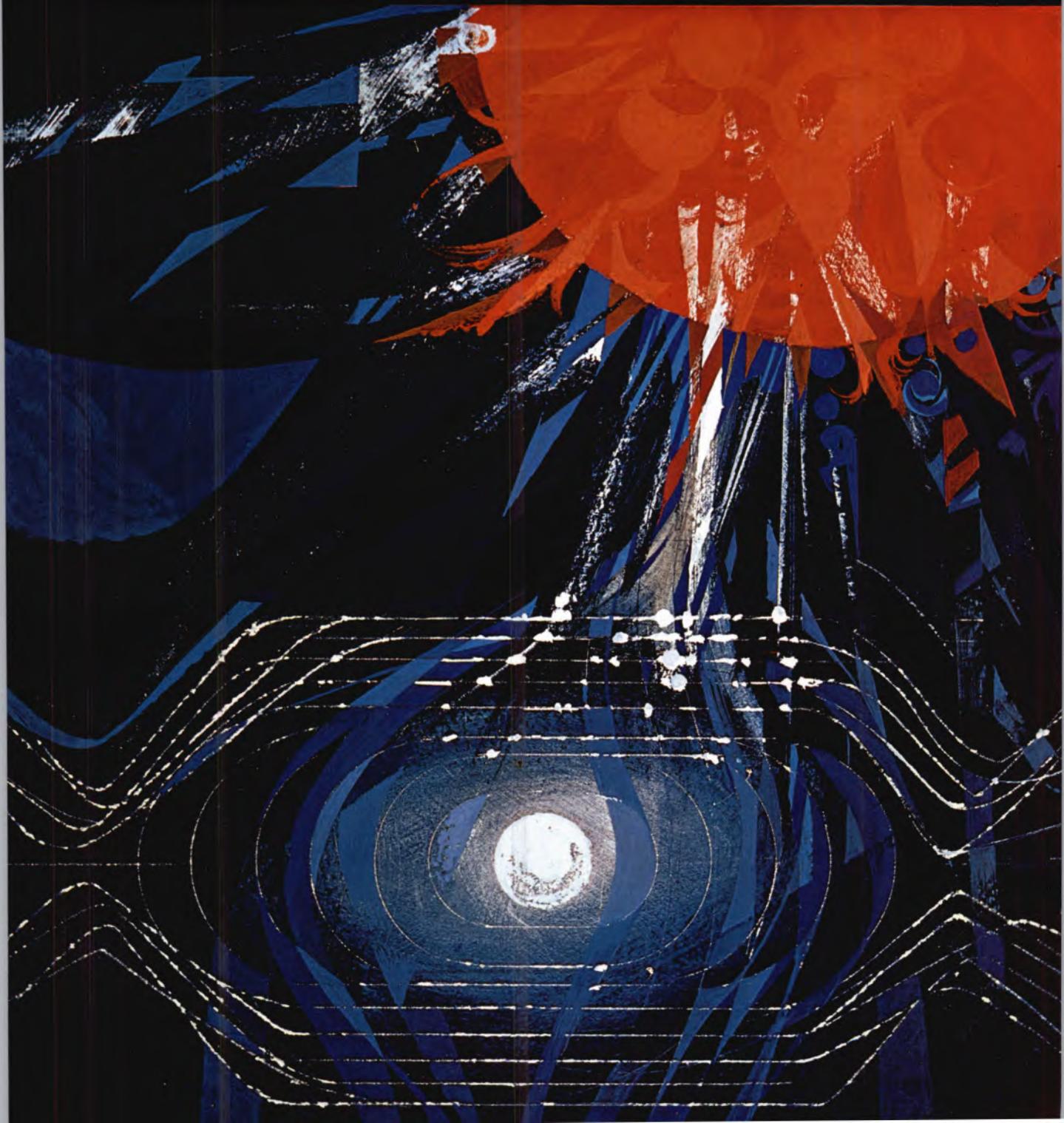




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 13(4) 217-288 (1971)



Capa: *O Plasma,*
Quarto Estado da Matéria
Ilustração de Luis Filipe de Abreu

índice

M. IRENE MONTENEGRO
M. JOAQUINA CRUZ
M. LOURDES MATIAS

217 DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS
II — POLAROGRAFIA

A. ROMÃO DIAS

222 A COMPARATIVE STUDY
OF THE ELECTRONIC SPECTRA
OF SOME BIS- π -CYCLOPENTADIENYL
TRANSITION METAL DERIVATIVES (π -C₅H₅)₂ ML₂

A. A. S. C. MACHADO

236 COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO
III — DIAGRAMAS DE VALIDADE
DA FÓRMULA DE HENDERSON PARA CÁLCULO DE PH
DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADOS
E DE OUTROS CASOS REDUTÍVEIS A ESTE

CÉSAR A. NUNES VIANA
LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE
M. IRENE MONTENEGRO

242 KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS
I — FACTORS WHICH CONTROL
SALT AND HYDROCHLORIC ACID HYDROLYSIS
OF TERTIARY-BUTYL CHLORIDE

CÉSAR A. NUNES VIANA
ANTÓNIO SILVEIRA RAMOS
FERNANDO S. SILVA FERNANDES

Notas

251 SOBRE A CONDUTIBILIDADE
DO ÁCIDO CLORÍDRICO
EM ÁGUA

M. NUNES DA PONTE
J. C. G. CALADO

254 INTERMOLECULAR PARAMETERS
FOR SIMPLE MOLECULES

ARMANDO TAVARES DA SILVA

258 ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO.
ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO
E DE DIÓXIDO DE CARBONO
EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

KURT JACOBSONH

Actualidades

278 NOVAS BASES MOLECULARES
DA ORIGEM DA VIDA

Noticiário e Informações

280 REUNIÕES INTERNACIONAIS
285 PUBLICAÇÕES

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

<i>Director</i>	A. HERCULANO DE CARVALHO
<i>Editor</i>	C. M. PULIDO
<i>Comissão redactorial</i>	F. CARVALHO BARREIRA JORGE C. G. CALADO RENATO DA SILVA LEAL J. SIMÕES REDINHA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. INÉS VALENTE SOARES VASCO TEIXEIRA CÉSAR A. N. VIANA
<i>Delegado em Lourenço Marques</i>	JORGE VEIGA
<i>Delegado em Luanda</i>	M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO
<i>Subsidiada pelas seguintes empresas</i>	SACOR SODA PÓVOA COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE SAPEC 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.

<i>Redacção e administração</i>	Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13) e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
<i>Gravuras, composição e impressão</i>	Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
<i>Capa e arranjo gráfico</i>	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

DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS. II — POLAROGRAFIA

MONTENEGRO, M. Irene, CRUZ, M. Joaquina, MATIAS, M. Lourdes

Rev. Port. Quím., **13**, 217 (1971) (em português)

Apresenta-se um método de doseamento dos iões nitrato e nítrito num electrólito suporte de uranilo; traçam-se curvas padrão, estudam-se os interferentes e eliminam-se os que causam maiores problemas. Por fim faz-se a aplicação deste método a amostras de águas, adubos e cloreto de sódio.

A COMPARATIVE STUDY OF THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME BIS- π -CICLOPENTADIENYL TRANSITION METAL DERIVATIVES ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂ (ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS ELECTRÓNICOS DE ALGUNS DERIVADOS BIS- π -CICLOPENTADIENILO DE METAIS DE TRANSIÇÃO DO TIPO ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂)

DIAS, A. Romão

Rev. Port. Quím., **13**, 222 (1971) (em inglês)

Estudam-se os espectros electrónicos de um número elevado de compostos organometálicos de fórmula geral ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂ em que M é um metal de transição, M = Ti(IV), Zr(IV), V(IV), Mo(V), W(V), Mo(IV), W(IV), e Re(V) e L = H⁻, Br⁻, Cl⁻, I⁻, SCH₃⁻, etc., em soluções orgânicas à temperatura ambiente e, em alguns casos, em «vidros» a 77°K. Comparam-se os resultados obtidos com os previamente descritos na literatura. Tenta-se uma identificação das bandas observadas com base num modelo simples de orbitais moleculares proposto anteriormente. Em particular, as bandas de «transferência de carga» são identificadas, e as suas posições relativas racionalizadas em termos das electronegatividades ópticas dos iões centrais e dos ligandos.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. III — DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA DE HENDERSON PARA CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADOS E DE OUTROS CASOS REDUTÍVEIS A ESTE

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **13**, 236 (1971) (em português)

Analisou-se numericamente a validade da fórmula de Henderson para o cálculo do pH de soluções de ácido e base conjugados e de soluções de misturas de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas; apresentam-se diagramas de validade que permitem verificar rapidamente se a fórmula dá o pH com erro inferior a $\pm 0,05$ unidades a partir dos valores dos parâmetros (constantes de acidez e concentrações) do caso considerado. Interpretam-se certos aspectos dos resultados pela simetria existente nos sistemas estudados.

KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. I — FACTORS WHICH INFLUENCE SALT AND HYDROCHLORIC ACID HYDROLYSIS OF TERTIARY-BUTYL CHLORIDE (CINÉTICA DE REACÇÕES SOLVOLÍTICAS CATALISADAS. I — FACTORES QUE INFLUENCIAM A HIDRÓLISE ÁCIDA CLORÍDRICA E SALINA DO CLORETO DE BUTILO TERCIÁRIO)

VIANA, César A. Nunes, ALBUQUERQUE, Lídia M. P. C. Rev. Port. Quím., **13**, 242 (1971) (em inglês)

Estudam-se os efeitos de força iónica e de homo-iónico relativos à cinética das hidrólises ácida e salina do cloreto de butilo terciário. Observa-se que, no intervalo de concentrações 0,002 — 0,04M, o efeito de força iónica é dos dois, o mais importante, uma vez que a constante de velocidade aumenta sempre com a concentração. Os resultados da catálise ácida são analisados com base nas variações de $\log k$ com \sqrt{c} , ($\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0,2 c$) e pH,

verificando-se que elas seguem, de forma aproximada, o comportamento que, teoricamente, seria de esperar. A catálise salina é, essencialmente, caracterizada pelo raio aniónico do catalisador.

notas

SOBRE A CONDUTIBILIDADE DO ÁCIDO CLORÍDRICO EM ÁGUA

VIANA, César A. Nunes, RAMOS, António Silveira, FERNANDES, Fernando S. Silva

Rev. Port. Quím., **13**, 251 (1971) (em português)

INTERMOLECULAR PARAMETERS FOR SIMPLE MOLECULES (PARÂMETROS INTERMOLECULARES PARA MOLÉCULAS SIMPLES)

PONTE, M, Nunes da, CALADO, J. C. G.

Rev. Port. Quím., **13**, 254 (1971) (em inglês)

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXICO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

SILVA, Armando Tavares da

Rev. Port. Quím., **13**, 258 (1971) (em português)

Verificou-se que a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida, desde que sejam satisfeitas certas condições, e determinaram-se coeficientes de difusão de sulfureto de hidrogénio e várias aminas na água. Absorveu-se sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação com o objectivo de verificar qual dos modelos mais correntemente utilizados para descrever o processo de absorção — o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície — é mais apropriado. Os resultados obtidos mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície é o modelo indicado para descrever o processo de absorção.

résumés

DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS. II—POLAROGRAFIA (DETERMINATION DE NITRATES ET NITRITES. II—POLAROGRAPHIE)

MONTENEGRO, M. Irene, CRUZ, M. Joaquina, MATIAS, M. Lourdes

Rev. Port. Quím., **13**, 217 (1971) (en portugais)

On étudie une méthode de dosage de nitrate et nitrite dans un électrolyte de uranyl; on présente les courbes de calibration, l'étude des interférents et l'élimination des plus importants. On fait l'application de la méthode au dosage de nitrate et nitrite en des échantillons d'eau, de fertilizants et de chlorure de sodium.

A COMPARATIVE STUDY OF THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME BIS- π -CICLOPENTADIENYL TRANSITION METAL DERIVATES ($\pi-C_5H_5)_2ML_2$ (ETUDE COMPARATIF DES SPECTRES ELECTRONIQUES DE QUELQUES DERIVES BIS- π -CICLOPENTADIENILE DES METAUX DE TRANSITION DE FORMULE GENERALE ($\pi-C_5H_5)_2ML_2$)

DIAS, A. Romão

Rev. Port. Quím., **13**, 222 (1971) (en anglais)

Les spectres électroniques de nombreux composés organometalliques de formule générale ($\pi-C_5H_5)_2ML_2$ avec $M=Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $V(IV)$, $Mo(V)$, $W(V)$, $Mo(IV)$, $W(IV)$ et $Re(V)$ et $L=H^+$, Br^- , Cl^- , I^- , SCH_3^- , etc., sont étudiés en solutions organiques à la température ambiante et, quelques uns, en «verres» à 77°K. Les résultats sont comparés avec ceux décrits par d'autres auteurs. On a essayé l'identification des bandes observées selon un modèle simple de orbitaux moléculaires. En particulier, les bandes de «transference de charge» sont identifiées, et ses positions relatives rationalisées en accord avec les électro-négativités optiques des ions centrales et des ligands.

COMPUTAÇÃO DO EQUILIBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. III—DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA DE HENDERSON PARA CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADOS E DE OUTROS CASOS REDUTIVEIS A ESTE (COMPUTATION DE L'EQUILIBRIE CHIMIQUE EN SOLUTION. III—DIAGRAMES DE VALIDITE DE LA FORMULE DE HENDERSON POUR LE CALCUL DU pH D'UN MELANGE D'UN ACIDE ET DE LA BASE CORRESPONDANTS)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **13**, 236 (1971) (en portugais)

La validité de la formule de Henderson pour le calcul du pH de solutions d'acide et de base conjugués et de solutions de mixtures d'acide et de base non-conjugués en proportions non-stéchiométriques est étudiée pour computation. On a trouvés les conditions pour lesquelles l'erreur du calcul est inférieur à $\pm 0,05$ qui sont présentés en diagrammes. La simetrie de l'équilibre chimique est discutée.

KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. I—FACTORS WHICH INFLUENCE SALT AND HYDROCHLORIC ACID HYDROLYSIS OF TERTIARY-BUTYL CHLORIDE (CINETIQUE DE REACTIONS SOLVOLITQUES CATALISEES. I—FACTEURS QUI INFLUENCENT L'HIDROLISE ACIDE CLORIDRIQUE ET SALINE DU CLORURE DE BUTIL TERTIAIRE)

VIANA César A. Nunes, ALBUQUERQUE, Lídia M. P. C. Rev. Port. Quím., **13**, 242 (1971) (en anglais)

On étudie les effets de la force ionique et de l'homionique relatives à la cinétique des hidrolises acide et saline du clorure de butil tertiaire. Dans l'intervalle de concentrations 0,002—0,04 M, l'effet de la force ionique est le plus important parce que la constant de vitesse augmente toujours avec la concentration. Les résultats de la catalise acide sont analysés sur les variations de $\log k$ avec \sqrt{c} , ($\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0,2 c$) et pH et on

observe qu'elles se conduisent à peu près comme prévu par la théorie. La catalise saline est, essentiellement, caractérisée par le rayon anionique du catalyseur.

notes

SOBRE A CONDUTABILIDADE DO ÁCIDO CLORÍDRICO EM ÁGUA (SUR LA CONDUCTIBILITE DE L'ACIDE CLORIDRIQUE EN SOLUTION AQUEUSE)

VIANA César A. Nunes, RAMOS, António Silveira, FERNANDES, Fernando S. Silva Rev. Port. Quím., **13**, 251 (1971) (en portugais)

INTERMOLECULAR PARAMETERS FOR SIMPLE MOLECULES (PARAMETRES INTERMOLECULAIRES POUR MOLECULES SIMPLES)

PONTE, M. Nunes da, CALADO, J. C. G. Rev. Port. Quím., **13**, 254 (1971) (en anglais)

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS (ETUDES D'ABSORPTION GAS-LIQUIDE. ABSORPTION DE SULPHURE D'HYDROGENE ET DE DI-OXIDE DE CARBONE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES)

SILVA, Armando Tavares da Rev. Port. Quím., **13**, 258 (1971) (en portugais)

L'absorption de sulphure d'hydrogène dans des solutions d'amines dans un jet peut être décrite par la théorie de la pénétration pour absorption avec reaction irréversible et «instantanée» dès que certaines conditions soient satisfaites; les coefficients de diffusion du sulphure d'hydrogène et de quelques amines dans l'eau ont été déterminés. Sulphure d'hydrogène a été absorbé dans des solutions d'amines dans une colonne à granissage et dans une cellule agitée avec le but de vérifier lequel des modèles est le plus approprié.

abstracts

DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS II—POLAROGRAFIA (NITRATE AND NITRITE DETERMINATION. II—POLAROGRAPHY)

MONTENEGRO, M. Irene, CRUZ, M. Joaquina, MATIAS, M. Lourdes

Rev. Port. Quím., **13**, 217 (1971) (in Portuguese)

A method for nitrate and nitrite determination in an uranyl supporting electrolyte is studied; calibration curves are presented and interferences studied, the most important ones being eliminated. Applications of this method are made on water, fertilizers and sodium chloride samples.

A COMPARATIVE STUDY OF THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME BIS- π -CICLOPENTADIENYL TRANSITION METAL DERIVATIVES ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂

DIAS, A. Romão

Rev. Port. Quím., **13**, 222 (1971) (in English)

The electronic spectra of a large number of organometallic complexes of the general type ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂ where M = Ti(IV), Zr(IV), V(IV), Mo(V), W(V), Mo(IV), W(IV) and Re(V) and L = H⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCH₃⁻, etc., were studied. The spectra were recorded from solutions in organic solvents at room temperature and some were also recorded from «glasses» at 77°K. The spectra obtained are compared with those previously reported. Tentative assignments are proposed on the basis of a simple M. O. model. The charge—transfer bands have been assigned and discussed in terms of optical electronegativities.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. III—DIAGRAMAS DE VALIDADE DA FÓRMULA DE HENDERSON PARA CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADOS E DE OUTROS CASOS REDUTÍVEIS A ESTE (COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN SOLUTION. III—A COMPUTATIONAL STUDY OF THE VALIDITY OF HENDERSON'S FORMULAE FOR pH CALCULATIONS)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **13**, 236 (1971) (in Portuguese)

The validity of Henderson's formulae for calculation of pH of solutions of conjugate acid base and of solutions of non-stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base has been studied by computation. The conditions in which the error of calculation is less than ± 0.05 have been found and are presented in diagrams. The symmetry of the chemical equilibria is discussed.

KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. I—FACTORS WHICH INFLUENCE SALT AND HYDROCHLORIC ACID HYDROLYSIS OF TERTIARY-BUTYL CHLORIDE

VIANA César A. Nunes, ALBUQUERQUE, Lídia M. P. C. Rev. Port. Quím., **13** 242 (1971) (in English)

Ionic strength and homo-ionic effects are studied relatively to the kinetics of acid and salt hydrolysis of tert-butyl chloride. In the concentration range 0.002—0.04 M, the ionic strength effect is the most important as the rate constant always increases with concentration. Results from acid catalysis are analysed on basis of $\log k$ variations with \sqrt{c} , $(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0.2 c)$, and pH, and it is seen they approximately follows what would theoretically be expected. Salt catalysis is essentially distinguished by the catalyst anionic radii.

notes

SOBRE A CONDUTABILIDADE DO ÁCIDO CLORÍDRICO EM ÁGUA (ON THE CONDUCTIVITY OF HYDROCHLORIC ACID IN WATER)

VIANA César A. Nunes, RAMOS, António Silveira, FERNANDES, Fernando S. Silva

Rev. Port. Quím., **13**, 251 (1971) (in Portuguese)

INTERMOLECULAR PARAMETERS FOR SIMPLE MOLECULES

PONTE, M. Nunes da, CALADO, J. C. G.

Rev. Port. Quím., **13**, 254 (1971) (in English)

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS (KINETICS OF GAS ABSORPTION. ABSORPTION OF HYDROGEN SULPHIDE AND CARBON DIOXIDE INTO AQUEOUS AMINE SOLUTIONS)

SILVA, Armando Tavares da Rev. Port. Quím., **13**, 258 (1971) (in Portuguese)

It was verified that under certain conditions the absorption of hydrogen sulphide into aqueous solutions of amines in a laminar jet may be described by the penetration theory for absorption accompanied by «instantaneous» irreversible reaction. The diffusivities of hydrogen sulphide and various amines in water were measured in the course of the work. Hydrogen sulphide was absorbed into aqueous solutions of amines in a packed column and in a stirred vessel in order to see whether the results could best be represented by the film model or the surface-renewal models. This system provides a good test because of the widely varying diffusivities of the amines. The results unequivocally support surface-renewal. Carbon dioxide was absorbed into aqueous solutions of amines in a laminar jet and it was verified that the absorption rate is substantially higher than that predicted by the penetration theory.

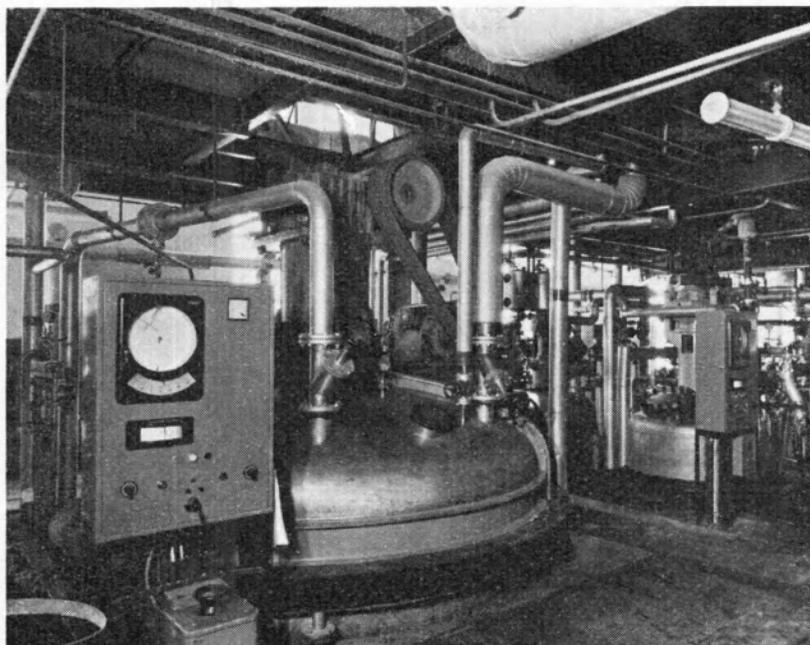


COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
S. A. R. L.

ANTIBIÓTICOS
(MATÉRIA-PRIMA)

ESPECIALIDADES
FARMACÊUTICAS

SUB-PRODUTOS PARA
ALIMENTAÇÃO ANIMAL



INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO

PRESENTE NOS MERCADOS
NACIONAIS E ESTRANGEIROS

ATRAL - CIPAN

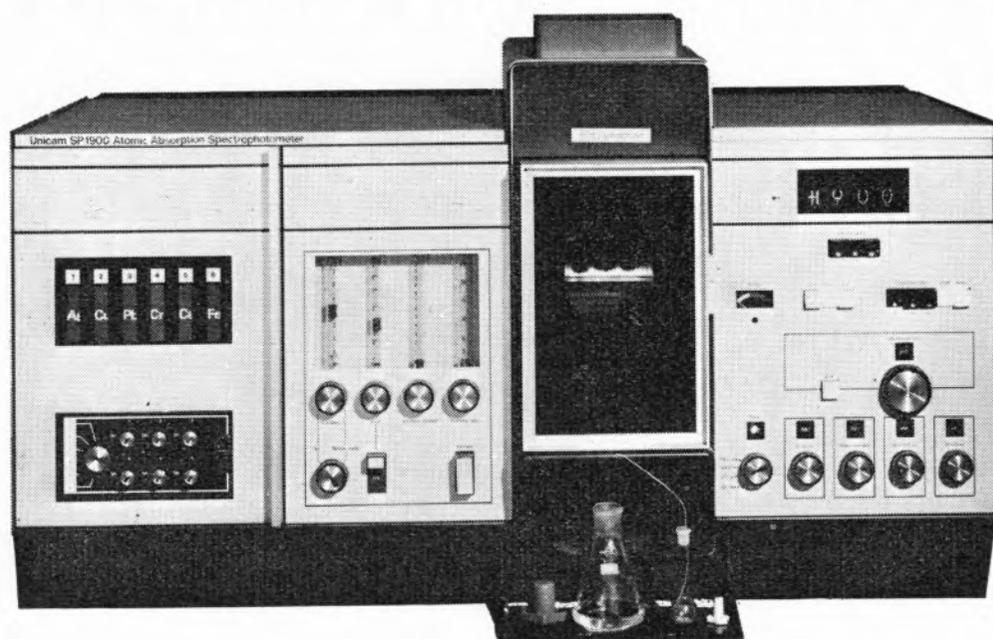
FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TELEFONE 91120/1

DEPARTAMENTO DE PROPAGANDA: AV. GOMES PEREIRA 74 • LISBOA 4 • TELEFONE 704151

ENDEREÇO TELEGRÁFICO: CIPAN

NOVO UNICAM SP 1900

O MAIS EVOLUÍDO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA



Duplo feixe. Performance de investigação. Comando automático de ganho, integração, auto-zero, revólver para seis lâmpadas, emissão de chama, scanning, leitura digital bipolar, linear em concentrações, absorvência e transmitância, correção de curvaturas, ignição remota, variação contínua das fendas.

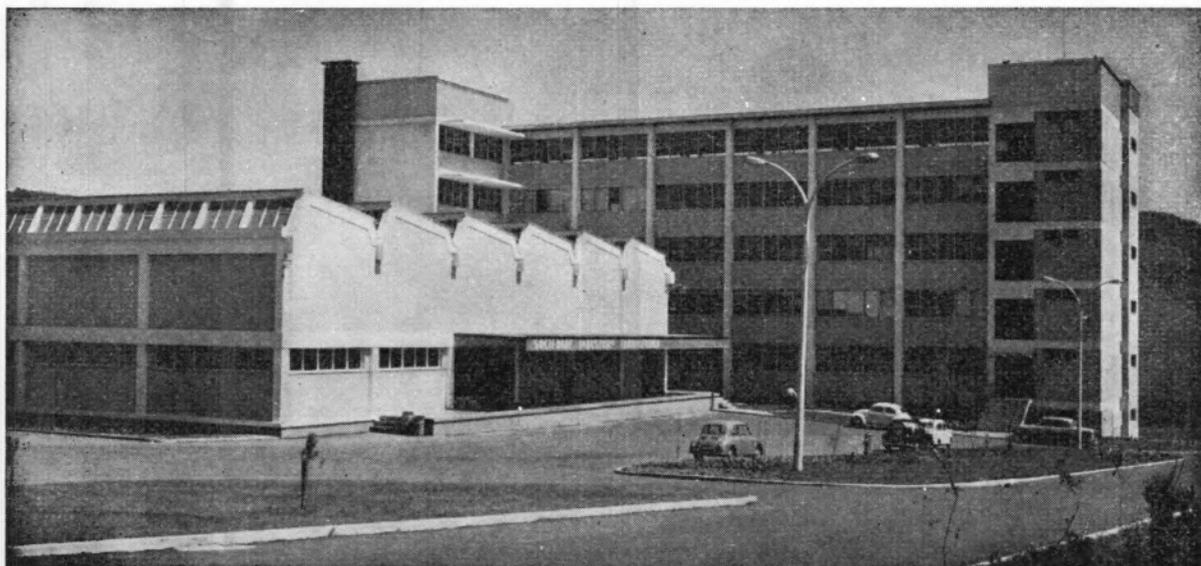
PHILIPS PORTUGUESA, S.A.R.L. DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA

EQUIPAMENTO CIENTÍFICO
Av. Eng.º Duarte Pacheco, 6 Lisboa
Rua Fernandes Tomás, 760 Porto

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

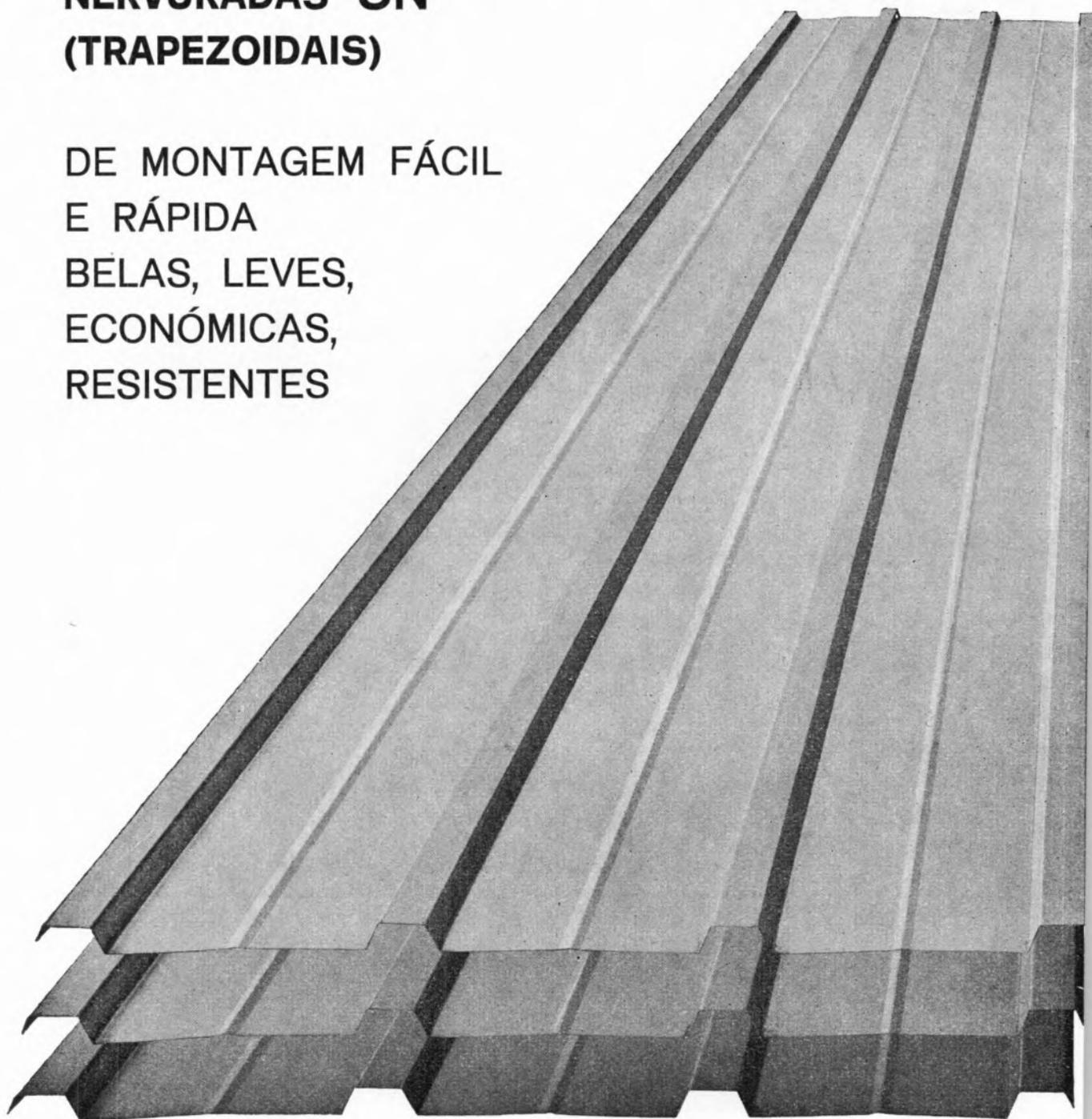
SUCURSAIS: PORTO — Rua de Santa Catarina, 589
VISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. BRANCO — Av. Marechal Carmona
ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º
FARO — Largo dos Mercados
RÉGUA — Largo dos Aviadores

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

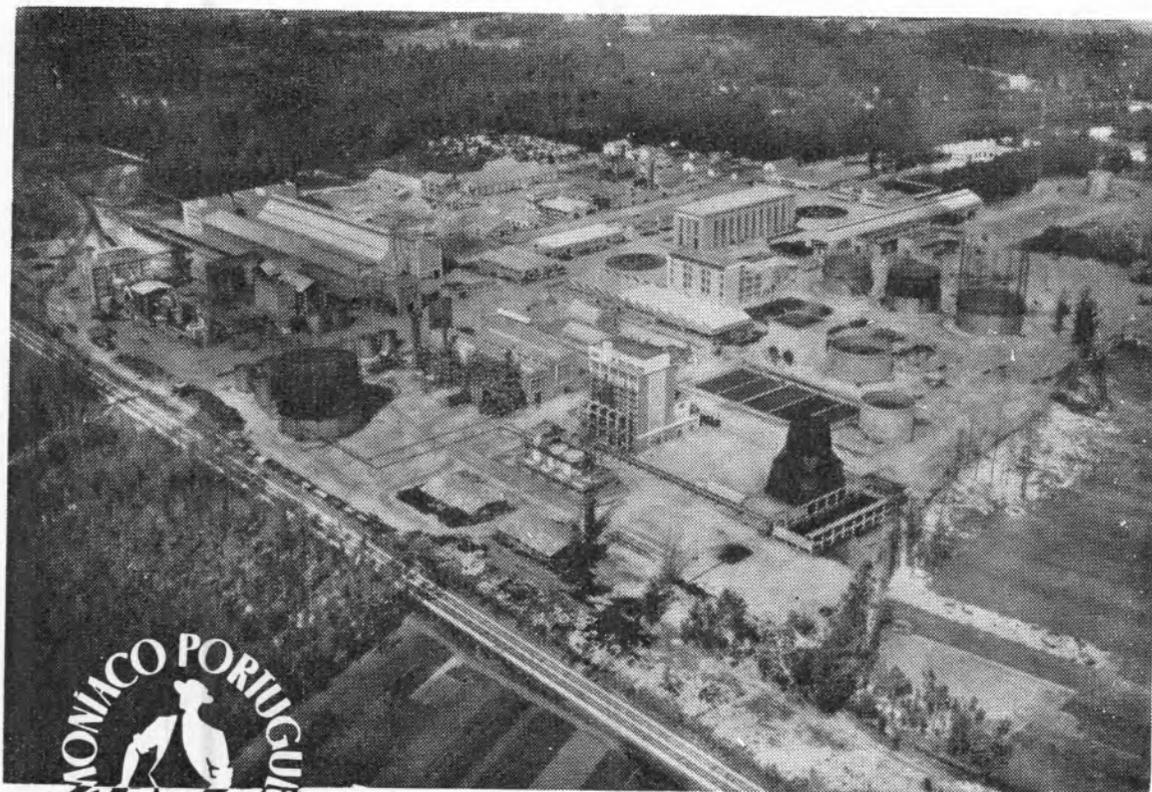
SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

DE MONTAGEM FÁCIL
E RÁPIDA
BELAS, LEVES,
ECONÓMICAS,
RESISTENTES



«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.

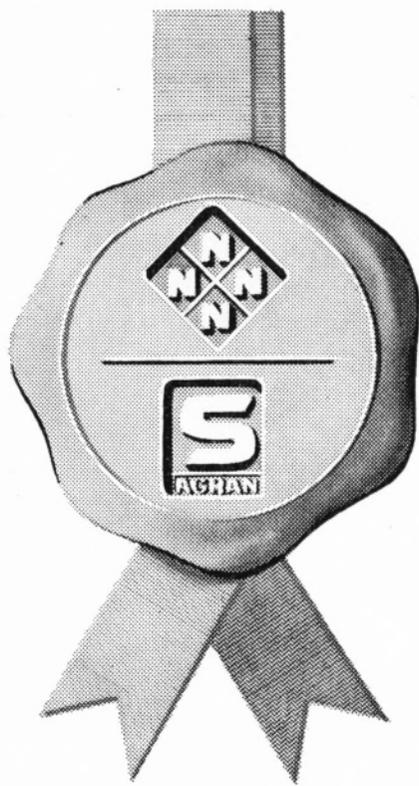


Instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS, S.A.R.L.», em Estarreja

SULFATO DE AMÓNIO

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

A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ



ADUBOS

NITROLUSAL 20,5

NITROLUSAL 26

NITRATRÊS

NITRATO DE CÁLCIO

FOSFOLUSAL



ENXOFRES



NITRATOS



AGRAM

BAUSCH & LOMB

espectrofotómetros

SPECTRONIC 70

Espectrofotómetro de grande estabilidade totalmente transistorizado. Gama de comprimento de onda 325-925 nm com mudança automática dos fototubos; grande precisão, banda constante de 8 nm.

Grande compartimento porta amostras levando células rectangulares ou circulares até 100 mm e tubos calibrados.



SPECTRONIC 100

Um espectrofotómetro de grande classe, equipado com conversor linear-logarítmico permitindo três sistemas de leitura linear por meio de dígitos electrónicos: transmissão, densidade óptica e concentração. Compartimento com micro-célula de fluxo contínuo com tempo de enchimento e esvaziamento regulável em função da viscosidade.

