



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 14(1) 1-64 (1972)



índice

- A. A. S. C. MACHADO **1** COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. IV — DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES CONTENDO MISTURA DE ÁCIDOS E DE BASE NÃO CONJUGADOS EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS OU PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS
-
- A. A. S. C. MACHADO **7** COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. V — DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE MISTURAS DE DOIS ÁCIDOS
-
- MARIA HELENA B. LOPES
MARGARIDA A. FERREIRA
A. CORREIA ALVES **11** SOBRE A REACÇÃO DA P-CARBOXIFENIL-HIDRAZINA COM A 2-METILNAFTAZARINA, ISODIOSPIRINA E OUTRAS 1,4-NAFTOQUINONAS
-
- M. L. QUINTA
M. I. V. SOARES
M. I. CAIS DA FONSECA
H. RODRIGUES **16** ESTUDO DA ESPECIALIDADE DA INIBIÇÃO DO BACILLUS MEGATERIUM PELA AFLATOXINA B1
-
- M. A. ALMOSTER FERREIRA **21** IMPACTO ELECTRÓNICO NO OXI-SULFURETO DE CARBONO: POTENCIAIS DE APARECIMENTO DE IÕES POSITIVOS, CALORES DE FORMAÇÃO E ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO
-
- M. A. ALMOSTER FERREIRA
M. MANUELA VAZ PIRES **29** CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO
-
- H. M. NOVAIS
P. B. CORREIA
B. J. HEROLD **35** ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE 10,10-DIPHENYL-9-ANTHRONE KETYL
-
- CÉSAR A. NUNES VIANA
LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE
M. ISABEL DA S. PEREIRA **40** KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. II — CONCENTRATION EFFECT ON THE KINETICS OF THE METHANOLYSIS OF TERT-BUTYL CHLORIDE
-
- R. I. REED **43** THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART V. THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYNES
-
- ANTÓNIA BORGES PIMENTA **46** A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CU, NI E CO COMO DIETILDITIOCARBAMATOS
-
- KURT JACOBSON **54** CONGRESSO DE BIOQUÍMICA EM LOURENÇO MARQUES
-
- Actualidades*
- 54** CONGRESSO DE BIOQUÍMICA EM LOURENÇO MARQUES
-
- Noticiário e Informações*
- 55** UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
57 FEIRA DAS INDÚSTRIAS SUÍÇA
58 REUNIÕES INTERNACIONAIS
64 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. INÊS 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 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 Monteirol, 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

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. IV — DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES CONTENDO MISTURA DE ÁCIDO E DE BASE NÃO CONJUGADOS EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS OU PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 1 (1972) (em português)

Apresentam-se diagramas de validade para as duas fórmulas geralmente empregadas no cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e base não conjugados em proporções estequiométricas, ou de soluções de partículas anfipróticas.

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO IV — DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE MISTURAS DE DOIS ÁCIDOS

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 7 (1972) (em português)

Fez-se um estudo numérico da validade das fórmulas empregues no cálculo do pH de misturas de dois ácidos, ambos não muito fortes ou um muito forte e outro não muito forte, apresentando-se os resultados na forma de diagramas de validade.

SOBRE A REACÇÃO DA P-CARBOXIFENIL-HIDRAZINA COM A 2-METILNAFTAZARINA, ISODIOSPIRINA E OUTRAS 1,4-NAFTOQUINONAS

LOPES, Maria Helena B., FERREIRA, Margarida A., ALVES, A. Correia

Rev. Port. Quím., **14**, 11 (1972) (em português)

A p-carboxifenil-hidrazina origina, em meio piridínico alcalino, cor vermelha com as 5-hidroxi-1,4-naftoquinonas e cor amarela com as que não possuem o grupo hidroxilo naquela posição. Aquela substância dá, nas mesmas condições, cor azul com a 2-metilnaftazarina, pelo que tal reagente se presta para caracterizar naftoquinonas sem hidroxilo na posição 5,5-hidroxi-1,4-naftoquinonas e 5,8-dihidroxi-1,4-naftoquinonas.

ESTUDO DA ESPECIFICIDADE DA INIBIÇÃO DO BACILLUS MEGATERIUM PELA AFLATOXINA B1

QUINTA, Maria de Lourdes, SOARES, Maria Inês Valente, FONSECA, Maria Ivone Cais da, RODRIGUES, Helena.

Rev. Port. Quím., **14**, 16 (1972) (em português)

Fez-se o estudo de 146 rações, para isolamento de Aspergillus do grupo flavus e pesquisa de aflatoxina do grupo B e G. Isolaram-se 28 estirpes e fizeram-se culturas líquidas a cujos extractos se aplicaram técnicas de cromatografia em camada fina, espectrometria UV e a prova microbiológica do Bacillus megaterium NRRL B-1368.

IMPACTO ELECTRÓNICO NO OXI-SULFURETO DE CARBONO: POTENCIAIS DE APARECIMENTO DE IÕES POSITIVOS, CALORES DE FORMAÇÃO E ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO

FERREIRA, M. A. Almoester, COSTA, M. Lourdes

Rev. Port. Quím., **14**, 21 (1972) (em português)

Apresentam-se resultados relativos aos iões positivos mais relevantes do espectro de massa do oxi-sulfureto de carbono estudados entre 10 e 20 eV de energia dos electrões ionizantes.

resumos

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DE IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO

FERREIRA, M. A. Almoester, PIRES, M. Manuela Vaz

Rev. Port. Quím., **14**, 29 (1972) (em português)

Estuda-se a influência no espectro de massa por impacto electrónico de CH₃I, da pressão do gás na câmara de ionização, pondo-se a hipótese do ião molecular se formar, em parte, como consequência duma reacção ião-molécula. O cálculo da secção eficaz de transferência de carga entre o ião I⁺ e a molécula neutra, confirma que o processo de colisão é altamente provável.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE 10,10-DIPHENYL-9-ANTHRONE KETYL (RPE DO CETILO DA 10,10-DIFENILANTRONA-(9))

NOVAIS, H. M., CORREIA, P. B., HEROLD, B. J.