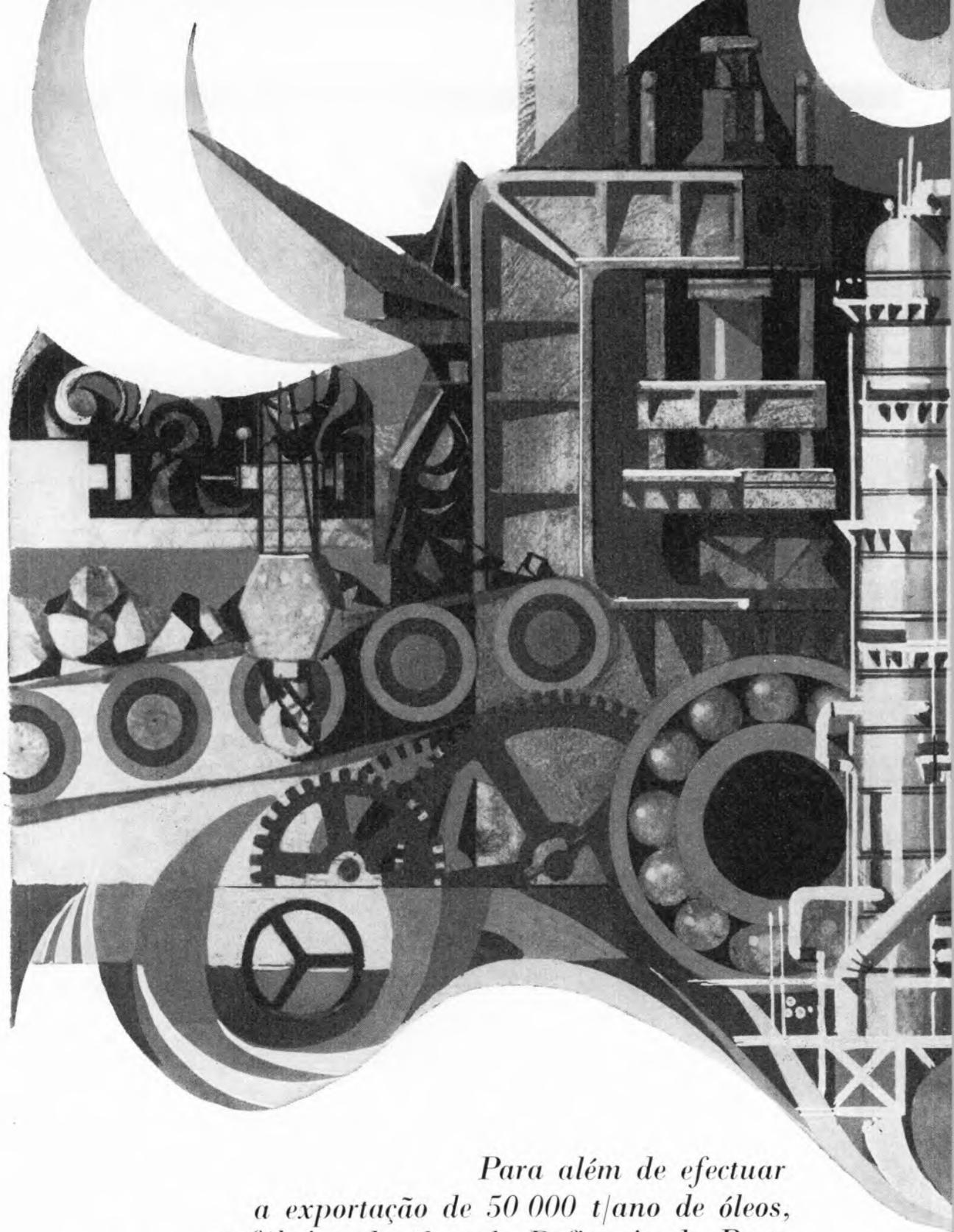


Peça catálogos aos representantes

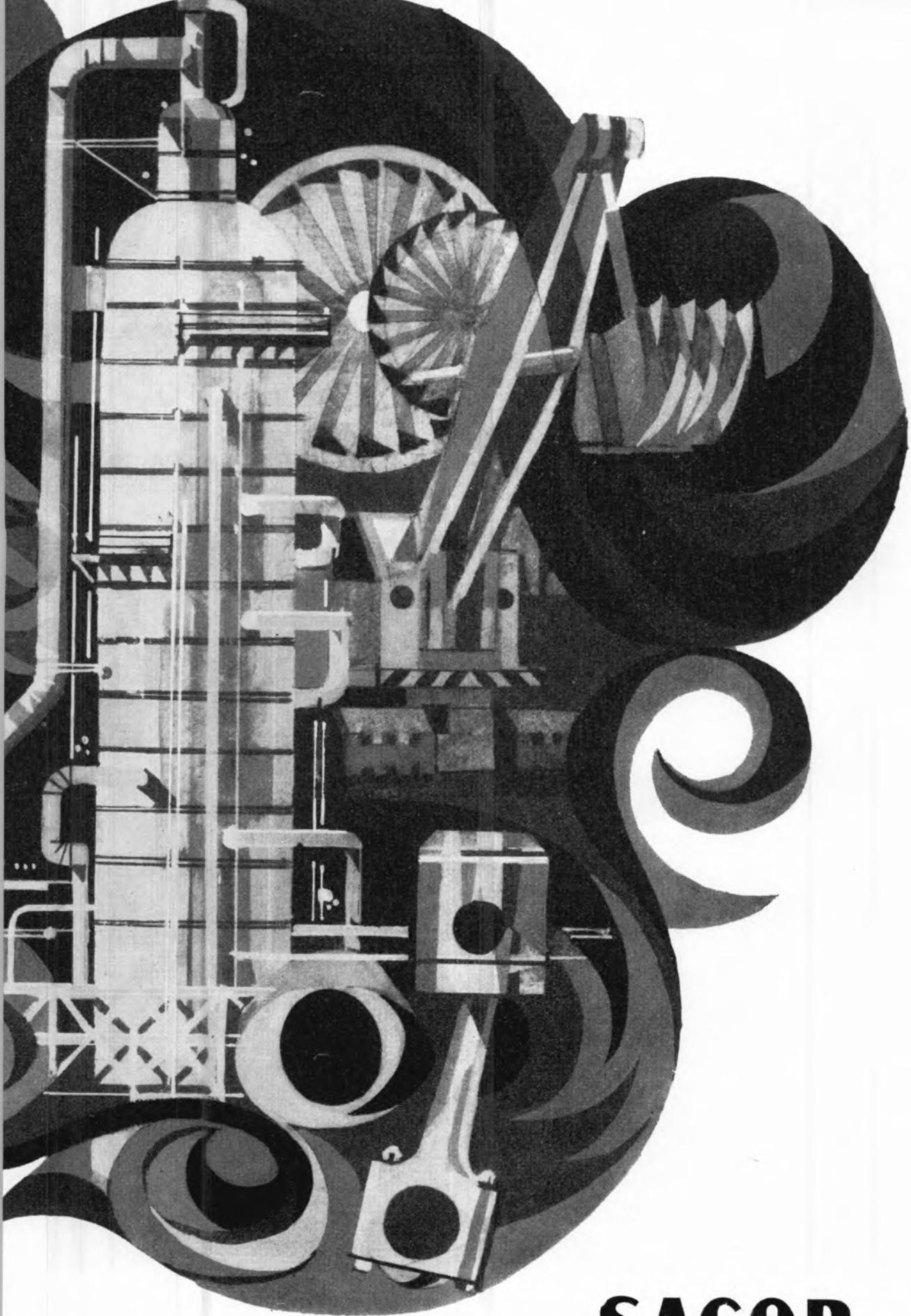
EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^A, L.^{DA}

LISBOA — RUA ANTERO DE QENTAL, 17-1.º - TELEF. (01)58112 / 3 / 4
TELEX 1497 EAC FL P

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P



*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*

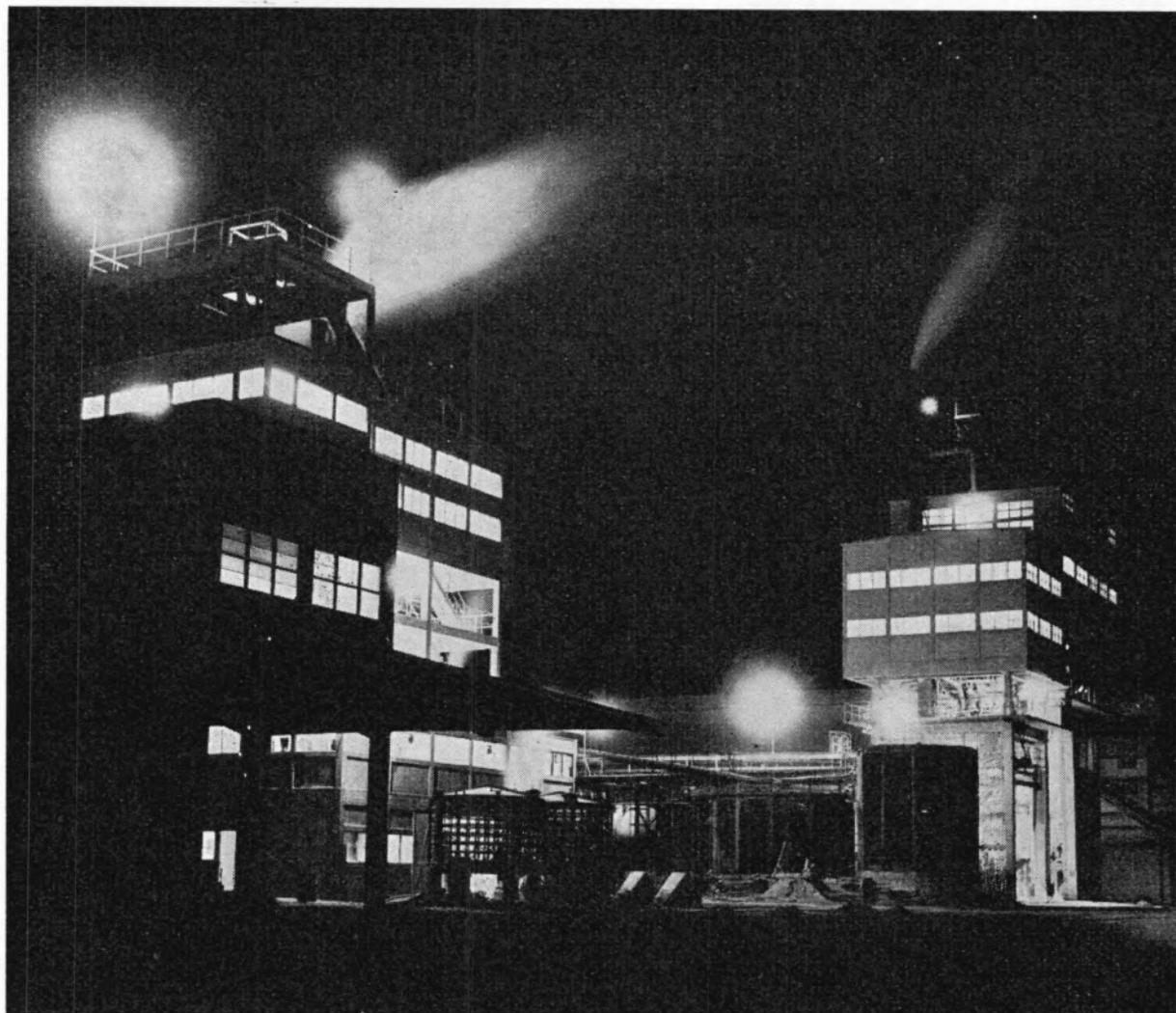


SACOR



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÊNIO 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 TUNGSTÊNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

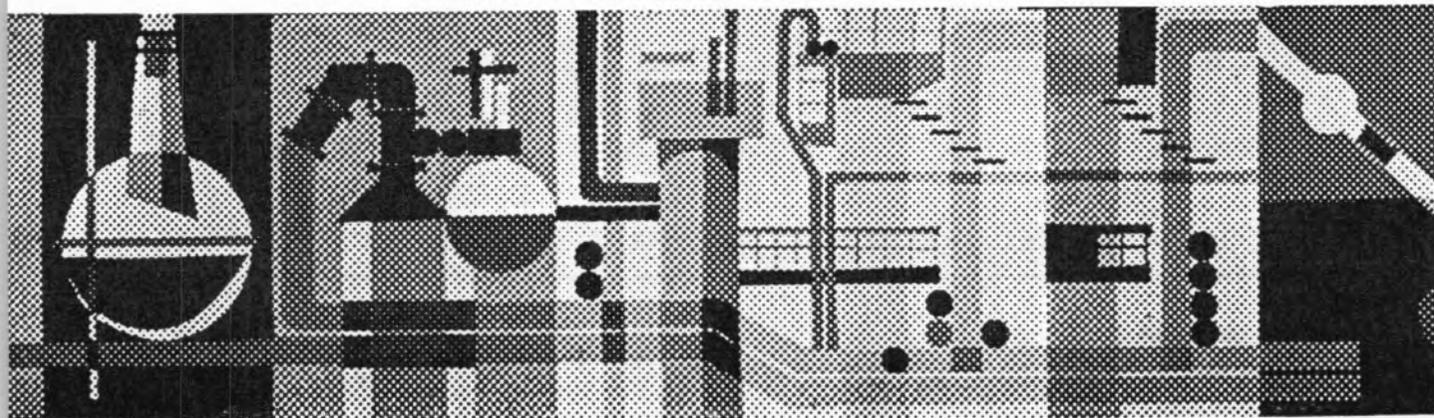
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

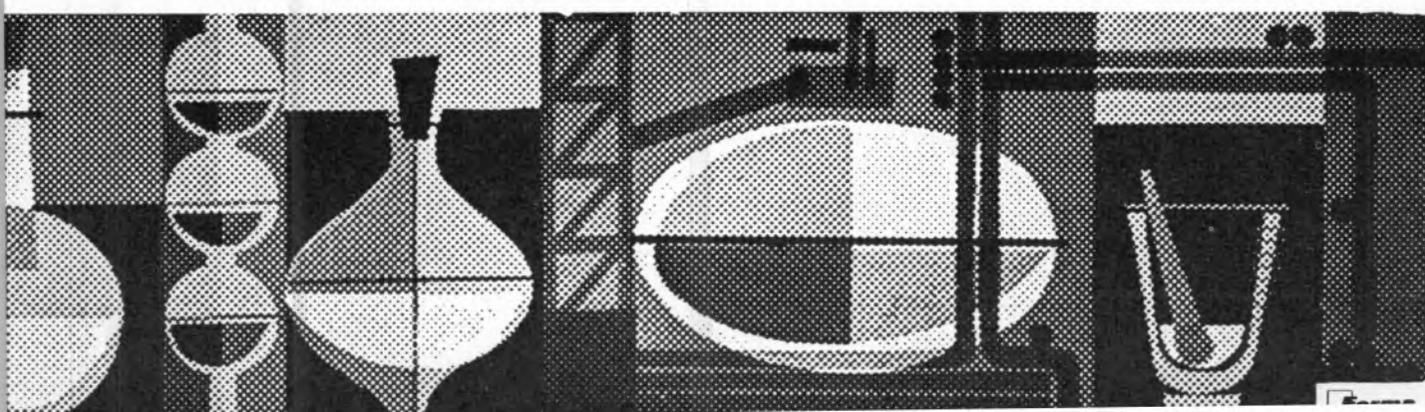
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31





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

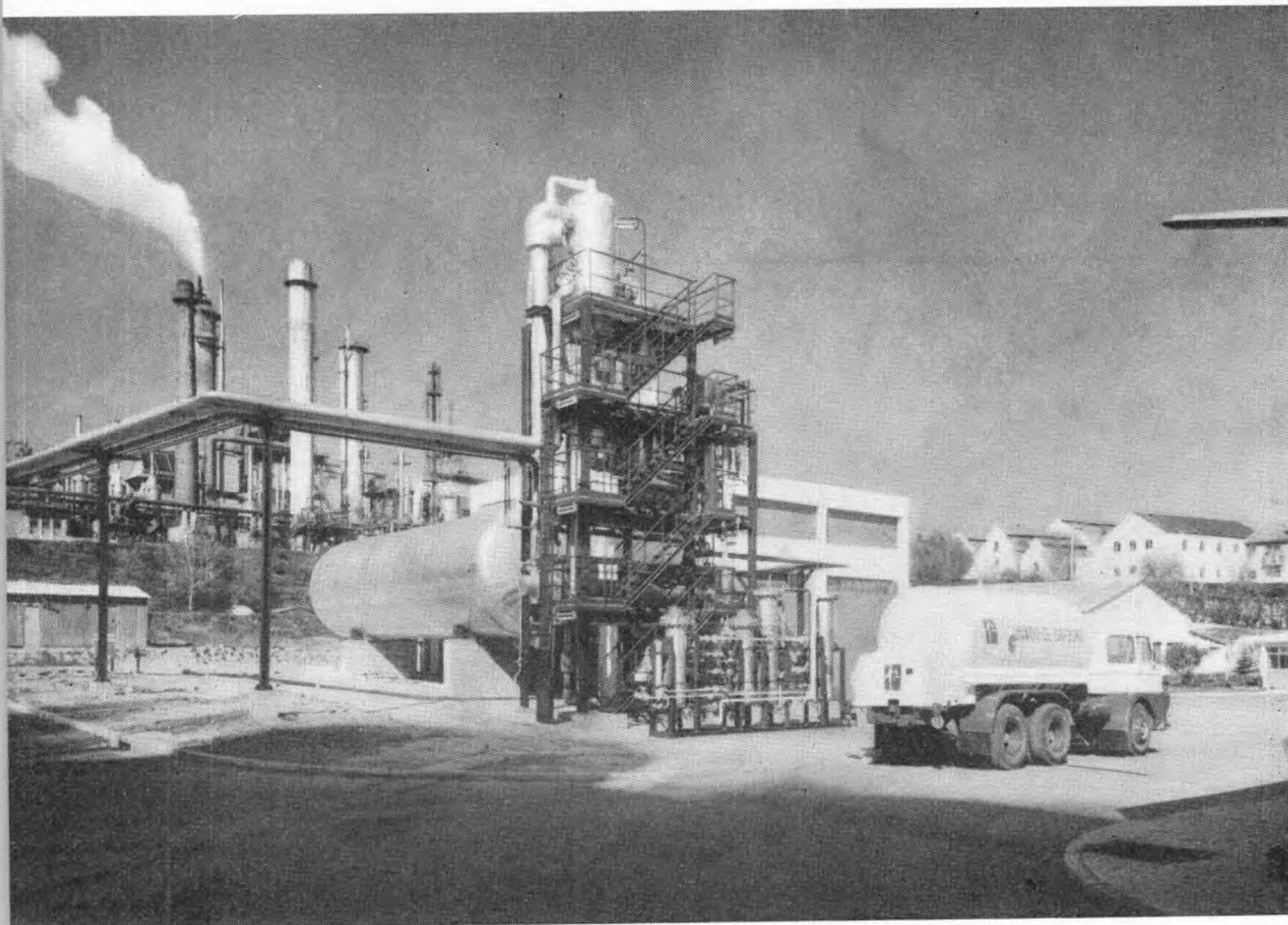
$$y = k_3 \frac{dx}{dt} + k_2 x + k_1 \int x dt$$



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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

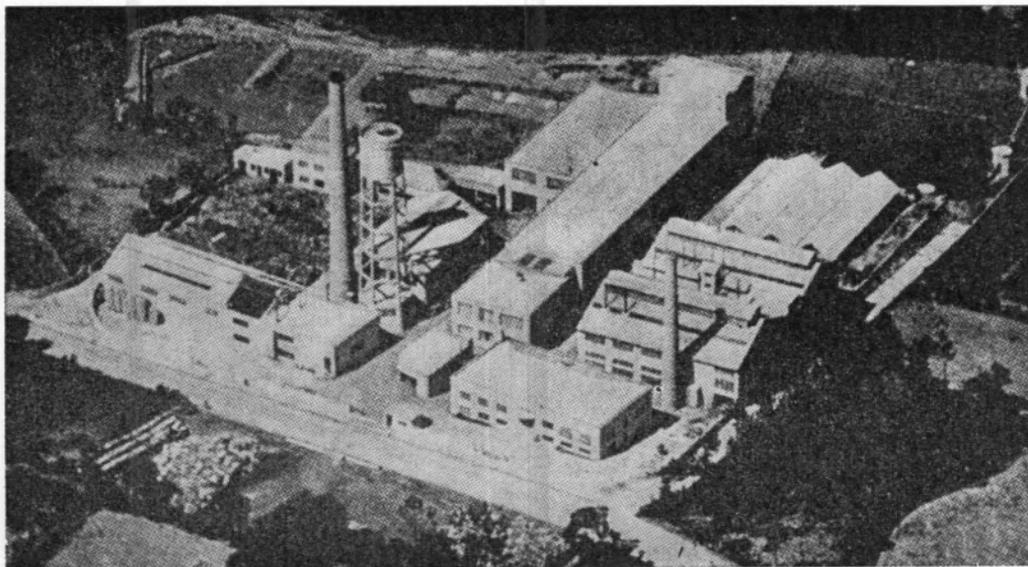
CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Nova Instalação:
Produção de
Dióxido de Carbono Extra-puro*

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 ATMOSFERICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moruira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais

DETERGENTES INDUSTRIAIS

HIGIENE E LIMPEZA

Fabricante de uma vasta gama de detergentes industriais para as mais variadas aplicações, Indústrias Lever Portuguesa, Lda. prosseguem no seu sério esforço de investigação com vista a servir cada vez melhor as necessidades de um mercado em constante evolução.

**Lever
Industrial
International**



IND. LEVER PORTUGUESA, LDA - SACA VEM · PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01

M. IRENE MONTENEGRO

M. JOAQUINA CRUZ

M. LOURDES MATIAS

Departamento de Química
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa-6



DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS

II — Polarografia

Apresenta-se um método de doseamento dos iões nitrato e nítrito num electrólito suporte de uranilo; traçam-se curvas padrão, estudam-se os interferentes e eliminam-se os que causam maiores problemas. Por fim faz-se a aplicação deste método a amostras de águas, adubos e cloreto de sódio.

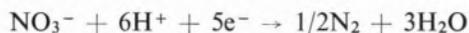
I — INTRODUÇÃO

Como o doseamento do nitrato e do nítrito tem sido bastante estudado pela técnica polarográfica, pareceu conveniente fazer uma pesquisa bibliográfica, que desse um panorama geral dos métodos já estudados de modo a ser possível escolher aquele ou aqueles que, dentro do tipo de trabalho e das necessidades do laboratório, resultasse mais útil e apropriado.

Segundo H. WHITNEY WHARTON (1) o cloreto de zirconilo funciona bastante bem como electrólito suporte na redução do ião nitrato. Verificou-se experimentalmente que esta reacção é catalisada pelos iões Zr^{4+} produzidos em meio ácido, segundo o esquema:



Existem, contudo, inconvenientes que consistem na alteração do carácter da onda polarográfica do nitrato com a idade da solução de zirconilo e no facto do doseamento ser apenas possível para aquele ião nada havendo feito para o ião nítrito. Nos trabalhos de SUSANA M. DE SALAS (2) por um lado e de RUSSELL E. FRAZIER (3) por outro, utiliza-se como electrólito suporte uma solução do ião uranilo. A redução do ião uranilo catalisa a redução do ião nitrato em meio de ácido clorídrico diluído. Nestas condições, a redução do ião uranilo origina duas ondas, a primeira resultante da redução do urânio $6+$ a $5+$ e a segunda resultante da redução do urânio $5+$ a $3+$. A redução do ião nitrato ocorre ao mesmo potencial da segunda onda do ião uranilo, segundo o esquema:



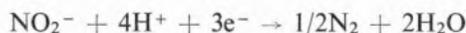
Nestes trabalhos porém, o doseamento é feito também apenas para o ião nitrato, ficando por resolver o problema do ião nítrito.

RAYMOND ANNINO (4) resolve o problema utilizando uma solução tampão de ácido cítrico para o doseamento do ião nítrito na amostra; o ião nitrato é doseado empregando como electrólito suporte uma solução do ião uranilo, após destruição dos nítritos com azida de sódio, visto que estes interferem.

Com base neste estudo pretendeu-se fazer o doseamento simultâneo de nitratos e nítritos utilizando

o mesmo electrólito que é uma solução de acetato de uranilo.

Isto é possível em virtude do ião nitrito originar a mesma onda que o nitrato em presença do ião uranilo, segundo o esquema:



Nestas circunstâncias, pensou-se ser possível dosear os dois iões simultaneamente, eliminar depois os iões nitrito, fazer o doseamento dos iões nitrato e, por diferença, obter a quantidade de nitrito presente.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

As determinações foram feitas num polarógrafo PO₄ Radiometer com células do tipo V 500; usaram-se ânodos de mercúrio tendo sido este trides-tilado em destilador de vidro após limpeza química com ácido azótico, água bidestilada e acetona.

A água utilizada foi bidestilada num bidestilador de quartzo e todos os reagentes usados eram de boa qualidade analítica.

2.2 — ESTUDO DE MÉTODOS

Começou-se por ensaiar três electrólitos suporte que designaremos por *a*), *b*) e *c*), tendo todos como base o acetato de uranilo; as suas concentrações finais são respectivamente $8 \times 10^{-4}\text{M}$, $2 \times 10^{-4}\text{M}$ e $1 \times 10^{-4}\text{M}$ em uranilo. A preparação foi feita do seguinte modo:

— Electrólito *a*): dissolver 0,34 g de acetato de uranilo, 14,80 g de cloreto de potássio, 25 cm³ de ácido acético glacial e 1,7 cm³ de ácido clorídrico concentrado, em água bidestilada e levar a 1 litro. A concentração final em uranilo, na solução a polarografar é $8 \times 10^{-4}\text{M}$, ou seja, medem-se 5 cm³ do electrólito para balão de 10 cm³.

O potencial de meia-onda correspondente é cerca de — 1,0V em relação à piscina de mercúrio.

— Electrólito *b*): dissolver 0,47 g de acetato de uranilo, 37,28 g de cloreto de potássio, 4,06 cm³ de ácido clorídrico concentrado (*d* = 1,19) em

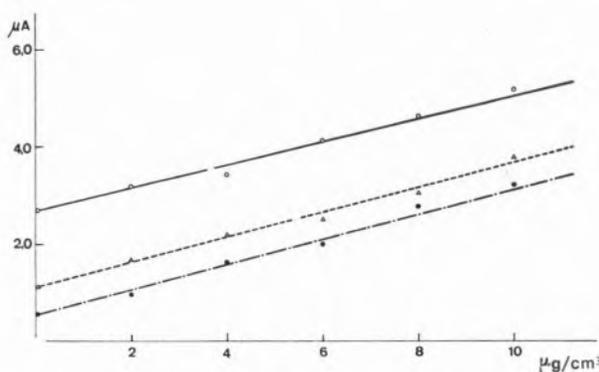


Fig. 1 — Curvas padrão de iões nitrato de 0 a 10 µg/cm³ nos electrólitos:

- electrólito a)
- - - electrólito b)
- · - · electrólito c)

água bidestilada e levar a um litro. A concentração final em uranilo na solução a polarografar é $2 \times 10^{-4}\text{M}$, ou seja, medem-se 2 cm³ para balão de 10 cm³. O potencial de meia-onda correspondente é cerca de — 1,0V em relação à piscina de mercúrio.

— Electrólito *c*): dissolver 0,21 g de acetato de uranilo, 37,28 g de cloreto de potássio e 4,1 cm³ de ácido clorídrico em água bidestilada e levar a 1 litro. A concentração final em uranilo na solução a polarografar é $1 \times 10^{-4}\text{M}$, ou seja, medem-se 2 cm³ para balão de 10 cm³. O potencial de meia-onda correspondente é cerca de — 1,0V em relação à piscina de mercúrio.

O pH dos três electrólitos é de 2,2.

Traçaram-se curvas padrão de 0 a 10 µg/cm³, nos três electrólitos, para iões nitrato e nitrito e compararam-se as sensibilidades oferecidas por cada um deles. Seguidamente fêz-se um estudo pormenorizado dos interferentes e tentou-se eliminar aqueles cuja presença provocava maiores problemas.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. — CURVAS PADRÃO

Nas figs. 1 e 2 apresentam-se curvas padrão dos iões nitrato e nitrito respectivamente, nos três electrólitos estudados.

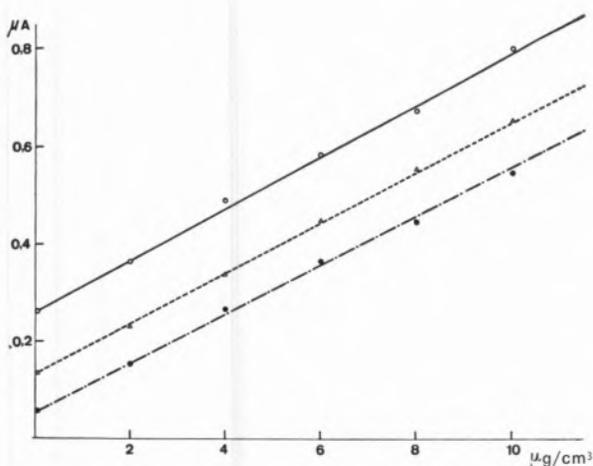


Fig. 2 — Curvas padrão de íões nitrato de 0 a 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ nos electrólitos:

- electrólito a)
- - - electrólito b)
- . - . electrólito c)

Conclui-se da observação dessas curvas que o electrólito que permite maior sensibilidade é o electrólito c) visto o respectivo branco originar a onda mais baixa. Foi conseqüentemente este o que utilizámos para estudos posteriores.

Com o electrólito a) não se conseguem dosear concentrações abaixo de $1\mu\text{g}/\text{cm}^3$; com o electrólito b) doseiam-se concentrações até $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e com o electrólito c) conseguem-se doseamentos até $0,1\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Da observação das figs. 1 e 2, em virtude da inclinação das curvas padrão, conclui-se que o método é mais sensível para o nitrato do que para o nitrito e, portanto, as concentrações limites atrás mencionadas para doseamento do nitrato são ligeiramente superiores no que se refere ao nitrito.

Na fig. 3 apresentam-se duas ondas polarográficas correspondentes aos íões nitrato e nitrito nas seguintes condições:

Sensibilidade: $20\mu\text{A}$; tempo de desarejamento com azoto: 10 min.; velocidade de gotejamento: 18 gotas/min.; temperatura: 25°C ; velocidade do papel: 4 cm/min.; velocidade do potenciômetro: 0,1 Volt/cm.

3.2 — INTERFERENTES

Embora se tivesse feito um estudo bastante pormenorizado dos interferentes, apresentam-se os resultados dum modo resumido.

No doseamento do nitrato não interferem, ou interferem pouco, os íões Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Sn^{2+} , Sr^{2+} , BO_3^{3-} , Br^- , Cl^- , (quando presentes em quantidades pelo menos 100 vezes superiores às do íão NO_3^-); os íões Al^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , F^- , NO_2^- , PO_4H_2^- , interferem bastante (mesmo para quantidades inferiores ao íão NO_3^- presente); os íões Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-} interferem mas em mais baixa escala que os anteriores. No doseamento do nitrito interferem pouco os íões Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , BO_3^{3-} , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , (quando presentes em quantidades pelo menos 100

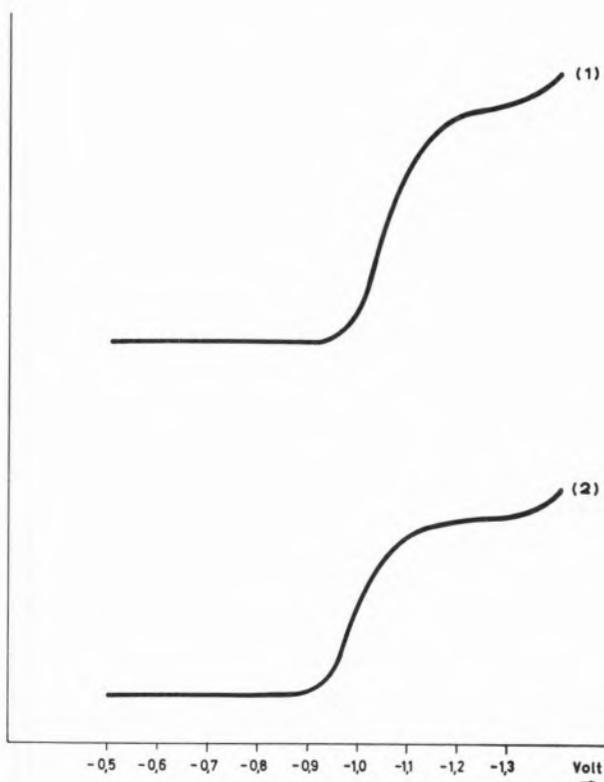


Fig. 3 — Curvas polarográficas de íões nitrato e nitrito.
1) $5\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de nitrato;
2) $5\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de nitrito.

vezes superiores à do íão NO_2^- presente); os íões Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , PO_4H_2^- , NO_3^- , S^{2-} interferem bastante (mesmo para quantidades inferiores ao íão NO_2^- presente); os íões Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , CO_3^{2-} , F^- , interferem em mais baixa escala que os anteriores.

3.3 — ELIMINAÇÃO DE INTERFERENTES

Atendendo à natureza das amostras que pretendíamos analisar (adubos, cloreto de sódio e águas) e que os dois primeiros tipos não possuem, em princípio, iões em quantidade tal que possam causar, problemas, debruçámo-nos em particular, para os iões que certo tipo de águas, em geral, possuem e que possam interferir.

Pensámos assim nos iões carbonato e fluoreto os quais tentámos eliminar; por outro lado, atendendo ao facto de no doseamento simultâneo do nitrato e do nitrito ser necessário eliminar este último para dosearmos o primeiro por diferença, fizemos essa tentativa por dois processos diferentes e optámos pelo que nos pareceu mais conveniente.

3.3.1 — Carbonato

As águas carbonatadas possuem um pH bastante elevado e é devido a isto que, provocando um aumento do pH do electrólito, o ião carbonato interfere.

A respectiva eliminação faz-se simplesmente trazendo a solução a polarografar ao pH do electrólito, com ácido clorídrico.

3.3.2 — Fluoreto

Atendendo a que mesmo em águas com alto teor de iões fluoreto estes nunca excedem a quantidade de 1 mg/litro, tentou-se eliminar na solução a polarografar $1\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de ião fluoreto com cloreto de alumínio na concentração de $8 \times 10^{-4}\text{M}$. Verificou-se ainda que nesta concentração não há interferência do reagente nas ondas do nitrato e do nitrito.

3.3.3 — Nitrito

Estudaram-se dois processos de eliminação do nitrito: com ácido sulfâmico e com metanol. No primeiro caso a reacção que conduz à eliminação pode ser esquematizada do seguinte modo:



Adiciona-se ácido sulfâmico à amostra de modo que fique na concentração de $20\mu\text{g}/\text{cm}^3$, espera-se

Tabela I

Padrão NO_3^- $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	i_d (μA)	
	com $0,8\text{ cm}^3$ de metanol	sem metanol
0	0,60	0,64
2	1,42	1,54
4	2,37	2,36
6	3,28	3,28

meia hora e polarografa-se. Conseguimos assim eliminar iões nitrito na concentração de $5\mu\text{g}/\text{cm}^3$ tendo-se verificado que não adianta aumentarmos a concentração de ácido sulfâmico para conseguirmos eliminar maior quantidade de nitrito.

O segundo método consiste no uso de metanol cuja reacção com o nitrito é a seguinte:



Fez-se o estudo da quantidade ideal de metanol para eliminar o nitrito.

Verificou-se que $0,8\text{ cm}^3$ de metanol são perfeitamente suficientes para eliminar até $500\mu\text{g}$ de nitrito.

A técnica consiste em adicionar $0,8\text{ cm}^3$ de metanol à amostra, ferver e levar a balão de 10 cm^3 com o electrólito suporte.

A não interferência do metanol pode ser verificada na tabela I onde se apresentam valores de 0 a $6\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de nitrato com e sem metanol.

Dos dois métodos apresentados conclui-se ser o do metanol o mais eficaz para a eliminação do nitrito sendo portanto, este o que se passou a utilizar nas determinações seguintes.

4 — DOSEAMENTO SIMULTÂNEO DO NITRATO E DO NITRITO

O doseamento simultâneo faz-se, como já se disse, em I, ou seja, traçando o polarograma da amostra, cuja altura é proporcional à quantidade de nitrato e de nitrito presentes, eliminando o nitrito com metanol e registando um novo polarograma cuja altura, desta vez, é apenas proporcional à quanti-

Tabela II

Misturas	1	2	3	4	5	6	7
NO ₃ ⁻ adicionado (µg/cm ³)	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00	20,00	1,00
NO ₃ ⁻ encontrado (µg/cm ³)	4,81	9,92	1,07	4,90	9,92	19,80	1,04
NO ₂ ⁻ adicionado (µg/cm ³)	5,00	5,00	10,00	10,00	1,00	1,00	20,00
NO ₂ ⁻ encontrado (µg/cm ³)	5,02	5,21	9,70	10,13	0,99	1,11	19,91

dade de nitrato presente; a diferença das alturas destes dois polarogramas é proporcional à concentração do nitrito.

Para provar a possibilidade desta técnica fizeram-se soluções sintéticas correspondentes a diferentes misturas de nitrato e nitrito e procedeu-se ao respectivo doseamento.

Na tabela II estão indicadas as concentrações de nitrato e nitrito utilizadas e os valores para elas encontrados por este método.

A partir dos dados obtidos pode concluir-se que há possibilidade de fazer o doseamento simultâneo dos dois aniões.

5 — APLICAÇÕES

Tentou-se a aplicação deste método à determinação de iões nitrato e nitrito em águas de várias origens e em cloreto de sódio, e à determinação de iões nitrato em adubos.

Na aplicação a águas o método mostrou-se bastante eficaz tendo sido os resultados comprovados por outras técnicas.

No que diz respeito ao cloreto de sódio procede-se à dissolução da amostra em água e depois às tomas convenientes da solução. As concentrações, que poderão ser excessivas, do ião cloreto e do ião sódio não interferem como já foi indicado no

parágrafo 3.2. Os resultados foram também confirmados com os obtidos por outras técnicas concluindo-se portanto a boa aplicabilidade do método. Em relação aos adubos procedeu-se em primeiro lugar à sua solubilização com uma pequena quantidade de ácido clorídrico concentrado e diluindo depois com água até um volume conveniente. Verificou-se também neste caso que a grande quantidade de cálcio não oferece problemas. Os resultados obtidos na determinação do ião nitrato foram idênticos aos dados por outros métodos.

BIBLIOGRAFIA

- Wharton, H. W., *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 134 (1965).
- Salas, S. M., *Rev. Obras Sanit. Nacion. (Buenos Aires)*, **15**, 5 (1963).
- Frazier, R. E., *J. Am. Water Works Assoc.*, **55**, 5 (1963).
- Annino, R. e McDonald, J. E., *Anal. Chem.*, **33**, XXX (1961).

ABSTRACT

A method for nitrate and nitrite determination in an uranyl supporting electrolyte is studied; calibration curves are presented and interferences studied, the most important ones being eliminated. Applications of this method are made on water, fertilizers and sodium chloride samples.



A COMPARATIVE STUDY OF THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME BIS- π CYCLOPENTADIENYL TRANSITION METAL DERIVATIVES ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂

The electronic spectra of a large number of organometallic complexes of the general type ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂ where $M=Ti(IV), Zr(IV), V(IV), Mo(V), W(V), Mo(IV), W(IV)$ and $Re(V)$ and $L = H^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCH_3^-, etc.$, were studied. The spectra were recorded from solutions in organic solvents at room temperature and some were also recorded from «glasses» at 77°K. The spectra obtained are compared with those previously reported. Tentative assignments are proposed on the basis of a simple M. O. model. The charge—transfer bands have been assigned and discussed in terms of optical electronegativities.

1 — INTRODUCTION

Although electronic spectra have been currently used in organometallic chemistry as a fingerprint technique, only in a relatively small number of cases have detailed studies of the electronic spectra been carried out. This situation is mainly due to the complexity and low symmetry and hence difficulty in the interpretation of the spectra of most of the molecules found in this field of chemistry.

Ferrocene is probably the most thoroughly studied organometallic compound. In particular, several theoretical treatments have been proposed to account for the electronic structure (1—7) and attempts have been made to correlate these with the absorption spectrum (8,9). More recently the spectrum of ferrocene isolated in inert matrices (Ar, Kr, Xe, CH₄, N₂) at 20° K was reported by SMITH and MEYER (10).

Much less attention has been paid to the bent metallocene complexes of the type ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂. The electronic spectra of some complexes of this class have been reported and, in some cases, tentative assignments have been proposed. Often however, the spectra have only been used to fingerprint the compounds and as such they are sometimes incomplete. A more detailed study concerning some titanium and vanadium derivatives has been reported by CHIEN who proposed a molecular orbital model for the molecules (12). In order to try to obtain more information about the bonding in this class of molecules we decided to study in some detail the electronic spectra of a large number of the complexes of the type ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂.

2 — M. O. DIAGRAM FOR ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂

The symmetry of the complexes ($\pi-C_5H_5$)₂ML₂ is assumed to be approximately C_{2v}. This is in agreement with observations by X-ray diffraction methods (12). In this symmetry point group all the orbitals are non-degenerate and a large number of energy levels is to be expected.

The M. O. scheme proposed by CHIEN (11) is given in fig. 1. In this model the ligands LL and the cyclopentadienyl rings contribute towards the eight bonding molecular orbitals of the molecule.

The approach is different from the one proposed by BALLHAUSEN and DAHL (13) where three electron pair bonds to each of the π -C₅H₅ ligands and one electron pair bonds to each of the ligands was proposed. (1)

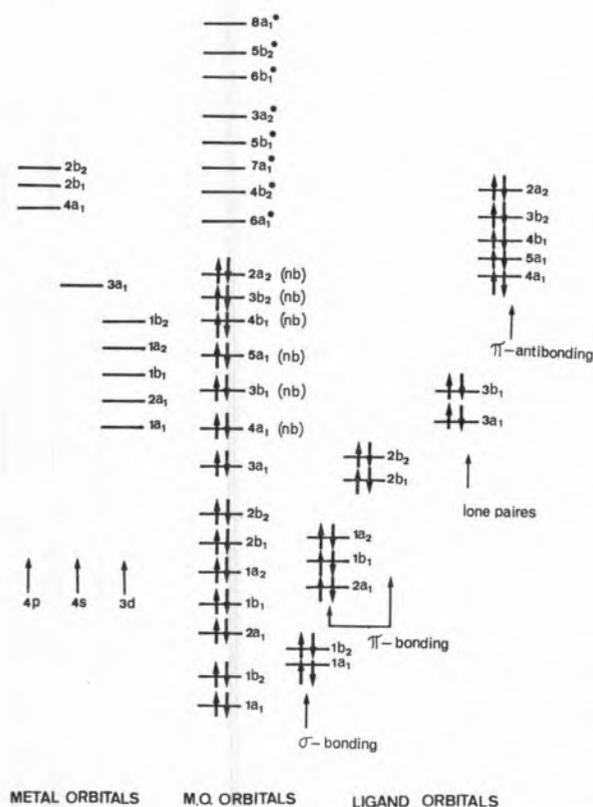


Fig. 1 — Diagram of the ligand orbitals involved in the metal-ligand bonding in the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$ (11). The occupation of the orbitals is given for a d^0 complex. (nb) \equiv non-bonding.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

3.1 — d^0 complexes

The electronic of the d^0 complexes studied in this work are given for comparison in table 1 (the spectra of TiX_4) and some of the characteristic spectra are shown in fig. 2.

The spectra of the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}_2$ (L = Cl, Br, I) measured by the present author are in good agreement, within the experimental error, with those reported previously (11).

The case of the d^0 complexes is particularly convenient to start this study, because as there are no d electrons all the transitions observed are either mainly ligand to metal charge transfer bands or mainly internal ligand transitions.

The spectra of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}_2$ (L = Cl, Br and I) show four distinct bands. This is quite different from the spectra of the compounds TiCl_4 , $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7$, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ and $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ where only two bands were observed in all the cases (15). The authors concluded that the symmetry of all these molecules (even $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$) is very close to T_d . This is clearly not the case for the bis- π -cyclopentadienyl derivatives and the C_{2v} symmetry has to be considered. That the low symmetry effects (splitting of e and t_2) in these complexes are strong is shown by the fact that the d^2 complexes are diamagnetic (17).

The dipolar vector in C_{2v} contains the representations A_1 (\parallel), B_2 (\perp) and B_1 (\perp). In the M. O. scheme presented, the following transitions are possible:

(I) Another M.O. model for the $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$ molecule was recently developed by J. C. GREEN *et al.* (14). From the study of the photoelectron spectra of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}$ and $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CH}_3)_2$ these authors have concluded that the relative energy levels are only marginally changed when the parallel cyclopentadienyl rings are distorted to give the bent $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$ system. The set of orbitals for the bent $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ system can thus be obtained by eclipsing the rings in ferrocene ($D_{5d} \rightarrow D_{5h}$) and then bending the system ($D_{5h} \rightarrow C_{2v}$). The complete scheme for $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$ is arrived at by the interaction of these orbitals with the halogen atom orbitals. The π -orbitals on the halogen are little affected by the bent ring grouping but the σ orbitals interact strongly with this system, leaving one orbital unaffected. It is this orbital that may be utilised in the bonding of compounds such as $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ and is the lone pair orbital of the BALLHAUSEN and DAHL (13) and ALCOCK (13-a) hybrid schemes for compounds of the type $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$ and $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ respectively. This is the major advantage of the GREEN scheme over the CHIEN scheme since the latter does not account for the bonding in compounds such as $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$.

Although the ordering of the energy levels in the GREEN model is somewhat different from the ordering in the CHIEN model, this does not affect essentially the assignments proposed in this work, as the symmetry of the two highest occupied orbitals and of the lowest unoccupied orbital in the d^0 halogen complexes is the same in both cases.

(core)	(4b ₁) ²	(3b ₂) ²	(2a ₂) ²		A ₁	
→ (core)	(3b ₂) ²	(4b ₁) ²	(2a ₂) ¹	(6a ₁ *) ¹	A ₂	(1)
→ (core)	(3b ₂) ²	(4b ₁) ²	(2a ₂) ¹	(4b ₂ *) ¹	B ₁	(2)
→ (core)	(3b ₂) ²	(4b ₁) ¹	(2a ₂) ¹	(4b ₂ *) ¹	B ₁	(2)
→ (core)	(3b ₂) ²	(4b ₁) ¹	(2a ₂) ²	(4b ₂ *) ¹	B ₂	(4)
→ (core)	(3b ₂) ¹	(4b ₁) ²	(2a ₂) ²	(6a ₁ *) ¹	B ₂	(5)
→ (core)	(3b ₂) ¹	(4b ₁) ²	(2a ₂) ²	(4b ₂ *) ¹	A ₁	(6)

and CHIEN (11) has proposed the following assignments

Band	Transition	Comment
I	1	symmetry forbidden
II	2	symmetry allowed
III	(3) + (5)	symmetry allowed; 4b ₁ , 3b ₂ nearly degenerated
IV	(4) + (6)	Idem

No evidence is presented by CHIEN for the relative order of the first five anti-bonding M. O. orbitals which can be expected to be mainly d orbitals in character: the lowest energy orbital seems to be correctly proposed as a₁* since the low molar absorption coefficient of the first band observed is consistent with the assignment to a symmetry forbidden transition. By the same argument the second transition being much more intense will not be to an a₁* orbital but to any of the other three as this will give a symmetry allowed transition. The assignment of the second anti-bonding orbital as b₂* is somewhat arbitrary.

The position of the first charge-transfer band has been rationalized empirically, with good success, in a number of complexes (mainly octahedral halides) by Jorgensen making use of the concept of optical electronegativity

$$\sigma_{\text{corr}} = 30 (x_{\text{opt}} [\text{L}] - x_{\text{opt}} [\text{M}]) + \Delta \quad (18)$$

where σ_{corr} is the position of the first charge-transfer band in kK corrected for electronic repulsion;

Δ , is the orbital energy difference due to the ligand field splitting and only applies if the lowest sub-shell is filled and the electron transition is to a higher sub-level; $x_{\text{opt}} [\text{L}]$ and $x_{\text{opt}} [\text{M}]$ are the optical electronegativities of the ligand and of the metal respectively.

In order to obtain some information about the nature of the highest occupied non-bonding orbital, in the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$, from which the first transition is supposed to come, the «apparent optical electronegativity» of that orbital

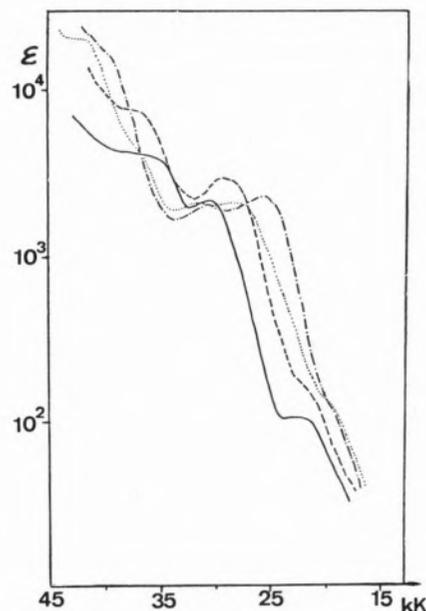


Fig. 2 — Electronic spectra of the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}_2$ in CH_2Cl_2
—, $L = \text{F}$; - - -, $L = \text{Cl}$; - · - ·, $L = \text{Br}$; ····, $L = \text{I}$

Table 1
Electronic spectra of the d^0 complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$

Compound	Solvent	Position of the bands kK (Molar absorption coefficient)				Ref.
		I	II	III	IV	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$	dioxan	29.6 sh (8.6×10^2)	34.5 (3.1×10^2)			This work
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrI}_2$	»	22.1 (5.2×10^2)	28.0 (1.9×10^3)	36.3 (1.2×10^4)		»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$	CH_2Cl_2	25.5 sh (3.9×10^2)	31.0 (4.1×10^3)		40.5 (2.2×10^4)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	»	19.1 (2.0×10^2)	25.5 (2.3×10^3)	31.5 (5.0×10^3)	39.2 (2.1×10^4)	» and (11)
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$	»	18.2 (2.1×10^2)	23.3 (4.3×10^3)	30.5 (8.0×10^3)	36.0 (1.8×10^4)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiI}_2$	»	16.8 (6.0×10^2)	20.0 (1.5×10^3)	27.7 (3.3×10^3)	34.2 (7.0×10^3)	»
TiCl_4	cyclohexane	34.84	42.3			(16)
TiBr_4	»	29.0	35.0			»

$x_{\text{opt}} [\text{CpL}]$ was calculated. The values of the optical electronegativities of Ti(IV) and Zr(IV) were calculated from the reported spectra of the halides (16,19) and are $x_{\text{opt}} [\text{Ti(IV)}] = 1.93$ (from TiCl_6^{2-}); 1.84 (from TiCl_4) and $x_{\text{opt}} [\text{Zr(IV)}] = 1.59$. The value of $x_{\text{opt}} [\text{Zr(IV)}]$ is in good agreement with the value reported by Jorgensen (1.60) but the value calculated for $x_{\text{opt}} [\text{Ti(IV)}]$ is lower than the value reported by that author (2.05) (20). For the

qualitative level of our arguments this difference is not important.

The values calculated for $x_{\text{opt}} [\text{CpL}]$ are given in Table 2 together with the values reported for the ligands.

- a — calculated from $x_{\text{opt}} [\text{Ti(IV)}] = 1.84$
b — calculated from the values reported by Jorgensen

Table 2

L	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}_2$ $x_{\text{opt}}[\text{CpL}]$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrL}_2$ $x_{\text{opt}}[\text{CpL}]$	$x_{\text{opt}} [\text{L}]$	$x_{\text{opt}} [\text{C}_5\text{H}_5^-]$
F	2.93 ^b 2.78 (2.69) ^a	—	3.9	2.4 — 2.7
Cl	2.68 2.57 (2.48)	2.58	3.0	
Br	2.66 2.54 (2.45)	—	2.8	
I	2.61 2.49 (2.40)	2.33	2.5	

Table 3

Compound I. P. (V) (22)		Compound I. P. (V) (23)		Compound I. P. (V) (24)	
CH ₃ Cl	11.28	TiCl ₄	11.7	(π -C ₅ H ₅) ₂ Cr	8.4 – 10.0
CH ₃ Br	10.7	TiBr ₄	10.6	(π -C ₅ H ₅) ₂ Fe	9.1 – 10.2
CH ₃ I	9.85	TiI ₄	(?)	(π -C ₅ H ₅) ₂ Ru	9.2 – 10.0
				C ₅ H ₆	8.4 – 9.2

Comparison of the calculated values of the optical electronegativities with those reported for the halides (18) and for C₅H₅⁻(¹) (20,21) provides, in an empirical way, some idea about the nature of the highest non-bonding orbital in these complexes. It is to be expected that the non-bonding orbitals (ligands anti-bonding) will have contributions from both the halide and the cyclopentadienyl ligands

$$\psi_{\text{CpL}} = \lambda \psi_{\text{halide}} + (1 - \lambda^2)^{1/2} \psi_{\text{C}_5\text{H}_5^-}$$

The apparent optical electronegativity of the highest non-bonding orbital in the case of the fluoride complex is much lower than that of the pure fluoride and not much larger than that of the cyclopentadienyl ligand. This may be an indication that this orbital is mainly cyclopentadienyl in character.

In going from F to Cl to Br to I the contribution of the halide increases and in the case of the iodide the transition is probably from an orbital which has a large iodide character.

These conclusions seem to find some support from the values of the ionization potentials of some halides and metallocene compounds measured by photoelectron spectroscopy.

The values of the first ionization potential assigned to the ligand antibonding orbitals, of some of the representative compounds are given in Table 3. The highest π -antibonding of the chloride and bromide (and therefore the fluoride) may be expected to lie underneath the highest π -antibonding orbital of the cyclopentadienyls. In the case of the iodide there is little difference in the values of the ionization potentials of the iodide and of the cyclopentadienide ligands and the relative

order of the respective highest antibonding orbitals is difficult to establish.

The difference between the spectra of the corresponding complexes of titanium and zirconium may thus be rationalized in terms of the difference in optical electronegativity between Ti(IV) and Zr(IV) which results in the expected hypsochromic shift of the absorption bands of the zirconium complexes.

Band III in (π -C₅H₅)₂TiF₂ was not observed as it presumably has moved under, and is hidden by, band IV. Band IV in (π -C₅H₅)₂ZrI₂ was not observed and it can be expected to come at about 45 kK. In (π -C₅H₅)₂ZrCl₂ neither band III nor band IV were observed and they could be expected in the region 43-46 kK.

3.2 d¹ complexes

The spectra of the d¹ complexes studied are tabulated in table 4 and some of the characteristic spectra are shown in fig. 3.

The spectra of the d¹ complexes (π -C₅H₅)₂ML₂ can be expected to be more complex than those

(¹) The value of the optical electronegativity of the ligand C₅H₅⁻ is not very well-established. The value 2.4 was calculated by JORGENSEN and PAPPALARDO from the spectrum of (C₅H₅)₃Yb, but the value $x_{\text{opt}} = 2.7$ was proposed by the same authors as more representative of the reducing character of a single C₅H₅⁻. In the case of the complexes (π -C₅H₅)₂ML₂ some interaction exists between the two cyclopentadienyl rings and the effective value of x_{opt} is probably somewhere between 2.4 and 2.7. We are also assuming that the value of x_{opt} will not, within these limits, depend very much on the type of bonding.

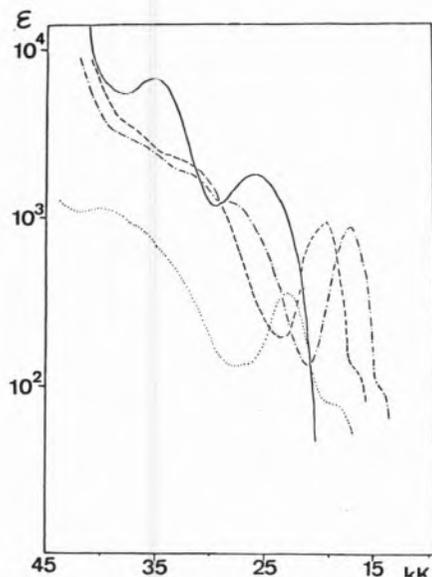


Fig. 3 — Electronic spectra of some d^1 complexes:
 —, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$; — — —, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WBr}_2\text{PF}_6$;
 — · —, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoBr}_2\text{PF}_6$; ·····, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2\text{PF}_6$

of the d^0 complexes as d-d transitions are now possible, and four transitions may in principle occur.

The spectrum of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ studied by CHIEN, and in good agreement with the present work, is surprisingly simple, only two bands being observed. These have been assigned as charge transfer bands corresponding to transitions II and IV of the d^0 complexes. The optical electronegativity of V (IV) being larger than that of Ti (IV) ($x_{\text{opt}}[\text{V(IV)}] = 2.33$ calculated from the reported spectrum of VCl_4 (16)), the relatively high position of the first band in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$, after taking into account the interelectronic repulsion, indicates a reasonable large energy separation between the orbitals $6a_1^*$ and $4b_2^*$. It is surprising that no d-d bands were observed. This may be due to the fact that the first d-d band may be very weak and that at the concentration of the solution used it was not observed. On the other hand the first charge transfer band is very broad and it may be that transitions from $6a_1^*$ to higher orbitals are hidden under this band. The spectra of the Mo(V) complexes show more

bands than that of the isoelectronic vanadium d^1 complex but these appear as ill-defined shoulders. The charge transfer band corresponding to the transition to the first empty anti-bonding orbital is now expected to come at higher energy as the optical electronegativities of Mo(V) and W(V) are smaller than that of V(IV) ($x_{\text{opt}}[\text{Mo(V)}] = 2.06 - 2.1$; $x_{\text{opt}}[\text{W(V)}] = 1.92 - 2.0$, the first value being calculated from the values of the «uncorrected» first charge-transfer band of the reported spectra of MoCl_6^- and WCl_6^- (25) and the second value being the reported for the optical electronegativities of Mo(VI) and W(VI) (20)). A reasonable assignment (in fair agreement with the «apparent» optical electronegativity of (CpL) and assuming band A to be $6a_1^* \rightarrow 4b_2^*$) is to consider band D as the first charge transfer band corresponding to band II in the d^0 complexes. This is also in agreement with the appearance of a corresponding band at 27,4 kK in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbI}_2$ (26).

Band A which appears as a shoulder in the low energy side of band B seems clearly to be a d-d band presumably due to the transition $(6a_1^*)^1(4b_2^*) \rightarrow (6a_1^*)(4b_2^*)^1$ (this transition is symmetry



Fig. 4 — Electronic spectra of the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoL}_2$ in CH_2Cl_2
 —, $L = \text{H}$ (a); — — —, $L = \text{Cl}$; — · —, $L = \text{Br}$; ·····, $L = \text{I}$; (a) in dioxan

Table 4

Electronic spectra of d^1 complexes $(\pi-C_5H_5)_2ML_2$

Compound	Solvent	Position of the band kK (Molar absorption coefficient ϵ)					Ref.
		A	B	C	D	E	
VCl ₄	cyclohexane	9.0		24.2	33.2		(12)
$(\pi-C_5H_5)_2VCl_2$	CH ₂ CH ₂	A	B	C	D 26.5 (1.9 × 10 ³)	E 35.7 (7.0 × 10 ³)	This work and (11)
$(\pi-C_5H_5)_2NbI_2$	ethanol		19.3 (9.5 × 10 ²)		27.4 (7.72 × 10 ³)	34.2 (1.25 × 10 ⁴)	26
$(\pi-C_5H_5)_2MoCl_2PF_6$	dioxan	15.5 sh (10 ²)	20.4 (1.3 × 10 ³)	27.5 sh (9 × 10 ²)	34.8 (4.1 × 10 ³)	41 (5.9 × 10 ³)	This work
$(\pi-C_5H_5)_2MoBr_2PF_6$	»	14.4 sh (10 ²)	17.3 (9.3 × 10 ²)	28 sh (1.3 × 10 ³)	31.9 sh (1.9 × 10 ³)	36 sh	»
$(\pi-C_5H_5)_2WCl_2PF_6$	»	18.0 sh (8.0 × 10)	23 sh (3.7 × 10 ²)	36 sh (8.3 × 10 ²)	39.4 sh (1.1 × 10 ³)		»
$(\pi-C_5H_5)_2WBr_2PF_6$	»	17.0 sh (1.3 × 10 ²)	19.5 (1.0 × 10 ³)	33 sh (2.2 × 10 ³)	37 sh (3.3 × 10 ³)		»

allowed and the low value of the absorption coefficient shows little ligand contribution to the orbitals involved in the transition). Band B has probably also some d-d character but the higher value of the absorption coefficient implies a larger contribution of the ligand to at least one of the orbitals involved. Band C appears as a shoulder in the spectra of the Mo and W complexes and its assignment is uncertain.

It should be mentioned that due to the low solubility of the molybdenum and tungsten complexes the

values of the absorption coefficients are only reliable within more or less 15 %.

3.3 d^2 complexes

The spectra of the Mo(IV) complexes are given in Table 5; those of the W(IV) complexes, together with the corresponding Re(V) complexes are given in Table 6. Some of the representative spectra are shown in figs. 4 and 5. The sulphur derivatives

Table 5
Electronic spectra of the d^2 complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoL}_2$

Compound	Solvent	Band position kK (Molar absorption coefficient ϵ)				Ref.
		A'	B'	C'	D'	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$	Dioxan	31.0 (6.0 $\times 10^2$)			36.0 (9.5 $\times 10^3$)	This work
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$	CH_2Cl_2	14.8 (1.0 $\times 10^2$)	22.6 (1.47 $\times 10^2$)		38.2 (5 $\times 10^3$)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoBr}_2$	CH_2Cl_2	14.2 (9.0 $\times 10$)	22.8 (1.2 $\times 10^2$)		36 sh (3.5 $\times 10^3$)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoI}_2$	CH_2Cl_2	13.8 (1.8 $\times 10^2$)	26.9 (2.7 $\times 10^3$)	31.5 sh (3.3 $\times 10^3$)	36 (8.2 $\times 10^3$)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SCH}_3)_2$	CHCl_3	19.2 sh (1.56 $\times 10^2$)	28.6 (2.76 $\times 10^3$)	32.2 sh (2.88 $\times 10^3$)	39.4 (1.26 $\times 10^4$)	(28)
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)\text{Br PF}_6$	CH_2Cl_2	16.6 (1.6 $\times 10^2$)	26 sh (1.29 $\times 10^2$)		38 sh (7 $\times 10^3$)	This work
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{N}_3)_2$	DMSO	16.5 (1.3 $\times 10^2$)	24.1 (1.8 $\times 10^2$)			(29)
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NCS})_2$	DMSO	18.6 (?)	24.6 (2.5 $\times 10^2$)			»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{OCOPh})_2$	DMSO	18.7 (1.7 $\times 10^2$)	23.6 (1.7 $\times 10^2$)			»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{OCOCF}_3)_2$	DMSO	16.5 (1.3 $\times 10^2$)	24.1 (1.8 $\times 10^2$)			»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	DMSO		24.9 (3.9 $\times 10^3$)	33.1 (5.3 $\times 10^3$)		»

are tabulated separately in tables 7 and 8; some representative spectra are shown in fig. 6.

The spectra of the d^2 complexes can be looked at in the same way of the d^1 complexes as essentially the same transition can be expected. Differences in the energies of the transitions are to be expected from the different interelectronic repulsions

and from the small differences between the optical electronegativities of $M(IV)$ and $M(V)$.

Band A' can be assigned to a transition of mainly d-d character (low absorption coefficient, movement of the band with change of the halide from Cl to Br to I as expected from the spectrochemical series).

Table 6

Electronic spectra of d^2 complexes $(\pi-C_5H_5)_2ML_2^{n+}$ ($M = W, Re$)

Compound	Solvent	Position of the band kK (Molar absorption coefficient ϵ)				Ref.
		A'	B'	C'	D'	
$(\pi-C_5H_5)_2WH_2$	Dioxan		31 sh (1.7×10^3)		36.5 (9.8×10^3)	This work
$(\pi-C_5H_5)_2WCl_2$	CH_2Cl_2	17.5 (10^2)	27 sh (2.5×10^2)	35 sh (6.8×10^3)	42.5 sh (10^4)	»
$(\pi-C_5H_5)_2WBr_2$	CH_2Cl_2	15.4 (1.3×10^2)	27 sh (2.7×10^2)	36.6 (6.2×10^3)	41 sh (8.9×10^3)	»
$(\pi-C_5H_5)_2WI_2$	CH_2Cl_2	15 (8.3×10)	29.6 (8.3×10^2)	35 sh (1.4×10^3)	39 sh (3.5×10^3)	»
$(\pi-C_5H_5)_2W(SCH_3)_2$	CH_2Cl_2	22.5 sh (1.1×10^2)	30.3 (2.2×10^3)	3.8 sh (4.6×10^3)		»
$(\pi-C_5H_5)_2W(N_3)_2$	DMSO	18.8 (2.1×10^2)	26.9 (4.1×10^2)			(29)
$(\pi-C_5H_5)_2W(NCS)_2$	DMSO	21.1 (2×10^2)	28.0 (4.4×10^2)			»
$(\pi-C_5H_5)_2W(NCS)(SCN)$	DMSO	20.4 (1.4×10^2)	33.4 (2×10^3)			»
$(\pi-C_5H_5)_2W(OCOPh)_2$	DMSO	19.5 (1.4×10^2)	30.8 (8.8×10^2)			»
$(\pi-C_5H_5)_2W(OEt)CN$	DMSO	23.6 (2.1×10^2)	30.0 (3.4×10^2)			»
$(\pi-C_5H_5)_2ReH_2^+$	HCl_{aq}	28.8	35	38 (a)		This work
$(\pi-C_5H_5)_2ReCl_2PF_6$	Dioxan	19 (1.9×10^2)	31.5 sh (9.6×10^2)	37 sh (2.6×10^3)		»
$(\pi-C_5H_5)_2ReBr_2PF_6$	Dioxan	17.8 (1.35×10^2)	27.8 (1.1×10^3)	31 sh (1.3×10^3)	35.3 (3.4×10^3)	»

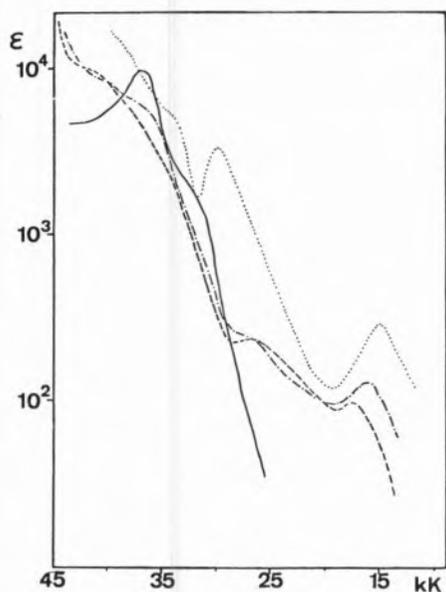


Fig. 5 — Electronic spectra of the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WL}_2$ in CH_2Cl_2
 —, $L = \text{H}$ (a); — — —, $L = \text{Cl}$; — · — ·, $L = \text{Br}$;
 ····, $L = \text{I}$
 (a) in dioxan

The spectra of the dihydrides $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$ was studied in solution in complete absence of oxygen by the method described in the experimental section. In the spectra of these complexes the first band comes at very high energy. The high extinction coefficient of this band suggests that it is not the simple first d-d band (A') but that this is covered by a more intense second band. However, it is clear from the spectrum that the first d-d band will come at higher energy than in the complexes with the other ligands studied. This large ligand field strength of the metal bound hydrogen is usually found in metal-hydride complexes (27). This hypsochromic shift of the d-d band is consistent with the pale yellow colour of the dihydride complexes compared with the dark green colour of the dihalide complexes. The relative positions of the first band A' in the complexes studied allows the ligands and metals to be arranged into spectrochemical series: Ligand spectrochemical series for the Mo(IV) complexes:

$2\text{I}^- < 2\text{Br}^- < 2\text{Cl}^- < 2\text{N}_3^- < \text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-} < (\text{PPh}_3)(\text{Br}^-) < 2\text{NCS}^- < 2\text{OCOPh}^- < 2\text{SCH}_3^- < 2\text{H}^-$. Ligand spectrochemical series for the W(IV) complexes: $2\text{I}^- < 2\text{Br}^- < 2\text{Cl}^- < 2\text{N}_3^- < 2\text{OCOPh}^- < (\text{NCS}^-) < (\text{SCN}^-) <$

$< 2\text{NCS}^- < 2\text{SCH}_3^- < (\text{OEt}^-)(\text{CN}^-) < 2\text{H}^-$. Metal spectrochemical series: $\text{Mo(IV)} < \text{W(IV)} < \text{Re(V)}$.

The relatively low absorption coefficient in the case of the iodide and sulphur complexes together with a movement with different ligands which does not always follows the movement of the first transition A' suggests that, in some cases at least, (e. g. I and S ligands), the band observed does not correspond to a single transition rather that more than one transition (d-d plus charge transfer) occur under the same envelope.

Low temperature studies: Some of the spectra of the sulphur complexes were also recorded from glasses in E. M. P. at 77°K . In general the spectra at this temperature are not significantly modified but better definition of some of the shoulders was observed; an example is shown in fig. 7. In some cases the second band showed, at 77°K , a shoulder on the low energy side, supporting the suggestion that this band may not correspond to a single transition.

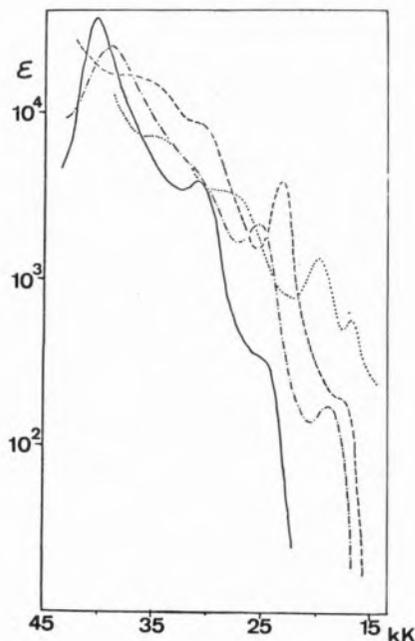


Fig. 6 — Electronic spectra of some $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}\langle\text{S}\rangle_2$ complexes in CH_2Cl_2
 —, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SCH}_3)_2$; ····, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (a)
 — — —, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$; — · — ·, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SCH}_2)_2$; (a) in E. M. P.

Table 7

Electronic spectra of d^2 complexes of the type $(\pi-C_5H_5)_2Mo\langle S \rangle_2$

Compound	Solvent	Position of the band kK (Molar absorption coefficient ϵ)					Ref.
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SCH_3)_2$	CHCl ₃	19.2 sh (1.65×10^2)	28.6 (2.76×10^3)	32.2 sh (2.88×10^3)	39.4 (1.26×10^4)		(28)
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SCH_2CH_3)_2$	CH ₂ Cl ₂	20 sh (1.3×10^2)	28 sh (2.1×10^3)	32 sh (2.1×10^3)	36 sh (3.8×10^3)	42 (2×10^4)	This work
	E. M. P. 77° K	ns	28.6 (3.9×10^3)	33.9 (3.9×10^3)	36.7 (5.1×10^3)	42.3 (1.6×10^4)	»
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SH)_2$	CH ₂ Cl ₂		28.6 (1.4×10^3)		37.9 (1.2×10^4)		(30)
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SCH_2)_2$	CH ₂ Cl ₂	19 sh (10^2)	25.8 (2.2×10^3)	30.7 (2.1×10^3)		40 sh (1.7×10^4)	This work
	E. M. P.	19 sh (10^2)	27.5 (2.4×10^3)	31.4 (2.2×10^3)		41 sh (1.5×10^4)	»
	E. M. P. 77° K	20 sh	27.7 (3.10^3)	33.6 (2.8×10^3)		41.5 (1.7×10^3)	»
$(\pi-C_5H_5)_2MoS_2C_6H_3CH_3$	CHCl ₃	20.2 (1.86×10^3)	29.9 (4.7×10^3)	33.6 (7.8×10^3)		40.1 (2.9×10^4)	»
	E. M. P.	20.2 (2.02×10^3)	30.1 (4.8×10^3)	34.4 (6.5×10^3)		ns	»
	E. M. P. 77° K	20.9	29 sh	29.8	33.8	ns	This work
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SCCN)_2$	DMSO	23.5 (3.3×10^3)	28.6 (2.5×10^3)		35.7 sh (8.3×10^3)		(30)

Table 8

Electronic spectra of d^2 complexes of the type $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}\langle\text{S}\rangle_2$

Compound	Solvent	Position of the band kK (Molar absorption coefficient ϵ)			Ref.	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SCH}_3)_2$	CH_2Cl_2	22.5 (1.1×10^2)	30.3 (2.2×10^3)	38 sh (4.6×10^3)	This work	
	E. M. P.	ns	31.3	ns	»	
	E. M. P. 77° K		31 sh 32.5		»	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2$	CH_2Cl_2	22.4 (2.0×10^2)	29.9 (4.1×10^3)	37.6 sh (8.7×10^3)	»	
	E. M. P.	21.9 (3.2×10^2)	30.8 (4.6×10^3)	38.6 sh (7.4×10^3)	»	
	E. M. P. 77° K	22.7	31 sh 32.6	39.8	»	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SCH}_2)_2$	CH_2Cl_2	22 sh (1.46×10^3)	28.8 (2.97×10^3)	37 sh (7.4×10^3)	»	
	E. M. P.	22.6 (1.64×10^2)	30 (2.5×10^3)	38 (7.3×10^3)	»	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WS}_2(\text{CH}_2)_3$	Dioxan	21 sh (2.0×10^2)	28.9 (2.1×10^3)	37.5 sh (6.4×10^3)	42.4 (1.1×10^4)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WS}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	CH_2Cl_2	24.2 (1.8×10^3)	29.8 (4.1×10^3)	39.1 (1.9×10^4)	41.2 (2.3×10^4)	»
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SCCN})_2$	DMSO		29.3 (3.5×10^3)	32.5 (7.3×10^3)	37.3 (5.8×10^3)	A(30)

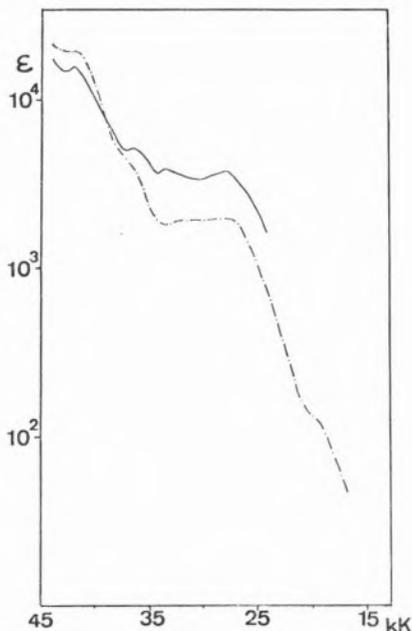


Fig. 7 — Electronic spectrum of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ in E. M. P.: —, —, room temperature; —, 77° K

4 — CONCLUSION

More precise information about the symmetry of the orbitals involved in each transition can, in principle, be obtained from the study of the electronic spectra of single crystals with polarized light. Crystals of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ were grown for this purpose. Unfortunately the shape of the crystals (plate-like) proved to be unsuitable for such studies.

From the complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_2$ reported some of them are volatile (although less volatile than ferrocene): the titanium complexes, the tungsten and molybdenum dihydrides and, probably, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SH})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). The study of the electronic spectra of these complexes isolated in matrices at 20° K, together with the determination of their ionization potentials would provide very valuable information and would presumably lead to a more correct M. O. diagram for this type of molecules. (see note page 223).

5 — EXPERIMENTAL

The compounds in this work were made and purified by the published methods (17, 28, 30, 31, 32). The solvents were dried and degassed before use. The spectra were recorded from solutions on a Unicam SP 700 Spectrometer and calibrated with benzene.

Low temperature (77° K) spectra were recorded from glasses using E. M. P. (ethanol, methanol, propanol in a 8:1:1 volumetric ratio). The cell was a variable temperature cell (VCT-2) from the Research and Industrial Instruments Co. England.

The spectra of the hydrides were measured using a closed system under vacuum shown in fig. 8. The procedure used was as follows:

1. a main body was made consisting essentially of four arms (A-B, C, D, E), one of them (C) being joint to a quartz cell;
2. a known amount of the solvent (dioxan for the Mo and W hydrides) was degassed and vacuum distilled to a container (F) which is sealed to the other arm (G) by a break-seal (f). When all the solvent was distilled the container (F) was sealed (g) under vacuum: In the case of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$, the solvent,

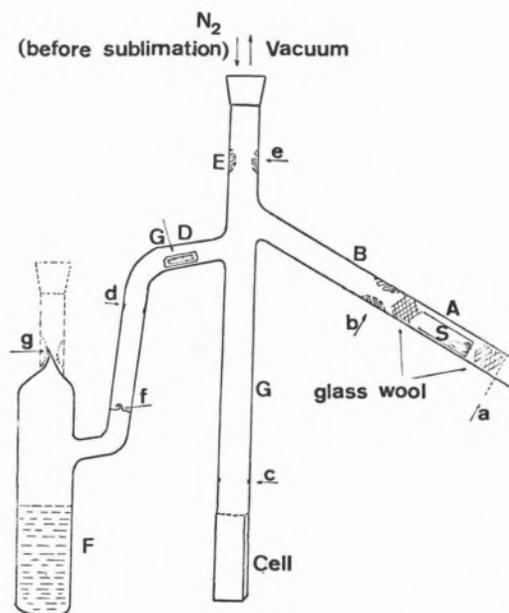


Fig. 8 — Device used to measure the electronic spectra of the hydrides $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2$ under vacuum

- aqueous HCl, was degassed directly in the container (F);
3. a magnetic bar (b) was placed in the arm (D) of the main body and the container (F) was joined to this (d);
 4. a sample of the hydride was weighed under nitrogen in a sample tube (5) and this was introduced in the arm (A) of the main body which was previously flushed with nitrogen. The arm was sealed off (a);
 5. the whole system was connected to a vacuum line and the hydride was sublimed from (A) to (B), and (B) sealed off (b). Any oxidation product formed during the weighing process was left behind;
 6. the whole system was sealed under vacuum (e);
 7. breaking the seal (f) a solution of very approximately known concentration could be made;
 8. variations of concentration were obtained by distillation of the solvent from the main body to the container (F).

REFERENCES

1. Moffit, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3386 (1954).
2. Liehr, A. D. and Ballhausen, C. J., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 207 (1957).
3. Linnett, J. W., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 304 (1956).
4. Dunitz, J. D. and Orgel, L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 954 (1955).
5. Yamazaki, M., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1260 (1956).
6. Shustorovich, E. M. and Dyatkina, M. E., *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **133**, 141 (1960).
Shustorovich, E. M. and Dyatkina, M. E., *Zh. Strukt. Khim.*, **3**, 345 (1962).
7. Armstrong, A. T., Smith, F., Elder, E. and McGlynn, S. P., *J. Chem. Phys.*, **46**, 4321 (1967).
8. Scott, D. R. and Becker, R. S., *J. Chem. Phys.*, **35**, 516 (1961).
9. Armstrong, A. T., Carrol, D. G. and McGlynn, S. P., *J. Chem. Phys.*, **47**, 1104 (1967).
10. Smith, J. J. and Meyer, B., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5436 (1968).
11. Chien, J. C. W., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2477 (1963).
12. Knox, J. R. and Prout, C. K., *Chem. Comm.*, 1277 (1967).
13. Ballhausen, C. J. and Dahl, J. P., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1333 (1961).
- 13-a. Alcock, N. W., *J. Chem. Soc. (A)*, 2001 (1967).
14. Green, J. C. *et al.*, private communication.
15. Dijkgraaf, C. and Rousseau, J. P. G., *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1213 (1968).
16. Dijkgraaf, C., *Spectrochim. Acta*, **21**, 769 (1965).
17. Cooper, R. L. and Green, M. L. H., *J. Chem. Soc. (A)*, 1155 (1967).

18. Jorgensen, C. K., «Recent Progress in Ligand Field Theory», in «Structure and Bonding», Vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1966, p. 20.
19. Brisdon, B. J., Lentler, T. E. and Walton, R. A., *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1969 (1967).
20. Jorgensen, C. K., «Oxidation Numbers and Oxidation States», Springer-Verlag, New York, 1969, p. 145.
21. Pappalardo, R. and Jorgensen, C. K., *J. Chem. Phys.*, **46**, 632 (1967).
22. Baker, C., «Ph. D. Thesis», Univ. Oxford, 1969.
23. Green, J. G., Green, M. L. H., Joachim, P. J., Orchard, A. F. and Turner, D. W., *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **268**, 111 (1970).
24. King, G., «Part II Thesis», Univ. Oxford, 1969.
25. Horner, S. M. and Tyree, Jr., S. Y., *Inorg. Chem. Letters*, **1**, 43 (1965).
26. Treichel, P. M. and Werber, G. P., *J. Organometal. Chem.*, **12**, 475 (1968).
27. Ginsberg, A. P., «Hydride Complexes of Transition Metals», in «Transition Metal Chemistry», Vol. 1, E. Arnold, Ed. (London), 1965, p. 213.
28. Harriss, M. G., Green, M. L. H. and Lindell, W. E., *J. Chem. Soc. (A)*, 1453 (1969).
29. Green, M. L. H. and Lindsell, W. E., *J. Chem. Soc. (A)*, 2150 (1969).
30. Green, M. L. H. and Lindsell, W. E., *J. Chem. Soc. (A)*, 1455 (1967).
31. Wilkinson, G. and Birmingham, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4281 (1954).
32. Reid, A. F. and Waiter, P. C., *J. Organometal. Chem.*, **2**, 329 (1964).

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Dr. M. L. H. Green, of Oxford University for suggesting this problem and supervising the synthesis of the compounds and Dr. P. Day of the same University for very helpful discussions concerning the spectra. I also thank NATO for a research grant.

RESUMO

Estudaram-se os espectros electrónicos de um número elevado de compostos organometálicos de fórmula geral $(\pi-C_5H_5)_2 ML_2$ em que M é um metal de transição, M = Ti (IV), Zr (IV), V (IV), Mo (V), W (V), Mo (IV), W (IV) e Re (V) e L = H⁻, Br⁻, Cl⁻, I⁻, SCH₃⁻, etc. Os espectros foram determinados de soluções orgânicas à temperatura ambiente e, em alguns casos, de «vidros» a 77° K. Os resultados obtidos são comparados com os previamente descritos na literatura. Tenta-se uma identificação das bandas observadas com base num modelo simples de orbitais moleculares proposto anteriormente. Em particular, as bandas de «transferência de carga», são identificadas, e as suas posições relativas racionalizadas em termos das electronegatividades ópticas dos iões centrais e dos ligandos.



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

III — Diagramas de Validade da Fórmula de Henderson para cálculo do pH de soluções de ácido e base conjugadas e de outros casos redutíveis a este

Analisou-se numericamente a validade da fórmula de Henderson para o cálculo do pH de soluções de ácido e base conjugados e de soluções de misturas de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas; apresentam-se diagramas de validade que permitem verificar rapidamente se a fórmula dá o pH com erro inferior a $\pm 0,05$ unidades, a partir dos valores dos parâmetros (constantes de acidez e concentrações) do caso considerado. Interpretam-se certos aspectos dos resultados pela simetria existente nos sistemas estudados.

1 — INTRODUÇÃO

Num artigo anterior (1), apresentaram-se diagramas de validade da fórmula $\text{pH} = (1/2) \text{pK}_a - (1/2) \log a$, para o cálculo do pH de soluções puras de ácidos não muito fortes, monopróticos e dipróticos; esses diagramas foram obtidos por meio de um estudo *numérico* da validade da mesma fórmula. Este estudo foi posteriormente ampliado para outros casos; neste artigo, apresentam-se diagramas de validade da chamada fórmula de HENDERSON (2), $\text{pH} = \text{pK}_a + \log (b/a)$, para o cálculo do pH nos seguintes dois casos: soluções de ácido e base conjugados, caso para o qual a fórmula é vulgarmente empregue; e soluções de misturas de ácido e base não conjugados, ambos não muito fortes, em proporções não estequiométricas, caso para o qual o uso da fórmula tem sido também proposto (3). Usa-se a mesma nomenclatura e os mesmos símbolos que no artigo anterior (1).

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Os cálculos foram feitos por computação (em computadores CDC 6600 ou CDC 6400) como no artigo anterior (1): usou-se um método geral para o cálculo rigoroso do pH (4), e calculou-se o erro cometido quando se usa a fórmula numa larga zona de valores razoáveis das concentrações e constantes de equilíbrio. Com os valores numéricos traçaram-se diagramas de erros e, a partir destes, os diagramas de validade.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — SOLUÇÕES DE ÁCIDO E BASE CONJUGADOS

O cálculo do pH de soluções aquosas de ácido e base conjugados (partículas monopróticas não muito fortes) faz-se, em geral, pela fórmula de HENDERSON (2):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (b/a) \quad (1)$$

(1) Ausente, como bolseiro, no Departamento de Química do Imperial College of Science and Technology, Londres SW7.

Esta pode ser obtida (3) da equação que permite calcular a concentração molar de H_3O^+ rigorosamente (*p. ex.*, ref. (4))

$$\left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^3 + (\text{K}_a + \text{b}) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^2 - (\text{K}_{\text{ag}} + \text{a K}_a) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right| - \text{K}_a \text{K}_{\text{ag}} = 0 \quad (2)$$

conservando apenas os termos e parcelas escritas em **negro**. Embora seja possível obter outras versões simplificadas da equação 2(5), esta é a mais conveniente por ser a mais simples. O estudo analítico da simplificação permite concluir (3) que, se se verificarem as condições de validade seguintes, com $\text{const} = 4,4 \times 10$,

$$\text{a}^2 \geq \text{const b K}_b \quad (\text{CV1})$$

$$\text{b}^2 \geq \text{const a K}_a \quad (\text{CV2})$$

$$\text{a} \geq \text{const K}_b \quad (\text{CV3})$$

$$\text{b} \geq \text{const K}_a \quad (\text{CV4})$$

a fórmula 1 dá o pH com erro absoluto inferior a 0,02 ($\Delta \text{pH} < \pm 0,02$). Se as condições (CV 1-4) forem verificadas com $\text{const} = 1,8 \times 10$, a fórmula 1 dá o pH com erro inferior a $\pm 0,05$ unidades. Este conjunto de condições de validade possui uma certa simetria relativamente ao fenómeno de ácido-base, a qual será discutida adiante; em consequência, uma, pelo menos, das condições, dependendo dos parâmetros a, b e K_a , é supérflua. O diagrama de validade da fórmula é apresentado na fig. 1. Para cada valor do pK_a , usado como parâmetro, a aplicação da fórmula 1 dá o pH com erro inferior a 0,05 unidades, se o ponto (pA, pB) se situar *entre* as curvas marcadas $+\text{pK}_a$ e $-\text{pK}_a$, que são os lugares geométricos dos pontos cujo erro ($\Delta \text{pH} = \text{pH}$ dado pela fórmula $-\text{pH}$ obtido por resolução numérica da eliminante) é igual a $+0,05$ e $-0,05$ unidades, respectivamente (região marcada FÓRMULA no canto superior esquerdo da figura e F no vértice oposto). A zona de validade da fórmula depende, portanto, do pK_a . A figura mostra que esta é geralmente válida para *soluções não muito diluídas de pares conjugados*

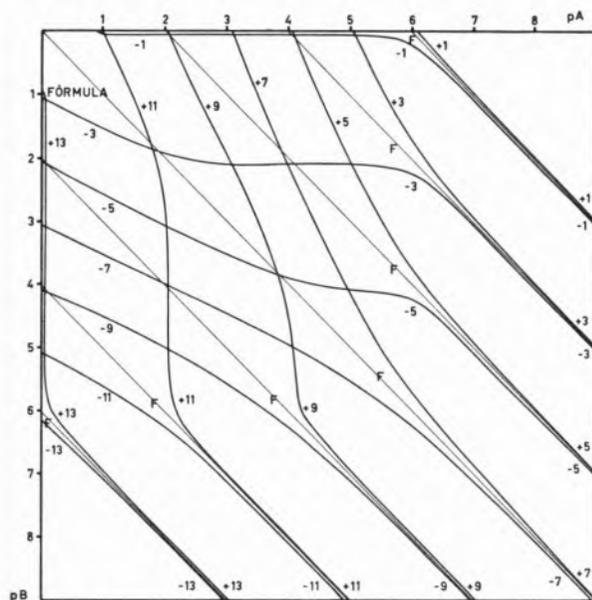


Fig. 1

Diagrama de validade da fórmula de Henderson, $\text{pH} = \text{pK}_a + \log (b/a)$ para o cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base conjugados. Usa-se como parâmetro o pK_a do ácido, que se indica junto de cada curva, com o sinal do erro. A fórmula é válida nas zonas marcadas FÓRMULA no canto superior esquerdo da figura e F no vértice oposto.

de partículas nem demasiado fortes nem demasiado fracas. Assim, por exemplo, se $\text{pK}_a = 1$ ou $\text{pK}_a = 13$ a zona de validade da fórmula é demasiado restricta para ter interesse prático.

A figura mostra também que as zonas de validade para $\text{pK}_a = z$ e $\text{pK}_a = \text{pK}_{\text{ag}} - z$ são antissimétricas relativamente à recta $\text{pA} = \text{pB}$; só para $\text{pK}_a = 7$ é que a zona de validade é antissimétrica relativamente à mesma recta, o que está de acordo com a estrutura das condições (CV1-4), que, neste caso (e só neste caso), são simétricas duas a duas. Estas propriedades de simetria do diagrama decorrem das propriedades de simetria próprias do sistema e das da fórmula 1. Se na equação 2 se exprimir $|\text{H}_3\text{O}^+|$ em função de $|\text{OH}^-|$, por meio de K_{ag} , e se se dividir a equação obtida por $-\text{K}_a \text{K}_{\text{ag}}$, obtem-se, após rearranjo e redução à forma canónica:

$$\left| \text{OH}^- \right|^3 + (\text{K}_b + \text{a}) \left| \text{OH}^- \right|^2 - (\text{K}_{\text{ag}} + \text{b K}_b) \left| \text{OH}^- \right| - \text{K}_b \text{K}_{\text{ag}} = 0 \quad (2a)$$

Esta equação é simétrica de 2 pela transformação «ácido → base» ($a \rightarrow b$, $pK_a \rightarrow pK_b$, $|H_3O^+| \rightarrow |OH^-|$, e vice-versa), de modo que o valor do pH para $a = x$, $b = y$ e $pK_a = z$, obtido de 2, pH (x, y, z), é igual ao valor do pOH dado por 2a para $a = y$, $b = x$ e $pK_a = pK_{ag} - z$, pOH ($y, x, pK_{ag} - z$); em consequência, $pH(y, x, pK_{ag} - z) = pK_{ag} - pH(x, y, z)$. Esta simetria das equações 2 e 2a relativamente à transformação «ácido → base» é uma consequência da simetria do par conjugado relativamente à troca de protões.

Por outro lado, a simetria da fórmula 1 relativamente à mesma transformação é precisamente do mesmo tipo: de facto, $pH_F(y, x, pK_{ag} - z) = pK_{ag} - pH(x, y, z)$. Em consequência, o erro de cálculo mantém o valor absoluto, mas muda de sinal, com a transformação ($\Delta pH(y, x, pK_{ag} - z) = -\Delta pH(x, y, z)$) e, portanto, no diagrama de validade as zonas de validade para $pK_a = z$ e $pK_a = pK_{ag} - z$ são antissimétricas relativamente à diagonal $pA = pB$.

Para comparação dos métodos numérico e analítico incluem-se na fig. 2 os resultados de ambos, para valores de pK_a iguais a 3 e 7. (CV(x) significa

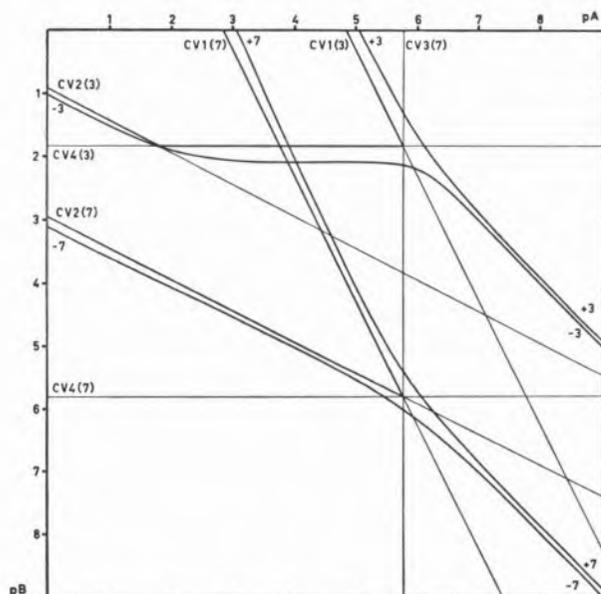


Fig. 2

Comparação dos resultados dos métodos analítico e numérico no estudo da validade da fórmula de Henderson. CVN(x) representa a condição de validade N para $pK_a = x$. As zonas de validade obtidas numericamente são marginalmente mais amplas.

que a condição de validade se refere a um valor de $pK_a = x$). No primeiro caso a condição CV3 ($pK_a < 9,58$) é supérflua e não foi incluída por a recta limite, $pA = 9,58$, cair fora dos limites da figura; no segundo caso, ambas as condições CV3 e CV4 são supérfluas. Tal como no caso anterior (1), a concordância entre os resultados dos dois métodos é geralmente razoável. O método analítico conduz a zonas de validade ligeiramente mais restrictas que o numérico, o que se deve à natureza das aproximações feitas. A principal diferença consiste no facto de o diagrama de validade indicar que a fórmula proporciona um resultado válido para soluções muito diluídas se o ponto (pA, pB) se situar numa faixa estreita (dependente do pK_a) dirigida para o canto inferior esquerdo do diagrama (uma situação semelhante foi também observada no caso anterior (1)). Estas faixas são centradas nas rectas $pB = pA + (pK_a - 7)$, marcadas a traço fino na fig. 1, que são os lugares geométricos dos pontos onde o erro de cálculo pela fórmula é nulo, segundo mostram os cálculos. Resubstituição da equação desta última recta na fórmula (1) conduz ao valor $pH = 7$, isto é, a fórmula fornece o valor rigoroso do pH se a solução for neutra. É interessante notar que este resultado, embora não aparente no tratamento analítico pelo método geral, feito anteriormente (3), foi obtido previamente num outro estudo analítico (5) deste mesmo problema.

3.2 — SOLUÇÕES DE MISTURAS DE ÁCIDO E BASE NÃO CONJUGADOS EM PROPORÇÕES NÃO ESQUIOMÉTRICAS

Quando se consideram misturas de ácido e base não conjugados, ambos monopróticos e não muito fortes, em proporções não estequiométricas, a eliminante do sistema de equações que permite calcular rigorosamente a concentração molar de H_3O^+ é (p. ex. (4)):

$$\begin{aligned}
 & K_b^B |H_3O^+|^4 + (bK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) |H_3O^+|^3 - \\
 & - [K_a^A K_b^B (a - b) - K_{ag} (K_a^A - K_b^B)] |H_3O^+|^2 - \\
 & - (aK_a^A K_b^B + K_b^B K_a^A K_{ag} + K_{ag}^2) |H_3O^+| - \\
 & - K_a^A K_{ag}^2 = 0
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Os índices superiores A e B são usados para identificar as constantes referentes aos pares conjugados a que o ácido e a base, respectivamente, pertencem. Este sistema é equivalente (3) a outro em que ambas as partículas de um par conjugado de ácido-base coexistem com uma outra partícula; o par conjugado é o da partícula que está em excesso e a terceira partícula é a conjugada da que está em defeito. Se a presença desta última for desprezável, é de esperar que se possa usar, também neste caso, a fórmula de HENDERSON (outras simplificações menos drásticas conduzem a fórmulas mais complicadas(6)).

De facto, se for $a > b$, a fórmula

$$\text{pH} = \text{pK}_a^A + \log [b/(a - b)] \quad (4)$$

pode ser obtida de (3), conservando apenas as parcelas dos termos de *terceiro* e *segundo* grau escritas **em negro**; semelhantemente, se for $b > a$, a fórmula

$$\text{pH} = \text{pK}_a^B + \log [(b - a)/a] \quad (5)$$

pode ser obtida da mesma equação, conservando só as parcelas dos termos de *segundo* e *primeiro* grau escritas **em negro** (3). O estudo analítico destas simplificações (3) mostra que a fórmula (4) permite calcular o pH com erro inferior a $\pm 0,03$ unidades se se verificarem as seguintes condições, com $\text{const} = 4,4 \times 10$:

$$b^2 \geq \text{const } K_a^A (a - b) \quad (\text{CV5})$$

$$b \geq \text{const } (K_a^A + K_a^B) \quad (\text{CV6})$$

$$a \geq \text{const } (K_b^A + K_a^A) \quad (\text{CV7})$$

$$(a - b)^2 \geq \text{const } (b/K_a^{A2} K_b^B) \\ [(a + K_b^B) K_{ag} K_a^A + K_{ag}^2] \quad (\text{CV8})$$

$$(a - b)^3 \geq \text{const } (b^2 K_{ag}^2/K_a^{A2} K_b^B) \quad (\text{CV9})$$

Pode-se, também, provar facilmente (3), atendendo à simetria do problema, que será discutida adiante, que o uso da fórmula (5) exige a verificação de

condições semelhantes a (CV5-9), obtidas destas pela transformação «ácido \rightarrow base» ($a \rightarrow b$, $K_a^A \rightarrow K_b^B$, $K_b^A \rightarrow K_a^B$, e $|H_3O^+| \rightarrow |OH^-|$, e vice-versa).

Este problema também foi agora analisado numéricamente. Como existem quatro parâmetros (duas concentrações e duas constantes de protólise), a apresentação dos resultados sob a forma de diagramas de validade bidimensionais exige que, para cada um destes, se fixe o valor de um dos parâmetros, sendo, portanto, necessário apresentar uma família de diagramas. Neste caso fixou-se o parâmetro pK_b^B para traçar cada diagrama, usando-se, tal como no caso anterior, pA e pB como coordenadas, e pK_a^A como parâmetro variável. Na fig. 3 apresentam-se três diagramas da família, respectivamente para pK_b^B 3,7 e 11, os quais são suficientes para mostrar a natureza dos resultados obtidos. O triângulo inferior ($\text{pA} < \text{pB}$) refere-se à fórmula 4, o superior ($\text{pA} > \text{pB}$) à fórmula 5; a diagonal $\text{pA} = \text{pB}$ não faz parte do diagrama, pois corresponde ao caso em que as partículas estão em proporções estequiométricas, que requiere uma solução diferente (7). A fig. 3 mostra que as fórmulas são válidas só para concentrações relativamente elevadas, em zonas restrictas, que dependem criticamente dos valores dos parâmetros. Dum modo geral, pode dizer-se (fig. 3 — a) que, se a base é relativamente forte, só se o ácido for nem excessivamente forte nem excessivamente fraco e estiver em excesso é que este processo de cálculo (fórmula 4) é aplicável; esta situação corresponde à existência de um par conjugado (o do ácido) mais uma partícula ácida relativamente fraca, cuja acção é desprezável, conforme é de esperar. Pelo contrário, se a base for relativamente fraca (fig. 3 — c), só se o ácido for relativamente forte e estiver em defeito é que se pode aplicar uma das fórmulas, a 5; neste caso, a base conjugada do ácido, relativamente fraca, terá uma acção desprezável comparada com a do par conjugado (da base). Note-se, para estes casos em que as fórmulas são válidas, a semelhança dos diagramas (figs. 3 — a e c) com o do par conjugado de ácido-base (fig. 1). Mas, mesmo nestes casos, a aplicabilidade das fórmulas depende criticamente dos valores das concentrações e constantes de protólise; os diagramas são muito complicados e confusos e o uso de fórmulas não parece prático.

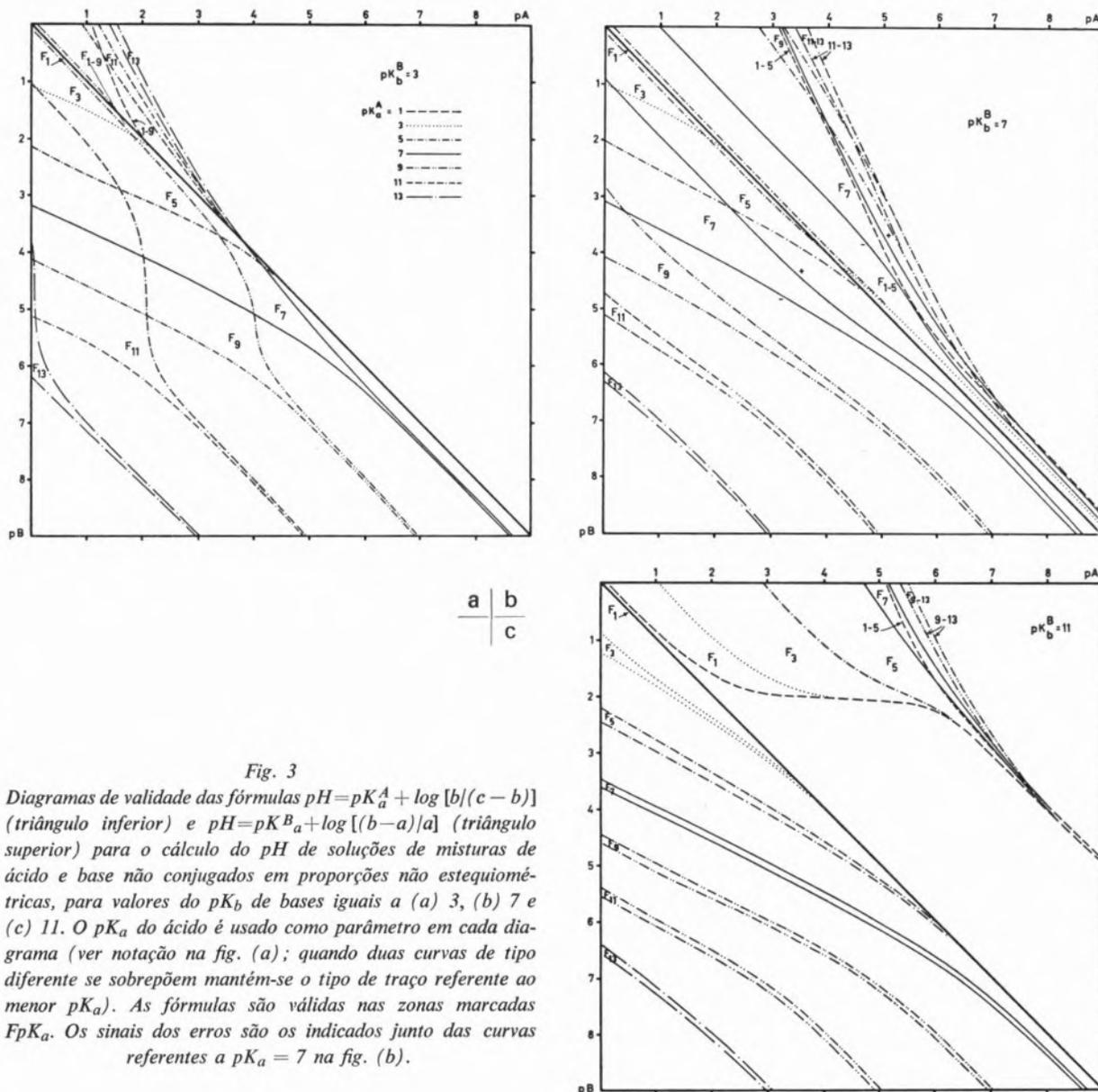


Fig. 3

Diagramas de validade das fórmulas $pH = pK_a^A + \log [b/(c-b)]$ (triângulo inferior) e $pH = pK_b^B + \log [(b-a)/a]$ (triângulo superior) para o cálculo do pH de soluções de misturas de ácido e base não conjugados em proporções não estequiométricas, para valores do pK_b de bases iguais a (a) 3, (b) 7 e (c) 11. O pK_a do ácido é usado como parâmetro em cada diagrama (ver notação na fig. (a); quando duas curvas de tipo diferente se sobrepõem mantém-se o tipo de traço referente ao menor pK_a). As fórmulas são válidas nas zonas marcadas FpK_a . Os sinais dos erros são os indicados junto das curvas referentes a $pK_a = 7$ na fig. (b).

Finalmente, analisar-se-á brevemente a simetria deste sistema. Dividindo a equação 3 por $|\text{H}_3\text{O}^+|^2$ e rearranjando, obtém-se:

$$\begin{aligned} & K_b^B \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|^2 + (bK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right| - \\ & - [K_a^A K_b^B (a-b) - K_{ag} (K_a^A - K_b^B)] - \\ & - (aK_a^A + K_b^B K_a^A + K_{ag}) \left| \text{OH}^- \right| - K_a^A \left| \text{OH}^- \right|^2 = 0 \end{aligned} \quad (3a)$$

que evidencia a simetria do sistema relativamente às relações «ácido-base» e « $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$ ».

O valor do pH para $a = x$, $b = y$, $pK_a^A = z$ e $pK_b^B = t$, $pH(x, y, z, t)$, será igual ao valor do pOH no ponto obtido pela transformação «ácido \rightarrow base», isto é, $pH(x, y, z, t) = pK_{ag} - pH(y, x, t, z)$. Quando se consideram as fórmulas (4) e (5), tem-se, respectivamente (supondo $x > y$), $pH_F(x, y, z, t) = z + \log [y/(x-y)]$ e $pH_F(y, x, t, z) = pK_{ag} - z + \log [(x-y)/y]$, donde $pH_F(x, y, z, t) = pK_{ag} - pH_F(y, x, t, z)$. Em consequência, o mesmo tipo de raciocínio que foi usado no caso anterior permite concluir que os erros são antisimétricos relativamente à transformação «ácido \rightarrow base».

Em virtude desta simetria, as curvas que limitam as zonas de validade para $pK_a^A = 3$ e $pK_b^B = 11$ (fig. 3 — c) e para $pK_a^A = 11$ e $pK_b^B = 3$ (fig. 3 — a) são antissimétricas relativamente à diagonal $pA = pB$; igualmente, na fig. 3 — b, as curvas referentes a $pK_a^A = 7$ são antissimétricas relativamente à mesma diagonal.

4 — CONCLUSÕES

O uso da fórmula de HENDERSON é aceitável no caso de soluções de ácido e base conjugados. De facto, embora a validade da fórmula seja relativamente restricta, esta é válida se a concentração do ácido não for muito diferente da da base e se a solução não for muito diluída; o principal uso da fórmula é no cálculo de pH de soluções tampão que verificam, em geral, estas condições. Além disso, o diagrama de validade da fórmula permite verificar prontamente se o resultado do cálculo é, ou não, de confiança (erro inferior a $\pm 0,05$ unidades de pH). No caso de mistura de ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas, o uso da fórmula corresponde a uma simplificação demasiado drástica da equação 3 para ter interesse prático, pois o erro cometido varia bruscamente com os valores dos parâmetros. Paralelamente, os diagramas de validade são muito complexos e confusos. Este comportamento deve-se aos factos de a eliminante ser de quarto grau e de existirem quatro parâmetros variáveis. Neste caso, parece preferível resolver numéricamente a eliminante completa; no entanto, como esta resolução é incómoda, a não ser por computação (4), está-se a investigar, também, a generalidade de métodos alternativos para simplificação da equação 3(8).

Finalmente, a simetria dos equilíbrios de protólise relativamente à cedência ou captação do protão causa a ocorrência de certas propriedades de simetria, quer nas eliminantes (2) e (3), quer nos próprios diagramas de validade.

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
2. Henderson, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 954 (1908).
3. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
4. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
5. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, p. 155.
6. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, 1952, p. 221.
7. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, a publicar.
8. Machado, A. A. S. C., resultados não publicados.

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho foi realizado enquanto o autor se encontrava no Imperial College, Londres, ausente, como bolseiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo e ao Prof. Doutor J. de O. Cabral inúmeras discussões sobre o uso de fórmulas no cálculo do pH.

ABSTRACT

The validity of Henderson's formulae for calculation of pH of solutions of conjugate acid and base and of solutions of non-stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base has been studied by computation. The conditions in which the error of calculation is less than ± 0.05 have been found and are presented in diagrams. The symmetry of the chemical equilibria is discussed.

Faculdade de Ciências
 Centro de Estudos de Radioquímica
 Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I.A.C.)
 Lisboa 2



KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS

I—Factors which control salt and Hydrochloric acid Hydrolysis of *tertiary*-butyl chloride

Ionic strength and homo-ionic effects are studied relatively to the kinetics of acid and salt hydrolysis of tert-butyl chloride. In the concentration range 0.002-0.04 M, the ionic strength effect is the most important as the rate constant always increases with concentration. Results from acid catalysis are analysed

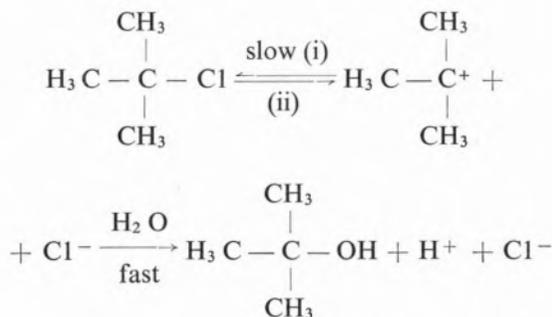
on basis of $\log \vec{k}$ variations with \sqrt{c} , $\left(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0.2c\right)$

and pH, and it is seen they approximately follows what would theoretically be expected. Salt catalysis is essentially distinguished by the catalyst anionic radii.

1—INTRODUCTION

This is the first of a series of works on catalysed solvolysis of alkyl chlorides. This paper is specially concerned with the influence of hydrochloric acid and several potassium salts on the kinetics of the *tertiary*-butyl chloride hydrolysis. In such systems, the solvent has its own catalytic effect which is generally interpreted as a function of its dielectric constant. When an ionic reactant is present in the solution, that effect must be reinforced and, certainly, it has a specific role.

According to INGOLD (1), the hydrolysis or *tertiary*-butyl chloride is an uni-molecular reaction. However, other authors (2-9) admit the existence of intermediate mechanisms (S_N12) or the alternate participation of S_N1 and S_N2 mechanisms for reactions of this type. In our system, the predominance, or the tendency, must be the uni-molecular mechanism, considering the very high dielectric constant of water, as well as the great dipole moment of its molecules. When ionic reactants are added to the solution, at high dilutions, their degrees of dissociation or ionization are nearly one and a large amount of charges can be concentrated around the activated complex; consequently, the dipole moments of the reactant molecules increase, and the dissociation is therefore stimulated. Simultaneously, another phenomenon can occur: if the catalyst is a chloride there is homo-ionic effect and the reaction equilibrium is displaced to the opposite direction of dissociation. A better understanding of these effects can be obtained from the following reaction scheme:



If a is the initial concentration of *tertiary*-butyl

(1) Present address: Laboratório de Química — Faculdade de Ciências — Universidade de Luanda.

chloride and x the chloride ion concentration resulting from its dissociation, the reaction rate is given (10) by

$$\frac{dx}{dt} = \vec{k} \cdot (a - x) \cdot \left[1 + \alpha_1 (c + x) \right]^{-1} \quad (1)$$

where \vec{k} is the rate constant and $[1 + \alpha_1 (c + x)]^{-1}$ is a factor which account for the catalytic effect. α_1 is a constant which measures the competitive power of the chloride ion and the water to react with the carbonium ion; c is the initial concentration of hydrochloric acid. If we consider that this acid is not completely dissociated and ionized, the degree of ionization, α_2 , must be introduced and expression (1) becomes,

$$\frac{dx}{dt} = \vec{k} \cdot (a - x) \cdot \left[1 + \alpha_1 (\alpha_2 c + x) \right]^{-1} \quad (2)$$

As we have already pointed out, besides mass law effects, electrostatic effects related to ionic strength must also be observed. According to BATEMANN, HUGHES and INGOLD (11), the ionic atmospheres stabilise the transition state. The reaction should be therefore accelerated since the activated complex attracts the ionic atmospheres and its dipole moment is increased.

The situations which essentially can be put are indicated in Table I:

Table I

Reactant mixture	Homo-ionic effect	Ionic strength effect
Without initial concentration of acid or salt	Progressive decreasing of specific rate	Progressive increasing of specific rate
With initial concentration of homo-ionic acid or salt	Retardation	Acceleration
With initial concentration of non-homo-ionic acid or salt	No initial effect	Acceleration

Those catalytic effects are also dependent on the radii and charges of the ions or molecules which are the catalytic agents. The interactions between charges and dipoles generated in solution are generally interpreted by KIRKWOOD'S theory (12) which, in a simplified form, can be expressed by the equation

$$\ln \vec{k} = \ln \frac{kT}{h} - \frac{e^2}{2\epsilon RT} \left[\sum_i \frac{z_i^2}{r_i} - \frac{z_*^2}{r_*} \right] - \frac{3}{4\epsilon RT} \left[\sum_i \frac{\mu_i^2}{r_i^3} - \frac{\mu_*^2}{r_*^3} \right] \quad (3)$$

where k represents the Boltzman's constant; h , the Planck's constant; T , the absolute temperature; R , the gas constant; ϵ , the solvent dielectric constant; z_i , z_* the charge numbers, μ_i , μ_* the dipole moments, and r_i , r_* the molecular radii of the reactants and the activated complex, respectively. Other equations based on Kirkwood's theory have been proposed, namely by LAIDLER and EYRING (13), by AMIS (14) and by VIANA and REIS (15).

As a summary, the ionic strength effect together with the increasing of the dipole moments will lead to an increase of the reaction rate constant. On the other hand, equations 1 and 2 show that the reaction rate must gradually decrease with increasing HCl concentration.

In this paper, concerning aqueous solutions of *tertiary*-butyl chloride at constant concentration, we intent to investigate the relative importance of both effects when different amounts of hydrochloric acid and several potassium salts, at constant concentrations, are added.

2 — EXPERIMENTAL

The kinetic experiments were based on observation of the variation of HCl concentration with time. The conductimetric method was chosen and an auto-balanced bridge Wayne-Kerr B-641 was used. The precision of this instrument for conductimetric determinations is better than 0.1 %, and its sensivity always permitted to obtain the experimental conductances with at least five figures, when working in connexion with a digital voltmeter (Hewlett Packard 3480 A).

GUGGENHEIM'S method (16) was used for determining the first order rate constants, whose validity is dependent on the hypothesis that solution conductances are linearly proportional to hydrochloric acid concentrations. This is the case for the present situation. In fact, let us consider the Schedlovsky's equation (17) for HCl aqueous solutions, at 25°C and one atmosphere,

$$\frac{\Lambda + 59.78\sqrt{c}}{1 - 0.2273\sqrt{c}} = 426.16 + 169c \quad (4)$$

where Λ represents the HCl equivalent conductance for concentration c . This equation can easily take another form

$$\lambda_x M = c - 0.297c^{3/2} + 0.397c^2 - 0.090c^{5/2} \quad (5)$$

where λ_x is the solution conductance, and M is a constant dependent on the cell-solution system.

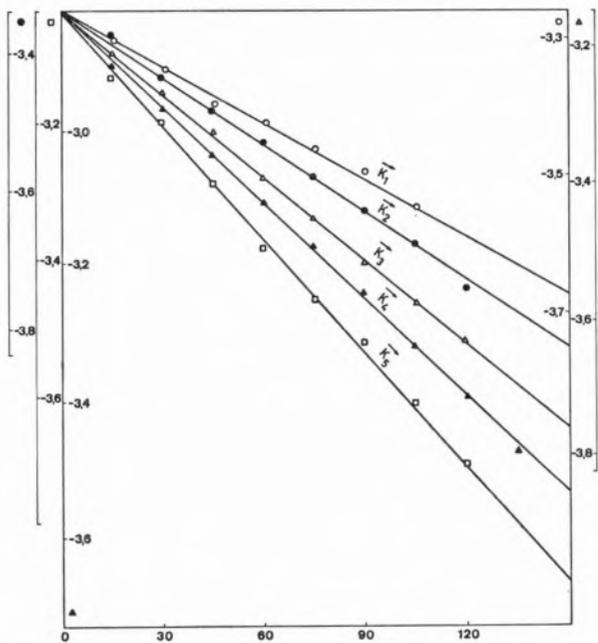


Fig. 1—Influence of HCl on the kinetics of tert-butyl chloride hydrolysis

$$\log \left(\frac{1}{Rt_i + \tau} - \frac{1}{Rt_i} \right) \text{ vs. time (sec.)}$$

- non-catalysed hydrolysis
- tert-butyl chloride in HCl 0.002 M
- △ tert-butyl chloride in HCl 0.005 M
- ▲ tert-butyl chloride in HCl 0.01 M
- tert-butyl chloride in HCl 0.02 M

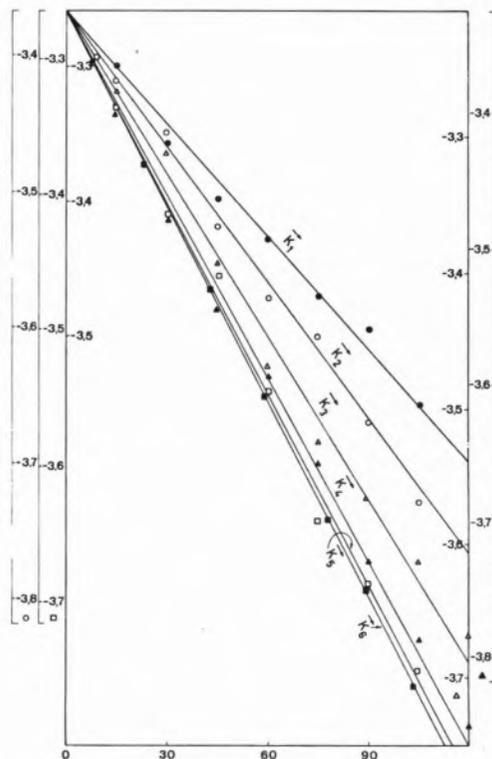


Fig. 2—Influence of several salts on the kinetics of tert-butyl chloride hydrolysis

$$\log \left(\frac{1}{Rt_i + \tau} - \frac{1}{Rt_i} \right) \text{ vs. time (sec.)}$$

- non-catalysed hydrolysis
- tert-butyl chloride hydrolysis catalysed with KCl
- tert-butyl chloride hydrolysis catalysed with KBr
- △ tert-butyl chloride hydrolysis catalysed with KI
- ▲ tert-butyl chloride hydrolysis catalysed with $K_3[Fe(CN)_6]$
- tert-butyl chloride hydrolysis catalysed with $K_4[Fe(CN)_6]$

Solutions were always 0.02M in *tert*-butyl chloride at the beginning of each experiment and the HCl initial concentration was varied up to 0.02 M. For this concentration range, when $c = 0.02$ M, the sum of three last terms of (5) is $-6.10 \cdot 10^{-4}$ M, which is approximately 3% of 0.02 M. However, this is one of the most unfavourable situations on the linear dependence of λ_x with c , and even in this case the differences of conductance will correspond to smaller concentrations since Guggenheim's method is based on differences of magnitudes which are proportional to concentrations relative to prefixed time-intervals—in our case, these time-intervals were between three and five minutes). Therefore, we can write in every case,

$$|c| \gg \left| -0.297c^{3/2} + 0.397c^2 - 0.090c^{5/2} \right| \quad (6)$$

We must note that the validity of this approximation is clearly justified on figs. 1 and 2 where $\log(\lambda_{t_i+\tau} - \lambda_{t_i})$ is plotted against t_i (t_i being any time and τ a pre-fixed time-interval) relatively to each HCl concentration. In every case, the plots are perfectly linear.

Oil baths of high electric resistance and low viscosity (SONAP STO/10), vigorously stirred were used as thermostats for electrolytic cells. The temperature control was assured by a toluene-mercury thermostat associated to an electronic relay. This system permitted a precision of 0.01°C . All the experiments were carried out at 30.00°C . The electrolytic cell (fig. 3) has already been described by one of us (18); its electrodes were of bright platinum whose advantages have been pointed out elsewhere (18).

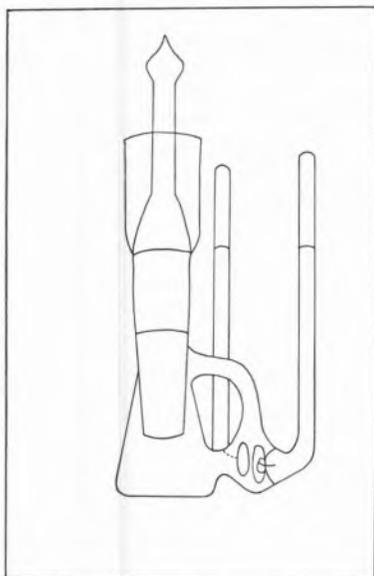


Fig. 3 — Conductance Cell.

Special care was dedicated to the purification of the reactants. Only very good and recently prepared conductivity water was used. The water was first boiled in a «Kottermann» apparatus and then two consecutive fractional distillations from potassium permanganate and barium hydroxide were performed. Proceeding this way, a specific conductivity of $2.5 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ was

reached. Hydrochloric acid solutions were prepared by distilling hydrogen chloride into water in an oxygen-free atmosphere, and standardized against borax (19). B. D. H. *tert*-butyl chloride was further purified by two consecutive fractional distillations (760 mm-Hg). For the first distillation, only the fraction distilling below 50.5°C was collected and for the second one, (carried out in presence of anhydrous sodium sulphate (4)), the fraction between 50.3 and 50.4°C was collected. The purified reactant was refractometrically tested and the refractive index was 1.38570 in agreement with tabulated values. Potassium salts used as catalysts, were B. D. H. Analar reagents (their degrees of purity were specified between 99.5 and 99.8 %), were twice recrystallized from conductivity water and then dried at 180°C for twelve hours, cooled and stored in a vacuum desiccator. The salt solutions, all made 0.01 M, were thermostated before addition of *tert*-butyl chloride.

All the glass material was washed with sulphochromic mixture and hot concentrated nitric acid, and, then, passed by hot conductivity water vapour for one to two hours; while hot, it was dried in a nitrogen stream. As the reactions were quite fast, the solvent (water + HCl or potassium salt) was thermostated to 30.00°C before adding the convenient amount of *tert*-butyl chloride to make the solution 0.02 M.

Four to six experiments were performed at each concentration.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

The experimental values of the rate constants at each initial HCl concentration are presented in Table II.

Table II

$(\text{CHCl})_i$ (mole.l ⁻¹)	\vec{k} (s ⁻¹) $\times 10^{-3}$
0.000	2.675 ± 0.044
0.002	3.140 ± 0.050
0.005	3.955 ± 0.047
0.010	4.745 ± 0.037
0.020	5.465 ± 0.032

The rate constants correspondings to the introduction of several potassium salts in the solution are presented in Table III.

Table III

Salt	\vec{k} (s ⁻¹) × 10 ⁻³
Non-catalysed hydrolysis	2.675 ± 0.044
KCl	4.695 ± 0.070
KBr	3.225 ± 0.050
KI	4.015 ± 0.050
K ₄ Fe (CN) ₆	4.898 ± 0.010
K ₃ Fe (CN) ₆	4.753 ± 0.073

Before consideration is given to the significance of the results, their precision should be made plain. Although the reactions were all rather fast, the internal consistency of any one experiment was high; the corresponding standard deviation was generally 1%. The results from each set of four to six independent measurements were also in good agreement, the mean deviation being less than 1.6%. On the other hand, our \vec{k} value for neutral solvolysis is comparable to those obtained, in analogous conditions, by other authors (4,8). Comparison with other examples of catalysed hydrolysis is not possible owing to lack of data in the literature. However, the results obtained by us for *tert*-butyl chloride hydrolysis catalysed by potassium chloride (*tert*-butyl chloride, 0.02 M; KCl, 0.01 M) lead to a rate constant of $4.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ which is very similar to $\vec{k} = 4.745 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, the rate constant when the initial concentration of hydrochloric acid was 0.01 M. It shows, most probably, that the catalytic effect is much less specific for cations than for anions at least when their external electronic structure is s¹. This point of view is corroborated by PANDA and NAYAK'S results (20) concerning *tert*-butyl chloride solvolysis in methanol-water mixtures when sodium and potassium chlorides and bromides are used as catalysts.

Fig. 1, as well as Table 1, show that the rate constant clearly increases as the HCl concentration increases. Also, it increases when potassium salts

are in solution. Keeping our initial considerations in mind, this seems to indicate that the catalysis is mainly controlled by the ionic strength effect.

Therefore, the \vec{k} variation with catalysts concentration should be interpreted by the Debye-Hückell theory, taking into account the convenient adaptations for HCl concentrations. From the well-known Brönsted-Bjerrum equation,

$$\vec{k} = k_0 \frac{\gamma_i \cdot \gamma_j}{\gamma_*} \quad (7)$$

and using the DAVIES'S equation (21), which is applicable to dilute and moderately concentrated solutions, we can be led to:

$$\ln \vec{k} = \ln k_0 + 2Az_i z_j \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + (\beta_i + \beta_j - \beta_* - 0.2) I \right\} \quad (8)$$

where z_i and z_j represent the charge numbers; γ_i , γ_j and γ_* , the activities; I , the ionic strength; and k_0 , the rate constant for infinite dilution. A , is the Debye-Hückel coefficient; β_i , β_j and β_* , whose sum is small in the case of ionic interactions, are constants inversely proportional to the ionic and the molecular radii; i , j refer to ionic species and $*$ refers to the activated complex. For dilute solutions, equation 8 can be simplified to

$$\ln \vec{k} = \ln k_0 + 2Az_i z_j \sqrt{I} \quad (9)$$

The application of this equation to the observed results shows (fig. 4a) a certain tendency towards linearity where $\log k$ is plotted against \sqrt{c} , though the deviations are quite large. However, c , in this plot, represents the initial concentration of HCl, i. e., the concentration before adding *tert*-butyl chloride. Nevertheless, when temperature equilibrium is reached, after the addition of *tert*-butyl chloride, some time is passed. It is, then, that measurements of solution conductances are started: by this time there is also some HCl resulting

from the hydrolysis of *tert*-butyl chloride and, clearly, this acid has some catalytic action.

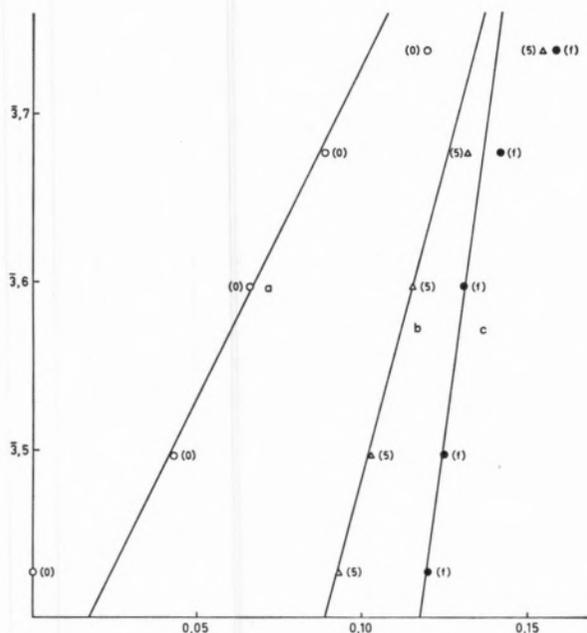


Fig. 4—Hydrochloric acid hydrolysis of *tert*-butyl chloride

$\log k$ vs. \sqrt{c}

a — \circ c -initial concentration of HCl

b — \triangle c -HCl concentration after 5 minutes of reaction

c — \bullet c -HCl concentration assuming all *tert*-butyl chloride dissociated

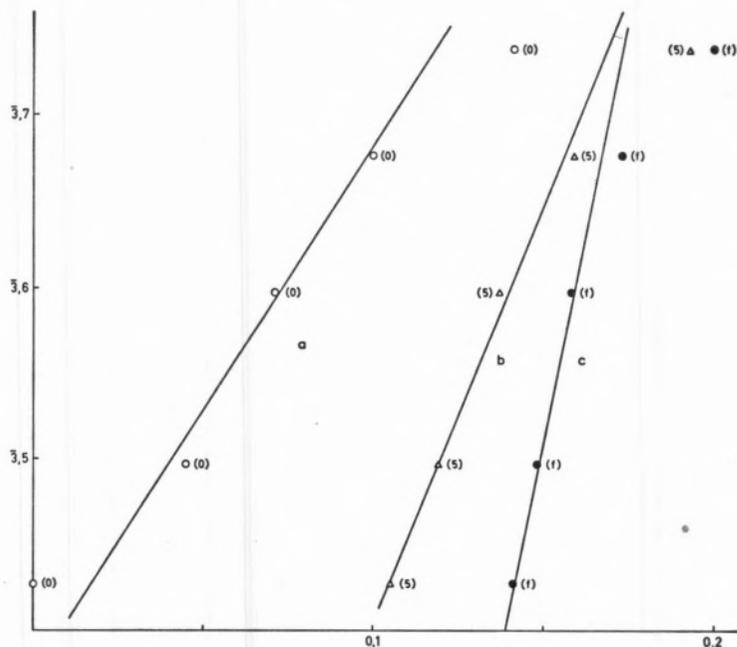


Fig. 5—Hydrochloric acid hydrolysis of *tert*-butyl chloride

$\log k$ vs. $\frac{\sqrt{c}}{1 + \sqrt{c}} - 0.2c$

a — \circ c -initial concentration of HCl

b — \triangle c -HCl concentration after 5 minutes of reaction

c — \bullet c -HCl concentration assuming all *tert*-butyl chloride dissociated

Assuming that useful measurements of conductances can be made five minutes after adding the *tert*-butyl chloride, we can calculate the total amount of HCl, on a first order kinetics basis. These values are presented in the fourth column of Table IV, and they are quite different from those inscribed in the second column.

Table IV

$\log k$	$(\text{CHCl}_3)_i$	$\sqrt{(\text{CHCl}_3)_i}$	$(\text{CHCl}_3)_5$	$\sqrt{(\text{CHCl}_3)_5}$
3.4273	0.000	0.000	0.011 (036)	0.105 (1)
3.4969	0.002	0.045	0.014 (204)	0.119 (2)
3.5971	0.005	0.071	0.018 (894)	0.137 (4)
3.6763	0.010	0.100	0.025 (182)	0.158 (7)
3.7376	0.020	0.141	0.037 (118)	0.192 (7)

In fig. 4b we can see that the variation of $\log k$ with $\sqrt{(\text{CHCl}_3)_5}$ is still linear, that the statistical deviations are much smaller, and that the slope is near the theoretical value which is unity. In fig. 4c it is represented a limit situation which corresponds to assume all *tert*-butyl chloride dissociated. A similar analysis is made in figs. 5a, 5b and 5c where, on DAVIES' equation (21) basis,

$\log \vec{k}$ is plotted versus $\left(\frac{\sqrt{c}}{1 + \sqrt{c}} - 0.2c\right)$. The conclusions are analogous, and the observed results, represented in fig. 5b, are even better aligned.

It can be therefore inferred that the catalytic effect is due not only to the HCl initially introduced but also to an important auto-catalytic effect which is a consequence of HCl being formed as the reaction proceeds. The point that corresponds to the higher hydrochloric acid concentration deviates considerably from linearity. This is, most probably, due to an appreciably large homo-ionic effect which, for larger concentrations, brings about a clear decrease of the specific rate of the reaction.

effects. However, as fig. 5b shows, that slope is, in absolute value, slightly smaller which is, most probably, due to the existence of same anion in the reactant and in the catalyst.

The results presented in Table III show rate constants referring to the following concentrations: tert-butyl chloride, 0.02 M; potassium salts, always 0.01 M. It is evident that, in all the cases, the dissociation of tert-butyl chloride is stimulated by the catalysts as the lower rate constant is the one relative to the uncatalysed hydrolysis. As the molar concentrations are always the same, and the catalyst cation is always potassium ion, the main catalytic difference must be due to anionic differences of structure. Assuming essentially the same transition state

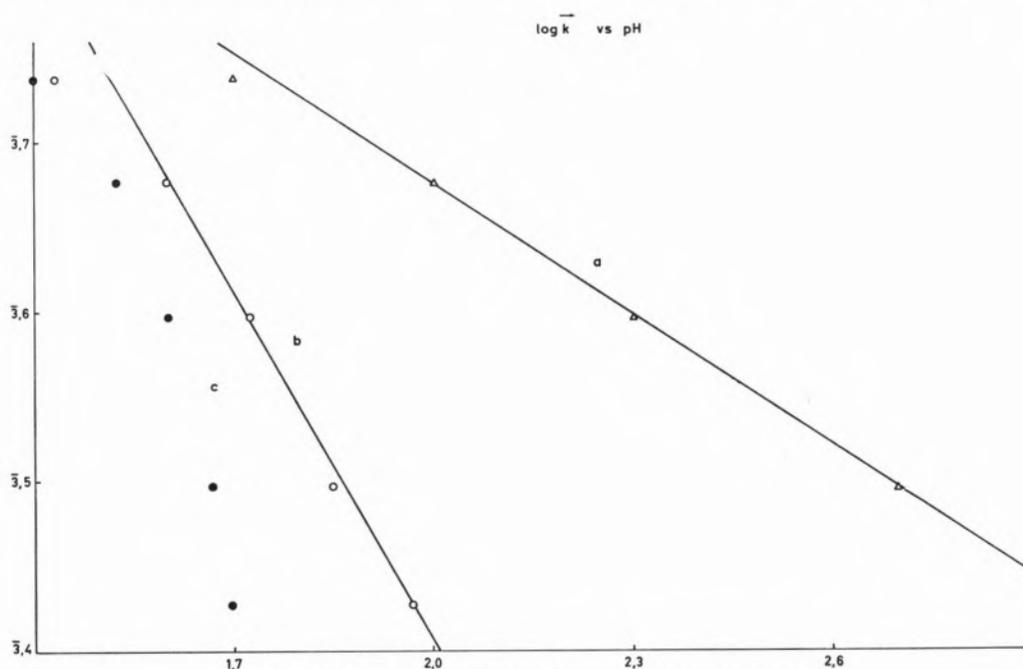


Fig. 6 — Hydrochloric acid hydrolysis of tert-butyl chloride: pH effect

$\log \vec{k}$ vs. pH
 a — \triangle initial pH
 b — \circ pH after five minutes of reaction
 c — \bullet pH assuming all tert-butyl chloride dissociates.

In figs. 6a, 6b and 6c, pH effect is studied and a, b and c indexes are, respectively, referred to the initial pH, the pH after five minutes of reaction and the final pH assuming all tert-butyl chloride dissociated.

According to BELL (22) the straight line slope should be equal to, -1 since there are not homo-ionic

structure for all the cases, the anionic part of $\sum_i \frac{z_i^2}{r_i}$ in the second term of equation 3 must be that one which, fundamentally, expresses rate constant differences. If this is so, the variation of $\log \vec{k}$ versus $\frac{Z}{r}$ (anion) is expected to be linear. However,

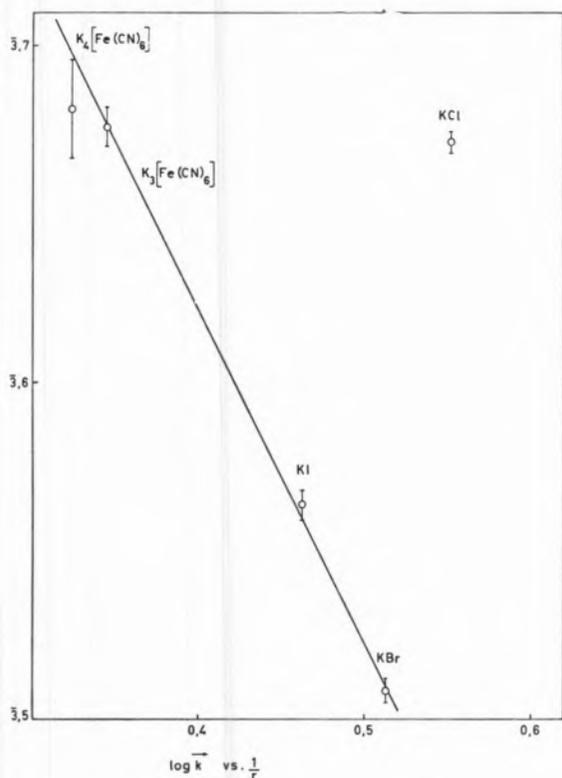


Fig. 7—Salt effect on *tert*-butyl chloride hydrolysis

$$\log k \text{ vs. } \frac{1}{r}$$

according to fig. 7, a linear variation is, most probably, found where $\log k$ is plotted against $\frac{1}{r}$ (anion). There is only one exception which is the point corresponding to the use of potassium chloride as a catalyst, and there the rate constant is much higher than should be expected. In fact, the rate constant ought to be much smaller, even below the alignment of points. That means that *tert*-butyl chloride dissociation is easier in this

Table V

Ion	radius (Å)	<i>tert</i> -butyl ⁺ radius/anionic radius
<i>tert</i> -butylon	1.39	—
chloride ion	1.81	0.552
bromide ion	1.95	0.513
iodid ion	2.16	0.463
ferricyanide ion	2.90	0.345
ferrocyanide ion	3.06	0.324

case. This fact can be related to a larger number of chloride ions, than the other anions, being in competition with water molecules, to coordinate *tert*-butyl ions. It can, most probably, explain the linear variation of $\log k$ with $\frac{1}{r}$ instead of with $\frac{z}{r}$

This point of view is reinforced when reasons between *tert*-butyl ion radius and anion radius are considered. According to Table V, a tendency to octahedral symmetry seems to appear where crystals of several complexes of *tert*-butyl could be formed. In case of chloride ions the tendency appears to be for coordination index of eight. Assuming this as good, potassium salts with smaller anionic radii (F^- , CN^- , etc.) also should have higher rate constants than those predicted in fig. 7. On the other hand, the variation of rate constant with temperature and pressure will lead to entropies and volumes of activation which, most probably, have important differences depending on the coordination index. Yet X-ray crystallography can clarify certain doubts on structural problems. All the corresponding works are, at the moment, in course in our laboratory.

The present results are considered by us simply as symptoms and no as irrefutable proofs. Nevertheless, the high dipole moment of *tert*-butyl chloride ($\mu = 5.5$ Debye) and the small radius of *tert*-butyl ion suggests a tendency to polarization of negative charge which can lead to formation of coordinate bonds. A full theory concerned with these results is not yet possible. However, the following works using water and other solvents will, certainly, help to a better understanding of the present problems.

REFERENCES

1. Ingold, C. K., «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Bell & Sons, Ltd, London, 1963, p. 317.
2. Swain, C. G. and Scott, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
3. Winstein, S. and Fainberg, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
4. Moelwyn-Hughes, E. A., *J. Chem. Soc.*, 1517 (1961).
5. Hudson, R. F., *J. Chem. Soc.*, 4121 and 4130 (1955).

6. Robertson, R. E. and Hyne, R. F., *Can. J. Chem.*, **35**, 613 (1957).
Robertson, R. E. and Hyne, R. F., *Can. J. Chem.*, **33**, 1544 (1955).
Robertson, R. E. and Hyne, R. F., *Can. J. Chem.*, **34**, 863 (1956).
7. Ruber, D. J., Bingham, R. C., Harris, J. M., Fry, J. L. and Schleyer, P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5977 (1970).
8. Moelwyn-Hughes, E. A., Robertson, R. E. and Suggamori, S., *J. Chem. Soc.*, 1965 (1965).
9. Hyne, J. B., Wills, R. and Wonkha, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2914 (1962).
10. Ingold, C. K., «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Bell & Sons, Ltd., London, 1963, p. 360.
11. Bateman, L. C., Church, M. G., Hughes, E. D., Ingold, C. K. and Taher, N. A., *J. Chem. Soc.*, 979 (1940).
12. Kirkwood, J. C., *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).
13. Laidler, K. J. and Eyring, H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **39**, 303 (1940).
14. Amis, E. S., *J. Chem. Educ.*, **30**, 351 (1953).
15. Viana, C. A. N. and Reis, J. C. R., In preparation.
16. Guggenheim, E. A., *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
17. Schedlovsky, O., Brown, A. S. and McInnes, D. A., *Trans. Electrochem. Soc.*, 165 (1934).
18. Viana, C. A. N., «Ph. D. Thesis», Univ. Southampton, 1966, p. 76.
19. Vogel, A., «A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis», 3.^a ed. Longmans, London, 1961, p. 238.
20. Panda, B. B. and Nayak, B., *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 774 (1964).
21. Davies, C. W., *J. Chem. Soc.*, 2093 (1938).
22. Bell, R. P., «Acid-Base Catalysis», Clarendon Press, Oxford, 1941.

RESUMO

Estudam-se os efeitos de força iónica e de homo-iónico relativos à cinética das hidrólises ácida e salina do cloreto de butilo terciário. Observa-se que, no intervalo de concentrações 0,002 — 0,04 M, o efeito da força iónica é, dos dois, o mais importante, uma vez que a constante de velocidade aumenta sempre com a concentração. Os resultados da catálise ácida são analisados com base nas variações de $\log k$ com \sqrt{c} , $\left(\frac{\sqrt{c}}{1 - \sqrt{c}} - 0,2 c \right)$ e pH, verificando-se que elas seguem, de forma aproximada, o comportamento que, teoricamente, seria de esperar. A catálise salina é, essencialmente, caracterizada pelo raio aniónico do catalisador.

NOTA

«SOBRE A CONDUTIBILIDADE DO ÁCIDO CLORÍDRICO EM ÁGUA» (1)

As condutibilidades equivalentes das soluções aquosas de ácido clorídrico, obedecem à equação limite de ONSAGER na zona de concentrações entre 0,00003 e 0,001 M (1). Também a condutibilidade do hidrogênio se apresenta extremamente elevada quando comparada com a dos outros catiões (Tabela I).

Tabela I

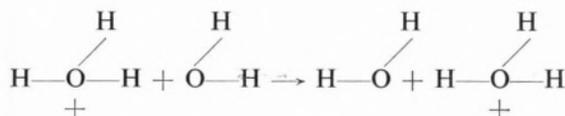
Condutibilidade equivalente limite de iões, a 25°C, em água (2)

Ião	λ°
H ⁺	349,8
Li ⁺	38,6
Na ⁺	50,1
K ⁺	73,5
Rb ⁺	77,8
Cs ⁺	77,2

Não é de admitir, contudo, a existência do hidrogênio livre a mover-se através da solução, pois isso implicaria, certamente, uma mobilidade infinita, dadas a massa e dimensões do protão.

Admitindo-se a existência única de entidades hidratadas tais como $H_9O_4^+$ a moverem-se normalmente, a mobilidade do hidrogênio seria da ordem de grandeza da de outros catiões (2) o que não acontece. Surge assim a hipótese (2) e (3) de um mecanismo anormal de condução para o hidrogênio: o mecanismo dos saltos protónicos em que o hidrogênio «salta», sucessivamente, duma molécula de água para outra.

Esquemáticamente:



Focámos, porém, que as soluções aquosas diluídas de ácido clorídrico obedecem à equação limite de ONSAGER que, como sabemos, foi deduzida par-

(1) Apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa, de 31 de Março a 4 de Abril de 1970.

tindo da hipótese de um mecanismo normal de condução para os iões em solução (4) e (5).

De posse destes conhecimentos parece ser, então, de admitir, numa tentativa de coordenação da teoria com a experiência, um mecanismo misto de condução para os hidrogeniões: alguns hidrogeniões mover-se-ão por saltos protónicos e os restantes hidrogeniões terão um mecanismo normal, hidratados com uma ou mais moléculas de água, sendo o mecanismo anormal o responsável pela alta mobilidade apresentada pelo hidrogenião (2). No nosso trabalho pretendíamos, primeiramente, fazer um estudo da variação da condutibilidade equivalente de soluções clorídricas com a concentração, a diferentes temperaturas.

Com base nos resultados de OWEN e SWEETON (6) obtivemos os gráficos da fig. 1.

Antes de mais, dada a regularidade das curvas, umas em relação às outras, parece-nos poder con-

cluir que o mecanismo de condução se mantém invariável dentro das temperaturas exploradas. Fazemos notar, seguidamente, na diferente aproximação relativa das curvas referentes às diferentes temperaturas, diferença essa que se torna bem visível a partir dos 45° C.

Para apreciar quantitativamente essas aproximações, calculámos as taxas de variação da condutibilidade equivalente limite com a temperatura, encontrando os valores indicados na Tabela II.

Tabela II

$\Delta T = 15^\circ - 5^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 64,3$
$\Delta T = 25^\circ - 15^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 64,1$
$\Delta T = 35^\circ - 25^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 63,0$
$\Delta T = 45^\circ - 35^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 61,2$
$\Delta T = 55^\circ - 45^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 59,0$
$\Delta T = 65^\circ - 55^\circ$	$\Delta \Lambda_0 = 57,4$

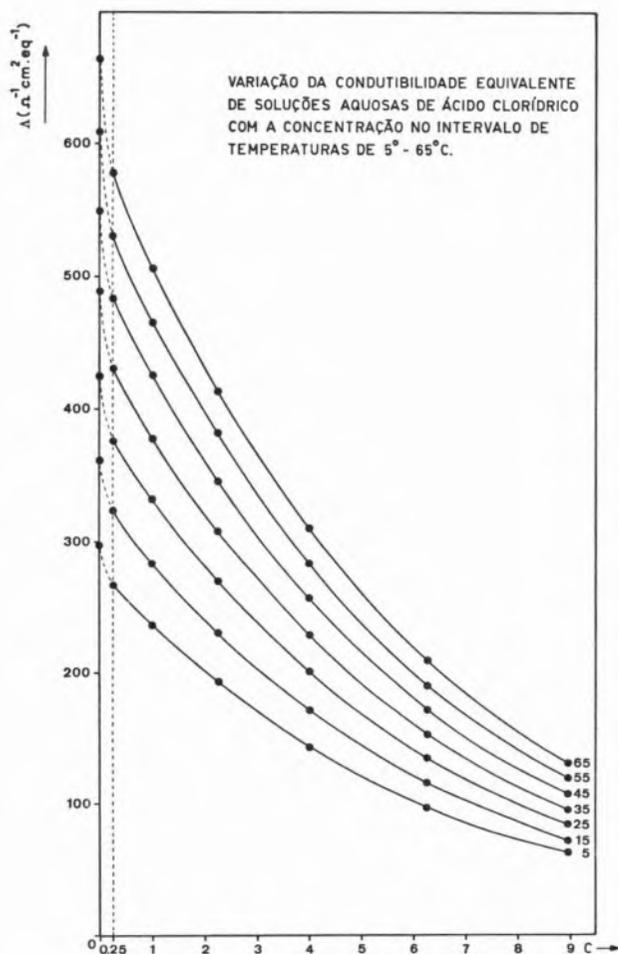


Fig. 1

Parece não restar dúvida que a taxa de variação da condutibilidade equivalente limite começa a diminuir, mais sensivelmente, a partir dos 45° C, aproximadamente.

A diminuição desta taxa parece-nos reflexo de algo que se passa à escala estrutural.

Pensamos assim porque ao analisarmos as taxas de variação da condutibilidade equivalente limite de soluções aquosas de diferentes cloretos, às mesmas temperaturas, tais taxas aumentam pouco.

Se para o ácido clorídrico as taxas diminuem parece ser de admitir que alguma coisa se passa de diferente em relação aos outros cloretos.

Analisámos, então, as taxas de variação da condutibilidade equivalente limite do cloretião e do hidrogenião às mesmas temperaturas e verificámos que para o cloretião as taxas aumentam, embora pouco, ao passo que as taxas para o hidrogenião diminuem sensivelmente, principalmente a partir dos 45° C, aproximadamente (2). Deste modo, fomos levados a pensar que a diminuição que fizemos notar nas taxas de variação da condutibilidade equivalente limite de soluções aquosas clorídricas é devida, principalmente, ao hidrogenião.

Para a explicar recorreremos, então, à teoria dos saltos protónicos. Tais «saltos» serão favorecidos, certamente, por determinadas conformações estru-

turais do solvente, neste caso da água, nomeadamente pelas pontes de hidrogénio características deste solvente.

Ora, um aumento de temperatura implicará, por efeito de agitação térmica, distorções nas moléculas do solvente, rompimento das pontes de hidrogénio e, conseqüentemente, deverá desfavorecer os saltos protónicos. Daí, então, a diminuição das taxas de variação de condutibilidade.

Considerando estas observações e, tendo por base o modelo Cinético, que descreve o processo translacional conductimétrico inferimos que as taxas da energia de activação do processo para as soluções aquosas clorídricas também deveriam diminuir. A partir do referido Modelo Cinético calculámos as energias de activação às temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C e encontramos os valores indicados na Tabela III.

Tabela III

Temperaturas	Energias de Activação cal. mol ⁻¹
15	3.683
25	3.377
35	3.029
45	2.762
55	2.548
65	2.483

Daqui tirámos as respectivas taxas de variação:

$$\Delta E_{15-25} = 306 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{25-35} = 348 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{35-45} = 267 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{45-55} = 214 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{55-65} = 65 \text{ cal mol}^{-1}$$

Na verdade a diminuição das taxas de variação da energia de activação é nítida, principalmente, no intervalo de 55° C a 65° C.

Devemos notar que é precisamente na zona dos 60° C que começam a quebrar-se as pontes de hidrogénio da água.

Do que dissemos, parece-nos que o aumento de temperatura desfavorece os saltos protónicos a partir de certa altura. Isto não passa de uma

hipótese, claro. Mas se assim se passar, será de admitir que a altas temperaturas o comportamento do ácido clorídrico se deverá aproximar do dos outros cloretos.

É claro que não poderemos esquecer que, à pressão normal, as soluções aquosas clorídricas entrarão em ebulição a temperaturas relativamente baixas o que é uma limitação experimental.

Resta-nos, então, o caminho de aplicar pressões suficientemente elevadas.

Têm sido publicados alguns trabalhos sobre a condutibilidade de soluções aquosas de vários cloretos, a altas temperaturas e sob pressão (7, 8, 9). Relativamente ao ácido clorídrico, desconhecemos tais estudos e por isso os iniciámos.

Os resultados obtidos serão comparados com os dos outros cloretos, orientados pelas ideias que apresentámos anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

1. Shedlorsky, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1411 (1932).
2. Robinson, R. A. e Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London, 1958, pp. 463, 121, 371, 372, 138, 319, 373.
3. Eigen, M. e Malyer, L., «The Structure of Electrolytic Solutions», Ed. Walter J. Hamer, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959, p. 64.
4. Onsager, L., *Z. Physik*, **28**, 277 (1927).
5. Onsager, L. e Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).
6. Owen, L. e Sweeton, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2811 (1941).
7. Ovenden, P. J., «Ph. D. Thesis», Univ. Southampton, 1965.
8. Ng, W. Y., «Ph. D. Thesis», Univ. Southampton, 1966.
9. Hills, G. J., Ovenden, P. J. e Whitehouse, D. R., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 207, (1965).

CÉSAR A. NUNES VIANA

ANTÓNIO SILVEIRA RAMOS

FERNANDO S. SILVA FERNANDES

Centro de Estudos de Radioquímica
Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Faculdade de Ciências
Lisboa 2

NOTA

INTERMOLECULAR PARAMETERS FOR SIMPLE MOLECULES

Despite its shortcomings the LENNARD-JONES (6,12) intermolecular potential

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

is still one of the most widely used in theoretical calculations for both the gaseous and condensed states. This derives partly from its simplicity and from the fact that a great amount of data have been collected or calculated on its basis. However, it has now been established that the real pair-potential is shallower than this at large separations and deeper and steeper near the minimum (1), but luckily in the liquid state, where multi-body interactions are far from negligible, the LENNARD-JONES potential acts as an «effective» potential, giving a satisfactory account of the overall effect.

The molecular parameters ε and σ are usually determined from physical properties like the critical constants, the second virial coefficient, viscosity and crystal properties at OK which, on one hand, can be accurately measured, and whose values, on the other, can be easily calculated from a workable theory. A detailed account of the several methods of determining ε and σ has been given by HIRSCHFELDER, CURTISS and BIRD (2), but it can be readily seen from the quoted tables that these parameters depend, to a sensible extent, on the physical property which was used for their determination. To make things worse it has also been found that if a single property, like the second virial coefficient, is used to evaluate ε and σ , then the resulting values differ according to the temperature range chosen, this giving rise to what appears to be two different sets of molecular parameters: a high-temperature set and a low-temperature one (3). For these reasons BELLEMANS, MATHOT and SIMON chose three of the above mentioned properties, namely critical data, viscosity and second virial coefficients, and analysed the resulting values of ε and σ for a series of simple molecules (Argon, Krypton, Nitrogen, Oxygen, Carbon Monoxide and Methane), taking an average of the values calculated from the three different methods as a possible way of minimizing errors (values of ε obtained from viscosity data were discarded in this treatment for lack of the desired accuracy) (4).

For small, light molecules, however, quantum effects must be accounted for, and, to this purpose, de BOER introduced a new parameter Λ which is a measure of the molecule's deviation from classical behaviour (5)

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma(m\varepsilon)^{1/2}} \quad (2)$$

where h is Planck's constant and m the mass of the molecule. Provided that any lack of conformity to the law of corresponding states is due only to quantum effects, which is a reasonable assumption in the case of the rare gases, then reduced thermodynamic quantities should show a smooth variation in Λ or in Λ^2 . Failure of these plots, the so-called de BOER plots, to show such a regular dependence while making use of the best available parameters ε and σ , led BOATO and CASANOVA to conclude that the parameters themselves were in error, and so to devise a new method of deriving a self-consistent set of parameters for the *rare gases*, based on accurate vapour pressure data for different isotopic species (6).

It is assumed that the logarithm of the vapour pressure of the liquid is a linear function of $1/T$, or, in terms of the reduced quantities

$$\ln \tilde{p} = \alpha \frac{1}{\tilde{T}} + \beta \quad (3)$$

with

$$\tilde{p} = \frac{p}{\varepsilon} \sigma^3 \quad \tilde{T} = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (4)$$

The coefficients α and β are polynomials in Λ^2

$$\alpha = a_1 + b_1 \Lambda^2 + c_1 \Lambda^4 + \dots \quad (5)$$

$$\beta = a_2 + b_2 \Lambda^2 + c_2 \Lambda^4 + \dots \quad (6)$$

where $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$ are universal constants.

It can then be easily shown that the molecular parameters are given by

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{A}{a_1 + b_1 \Lambda^2 + c_1 \Lambda^4} \quad (7)$$

$$\ln \frac{\varepsilon}{\sigma^3} = B - a_2 - b_2 \Lambda^2 - c_2 \Lambda^4 \quad (8)$$

where the constants A and B refer to the temperature dependence of the vapour pressure

$$\ln p = A \frac{1}{T} + B \quad (9)$$

and can be obtained from experimental data.

Deviations from the linear dependence expressed by equation (3) do not affect the final values of ε and σ in a significant way, provided that the same general law is valid for all the molecules concerned (principle of corresponding states).

The same treatment can be applied to simple, polyatomic molecules, once their states of vibration and rotation are not affected by the position of their neighbours and the interaction potential is independent of the relative orientation of the molecules (5). This is approximately the case with small diatomic molecules like nitrogen, oxygen and carbon monoxide, and simple spherical molecules like methane and carbon tetrafluoride, although they all have an extra entropy due to rotational degrees of freedom which are, of course, absent in monoatomic molecules. The quantification of rotational energy might eventually alter the coefficients a, b, c (in equations (5) and (6)) which were obtained from a generalization of the law of corresponding states, but it seemed worthwhile to calculate the new intermolecular parameters on the same assumptions. TERRY *et al.* have shown, from accurate measurements of liquid densities, that the rare gases (argon, krypton and xenon), nitrogen and oxygen conform fairly well to the classic law of corresponding states, but methane and carbon dioxide show deviations which seem to be larger than experimental errors can account for (7).

In Table I intermolecular parameters for nitrogen, oxygen, carbon monoxide and methane, calculated

Table I

Intermolecular parameters for simple molecules according to BELLEMANS and to a treatment based on vapour pressure data.

Molecule	BELLEMANS <i>et al.</i>			This work			References
	ϵ/k	σ/A	Λ	ϵ/k	σ/A	Λ	
Nitrogen	99.2	3.664	0.226	103.2	3.484	0.233	8 (97 - 125 K)
Oxygen	121.8	3.450	0.203	132.2	2.882	0.233	9 (55 - 100 K)
Carbon Monoxide	104.4	3.671	0.220	110.2	3.435	0.229	10 (93 - 132 K)
Methane	152.1	3.783	0.234	152.4	3.737	0.237	11 (113 - 150 K)

using BOATO and CASANOVA method, are compared with those of BELLEMANS *et al.*; the source of data is given in the last column, together with the temperature range chosen. Values of ϵ are significantly larger than those obtained from BELLEMANS' criteria, while the reverse is true for the σ parameters, showing that for these molecules the present treatment originates an intermolecular potential which is deeper and steeper near the equilibrium distance than it could be predicted from data for the gaseous state.

However, a plot of the reduced critical temperature

$$T_c^* = \frac{kT_c}{\epsilon} \quad (10)$$

against Λ shows considerable deviations, for oxygen and carbon monoxide, from the smooth curve which can be drawn with the rare gases and other light molecules like hydrogen and deuterium; methane conforms very well to the general trend, and nitrogen shows a small deviation, probably within experimental error. Oxygen shows, therefore, the largest deviation (a change of 16% in the value of σ from that of BELLEMANS) which could be attributed to dimerization in the liquid, but it should be said that TERRY *et al.* did not find anything

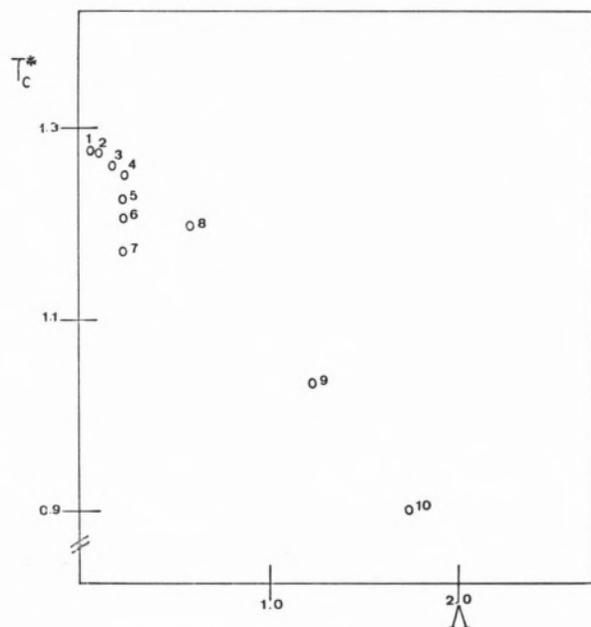


Fig. 1 — Plot of T_c^* against Λ

1—Xenon; 2—Krypton; 3—Argon; 4—Methane; 5—Nitrogen; 6—Carbon Monoxide; 7—Oxygen; 8—Neon; 9—Deuterium; 10—Hydrogen.

obviously abnormal in the volume of liquid oxygen which might be an indication of such dimerization taking place (7). On the other hand, the implication that there might be something wrong with the vapour pressure data seems to be out of place since the values of MUIJLWIJK *et. al.* used in this work agree, within ± 0.03 K, with those recommended in a critical review by MULLINS *et. al.* (12) and quoted by ROWLINSON (13). As for carbon monoxide, it is thought that the observed deviation may be due to a greater restraint on the rotation of its molecules, because of their dipole moment and large quadrupole moment (14).

A plot similar to fig. 1 to show the self-consistency of the σ values would necessarily involve the critical volumes but since these are affected by appreciable experimental error, it has been excluded.

REFERENCES

1. Rowlinson, J. S., «Liquids and Liquid Mixtures», 2nd. ed., Butterworths, London, 1969, Chap. 7.
2. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., «Molecular Theory of Gases and Liquids», John Wiley & Sons, Ltd., New York, 1967.
3. Byrne, M. A., «Ph. D. Thesis», Univ. Oxford, 1966.
4. Bellemans, A., Mathot, V. and Simon M., *Advan. Chem. Phys.*, **11**, 117 (1967).
5. de Boer, J., *Physica*, **14**, 139 (1948).
6. Boato, G. and Casanova, G., *Physica*, **27**, 571 (1961).

7. Terry, M. J., Lynch, J. T., Bunclark, M., Mansell, K. R. and Staveley, L. A. K., *J. Chem. Thermodyn.*, **1**, 413 (1969).
8. Michels, A., Wassenaar, T., de Graaf, W. and Prins, C., *Physica*, **19**, 26 (1953).
9. Muijlwijk, R., Moussa, M. and van Dijk, H., *Physica*, **32**, 805 (1966).
10. Michels, A., Wassenaar, T. and Zwietering, T., *Physica*, **18**, 161 (1952).
11. van Itterbeek, Staes, K., Verbeke, O. and Theeuwes, F., *Physica*, **30**, 1896 (1964).
12. Mullins, J. C., Ziegler, W. T. and Kirk, B. S., *Advan. Cryog. Eng.*, **8**, 126 (1968).
13. Rowlinson, J. S., *Advan. Cryog. Eng.*, **8**, 49 (1968).
14. Staveley, L. A. K., *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 46 (1961).

M. NUNES DA PONTE

J. C. G. CALADO

Centro de Estudos de Química Nuclear
Instituto Superior Técnico
Lisboa I — Portugal



ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO (1)

Absorção de sulfureto de hidrogénio e de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas

Verificou-se que a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida, desde que sejam satisfeitas certas condições, e determinaram-se coeficientes de difusão de sulfureto de hidrogénio e várias aminas na água. Absorveu-se sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação com o objectivo de verificar qual dos modelos mais correntemente utilizados para descrever o processo de absorção — o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície — é mais apropriado. Este sistema permite uma boa verificação devido aos coeficientes de difusão das aminas variarem apreciavelmente. Os resultados obtidos mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície é o modelo indicado para descrever o processo de absorção. Absorveu-se ainda dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num jacto laminar e verificou-se que o efeito das correntes de convecção que aparecem neste processo de absorção e que fazem com que a teoria da penetração não seja para ele seguida é tanto mais importante quanto maior for a concentração da amina e a pressão parcial do gás.

5 — SECÇÃO EXPERIMENTAL

5.1 — EXPERIÊNCIAS COM O APARELHO DE JACTO LAMINAR

5.1.1 — Aparelho

O aparelho de jacto laminar utilizado neste trabalho foi o mesmo que já fora utilizado por SHARMA (48). As suas características principais eram idênticas às do aparelho de jacto laminar utilizado por KRAMERS e col. (30). As dimensões dos vários jactos que foram aqui usados apresentaram-se na tabela 11.

Tabela 11

Aparelho de jacto laminar. Características dos jactos utilizados

N.º	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)
2	0,085	2,975
6	0,147	3,775
7	0,179	4,210
8	0,179	7,070

A fig. 35 mostra o esquema geral da instalação de absorção utilizada para as determinações das velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio (ou de dióxido de carbono) a pressão reduzida.

Para manter a pressão constante no valor pretendido utilizou-se um manostato cartesiano «Edwards», associado a uma trompa de água. A fim de reduzir ao mínimo as variações de pressão colocou-se o manostato entre um frasco amortecedor e o vaso de recolha do líquido. O gás vindo do cilindro era recolhido num balão de borracha onde a pressão se mantinha constante e igual à atmosférica. O gás era saturado com vapor de água à temperatura desejada e a baixa pressão, obrigando-o a passar através de um frasco lavador com placa porosa de vidro. O caudal constante de gás de que se necessitava era obtido por meio de uma válvula de regulação fina. Esta e a placa porosa de vidro reduziam a pressão do gás do

(1) Por conveniência de paginação, partes deste trabalho foram já publicadas nos dois números anteriores desta Revista, nas páginas 102 e 185.

valor existente no balão até ao valor existente no sistema. O gás vindo do cilindro, depois de ser saturado com vapor de água, entra no frasco amortecedor. Entre este frasco e a câmara de absorção colocou-se o aparelho de medida do caudal de gás absorvido. A quantidade de gás absorvida por unidade de tempo é calculada a partir do conhecimento do tempo que uma película de solução aquosa de um agente tensio-activo leva a deslocar-se uma certa distância no interior de uma bureta ou de um tubo simplesmente graduado. A solução do agente tensio-activo coloca-se na parte inferior desta bureta num tubo flexível. Quando se pretende fazer uma medição, aperta-se este tubo, o que dá origem à formação de uma película que é arrastada pelo gás que está sendo absorvido. Como nas condições das experiências realizadas neste trabalho a lei de Henry é verificada e a velocidade de absorção é proporcional à solubilidade do sulfureto de hidrogénio (ou do dióxido de carbono), o caudal volumétrico do gás contendo sulfureto de hidrogénio (ou dióxido de carbono) e vapor de água, através do aparelho de medida, é o mesmo, qualquer que seja a pressão total do gás.

O aparelho de medida do caudal de gás está em ligação directa com um manómetro de mercúrio e com um manómetro diferencial de água. Este manómetro serve para detectar quaisquer flutuações de pressão, estando o gás à pressão de referência contido num vaso com isolamento térmico e com a capacidade aproximada de um litro.

Colocaram-se o frasco amortecedor e o manostato entre o aparelho de medida do caudal de gás absorvido e o vaso de recolha do líquido; diminuíram-se assim quaisquer possíveis erros de leitura do caudal de gás pelo facto de o volume de gás contido no vaso de recolha de líquido estar continuamente a variar durante o decurso de um ensaio.

A pressão do gás no sistema necessitava ser mantida cuidadosamente num valor constante. Como a pressão do gás no sistema era baixa, e as velocidades de absorção pequenas, uma ligeira variação da pressão do gás no sistema era suficiente para causar uma alteração apreciável da velocidade de deslocamento da película líquida no aparelho de medida do caudal de gás. Esta velocidade de deslocamento deixaria, então, de corresponder à velo-

cidade de absorção do gás. Pela mesma razão o volume do frasco amortecedor não era excessivamente elevado, uma vez que, para uma determinada variação de pressão, o correspondente deslocamento da película líquida é proporcional ao volume de gás no sistema.

Para evacuar e purgar o sistema utilizou-se uma bomba rotativa com balastro de ar. Nas experiências com sulfureto de hidrogénio, para absorver parte deste gás durante a purga do sistema e durante a evacuação depois de se ter feito um ensaio, colocou-se entre o sistema e a bomba rotativa uma trapa de óxido de ferro.

As soluções a usar eram guardadas num reservatório de aço inoxidável com a capacidade aproximada de 140 litros e colocado a uma altura de 4 m acima do chão do laboratório. Os caudais de líquido eram ajustados com o auxílio de um rotâmetro de bóia de «Teflon».

Devido ao sulfureto de hidrogénio ser um gás altamente venenoso, não se colocou o conjunto do aparelho no interior de uma sala de temperatura constante, mas, simplesmente no laboratório. O cilindro contendo o sulfureto de hidrogénio foi colocado no exterior do edifício. No entanto, as variações de temperatura que ocorriam durante o tempo de realização de um ensaio não eram suficientemente elevadas para causar erros apreciáveis.

A fig. 36 mostra o arranjo geral da instalação utilizada para determinações de velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio à pressão atmosférica no aparelho de jacto laminar. Como se pode ver, este arranjo é diferente do utilizado para as determinações a pressão reduzida, não permitindo que o gás se espalhe no laboratório.

5.1.2 — Técnica experimental

5.1.2.1 — Soluções

Todos os reagentes usados eram de grau de pureza técnica. Na preparação das soluções utilizou-se água desionizada. Para cada concentração, prepararam-se em geral entre 20 e 40 litros de solução. O ar dissolvido nas soluções era eliminado pulverizando-as várias vezes no interior do reservatório de aço inoxidável, no interior do qual se tinha

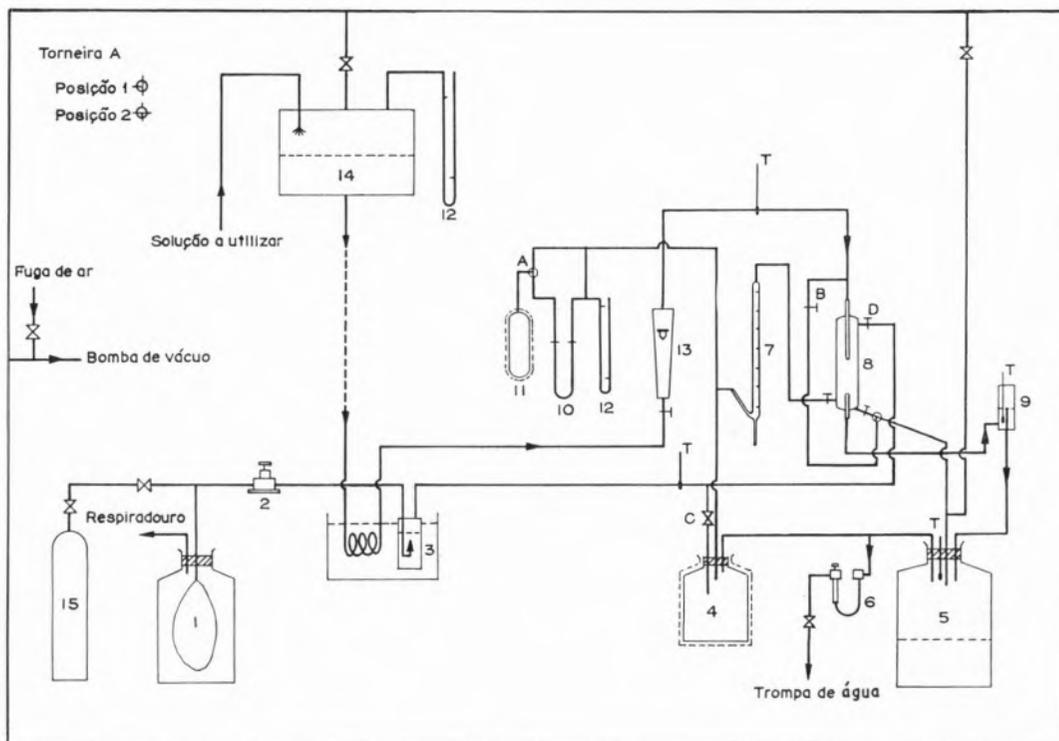


Fig. 35 — Diagrama do aparelho de jacto laminar para determinações de velocidades de absorção a pressão reduzida.

1. Balão de gás; 2. Válvula de regulação fina; 3. Frasco lavador; 4. Frasco amortecedor; 5. Frasco de recolha do líquido; 6. Manostato cartesiano; 7. Aparelho de medida de caudal de gás; 8. Aparelho de jacto laminar; 9. Vaso de descarga a nível constante; 10. Manómetro diferencial; 11. Vaso de gás à pressão de referência; 12. Manómetros de mercúrio; 13. Rotâmetro; 14. Reservatório; 15. Cilindro de gás; T. Termómetros; A, B, C, D. Torneiras.

inicialmente feito o vácuo. Esta operação era bastante demorada, mas absolutamente essencial, pois, de contrário, a acumulação de gases inertes no interior da câmara de absorção seria bastante rápida.

5.1.2.2 — Ensaio a pressão reduzida

Ao iniciar-se um ensaio a pressão reduzida o aparelho era completamente evacuado e a seguir purgado com gás para eliminar os últimos vestígios de ar. Devido a existir sempre líquido no sistema, a pressão mínima que se obtinha era igual à tensão do vapor de água à temperatura do sistema. Registavam-se as leituras do manómetro e o valor da pressão atmosférica. A seguir, com a torneira A na posição 1 (ver fig. 35), enchia-se o sistema com gás (dióxido de carbono ou sulfureto de hidrogénio) até se atingir a pressão parcial desejada. Colo-

cava-se então esta torneira na posição 2, permitindo que o líquido existente no reservatório de aço inoxidável começasse a correr, a um caudal fixo e previamente escolhido. Eliminavam-se as bolhas de gás que ficavam retidas no tubo por onde corria o líquido, obrigando o nível do líquido a subir na câmara de absorção; quando a desembocadura do jacto ficava submersa, abria-se a torneira B e o líquido arrastava consigo as bolhas de gás. A seguir abria-se a torneira C com a trompa de água em funcionamento; ajustavam-se a válvula de regulação fina 2 e o manostato de modo a manter a pressão do gás constante e igual ao valor desejado. A velocidade de absorção do gás no jacto laminar de líquido era determinada por meio do tubo calibrado de medida do caudal de gás e de um cronómetro. O caudal de líquido era determinado a partir da leitura do rotâmetro que previamente tinha sido calibrado.

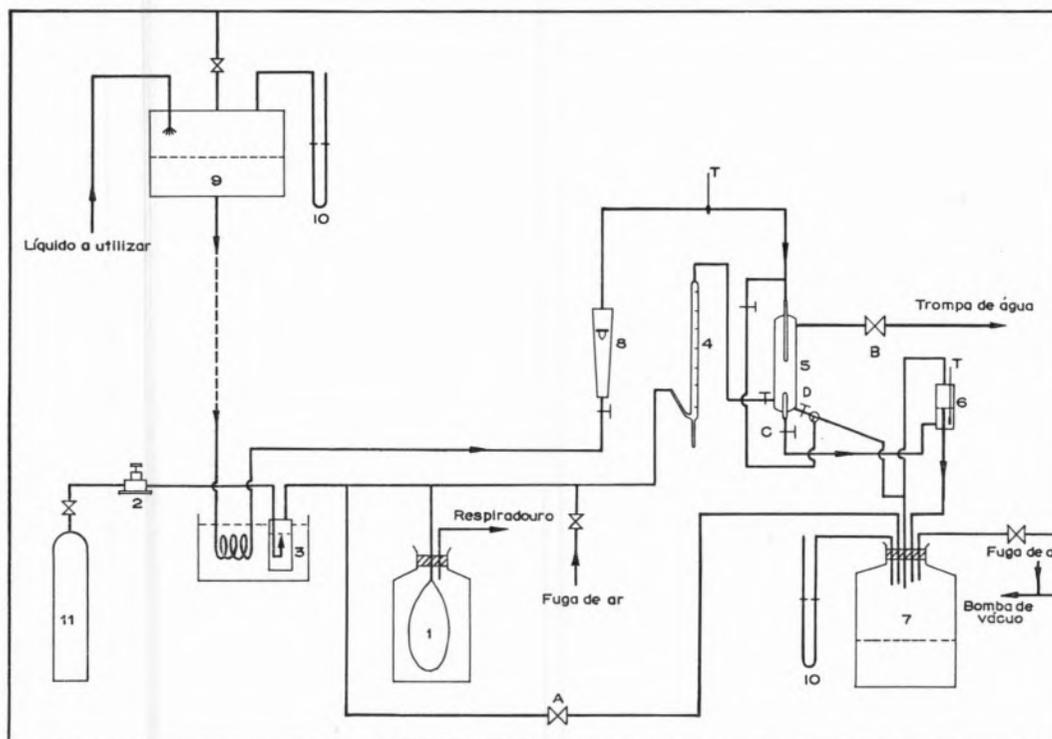


Fig. 36 — Diagrama do aparelho de jacto laminar para determinações de velocidades de absorção de sulfureto de hidrogénio à pressão atmosférica.

1. Balão de gás; 2. Válvula de regulação fina; 3. Frasco lavador; 4. Aparelho de medida de caudal de gás; 5. Aparelho de jacto laminar; 6. Vaso de descarga a nível constante; 7. Frasco de recolha do líquido; 8. Rotâmetro; 9. Reservatório; 10. Manómetros de mercúrio; 11. Cilindro de gás; T. Termómetros; A, B, C, D. Torneiras.

A seguir a cada uma das determinações purgava-se a câmara de absorção com gás, fechando a torneira C e abrindo a D.

Depois de cada ensaio o sistema era de novo evacuado registando-se a leitura do manómetro.

5.1.2.3 — Ensaio à pressão atmosférica

O sistema (incluindo o vaso de recolha de líquido) era completamente evacuado e purgado com gás. A seguir enchia-se o sistema de gás até o balão conter alguns litros de gás. Depois de se eliminarem as bolhas de gás retidas no tubo por onde corria o líquido, fixava-se o caudal de líquido no valor desejado e ajustava-se convenientemente a posição do vaso de nível constante. Com a torneira A aberta podia, então, medir-se a velocidade de absorção do gás. A seguir a cada uma das medições, com o auxílio da trompa de água, purgavam-se a câmara de absorção, o aparelho

de medida do caudal de gás e o balão, abrindo a torneira B e fechando as torneiras A, C e D. O gás existente no vaso de recolha de líquido era mantido à pressão atmosférica. Depois de feita a purga tornava a encher-se o sistema com gás antes de se fazer nova medição.

5.2 — EXPERIÊNCIAS COM A COLUNA DE ENCHIMENTO

5.2.1 — Aparelho

A coluna de enchimento utilizada neste trabalho era idêntica à usada por ROBERTS (46) e GILLHAM (20). Para corpo da coluna utilizou-se um cilindro de vidro Pyrex com 30 cm de comprimento e 10,3 cm de diâmetro interno. A área da secção recta da coluna era, em média, igual a 83,7 cm². A base da coluna era fechada por meio de uma placa circular de aço inoxidável, ligada a um vaso

de nível constante por meio de um tubo flexível. O diâmetro deste tubo era suficientemente largo para permitir o escoamento do líquido através dele sem grande perda de pressão. A parte superior da coluna era constituída por um distribuidor de líquido, também de aço inoxidável, contendo 35 orifícios de saída de modo a assegurar uma distribuição uniforme sobre o enchimento, e ainda tubos de entrada de gás e de purga.

O enchimento da coluna era constituído por anéis de Raschig de cerâmica de 13 mm de diâmetro. Nestas condições, a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro dos anéis era igual a 8, valor mínimo recomendável (52). Os anéis de Raschig foram limpos em ácido crómico antes de serem usados, mantendo-se imersos em líquido durante o tempo em que não eram utilizados. O número de anéis de Raschig por metro cúbico de coluna era igual a $3,9 \times 10^5$ em todas as experiências. Antes de se adicionarem os anéis um a um, a coluna foi cheia de água. Agitando levemente a coluna conseguiu-se obter uma distribuição ao acaso e compacta dos anéis de Raschig. O número de anéis por unidade de volume utilizado aqui foi ligeiramente superior ao utilizado por KENNEDY (25) e GILLHAM (20), mas foi o que se verificou ser mais facilmente reproduzível.

Na fig. 37 mostra-se um esquema da instalação utilizada para os estudos com a coluna de enchimento, esquema este que é essencialmente o mesmo que o utilizado para os estudos com o aparelho de jacto laminar a pressão reduzida.

Para as medições de caudal de gás utilizaram-se três tubos calibrados de 0,6, 1,2 e 4 litros. Para não causar uma perda de pressão demasiado elevada, utilizou-se, para a ligação entre a coluna e o aparelho de medida, tubo com 13 mm de diâmetro interno. Os tubos de passagem de líquido tinham diâmetro interno não inferior a 13 mm. Para ligação entre o vaso de nível constante e o vaso de recolha do líquido tornou-se necessário utilizar um tubo com 19 mm de diâmetro interno.

Devido ao grande volume de solução necessário para cada um dos ensaios, utilizaram-se para recolha do líquido pelo menos três vasos de 20 litros. Para o caudal de líquido mais elevado utilizaram-se cinco destes vasos. Os vasos estavam ligados do modo que se indica na fig. 37.

5.2.2 — Técnica experimental

A partir dos mesmos reagentes técnicos usados nas experiências com o aparelho de jacto laminar, prepararam-se entre 80 e 120 litros de solução, consoante o caudal de líquido a utilizar. As concentrações das soluções eram idênticas às das soluções utilizadas naquelas experiências. Um caudal de líquido igual a $36,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ era praticamente o máximo caudal a que era possível trabalhar com a coluna de enchimento. A utilização de um caudal de líquido mais elevado não permitiria que houvesse tempo suficiente para as medições de velocidades de absorção se poderem fazer para toda a altura de enchimento. O ar dissolvido nas soluções foi totalmente eliminado pelo método já utilizado para a realização das experiências com o aparelho de jacto laminar.

No início de cada ensaio todo o sistema era evacuado e purgado com gás, sendo a seguir cheio com este até a sua pressão atingir o valor desejado, registando-se as leituras do manómetro. Fazia-se depois correr o líquido, ajustando-se o caudal no valor desejado. Se necessário purgava-se o tubo por onde saía o líquido abrindo a torneira D (fig. 37). Mantinha-se constante a pressão do gás no sistema, ajustando convenientemente a válvula de regulação fina e o manostato.

A coluna foi utilizada segundo o «método diferencial» usado por KENNEDY (25). A altura de enchimento exposto ao gás podia variar-se, alterando a posição do nível de líquido na coluna por meio do vaso de descarga de nível constante. Para uma dada posição da superfície livre do líquido no interior da coluna, a velocidade de absorção que era medida correspondia à transferência de massa que se verificava na zona acima do enchimento onde o líquido era em parte pulverizado, no enchimento efectivamente exposto ao gás, e na própria superfície livre do líquido. Para uma outra posição da superfície livre do líquido, a velocidade de absorção era a correspondente à transferência de massa na zona de pulverização, no novo volume de enchimento em contacto com o gás, e na superfície do líquido na sua nova posição. A diferença entre as duas velocidades de absorção deverá dar directamente a velocidade de absorção correspondente à secção da coluna compreendida entre os dois níveis — admitindo que é possível desprezar-se a absor-

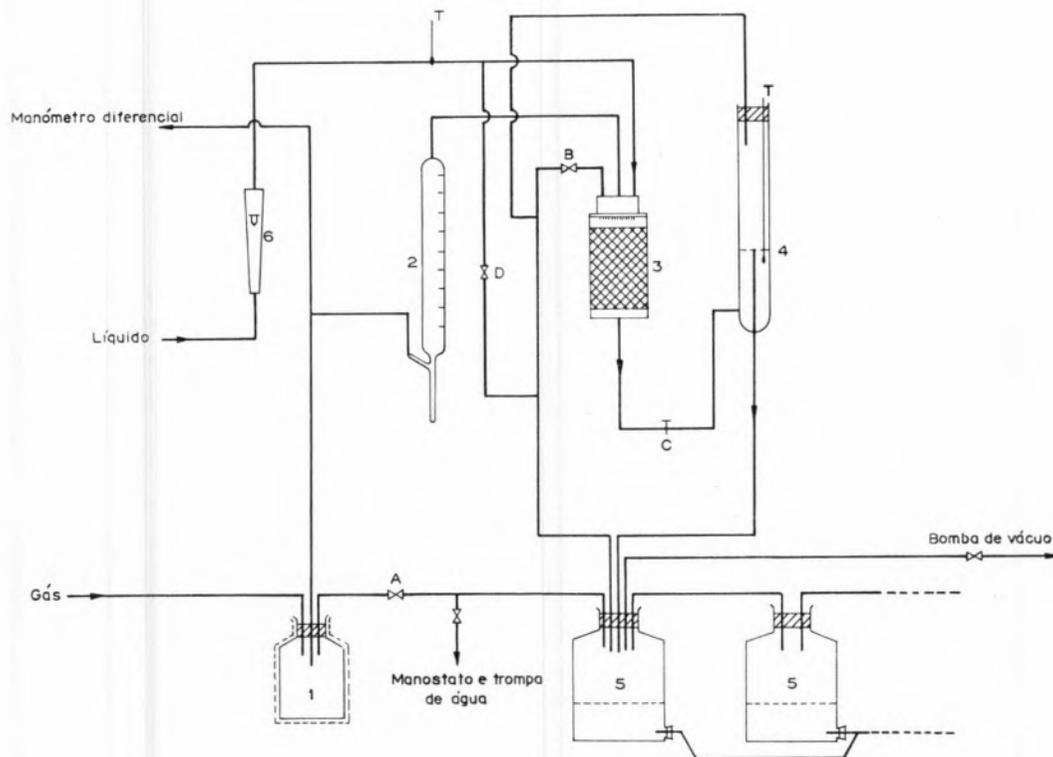


Fig. 37 — Diagrama de parte do aparelho para determinações de velocidade de absorção na coluna de enchimento.

1. Frasco amortecedor; 2. Aparelho de medida de caudal de gás; 3. Coluna de enchimento; 4. Vaso de descarga a nível constante; 5. Frasco de recolha do líquido; 6. Rotâmetro; T. Termómetros; A, B, C, D. Torneiras.

ção na superfície livre do líquido, ou que esta é, em todos os casos, equivalente à absorção numa altura constante de enchimento. Este processo era repetido um número suficiente de vezes, de modo a poder traçar-se a curva de variação da velocidade de absorção com a altura de enchimento exposto ao gás.

Depois de feita uma medição correspondente a uma determinada altura de enchimento, fechavam-se sucessivamente as torneiras C e A e abria-se a torneira B; o nível de líquido subia no interior da coluna de modo a expulsar o gás residual através de B. Fechava-se então esta torneira e abria-se A, e permitia-se que o líquido saísse da coluna, de modo a atingir um novo nível, correspondente a uma nova posição do vaso de descarga de nível constante. As determinações da altura de enchimento exposto ao gás eram baseadas numa escala colocada ao longo do cilindro de vidro que constituía o corpo da coluna.

O caudal de líquido era ajustado com o auxílio de um rotâmetro previamente calibrado, e as velocidades de absorção de gás determinadas com o aparelho de medida de caudal de gás e cronómetro. A temperatura do líquido manteve-se sempre a 20°C.

5.3 — EXPERIÊNCIAS COM O VASO DE AGITAÇÃO

5.3.1 — Aparelho

O vaso de agitação utilizado neste trabalho era idêntico ao utilizado por DANCKWERTS e GILLHAM (12). O vaso era composto por um tubo cilíndrico de vidro Pyrex com 10,3 cm de diâmetro interno, fechado em ambas as extremidades por placas circulares de «Perspex». A vedação era feita por anéis de borracha de secção circular. O veio do agitador atravessava um dispositivo de vedação construído em «Teflon» e com um pequeno anel de

borracha de secção circular. A extremidade do veio ficava encaixada numa reentrância na base do vaso. O agitador era constituído por quatro lâminas de secção rectangular em forma de cruz, e colocadas perpendicularmente em relação ao veio. Na base do vaso existiam quatro chicanas destinadas a intensificar a agitação no seio do líquido. O nível do líquido no interior do vaso era ajustado de modo a que as lâminas do agitador apenas tocassem a superfície do líquido. O comportamento de um vaso de agitação deste tipo está estritamente relacionado com a altura de líquido no seu interior. Isto representa uma desvantagem deste tipo de aparelho.

A área da superfície livre do líquido, quando a altura deste no interior do vaso era a conveniente, era igual a 78,3 cm² (área da secção recta do vaso menos a área do agitador).

O veio do agitador estava ligado a um motor síncrono através de um redutor e de um variador de velocidades.

As experiências foram realizadas a três velocidades de agitação, 60, 90 e 120 r.p.m., e dois caudais de líquido, 5,0 e 10,0 cm³/s. Nestas condições de trabalho a superfície livre do líquido mantinha-se razoavelmente plana, não havendo formação de vórtices nem arrastamento de bolhas de gás para o interior do líquido.

O arranjo completo da instalação era essencialmente idêntico ao utilizado na realização dos ensaios a baixa pressão com o aparelho de jacto laminar e a coluna de enchimento.

5.3.2 — Técnica experimental

Todas as soluções foram preparadas a partir dos mesmos reagentes técnicos utilizados para as outras experiências, tendo-se também usado gás puro (não diluído), de modo a eliminar qualquer resistência à transferência de massa na fase gasosa.

A técnica operatória era semelhante à utilizada para as determinações de velocidades de absorção na coluna de enchimento. Para cada um dos caudais de líquido que atravessava o vaso de agitação, fizeram-se três determinações de velocidade de absorção, cada uma delas correspondente a uma velocidade de rotação do agitador.

Apêndice A

DERIVADA SUBSTANCIAL

Como, numa descrição de Euler, uma propriedade f do fluido em movimento é função da posição e do tempo, $f(x, y, z, t)$, a taxa de variação no tempo dessa propriedade num determinado elemento de fluido não é apenas $\frac{\partial f}{\partial t}$, porque o

elemento de fluido apenas se encontra na posição (x, y, z) instantaneamente. Por isso, a taxa de variação no tempo de $f(x, y, z, t)$ pode obter-se notando que, se forem u, v, w as componentes do vector velocidade do elemento de fluido, \vec{u} , no intervalo de tempo δt , esse elemento de fluido deslocou-se da posição (x, y, z) para a posição $(x + u\delta t, y + v\delta t, z + w\delta t)$, na qual a propriedade f tem o valor

$$f(x, y, z, t) + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t + \frac{\partial f}{\partial x} u\delta t + \frac{\partial f}{\partial y} v\delta t + \frac{\partial f}{\partial z} w\delta t + O(\delta t^2) .$$

Então, a taxa de variação no tempo dessa propriedade no elemento de fluido é

$$\frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + w \frac{\partial f}{\partial z} ,$$

que se costuma escrever do seguinte modo:

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{u}, \text{grad } f) .$$

Esta derivada designa-se muitas vezes por «derivada substancial», «derivada da partícula» ou «derivada segundo o movimento». Ela representa a taxa de variação no tempo da propriedade f que

seria notada por um observador que fosse arrastado ao sabor da corrente fluida com a velocidade local \vec{u} .

Para esta derivada usa-se a notação $\frac{Df}{Dt}$, para a distinguir da derivada,

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{dz}{dt}$$

na qual dx/dt , dy/dt e dz/dt podem ser quaisquer e não necessariamente iguais às componentes da velocidade \vec{u} de um elemento de fluido.

Apêndice B

TEORIA DA PENETRAÇÃO PARA ABSORÇÃO ACOMPANHADA DE REACÇÃO QUÍMICA IRREVERSÍVEL «INSTANTÂNEA» — DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTO DA REACÇÃO

Segundo a teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química irreversível «instantânea» entre o gás dissolvido e um reagente inicialmente existente em solução, a concentração, no instante t , do gás que não reagiu, c , é dada por

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{c}{c^*} &= \frac{\text{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) - \text{erfc}(\beta/\sqrt{D})}{\text{erf}(\beta/\sqrt{D})}, & 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \\ \frac{c}{c^*} &= 0, & x \geq 2\beta\sqrt{t} \end{aligned} \right.$$

e a concentração do reagente, b , é dada por

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{b}{C'} &= \frac{\text{erf}(x/2\sqrt{D't}) - \text{erf}(\beta/\sqrt{D'})}{\text{erfc}(\beta/\sqrt{D'})}, & x \geq 2\beta\sqrt{t} \\ \frac{b}{C'} &= 0, & 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \end{aligned} \right.$$

onde x é a distância para o interior do líquido medida perpendicularmente à superfície, D e D' os coeficientes de difusão, respectivamente do gás e do reagente, e em que β é definido pela equação (23) (6).

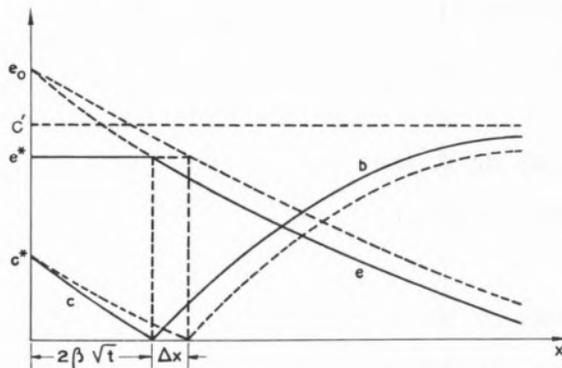


Fig. B1 — Absorção com reacção química irreversível «instantânea». Variação dos perfis de concentração das espécies químicas existentes em solução quando o plano de reacção se move uma distância Δx — Teoria da penetração.

Na região para além do plano definido por $x = 2\beta\sqrt{t}$ (fig. B1), a presença de produto da reacção é devida apenas ao facto de este se difundir para o interior da massa líquida. A sua concentração, e , deverá ser descrita por uma equação da forma

$$\left\{ \begin{aligned} e &= e_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{mx}{2\sqrt{D''t}}\right), & x \geq 2\beta\sqrt{t}, t > 0 \\ e &= e_0 \text{erfc}(m\beta/\sqrt{D''}) , & 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \end{aligned} \right.$$

onde e_0 e m são independentes de x e t . Se D'' for o coeficiente de difusão do produto, esta solução obedece à segunda lei de Fick e satisfaz a condição no limite:

$$e = 0 \text{ para } x \rightarrow \infty, t > 0$$

Se nesta solução e_0 e m forem independentes de x e t , a concentração de produto na região $0 < x < 2\beta\sqrt{t}$ é independente de x e t . Se esta solução satisfizer os requisitos do problema com

e_0 e m constantes (a determinar) ela é a solução procurada.

Num determinado instante t a distribuição das várias espécies químicas será a representada na fig. B1. Uma vez que uma mole de reagente dá origem a uma mole de produto, um balanço de massas para o intervalo de tempo Δt , durante o qual o plano de reacção se move uma distância Δx para o interior do líquido, dá:

moles de reagente que se difundem da direita para a esquerda = $+ D' \frac{\partial b}{\partial x} \Delta t$

moles de reagente atingidos pelo movimento do plano de reacção = $+ \frac{\partial b}{\partial x} \Delta x \left(\frac{\Delta x}{2} \right)$

moles de produto que se difundem da esquerda para a direita = $- D'' \frac{\partial e}{\partial x} \Delta t$

moles de produto que surgem em $\Delta x =$

$$= - \frac{\partial e}{\partial x} \Delta x \left(\frac{\Delta x}{2} \right)$$

Quando Δx e Δt tendem para zero, a segunda e a quarta destas quantidades podem desprezar-se em face da primeira e da terceira, de modo que no limite se obtém,

$$D' \frac{\partial b}{\partial x} = - D'' \frac{\partial e}{\partial x} \text{ para } x = 2\beta\sqrt{t}$$

Tem-se também

$$- D \frac{\partial c}{\partial x} = - D'' \frac{\partial e}{\partial x} \text{ para } x = 2\beta\sqrt{t}$$

isto é, a velocidade com que o gás atinge o plano $x = 2\beta\sqrt{t}$ é igual à velocidade com que o produto se difunde a partir desse plano.

Esta condição conduz-nos a

$$c^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{e^{-\beta^2/D}}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})} = D'' e_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{m}{2\sqrt{D''t}} e^{-\frac{m^2\beta^2}{D''}} \quad (B1)$$

Para que esta relação seja válida em qualquer instante t , e_0 e m devem ser constantes, independentes de t . O valor de m — e portanto e_0 — determina-se estabelecendo a condição que exprime que todo o produto formado durante o tempo t teve origem no gás que reagiu durante esse tempo. Uma vez que a velocidade de formação do produto é igual à velocidade de desaparecimento do gás dissolvido,

$$R' = - D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{2\beta\sqrt{t}} = c^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{e^{-\beta^2/D}}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})},$$

a quantidade de produto formado durante o tempo t é

$$\int_0^t R' dt = 2c^* \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \frac{e^{-\beta^2/D}}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})}, \quad (B2)$$

Esta quantidade deve ser igual a

$$\begin{aligned} & 2\beta\sqrt{t} e_0 \operatorname{erfc}(m\beta/\sqrt{D''}) + e_0 \int_{2\beta\sqrt{t}}^{\infty} \operatorname{erfc}(mx/2\sqrt{D''t}) dx = \\ & = 2\beta\sqrt{t} e_0 \operatorname{erfc}(m\beta/\sqrt{D''}) + e_0 \left[x - x \operatorname{erf} \frac{mx}{2\sqrt{D''t}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{D''t}}{m} e^{-\frac{m^2x^2}{4D''t}} \right]_{2\beta\sqrt{t}}^{\infty} = \\ & = 2\beta\sqrt{t} e_0 \operatorname{erfc}(m\beta/\sqrt{D''}) + \\ & + e_0 \left[-2\beta\sqrt{t} \operatorname{erfc} \left(\frac{m\beta}{\sqrt{D''}} \right) + \frac{2\sqrt{D''t}}{m\sqrt{\pi}} e^{-\frac{m^2\beta^2}{D''}} \right]. \end{aligned}$$

Então

$$c^* \sqrt{D} \frac{e^{-\beta^2/D}}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})} = \frac{e_0 \sqrt{D''}}{m} e^{-\frac{m^2 \beta^2}{D''}} \quad (B3)$$

Combinando as equações (B1) e (B3) obtém-se

$$m^2 = 1$$

e como m não pode ser negativo,

$$m = 1$$

Então, a partir de (B1) ou (B3), tem-se

$$e_0 = \frac{c^* \sqrt{D/D''} e^{-\beta^2/D}}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) e^{-\beta^2/D''}} \quad (B4)$$

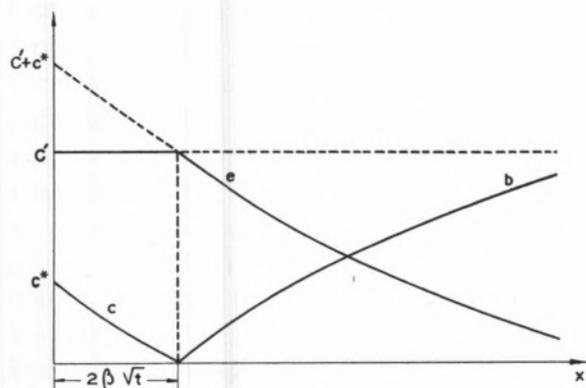


Fig. B2 — Absorção com reação química irreversível «instantânea». Perfis de concentração das espécies químicas existentes em solução no caso em que são iguais os seus coeficientes de difusão — Teoria da penetração.

A solução

$$\left\{ \begin{aligned} e = e^* = e_0 \operatorname{erfc}(\beta/\sqrt{D''}), & \quad 0 \leq x \leq 2\beta\sqrt{t} \quad (B5) \\ e = e_0 \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D''t}), & \quad x \geq 2\beta\sqrt{t} \quad (B6) \end{aligned} \right.$$

em que e_0 é dado pela equação (B4) satisfaz todas as condições necessárias e, portanto, é a solução pretendida.

Se $D = D' = D''$,

$$1/\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) = 1 + \frac{C'}{c^*}$$

e $e_0 = c^* + C'$, sendo $e^* = C'$.

Para este caso a distribuição das várias espécies químicas está representada na fig. B2.

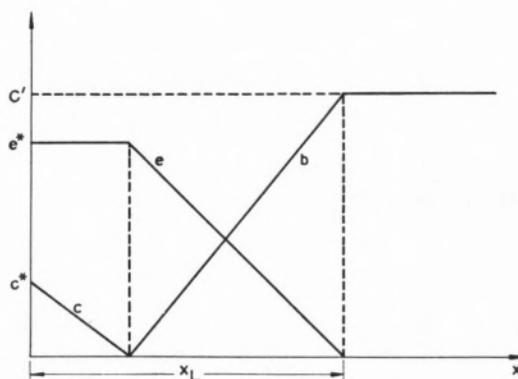


Fig. B3 — Absorção com reação química irreversível «instantânea». Perfis de concentração das espécies químicas existentes em solução — Teoria da camada de transição.

Se $2\beta\sqrt{t} \ll 1$, isto é, se $C' \gg c^*$ e D não muito diferente de D' , e se D'' não for muito menor que D , então pode escrever-se para e^* a seguinte relação aproximada:

$$e^* \approx \left(\sqrt{\frac{D}{D'}} - \sqrt{\frac{D}{D''}} \right) \sqrt{\frac{D}{D''}} c^* + \sqrt{\frac{D'}{D''}} C'$$

Se nesta relação o primeiro termo do segundo membro puder ser desprezado em face do segundo — o que sucederá se $c^* \ll C'$ e se D'' não for demasiado diferente de D e D' — então tem-se

$$e^* \approx \sqrt{\frac{D'}{D''}} C'$$

Se $D'' > D'$, $e^* < C'$, como seria de esperar.

A distribuição das várias espécies químicas para o modelo de camada de transição está representada na fig. B3, tendo-se

$$e^* = \frac{D'}{D''} C' \quad ,$$

resultado este que pode ser comparado com o resultado acima para a teoria da penetração.

Apêndice C

VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Quando a absorção de um gás por um líquido é acompanhada por reacção química, a variação de temperatura que sofre a superfície do líquido é devida ao calor de absorção e ao calor de reacção. No caso de reacção irreversível e «instantânea», DANCKWERTS (9) achou que a variação de temperatura devida ao calor de absorção, ΔT_A , e a variação de temperatura devida ao calor de reacção, ΔT_R , (1) são independentes do tempo de contacto, e dadas por

$$\Delta T_A = \frac{c^* H_A}{\rho \sigma \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})} \sqrt{\frac{D}{\gamma}}$$

$$\Delta T_R = \frac{c^* H_R}{\rho \sigma} \sqrt{\frac{D}{\gamma}} \frac{\operatorname{erfc}(\beta/\sqrt{\gamma}) e^{-\beta^2/D}}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) e^{-\beta^2/\gamma}}$$

em que β é definido pela equação (23), H_A é o calor de absorção, H_R é o calor de reacção (ambos positivos se os efeitos forem exotérmicos), ρ a

(1) ΔT_R obtém-se a partir da equação que dá a concentração de produto da reacção na superfície (equação (B5) do Apêndice B) substituindo e^* por $(\Delta T_R \rho \sigma / H_R)$ e D'' por γ .

massa específica da solução, σ o seu calor específico, e γ a difusividade térmica. Estas equações admitem que não existe transmissão de calor da superfície do líquido para o gás.

Se os coeficientes de difusão forem todos iguais e se $C' \gg z c^*$, tem-se aproximadamente:

$$\Delta T_A + \Delta T_R = \frac{c^* + \frac{C'}{z}}{\rho \sigma} (H_A + H_R) \sqrt{\frac{D}{\gamma}} \quad .$$

O uso desta expressão é suficiente para obter um valor aproximado da variação de temperatura que ocorre na superfície do líquido durante a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de amoníaco e aminas nas condições de realização das experiências aqui descritas.

O calor de absorção de sulfureto de hidrogénio em água a 18°C é $H_A = 4750$ cal/mol (3). O calor de reacção, H_R , é a soma do calor de dissociação do sulfureto de hidrogénio, com o calor de neutralização do amoníaco (ou de amina) por um ácido forte. A 18°C a dissociação do sulfureto de hidrogénio é uma reacção endotérmica, e o calor de dissociação é -6000 cal/mol (33). O calor de neutralização do amoníaco com cloreto de hidrogénio é $12\,300$ cal/mol (3). Então, para o amoníaco, $H_A + H_R = 11\,050$ cal/mol. Como $\gamma = 1,46 \times 10^{-3}$ cm²/s, $D = 1,34 \times 10^{-5}$ cm²/s e $\rho \sigma = 1$ cal/(°C cm³), tem-se, quando $c^* = 0,005$ mol/dm³ e $C' = 0,05$ mol/dm³,

$$\Delta T_A + \Delta T_R = 0,058^\circ\text{C} \quad .$$

A elevação de temperatura da superfície do líquido, tanto neste caso, como por extensão para os outros sistemas usados, é suficientemente pequena para se poder desprezar.

Na coluna de enchimento a elevação de temperatura que sofre o conjunto da massa líquida depende da altura do enchimento e do caudal de gás. Um cálculo simples mostra que esta elevação de temperatura é da ordem de grandeza da elevação de temperatura calculada anteriormente e, por isso, também desprezável.

Apêndice D

TABELAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas tabelas que se seguem apresentam-se os valores obtidos nas experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas nos três tipos de aparelhos usados neste trabalho, bem como valores calculados, necessários à interpretação dos resultados.

Para facilitar a consulta indica-se de novo o significado da simbologia utilizada nesta secção:

c^* concentração de sulfureto de hidrogénio na superfície de separação

- C' concentração de amina no interior da massa líquida
- C'_1 concentração de amina no interior da massa líquida à entrada da coluna de enchimento ou do vaso de agitação
- C'_2 concentração de amina no interior da massa líquida à altura h de enchimento, quando exposto ao gás.
- D coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio
- D' coeficiente de difusão da amina
- h altura de enchimento exposto ao gás
- l comprimento do jacto laminar
- L caudal de líquido
- M velocidade média total de absorção
- p pressão parcial do sulfureto de hidrogénio
- α quantidade definida pela equação (22)
- β quantidade definida pela equação (23)

ABSTRACT

It was verified that under certain conditions the absorption of hydrogen sulphide into aqueous solutions of amines in a laminar jet may be described by the penetration theory for absorption accompanied by «instantaneous» irreversible reaction. The diffusivities of hydrogen sulphide and various amines in water were measured in the course of the work. Hydrogen sulphide was absorbed into aqueous solutions of amines in a packed column and in a stirred vessel in order to see whether the results could best be represented by the film model or the surface-renewal models. This system provides a good test because of the widely varying diffusivities of the amines. The results unequivocally support surface-renewal. Carbon dioxide was absorbed into aqueous solutions of amines in a laminar jet and it was verified that the absorption rate is substantially higher than that predicted by the penetration theory. This enhancement of the rate of absorption which appears to be due to convection currents set up during the process of absorption is greater at higher concentrations of amine and partial pressures of carbon dioxide.

TABELAS

Vd. pág. 269

Tabela D2

Absorção de H₂S em soluções aquosas de MEA
no aparelho de jacto laminar (20°C)a) C' = 0,0205 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
41,5	2,14	13,54	3,27	3,90
	2,56	16,27		
45,5	4,14	23,7	2,98	3,57
	4,59	27,4		

b) C' = 0,0382 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
28,9	2,87	38,5	8,74	8,64
	2,45	33,9		
	2,15	30,1		
42,0	2,32	23,1	6,02	6,21
	2,51	25,2		
	2,72	26,8		
	2,83	27,9		
42,2	2,23	22,8	5,98	6,27
	2,56	26,1		

Tabela D1

Absorção de H₂S em soluções aquosas de NH₃
no aparelho de jacto laminar (20°C)a) C' = 0,0255 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
32,8	2,09	23,5	5,14	6,92
	2,52	29,9		
60,3	2,11	14,9	2,80	4,22
	2,56	18,2		

b) C' = 0,0488 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
31,7	2,11	45,3	10,2	12,56
	2,57	53,6		
45,8	2,15	32,4	7,07	8,91
	2,52	37,5		
58,3	2,15	25,8	5,53	7,17
	2,53	30,8		

c) C' = 0,0474 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
29,5	2,10	34,8	10,64	9,81
	2,14	35,6		
	2,42	39,3		
34,8	2,13	31,3	9,02	8,65
	2,54	36,7		
49,3	2,12	23,0	6,36	6,39
	2,50	26,7		
65,8	2,10	18,7	4,77	5,18
	2,42	20,7		
	2,58	22,5		

Tabela D3

Absorção de H₂S em soluções aquosas de DEA no aparelho de jacto laminar (20°C)

a) C' = 0,0274 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
34,7	2,09	16,45	5,23	4,65
	2,53	19,66		
50,5	2,18	13,88	3,58	3,81
	2,48	15,92		
60,8	2,17	11,95	2,98	3,34
	2,54	14,42		

b) C' = 0,0594 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
33,6	2,06	29,8	11,70	8,68
	2,48	36,4		
47,0	2,11	24,1	8,36	6,84
	2,57	29,6		
62,5	2,28	20,6	6,29	5,44
	2,63	24,2		

Tabela D4

Absorção de H₂S em soluções aquosas de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') no aparelho de jacto laminar (20°C)

a) C' = 0,0213 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
38,3	2,12	13,15	3,68	3,74
	2,50	15,83		
47,9	2,17	11,57	2,94	3,18
	2,58	13,84		
65,0	2,15	9,38	2,17	2,62
	2,51	11,10		

b) C' = 0,0614 mol/dm³

p mm Hg	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	C'/c*	α
32,0	2,12	33,1	12,7	9,19
	2,58	39,5		
50,0	2,17	23,5	8,12	6,45
	2,14	18,1		
67,8	2,58	22,3	5,98	5,09
	2,58	22,3		

Tabela D5

Absorção de H₂S em soluções aquosas de HMI no aparelho de jacto laminar (20°C)

a) C' = 0,0233 mol/dm³

p mm Hg	C'/c*	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	α = $\frac{R}{k_L c^*}$
30,5	5,05	2,18	22,3	5,95
		2,61	25,8	
44,2	3,48	2,15	15,1	4,16
		2,60	18,2	
57,2	2,69	2,17	12,1	3,34
		2,61	14,8	

b) C' = 0,0312 mol/dm³

p mm Hg	C'/c*	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	α = $\frac{R}{k_L c^*}$
32,4	6,36	2,21	26,8	7,27
		2,62	32,3	
49,5	4,17	2,21	18,2	4,82
		2,60	21,7	
62,2	3,30	2,21	14,7	4,03
		2,63	18,1	

c) C' = 0,0470 mol/dm³

p mm Hg	C'/c*	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	α = $\frac{R}{k_L c^*}$
31,2	9,95	2,15	36,3	10,04
		2,62	44,2	
45,0	6,91	2,21	25,1	6,77
		2,55	29,3	
58,8	5,28	2,15	19,3	5,30
		2,54	22,7	

d) C' = 0,0504 mol/dm³

p mm Hg	C'/c*	(L l) ^{1/2} cm ² /s ^{1/2}	10 ⁶ M mol/(s atm)	α = $\frac{R}{k_L c^*}$
39,0	8,55	2,15	30,1	8,47
		2,57	37,3	
56,3	5,92	2,13	21,3	6,06
		2,56	26,6	
69,3	4,80	2,15	18,1	5,02
		2,53	21,5	

Tabela D6

Absorção de H₂S em soluções aquosas de NH₃ na coluna de enchimento (20°C)

a) $C_1' = 0,0448 \text{ mol/dm}^3$ $p = 29,5 \text{ mm Hg}$ $L = 12,2 \text{ cm}^2/\text{s}$

h cm	10^5 M mol/s	10^5 M/L mol/cm ³	$10^5 \text{ C}'_2$ mol/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				10,06		
4,9	10,53	0,864	3,616	8,10	0,1797	2,1884
6,7 (¹)	14,28	1,170	3,310	7,42	0,2514	2,1081
7,9	15,8	1,300	3,180	7,13	0,2844	2,0727
9,6	18,2	1,495	2,985	6,69	0,3353	2,0159
11,3	19,8	1,625	2,855	6,40	0,3709	1,9758
13,2	21,9	1,791	2,689	6,00	0,4225	1,9219
14,9	23,5	1,920	2,560	5,74	0,4576	1,8794
16,8	24,7	2,025	2,455	5,50	0,4907	1,8437
18,3	25,6	2,096	2,384	5,34	0,5144	1,8172
20,3	26,7	2,184	2,296	5,14	0,5443	1,7854
23,1	28,6	2,346	2,134	4,78	0,6005	1,7235
25,1	30,2	2,475	2,005	4,49	0,6485	1,6697

(¹) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h_o).

b) $C_1' = 0,0432 \text{ mol/dm}^3$ $p = 30,6 \text{ mm Hg}$ $L = 36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$

h cm	10^5 M mol/s	10^5 M/L mol/cm ³	$10^5 \text{ C}'_2$ mol/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				9,35		
4,3	11,15	0,310	4,010	8,67	0,0626	2,2514
6,6 (¹)	19,3	0,536	3,784	8,20	0,1085	2,1984
7,6	22,4	0,623	3,697	8,00	0,1288	2,1775
8,8	25,7	0,714	3,606	7,81	0,1485	2,1548
10,7	29,0	0,805	3,515	7,62	0,1687	2,1315
12,0	33,7	0,936	3,384	7,33	0,2003	2,0974
13,5	37,0	1,028	3,292	7,14	0,2216	2,0727
14,6	41,6	1,157	3,163	6,85	0,2552	2,0373
16,1	44,3	1,231	3,089	6,69	0,2743	2,0159
17,8	50,0	1,389	2,931	6,30	0,3225	1,9692
19,6	53,8	1,498	2,822	6,12	0,3456	1,9368
21,7	55,4	1,539	2,781	6,02	0,3587	1,9228
22,0	57,8	1,604	2,716	5,88	0,3774	1,9015

(¹) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h_o).

Tabela D7

Absorção de H₂S em soluções aquosas de MEA na coluna de enchimento

a) $C_1' = 0,0540 \text{ mol/dm}^3$

$p = 29,5 \text{ mm Hg}$

$L = 12,2 \text{ cm}^2/\text{s}$

h cm	10 ⁵ M moles/s	10 ⁵ M/L moles/cm ³	10 ⁵ C' ₂ moles/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C_1'}^{C_2'} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C_1'}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				12,08		
4,2	7,52	0,617	4,783	10,71	0,1328	2,5068
5,4	9,78	0,803	4,597	10,29	0,1766	2,4725
7,2 (†)	13,00	1,068	4,332	9,70	0,2407	2,4214
8,9	15,2	1,246	4,154	9,29	0,2874	2,3849
10,5	16,9	1,390	4,010	8,96	0,3262	2,3550
11,7	18,1	1,481	3,919	8,76	0,3503	2,3352
13,6	20,2	1,652	3,748	8,39	0,3963	2,2976
15,9	22,4	1,840	3,560	7,96	0,4519	2,2548
17,7	23,8	1,950	3,400	7,61	0,4990	2,2279
19,6	25,2	2,070	3,330	7,45	0,5212	2,1999
21,4	26,2	2,150	3,250	7,27	0,5467	2,1794
24,3	28,3	2,317	3,083	6,90	0,6006	2,1355

(†) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h₀).

b) $C_1' = 0,0494 \text{ mol/dm}^3$

$p = 30,2 \text{ mm Hg}$

$L = 36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$

h cm	10 ⁵ M moles/s	10 ⁵ M/L moles/cm ³	10 ⁵ C' ₂ moles/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C_1'}^{C_2'} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C_1'}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				10,82		
4,4	12,05	0,344	4,596	10,06	0,0795	2,4546
5,5	14,55	0,404	4,536	9,94	0,0926	2,4414
7,1 (†)	19,5	0,542	4,398	9,63	0,1269	2,4149
8,2	23,1	0,643	4,297	9,41	0,1519	2,3952
9,8	26,8	0,743	4,197	9,18	0,1785	2,3744
11,5	29,7	0,825	4,115	8,99	0,2009	2,3579
13,0	32,9	0,915	4,025	8,82	0,2214	2,3393
14,5	37,5	1,042	3,898	8,53	0,2570	2,3120
16,0	40,3	1,118	3,822	8,37	0,2771	2,2950
17,8	43,5	1,209	3,731	8,16	0,3040	2,2752
20,0	49,1	1,364	3,576	7,83	0,3475	2,2396

(†) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h₀).

Tabela D8

Absorção de H₂S em soluções aquosas de DEA na coluna de enchimento

a) $C_1' = 0,0526 \text{ mol/dm}^3$

$p = 30,7 \text{ mm Hg}$

$L = 12,2 \text{ cm}^2/\text{s}$

h cm	10^5 M mol/s	10^5 M/L mol/cm ³	$10^5 \text{ C}'_2$ mol/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				11,33		
4,5	6,73	0,552	4,708	10,14	0,1493	2,5623
5,6	8,28	0,679	4,581	9,88	0,1838	2,5359
7,2 (°)	11,05	0,906	4,354	9,38	0,2523	2,4964
8,7	12,80	1,050	4,210	9,06	0,2977	2,4706
10,4	14,45	1,185	4,075	8,78	0,3385	2,4456
12,1	15,6	1,276	3,984	8,51	0,3789	2,4286
14,4	18,0	1,476	3,784	8,16	0,4327	2,3897
16,0	18,8	1,536	3,724	8,03	0,4532	2,3775
17,7	20,1	1,648	3,612	7,78	0,4933	2,3552
20,0	20,9	1,710	3,550	7,65	0,5145	2,3425
21,7	21,9	1,795	3,465	7,46	0,5461	2,3245
24,2	23,4	1,920	3,340	7,19	0,5921	2,2977

(°) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h_0).

b) $C_1' = 0,0578 \text{ mol/dm}^3$

$p = 34,0 \text{ mm Hg}$

$L = 36,0 \text{ cm}^2/\text{s}$

h cm	10^5 M mol/s	10^5 M/L mol/cm ³	$10^5 \text{ C}'_2$ mol/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				11,25		
4,3	11,75	0,327	5,453	10,61	0,0790	2,5926
5,9	17,0	0,472	5,308	10,32	0,1162	2,5712
7,0 (°)	20,7	0,574	5,206	10,13	0,1409	2,5559
8,7	27,1	0,753	5,027	9,77	0,1890	2,5285
9,7	29,8	0,828	4,952	9,63	0,2081	2,5168
10,9	34,2	0,952	4,828	9,39	0,2413	2,4974
12,5	36,8	1,025	4,755	9,24	0,2624	2,4858
14,6	42,6	1,184	4,596	8,94	0,3055	2,4593
15,9	47,5	1,320	4,460	8,67	0,3452	2,4364
17,6	49,4	1,371	4,409	8,56	0,3617	2,4274
20,0	53,1	1,476	4,304	8,37	0,3906	2,4096

(°) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h_0).

Tabela D9

Absorção de H₂S em soluções aquosas de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') na coluna de enchimento

a) C_i' = 0,0532 mol/dm³

p = 31,4 mm Hg

L = 12,2 cm²/s

h cm	10 ⁵ M mol/s	10 ⁵ M/L mol/cm ³	10 ⁵ C' ₂ mol/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				11,20		
4,6	6,32	0,518	4,802	10,13	0,1381	2,5701
5,8	7,91	0,648	4,672	9,84	0,1776	2,5489
7,1 (¹)	9,32	0,764	4,556	9,58	0,2138	2,5297
8,7	11,12	0,913	4,407	9,27	0,2581	2,5046
10,0	12,95	1,062	4,258	8,96	0,3035	2,4785
12,0	14,30	1,172	4,148	8,73	0,3380	2,4588
14,3	16,5	1,356	3,964	8,34	0,3982	2,4253
16,3	17,9	1,471	3,849	8,11	0,4347	2,4034
18,0	18,9	1,553	3,767	7,93	0,4638	2,3878
20,2	20,3	1,664	3,656	7,70	0,5019	2,3660

(¹) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h₀).

b) C_i' = 0,0520 mol/dm³

p = 32,0 mm Hg

L = 36,0 cm²/s

h cm	10 ⁵ M mol/s	10 ⁵ M/L mol/cm ³	10 ⁵ C' ₂ mol/cm ³	$\frac{C'}{c^*}$	$-\int_{C'_1}^{C'_2} \text{erf}(\beta/\sqrt{D}) d(C'/c^*)$	$\ln \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$
0				10,75		
4,9	10,08	0,281	4,919	10,58	0,0219	2,5744
5,7	10,96	0,304	4,896	10,12	0,0828	2,5705
7,1 (¹)	15,2	0,442	4,778	9,88	0,1154	2,5517
8,3	17,6	0,487	4,713	9,73	0,1361	2,5412
9,1	20,4	0,578	4,622	9,56	0,1599	2,5282
11,3	23,7	0,658	4,542	9,37	0,1869	2,5130
13,0	28,6	0,795	4,405	9,09	0,2275	2,4899
14,6	30,4	0,844	4,356	9,00	0,2408	2,4813
15,7	33,2	0,923	4,277	8,84	0,2646	2,4678
17,5	34,5	0,958	4,242	8,76	0,2767	2,4614
19,1	40,7	1,133	4,067	8,41	0,3304	2,4306
20,6	42,8	1,188	4,012	8,27	0,3524	2,4200
22,0	44,8	1,244	3,956	8,12	0,3667	2,4100
23,6	47,5	1,320	3,880	8,01	0,3941	2,3957

(¹) altura correspondente ao primeiro ponto utilizado nos cálculos dos coeficientes angulares (h₀).

Tabela D10

Absorção de H₂S em soluções aquosas de NH₃ no vaso de agitação

C'_1 mol/dm ³	p mm Hg	L cm ³ /s	rot./min.	10 ⁵ M mol/s	$\frac{M}{c^*} / \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$ cm ³ /s
0,0283	52,0	10,0	60	0,631	0,1849
			90	1,16	0,3462
			120	2,25	0,6938
0,0666	32,5	5,0	60	1,53	0,2271
			90	2,49	0,3792
			120	4,02	0,6421
0,0666	32,5	10,0	60	1,53	0,2221
			90	2,41	0,3532
			120	4,18	0,6289

Tabela D11

Absorção de H₂S em soluções aquosas de MEA no vaso de agitação

C'_1 mol/dm ³	p mm Hg	L cm ³ /s	rot./min.	10 ⁵ M mol/s	$\frac{M}{c^*} / \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$ cm ³ /s
0,0372	32,5	5,0	60	0,614	0,1405
			90	1,02	0,2387
			120	1,57	0,3759
0,0372	32,5	10,0	60	0,589	0,1329
			90	0,995	0,2266
			120	1,85	0,4309
0,0512	32,3	5,0	60	0,935	0,1614
			90	1,51	0,2642
			120	2,69	0,4791

Tabela D12

Absorção de H₂S em soluções aquosas de DEA no vaso de agitação

C'_1 mol/dm ³	p mm Hg	L cm ³ /s	rot./min.	10 ⁵ M mol/s	$\frac{M}{c^*} / \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$ cm ³ /s
0,0394	32,3	5,0	60	0,642	0,1245
			90	1,00	0,1966
			120	1,96	0,4006
		10,0	60	0,649	0,1243
			90	1,05	0,2027
			120	2,05	0,4035
0,0526	31,2	5,0	60	0,840	0,1314
			90	1,36	0,2171
			120	2,13	0,3481
		10,0	60	0,857	0,1323
			90	1,32	0,2056
			120	2,25	0,3551

Tabela D13

Absorção de H₂S em soluções aquosas de 1,1'-iminodipropanol-(2,2') no vaso de agitação

C'_1 mol/dm ³	p mm Hg	L cm ³ /s	rot./min.	10 ⁵ M mol/s	$\frac{M}{c^*} / \left[\frac{D}{D'} + \frac{C'_1}{c^*} - \frac{M}{Lc^*} \right]$ cm ³ /s
0,0270	33,6	5,0	60	0,454	0,1104
			90	0,738	0,1819
			120	1,30	0,3297
		10,0	60	0,425	0,1021
			90	0,736	0,1782
			120	1,44	0,3550
0,0527	31,8	5,0	60	0,737	0,1125
			90	1,18	0,1833
			120	2,23	0,3569
		10,0	60	0,770	0,1163
			90	1,21	0,1851
			120	2,39	0,3703

ACTUALIDADES

NOVAS BASES MOLECULARES DA ORIGEM DA VIDA

São cada vez mais alvo da atenção dos bioquímicos os recentes trabalhos sobre a génese da vida. Se foram espectaculares e sensacionais os livros de Jacques Monod *Le hasard et la nécessité, essai sur la philosophie naturelle de la biologie moderne* e de François Jacob *La logique du vivant, une histoire de l'hérédité*, cujos autores compartilharam há pouco com L'vov um prémio Nobel, livros esses cheios de pertinentes considerações, quer sob o aspecto químico quer metafísico, um recente trabalho original de Manfred Eigen, igualmente Prémio Nobel (Química) e publicado nos «Naturwissenschaften», já cria as bases matemáticas respectivas.

Distinguem-se três etapas na evolução da génese da vida. Na primeira, formaram-se, antes da existência de seres vivos, as substâncias químicas, indispensáveis para a futura criação da matéria animal: aminoácidos, nucleotídeos, ATP e outros compostos com potenciais de grupo. Estas substâncias formaram-se, pouco a pouco, mediante as formas de energia disponíveis naquela época, que durou biliões de anos, a partir dos componentes da atmosfera redutora do nosso planeta, como demonstrou Miller, etc., nas suas célebres experiências-modelo, em que submeteu estes componentes a descargas eléctricas, imitando faíscas pré-históricas. Seguiu-se a este período de evolução «prebiótica» o da «auto-organização» daquelas moléculas com génese de indivíduos simplicíssimos, já capazes de reprodução. Finalmente surgiu o terceiro período da evolução das espécies individuais de acordo com os princípios de Darwin da selecção natural.

Só o segundo período em que a matéria morta passa a viva, parecia continuar na obscuridade, pelo menos à luz das actuais leis físico-químicas. Ora segundo EIGEN⁽¹⁾, este conceito está errado, pela falsidade das questões prévias. Com efeito, na origem da vida, haveria uma múltipla engrenagem de causa e efeito, em que os fenómenos individuais não seriam o somatório dos processos individuais, mas em que se produziria o reforço mútuo por «retrocopulações» de interpretação já difícil pelo cálculo de probabilidades clássico (se nos considerarmos numa circunferência, não nos interessa

⁽¹⁾ Eigen estudou, ainda com técnicas ultramodernas (Relaxação), a velocidade do processo de neutralização, reacção essa que deve ser detentora do «recorde mundial» em Química.

o ponto de partida, uma vez que se encerrou o circuito). Ora a conjugação mútua, ou seja, a influência recíproca, nos organismos vivos, entre os ácidos nucleicos, agentes da informação, e as proteínas, portadores da função, corresponderia a uma hierarquia de circunferências fechadas. Eigen procedeu a uma análise sistemática desta influência mútua entre aqueles componentes decisivos dos organismos, chegando à conclusão de que o conceito darwinista se pode prolongar para o plano «morto» molecular, o que já é contrário à selecção natural, exclusivo da matéria viva.

Foi ainda Eigen quem formulou o respectivo conceito, até na linguagem rigorosa da matemática, com implicação nova e original para a física. A matéria «morta», em certas circunstâncias, poderia «seleccionar», e define-se o «valor de selecção» em função, por exemplo, da velocidade de formação e do período da vida dum sistema molecular, mas ainda do rigor da auto-reprodução: nem «reprodução» (reduplicação) completamente isenta de erro, nem demasiadamente defeituosa (valor do erro) poderiam conduzir a um processo de evolução. Tanto os ácidos nucleicos, por um lado, como as proteínas pelo outro, são capazes

de determinar ciclos «auto-reprodutores», mas os valores de selecção respectivos seriam insuficientes para a génese de estruturas novas, enquanto que um sistema contendo ambos já cumpre o condicionalismo necessário para o processo evolutivo.

Eigen tira a seguir a conclusão surpreendente que a génese primária de sistemas de ácidos nucleicos e proteínas, capazes de reprodução, não seria fenómeno pouco provável e que, uma vez formados, os ciclos «ovo-galinha» teriam, durante a auto-reprodução, a capacidade de se alterarem, graças a um valor de erro rigorosamente circunscrito. Formar-se-iam com valor de selecção mais alto e seriam eliminados os ciclos anteriores. Esta tese faz compreender por que razão hoje só se encontram, na Natureza, sistemas altamente diferenciados, capazes de auto-reprodução.

A teoria matemática de Eigen fundamenta, em bases físicas, os princípios físicos da génese possível da vida e elimina a lacuna entre a biologia e a física. A mesma teoria também apresenta novas vias experimentais, para a investigação pormenorizada dos processos da evolução.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

REUNIÕES INTERNACIONAIS

REUNIÃO ANUAL DE INAUGURAÇÃO DA CHEMICAL SOCIETY E ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

Manchester, 10 a 14 de Abril de 1972

Durante a reunião de inauguração destas novas instituições realizaram-se dez Simpósios subordinados aos seguintes assuntos:

1. Recent Trends in Analytical Chemistry;
2. Oxidation Chemistry;
3. Radiochemistry;
4. New Synthetic Methods in Inorganic Chemistry;
5. Interfaces in Chemical Education;
6. Molecular Motions in Amorphous Solids and Liquids;
7. Synthesis and Modifications of Polymers;
8. Synthetic and Substitute Foodstuffs;
9. Heterocyclic Chemistry;
10. Management for Research.

Para mais informações contactar com:

Dr. John F. Gibson
The Chemical Society
Burlington House
London W. 1. V. OBN

CONFERÊNCIA SOBRE VÁCUO ULTRA ELEVADO

Swansea, 17 a 19 de Abril de 1972

Temas principais: Produção e medida de vácuo ultra elevado em todos os tipos de aparelhos de vácuo, incluindo

sistemas de limpeza de qualquer tamanho, assim como problemas especiais de grandes sistemas, tais como aceleradores de partículas e câmaras simuladoras de espaço.

Patrocinadores: The Vacuum Group, the Institute of Physics.

Secretaria:

The Meetings Officer,
The Institute of Physics
47 Belgrave Sq., London, S. W. 1, — Inglaterra

CONFERÊNCIA SOBRE ESTRUTURA NUCLEAR E REACÇÕES NUCLEARES

Birmingham, 17 a 19 de Abril de 1972

Patrocinadores: Nuclear Physics Sub-Committee, Institute of Physics.

Secretaria:

The Meetings Officer,
The Institute of Physics,
47 Belgrave Sq.,
London, S. W. 1, — Inglaterra

4.ª CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE FÍSICA MOLECULAR E ATÓMICA

Sussex, 17 a 20 de Abril de 1972

Patrocinadores: Atomic and Molecular Physics Sub-Committee, The Institute of Physics.

Secretaria:

The Meetings Officer
The Institute of Physics
47 Belgrave Sq.,
London, S. W. 1 — Inglaterra

EXPOSIÇÕES ESPECIALIZADAS INTEGRADAS NA FEIRA DE HANNOVER

Hannover, 20 a 28 de Abril de 1972

Hannover oferece anualmente no mesmo local e simultaneamente, muitas exposições especializadas integradas na sua Feira, o que corresponde a uma ótima oportunidade para os visitantes.

Foram os seguintes os ramos que estiveram representados na Exposição deste ano:

- Construções de máquinas;
- Electrónica;
- Técnica de escritório e informação;
- Ferro, aço, metais não ferrosos, construções em aço;

- Ferramentas, fundição de aço;
- Química, materiais artificiais;
- Mecânica de precisão, óptica;
- Artigos e materiais para a construção e indústria;
- Automáticos de inserção de moeda
- Bens de consumo;
- Publicações de editoras.

Informações pormenorizadas sobre qualquer dos assuntos acima:

Câmara de Comércio e Indústria Luso-Alemã
Avenida Elias Garcia, 123-4.º — Lisboa

6.ª REUNIÃO ANUAL CIENTÍFICA DA ASSOCIAÇÃO PARA A PROTECÇÃO CONTRA RADIAÇÃO

Karlsruhe, 17 a 19 de Maio de 1972

Tema da Reunião: Protecção contra Radiação no local de trabalho — aspectos científicos e técnicos, organização.

Patrocinadores: Fachverband für Strahlenschutz, Vereinigung von deutschen und Schweizerischen Strahlenschutz-fachleuten.

Secretaria:

Dipl. Phys. W. Koelzer,
Gesellschaft für Kernforschung,
Abt. Strahlenschutz und Sicherheit,
Postfach 3640
75 Karlsruhe, Alemanha

SIMPÓSIO EUCEPA SOBRE POLÍMEROS ARTIFICIAIS NA INDÚSTRIA DO PAPEL

Helsínquia, 5 a 8 de Junho de 1972

Organizado pela Finish Paper Engineers Association e The Finish Pulp and Paper Research Institute, este Simpósio será dividido nas três seguintes secções:

- Resinas sintéticas na preparação da pasta;
- Teias de fibras artificiais;
- Fabrico e propriedades de películas de papel sintético;

O Simpósio será acompanhado de uma exposição de papeis e produtos afins, contendo fibras e polímeros artificiais. Espera-se que a IUPAC conceda também o seu patrocínio a esta manifestação.

Secretaria:

Mr. L. Neimo
The Finish Pulp and Paper Research Institute
P. O. Box 10 136
Helsinki — Finlândia

8.º CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA CLÍNICA

Copenhague, 19 a 23 de Junho de 1972

Sob o patrocínio da International Federation of Clinical Chemistry realizar-se-á em Copenhague o 8.º Congresso Internacional sobre Química Clínica.

Os principais assuntos a serem tratados ligar-se-ão fundamentalmente ao seguinte:

- Aspectos metabólicos e clínicos;
- Aspectos químicos e técnicos;
- Aspectos gerais.

Simultaneamente haverá uma exposição de equipamento laboratorial, reagentes, literatura científica, etc.

Secretaria:

8th International Congress on Clinical Chemistry
Department of Clinical Chemistry
Rigshospitalet
Blegdamsvej 9
D K 2100, Copenhagen Ø — Dinamarca

INTERNACIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY (ANTERIORMENTE C. I. T. C. E.)

Organização associada à International Union of Pure and Applied Chemistry .

Realizar-se-á em Estocolmo, de 27 de Agosto a 2 de Setembro de 1972, a 23.ª Reunião da International Society of Electrochemistry, organizada em conjunto com a Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Swedish Association of Chemical Engineers e Swedish Corrosion Institute.

Está previsto o seguinte programa científico:

- Simpósio «Electrochemical Engineering»;
- Simpósio «Accelerated Corrosion Testing with Electrochemical Methods», constituindo ,ao mesmo tempo, a 114.ª manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química e a 66.ª manifestação da Federação Europeia da Corrosão, respectivamente.

Efectuar-se-ão também três conferências plenárias no Simpósio de Electroquímica e duas no Simpósio de Corrosão. Paralelamente realizar-se-ão sessões sobre o programa, para os dois Simpósios e pensa-se ser possível efectuar três sessões plenárias sob os auspícios das Secções da I. S. E., presentes nesta Reunião.

- As sessões científicas terão lugar no Royal Institute of Technology, Valhallavagen 79, Estocolmo.

- As comunicações apresentadas à Reunião poderão ser publicadas na *Electrochimica Acta*.
- Os resumos das comunicações a apresentar deverão ser feitos em inglês, não excedendo 300 palavras, e enviados até 1 de Outubro de 1971 a:

Prof. Dr. G. Wranglén
 Department of Applied Electrochemistry and
 Corrosion Science
 Royal Institute of Technology
 S-100 44 Stockholm 70 — Suécia

8.º CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL
 DE ELECTRODEPOSIÇÃO E TRATAMENTO
 DE SUPERFÍCIE «INTERFINISH» 72

Basileia, 5 a 9 de Setembro de 1972

Este Congresso será organizado pela Société Galvanotechnique Suisse e, simultaneamente, considerado a 67.ª manifestação da Federação Europeia de Corrosão. O programa técnico está preparado de modo a salientar o progresso dos tratamentos de superfície, em especial no campo da resistência à corrosão e propriedades dos revestimentos protectores funcionais, com as seguintes secções:

- A — Revestimentos metálicos;
- B — Outros revestimentos inorgânicos;
- C — Revestimentos orgânicos;
- D — Processos pré-tratamento;
- E — Processos post-tratamento;
- F — Controle de qualidade. Métodos de ensaio;
- G — Eliminação de resíduos (Simpósio especial).

Serão integradas nas actividades do Congresso conferências sobre temas fundamentais, realizadas por especialistas no assunto. Fará parte do Congresso um simpósio, ocupando meio dia, sobre águas residuais da electrodeposição.

Secretaria:
 INTERFINISH
 Postfach, Ch-4021 — Basil — Suíça

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
 SOBRE TENDÊNCIAS MODERNAS
 NA ANÁLISE DE ACTIVAÇÃO

Saclay, 2 a 6 de Outubro de 1972

Temas: Novos métodos químicos de separação de radioisótopos;
 Progresso recente na calibração e técnicas de medida;
 Métodos originais de neutrão, γ -fotão e activação de partículas carregadas;

Desenvolvimento recente de técnicas especiais aplicadas à localização de impurezas;
 autoradiografia, distribuição elástica, observações directas de reacções nucleares.

Colóquio Internacional sobre ANÁLISE DE ACTIVAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE ELEMENTOS em Substâncias Orgânicas e Inorgânicas de Pureza muito elevada e em Média Biológica.

Temas: Análises de concentrações de impurezas muito baixas em metal puro e semicondutores;
 Determinação de microquantidades de elementos em espécimes mineralógicos ou biológicos (tanto no que diz respeito a determinação de elementos em concentrações muito baixas, ou a determinação de concentrações elevadas ou médias de elementos em amostras muito pequenas).

Patrocinadores: Commissariat à l'Energie Atomique; Centre National de la Recherche Scientifique.

Secretaria:
 Mr. J. L. Chevalier,
 Laboratoire Pierre Sue,
 C. E. N. Saclay, B. P. N.º 2
 Gif-sur-Yvette (91) — França

THIRD INTERNATIONAL CONGRESS
 ON MARINE CORROSION AND FOULING

Gaithersburg, Maryland, E. U. A.
2 a 6 de Outubro de 1972

Este Congresso é o terceiro de uma série quadrienal que tem suscitado o interesse comum da Indústria, Educação e Governos de todo o mundo em relação aos problemas ligados à corrosão e deterioração dos materiais em ambiente marítimo.

Tem por objectivo facilitar a apresentação de novas informações, quer teóricas quer práticas, sobre os aspectos técnicos da corrosão em relação com os ambientes marítimos, incluindo as fases de investigação, progresso técnico, engenharia e estudos económicos.

O Congresso será organizado sob os auspícios da Permanent International Committee on Marine Corrosion and Fouling e de várias organizações governamentais dos Estados Unidos da América.

Os temas propostos para o Congresso são:

Marine Corrosion:

- Electrochemistry;
- Cathode Protection;
- Protective Coatings;
- Ecological and Biological Influences;

- Non-Metallic Materials;
- Erosion.

Marine Fouling:

- Ecology;
- Biology (Micro & Macro);
- Boring Organisms;
- Prevention and Preservation.

Secretaria:

National Bureau of Standards
Washington, D. C. 20234

CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE O EMPREGO
DOS CALCULADORES ELECTRÓNICOS
NA ENGENHARIA QUÍMICA

Paris, 24 a 28 de Abril de 1973

Este Congresso será organizado pelo Grupo de Trabalho «Programmes de Calculs de Routine et Emploi des Calculateurs Electroniques em Génie Chimique» e pela Comissão «Informatique et Automatisation» da Société de Chimie Industrielle, com o patrocínio da Federação Europeia de Engenharia Química.

O desenvolvimento do emprego dos calculadores electrónicos em todos os domínios da Química e Indústria Química evidencia-se como uma fonte de progresso particularmente importante, tendo parecido necessário que, em seguimento a vários colóquios especializados já realizados, se preparasse este Congresso.

Estão previstos os seguintes temas principais:

- Estudos fundamentais preparatórios;
- Problemas fabris;
- Problemas gerais de emprego dos materiais;
- Educação.

São convidados todos os interessados a apresentarem comunicações, podendo todos os informes serem dados por:

Société de Chimie Industrielle
80, Route de Saint-Cloud
92 — Rueil-Malmaison — França

24.º CONGRESSO INTERNACIONAL
DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Hamburg, Alemanha, 3 a 8 de Setembro de 1973

Esta manifestação será organizada pela International Union of Pure and Applied Chemistry e quaisquer informações podem ser pedidas à Secretaria:

Bank Court Chambers
2-3 Pound Way
Cowley Centre
Oxford — Inglaterra

1.ª CONFERÊNCIA DA IUPAC
SOBRE QUÍMICA ORGÂNICA FÍSICA

Grans-sur-Sierre, Suíça, 4 a 8 de Setembro de 1972

Esta manifestação será organizada pela International Union of Pure and Applied Chemistry, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, a quem poderão ser solicitadas mais informações.

INTERFINISH
8TH CONGRESS OF THE INTERNATIONAL UNION
FOR ELECTRODEPOSITION
AND SURFACE FINISHING

Basileia, 5 a 9 de Setembro de 1972

Este Congresso é organizado pela Swiss Electroplating Society e corresponde à 67.ª manifestação da European Federation of Corrosion.

O programa é dedicado aos progressos feitos nos tratamentos de superfície, nomeadamente no que se refere à resistência à corrosão e outras propriedades dos revestimentos protectores funcionais.

Serão tratados os seguintes assuntos:

- A — Revestimentos metálicos;
- B — Outros revestimentos inorgânicos;
- C — Revestimentos orgânicos;
- D — Processos de pré-tratamento;
- E — Processo pós-tratamento;
- F — Controle de Qualidade. Processos de ensaio.
- G — Eliminação de resíduos (Simpósio especial).

Estão previstas no programa conferências sobre os assuntos de maior interesse.

Também se realizará simultaneamente um Simpósio sobre águas residuais e a Exposição SURFACE 72, dedicados, como habitualmente, aos processos e equipamentos para tratamento de superfícies.

Secretaria:

INTERFINISH/SURFACE 72
PO BOX,
CH-4021 — Basle 21 — Suíça

**FEDERAÇÃO EUROPEIA
DE ENGENHARIA QUÍMICA**

117.^a Reunião no Calendário da Federação:

DECISION, DESIGN AND THE COMPUTER

Para fechar o programa das manifestações levadas a efeito por ocasião do seu 50.^o aniversário, a Institution of Chemical Engineers está a organizar um simpósio sobre «Decision, Design and the Computer». Esta reunião foi aceite como sendo a 117.^a reunião do Calendário da Federação Europeia de Engenharia Química. O objectivo do simpósio é avaliar o uso efectivo dos computadores na engenharia química, no presente e no futuro.

Este simpósio tem em vista apresentar uma ampla revisão dos problemas levantados a vários níveis nos projectos de engenharia química e discutir a sua melhor solução à luz dos desenvolvimentos correntes.

Os organizadores esperam que haja uma variedade de comunicações que forneçam informações práticas para necessidades de administração, investigação, projecto e prática na engenharia química, necessidades estas largamente interdependentes.

O simpósio realizar-se-á em Londres, nos dias 12, 13 e 14 de Setembro de 1972.

Convidam-se os interessados a apresentarem trabalhos subordinados aos seguintes temas ou a temas com os mesmos relacionados:

1. *Project Evaluation*
Technological forecasting
Multi-project scheduling.
2. *Project Organisation*
3. *Design*
Process design
Plant layout
Data banks and data estimation
Equipment design.
4. *Mathematical Models*
Formulation of the model
Planning of experiments
Parameter fitting.
5. *Plant Operation*
Process control including DDC
Start-up and shut-down
Batch scheduling
On-line optimization.

Os resumos dos trabalhos, que não excedam 200 palavras, deverão ser enviados até 1 de Junho de 1971. O título da comunicação, nome, iniciais e filiação do autor endereçar-se-ão a:

Decision, Design and the Computer
The Institution of Chemical Engineers
16, Belgrave Square
London, S. W. 1. — Inglaterra

Estes resumos serão submetidos à apreciação do Comité Organizador do Simpósio e os autores dos trabalhos cujo conteúdo se integrar nos desígnios do simpósio serão convidados a preparar os respectivos manuscritos. Estes deverão ser entregues, para apreciação, até 15 de Março de 1972. Os trabalhos que forem aceites — contribuições originais — serão publicados no «Symposium Series» da Institution of Chemical Engineers.

Só serão aceites trabalhos originais cuja extensão não pode exceder 4 000 palavras. Deverão ser escritos em inglês, francês ou alemão, línguas oficiais do simpósio.

**4.^o SIMPÓSIO INTERNACIONAL «ÁGUA DOCE
A PARTIR DA ÁGUA DO MAR»**

Londres, 11 a 14 de Junho de 1973

Este Simpósio será organizado pelo Grupo de Trabalho «Água Doce a partir da água do mar», da Federação Europeia de Engenharia Química, sob o patrocínio da Institution of Chemical Engineers.

Os organizadores convidam cordialmente a tomar parte neste Simpósio todas as pessoas relacionadas com o desenvolvimento científico e técnico da produção de água doce a partir da água do mar, água salobra e problemas associados com o fornecimento ao consumidor.

Serão estudados os seguintes temas e processos:

Grupo 1: Teoria. Propriedades da água e electrólitos. Química analítica da água do mar.

Grupo 2: Processos de destilação. Formação de incrustações e sua eliminação. Corrosão. Utilização da energia nuclear. Destilação solar. Processos de humificação.

Grupo 3: Processos iónicos. Electrodialise. Osmose invertida (hiperfiltração). Técnicas de permuta de iões.

Grupo 4: Processos de congelamento. Hidratos. Outros processos de dessalinização.

Grupo 5: Considerações económicas. Utilização de água dessalinizada nos sistemas convencionais de abastecimento, incluindo a agricultura. Complexos agro-industriais.

As reuniões serão seguidas de excursões a centros de investigação sobre o assunto.

Secretaria:

Working Party on Fresh Water from the Sea
P. O. B, 1199, Athens — Grécia

PUBLICAÇÕES

NEW DEVELOPMENTS IN ELECTRON MICROSCOPY

Editada por H. E. Huxley, F. R. S. e A. Klug, F. R. S., foi publicada esta obra, que se divide em três partes, com os seguintes títulos:

- I. New Developments in Instrumentation
- II. Some New Developments in Specimen Preparation Techniques
- III. Applications of Image Analysis Techniques in Electron Microscopy

O seu custo é de £ 10.50, podendo ser adquirida à:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, S. W. 1Y 5AG — Inglaterra

A DISCUSSION ON NUMERICAL ANALYSIS OF PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS

Foi publicado o volume 323, Série A, dos Proceedings of the Royal Society, Série A, com o título acima, organizado por J. H. Wilkinson, F. R. S., e englobando os trabalhos de quatro distintos cientistas, todos fazendo substanciais progressos no campo da investigação.

O custo desta obra é de £ 1.75 e pode ser adquirido na:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London S. W. 1Y 5AG — Inglaterra

THE PROFILES OF AXIALLY SYMMETRIC MENISCI

Por J. F. Padday
(Research Laboratories, Kodak Limited, Middlessex).

Foi publicado o volume 268, Série A, da Philosophical Transactions of the Royal Society, com o título acima, sendo o seu custo de £ 0.75.

As encomendas podem ser feitas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, S. W. 1Y 5AG — Inglaterra

PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON

Foi publicado o volume 268, Série A, que contém os seguintes trabalhos:

- A Discussion on Photoelectron spectroscopy;
- Scattering and information;
- Baroclinic waves in a rotating fluid subject to internal heating;
- Lunar and solar magnetic variations at Abinger: their detection and estimation by spectral analysis via Fourier transforms;
- Theory of the current-voltage characteristics of SNS junctions and other superconducting weak links;
- Asymptotic solutions for high-frequency trapped wave propagation;
- Stoke multipliers for the Orr-Sommerfeld equation;
- A nonlinear stability analysis of the freezing of a dilute binary alloy;
- A Discussion on the Petrology of Igneous and Metamorphic Rocks from the Ocean Floor.

O preço desta publicação é de £ 19,75 e pode ser adquirida na:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, S. W. 1Y 5AG — Inglaterra

SPLASHING OF WATER DROPS ON SOLID AND WETTED SURFACES: HYDRODYNAMICS AND CHARGE SEPARATION

Por Z. Levin e P. V. Hobbs

Foi publicado o volume 269, Série A, da Philosophical Transactions of the Royal Society, com o título acima, sendo o seu custo de £ 1.10.

As encomendas podem ser feitas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, S. W. 1Y 5AG — Inglaterra

NOTÍCIAS SOBRE SEDIMENTAÇÃO

Dentro do âmbito da permuta de conhecimentos da DECHEMA foi publicada uma série de notícias sobre aparelhos de decantação, instalações de clarificação, espessadores e bacias de clarificação com floculação.

Esta publicação contém 70 notícias, com 47 ilustrações, 4 tabelas e 78 repertórios de literatura especializada, e o

seu preço é de DM 26,60 para os membros da DECHEMA e DM 33,25 para os não membros.

Nela são descritos os processos de sedimentação, de coagulação e de floculação e indicados os métodos de cálculo para dimensionamento das bacias de decantação e espessadores. É também estudada a separação preliminar dos sólidos de granulometria gasosa nas suspensões; são também descritos, em pormenor, os aparelhos de funcionamento contínuo.

É apresentado um estudo comparativo dos dispositivos de alimentação de vários tipos, assim como de dispositivos de evacuação de lamas espessadas. As considerações teóricas estão relacionadas com a velocidade de deposição das partículas e o cálculo das instalações de clarificação e espessadores.

Esta série de notícias fornecerá novas ideias e sugestões a um grande número de interessados.

NEUE VERFAHREN DER CHEMISCHEN TECHNIK (Nouveaux procédés de la technique)

Com este título foi publicado o volume 68 das Monografias DECHEMA, com 568 páginas, formato A5, numerosas ilustrações e tabelas, sendo editado pela Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstrasse.

O seu custo é de DM 85,80 para os membros da DECHEMA e Federação Europeia de Engenharia Química e DM 107,25 para outros.

Este volume trata o tema «A Química e a Técnica Nuclear», sob a forma de uma conferência plenária. Seis conferências de orientação estudam os assuntos tecnológicos da fabricação das silicões, petroquímica industrial moderna, indústria bioquímica, reacções na catalise homogeneia e heterogeneia e ensinamentos no campo do reactor de coluna de bolhas.

O texto é na língua de origem dos trabalhos (inglês e alemão) e completado com resumos em alemão, inglês e francês.

NOVAS PUBLICAÇÕES DO I. C. S. U.

O Conselho Internacional das Uniões Científicas anuncia as seguintes publicações:

— «TENTATIVE LIST OF PUBLICATIONS OF ICSU SCIENTIFIC UNIONS, SPECIAL AND SCIENTIFIC COMMITTEES AND COMMISSIONS OF ICSU, YEAR 1970, AND CORRECTIONS AND ADDITIONS TO THE 1969 LIST»

Este volume tem 44 páginas e custa US \$ 5.00 excluindo despesas de correio.

— «PROCEEDINGS OF THE FULL BOARD MEETING, JULY 1971, ORLEANS, FRANCE»

Esta publicação, que é dividida em cinco partes, descreve as actividades do ICSU e seus membros, inclui relatórios das mais importantes organizações científicas internacionais e contém informações sobre a cooperação entre entidades publicadoras.

É um documento que representa um panorama actual dos progressos mais recentes nos campos da informação científica e técnica.

O seu custo é de US \$ 15.00, excluindo as despesas de correio. Qualquer destas duas publicações pode ser obtida por intermédio do ICSU Abstracting Board Secretariat, 17 rue Mirabeau, Paris 16^e — França.

RELATÓRIO DE ACTIVIDADES

O Conselho Internacional das Uniões Científicas anuncia a publicação de:

— «SURVEY OF THE ACTIVITIES OF THE ICSU SCIENTIFIC UNIONS, SPECIAL AND SCIENTIFIC COMMITTEES AND COMMISSIONS OF ICSU IN THE FIELD OF SCIENTIFIC INFORMATION DURING THE YEAR 1970»

São aqui descritas resumidamente as actividades dos membros do ICSU, no campo da informação científica.

É apresentada uma lista de 180 Comissões, com informações de carácter geral sobre as mesmas e um sumário das suas actividades em 1970.

Este volume tem 396 páginas e custa US \$ 12.00, excluindo despesas de correio, podendo ser pedido a ICSU AB Secretariat, 17 rue Mirabeau, Paris 16^e — França.

«THE ROYAL SOCIETY» NOVAS PUBLICAÇÕES

Foram publicadas, por esta instituição as seguintes obras:

— Configuration Space Theory of «Truly Three-Body» Scattering Rates.

Vol. 270.

Preço: £ 2.35.

— Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Vol. 269.

Preço: Em volumes por assuntos £ 17.85

Num só volume £ 18.60

Despesas de correio para qualquer das modalidades £ 0.40

Estas publicações podem ser pedidas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AG

TÉCNICA DE MEDIDAS E REGULAÇÃO.
TÉCNICA DE CÁLCULO

Foi publicado com este título o tomo 67 das DECHEMA-MONOGRAPHIEN que tem 774 páginas, formato DIN A 5 (149 × 210 mm).

Esta obra é dedicada às técnicas de exploração, em especial no que se refere às medidas das quantidades e concentrações e assuntos relativos à técnica de laboratório e automação de medidas analíticas. São também estudados o registo e tratamento de dados de medição, assim como o emprego de ordenadores para estudos de optimização e cálculos complexos.

A edição é da VERLAG-CHEMIE, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, sendo o seu preço de DM 127,40 para os membros da DECHEMA e associações membros da Federação Europeia de Engenharia Química. Para os não membros o preço é de DM 159,25.

WARMEAUSTAUSCH,
REKTIFIKATION, EXTRAKTION
(Echange de chaleur, rectification, extraction)

Com este título foi publicado o volume 65 das Monografias DECHEMA, com 370 páginas, do formato DIN A5, numerosas ilustrações e tabelas, sendo editado pela Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse.

O custo deste volume é de DM 61,10 para os membros da DECHEMA e DM 76,35 para outros.

O volume 65 contém uma selecção de conferências que foram proferidas na Reunião Europeia de Artes Químicas e Congresso-Exposição ACHEMA 1970 e dizem respeito a engenharia térmica nos domínios da troca de calor, da rectificação e da extracção.

TROCKNEN, KRISTALLISIEREN,
TRENNEN, MISCHEN, FORDERN
(Séchage, Crystallisation, Séparation, Mélangeage, Transport)

Com este título foi publicado o volume 66 das Monografias DECHEMA, com 490 páginas, formato DIN A5, numerosas ilustrações e tabelas, sendo editado pela Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse.

O custo deste volume é de DM 73,45 para os membros da DECHEMA e Federação Europeia de Engenharia Química, e de DM 91,80 para outros.

Este volume consta das conferências da Reunião Europeia das Artes Químicas e do Congresso-Exposição ACHEMA 1970 que trataram essencialmente temas do domínio da secagem, da separação, da cristalização, do transporte e mistura.

Também se publicaram quatro conferências de orientação com os títulos:

- «Construction optimale d'appareils de cristallisation»;
- «Calcul prévisionnel et optimisation de filtres»;
- «Technique et théorie du mélangeage»;
- «Bases fondamentales de l'agitation et des récipients — à agitateurs».

Estas conferências e exposições são publicadas na sua língua original.

PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS
OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON

Foi publicado o volume 296, Série A, que contém os seguintes trabalhos:

- A Symposium on the impact of the natural sciences on archaeology;
- Multicomponent adsorption in continuous countercurrent exchanges;
- On the motion of space charge in a dielectric medium;
- Review Lecture. Electronic aids to night vision;
- The profiles of axially symmetric menisci;
- Electrohydrodynamic deformation and burst of liquid drops;
- A Discussion on architectural aerodynamics;
- Splashing of water drops on solid and wetted surfaces: hydrodynamics and charge separation;
- A unified theory of conjugate flows.

Preço do volume em fascículos: — £ 17.85.
Com correio e embalagem mais: £ 0.40.

Preço do volume brochado: £ 18.60.
Com correio e embalagem mais: £ 0.40.

Esta publicação é vendida por:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, SW1Y 5AG — Inglaterra

THERMAL THEORY OF SPONTANEOUS IGNITION:
CRITICALITY IN BODIES OF ARBITRARY SHAPE

Foi publicado o volume 270, A, 1207, Série A, da Philosophical Transactions of the Royal Society, com o título acima, sendo o seu custo de £ 1.05.

As encomendas podem ser feitas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AG — Inglaterra

DETERMINATION OF THE THERMAL
CONDUCTIVITY OF TOLUENE — A PROPOSED
DATA STANDARD — FROM 180 TO 400 K UNDER
SATURATION PRESSURE BY THE TRANSIENT
HOT-WIRE METHOD I. THE THEORY OF THE
TECHNIQUE

Foi publicado o volume 270, A. 1209, Série A, da Philosophical Transactions of the Royal Society com o título acima, sendo o seu custo de £ 1.20.

As encomendas podem ser feitas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AG — Inglaterra.

SÉCHAGE, CRISTALLISATION, SÉPARATION,
MÉLANGEAGE, TRANSPORT

Foi publicado com este título o 66.º volume das monografias DECHEMA, contendo uma selecção das conferências que foram proferidas na Reunião Europeia de Química e Congresso-Exposição ACHEMA 1970, subordinadas ao tema «Secagem, Cristalização, Separação, Mistura e Transporte». Estão também incluídas quatro conferências relacionadas com a construção de aparelhagem, cálculo e técnicas das operações indicadas.

As conferências estão na língua original e têm resumos em alemão, francês e inglês.

O livro tem 490 páginas, é editado pela Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse e custa 73,45 DM para os membros da DECHEMA e 91,80 para outras entidades.

ÉCHANGE DE CHALEUR, RECTIFICATION,
EXTRACTION

Foi publicado com este título o 65.º volume das Monografias DECHEMA, contendo uma selecção das conferências que foram proferidas na Reunião Europeia de Química e Congresso-Exposição ACHEMA 1970, subordinadas ao tema «Engenharia térmica no domínio do permutador de calor, a rectificação e a extração».

Estão também incluídos 25 artigos sobre o mesmo assunto. As conferências estão na língua original e têm resumos em alemão, francês e inglês.

O livro tem 370 páginas, é editado por VERLAG CHEMIE, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, e custa 61,10 DM para os membros da DECHEMA e 76,35 DM para outras entidades.

BIOGRAPHICAL MEMOIRS OF FELLOWS
OF THE ROYAL SOCIETY

A Royal Society publica anualmente um volume contendo a biografia e os dados mais importantes dos seus membros, quer nacionais ou estrangeiros, que tenham falecido e que tenham contribuído para novos conhecimentos científicos. É um volume de interesse e constitui um elemento valioso para qualquer biblioteca que seja consultada por estudantes e investigadores científicos.

O volume publicado recentemente é o n.º 17 e o seu preço é de £ 7.00.

Os pedidos podem ser feitos a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AG — Inglaterra.