Rev. Port. Quím., **14**, 35 (1972) (em inglês)

Determinaram-se os espectros de RPE dos cetilos obtidos a partir da 10,10-difenilantona-(9) por redução com metais alcalinos e por electrólise. Interpretam-se por comparação com os respectivos espectros simulados num computador. A atribuição das várias constantes hiperfinas de separação aos diferentes protões da molécula foi feita com base num cálculo de orbitais de Hückel.

KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. II — CONCENTRATION EFFECT ON THE KINETICS OF THE METHANOLYSIS OF TERT-BUTYL CHLORIDE (CINÉTICA DE SOLVÓLISES CATALIZADAS. II — EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NA CINÉTICA DA METANÓLISE DO CLORETO DE BUTILO TERCIÁRIO)

VIANA, C. A. Nunes, ALBUQUERQUE, Lúcia M. P. C., PEREIRA, M. Isabel da S.

Rev. Port. Quím., **14**, 40 (1972) (em inglês)

Estuda-se o efeito da concentração sobre a cinética da metanólise do cloreto de butilo terciário. Observa-se que a constante de velocidade aumenta com a concentração no intervalo 0,001-0,05 M. Os resultados mostram uma variação aproximadamente linear quando se faz a representação gráfica log k versus

$$\left(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0,2c \right).$$

THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART V — THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYNES (ANÁLISE DE ESTRUTURA. PARTE V — «ANÁLISE SIMPLIFICADA» DE ALCINOS)

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., **14**, 43 (1972) (em inglês)

A análise dos alcinos alifáticos por impacto electrónico é muito complexa, visto poderem considerar-se diversos mecanismos. Discutem-se vários métodos que parecem adequados para revelar a estrutura da molécula em estudo.

A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cu, Ni E Co COMO DIETILDITIOCARBAMATOS

PIMENTA, Antónia Borges

Rev. Port. Quím., **14**, 46 (1972) (em português)

Faz-se a revisão do estudo da determinação do Cobre, Níquel e Cobalto como dietilditiocarbamatos e descrevem-se as condições de aplicabilidade do método a amostras uraníferas.

résumés

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. IV—DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES CONTENDO MISTURA DE ÁCIDO E DE BASE NÃO CONJUGADOS EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS OU PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS (*COMPUTATION DE L'EQUILIBRIE CHIMIQUE EN SOLUTION. IV—DIAGRAMMES DE VALIDITE DES FORMULES POUR LE CALCUL DU pH D'UN MELANGE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE APPARTENANT A DEUX SYSTEMES DIFFERENTS OU D'UN ANPHOLYTE*)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 1 (1972) (en portugais)

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. V—DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE MISTURAS DE DOIS ÁCIDOS (*COMPUTATION DE L'EQUILIBRE CHIMIQUE EN SOLUTION. V—DIAGRAMMES DE VALIDITE DES FORMULES POUR LE CALCULE DU pH D'UN MELANGE DE DEUX ACIDES*)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 7 (1972) (en portugais)

SOBRE A REACÇÃO DA P-CARBOXIFENIL-HIDRAZINA COM A 2-METILNAFTAZARINA, ISODIOSPIRINA E OUTRAS 1,4-NAFTOQUINONAS (*SUR LA REACTION DE LA P-CARBOXYPHENYLHIDRAZINE AVEC LA 2-METHYLNAPHTAZARINE, L'ISODIOSPYRINE ET QUELQUES AUTRES 1,4-NAPHTOQUINONES*)

LOPES, Maria Helena B., FERREIRA, Margarida A., ALVES, A. Correia

Rev. Port. Quím., **14**, 11 (1972) (en portugais)

ESTUDO DA ESPECIFICIDADE DA INIBIÇÃO DO BACILLUS MEGATERIUM PELA AFLATOXINA BI (*NOTE DE LABORATOIRE SUR LA SPECIFICITE DE L'INIBITION DU BACILLUS MEGATERIUM PAR L'AFLATOXINE BI*)

QUINTA, Maria de Lourdes, SOARES, Maria Inês Valente, FONSECA, Maria Ivone Cais da, RODRIGUES, Helena.

Rev. Port. Quím., **14**, 16 (1972) (en portugais)

IMPACTO ELECTRÓNICO NO OXI-SULFURETO DE CARBONO: POTENCIAIS DE APARECIMENTO DE IÕES POSITIVOS, CALORES DE FORMAÇÃO E ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO (*IMPACT ELECTRONIQUE DANS LE COS: POTENTIELS D'APPARITION D'IONS POSITIVES, CHALEURS DE FORMATION ET ENERGIES DE DISSOCIATION*)

FERREIRA, M. A. Almoester, COSTA, M. Lourdes

Rev. Port. Quím., **14**, 21 (1972) (en portugais)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DE IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (*CONTRIBUTION POUR L'ETUDE DE L'IONIZATION DE CH₃I PAR IMPACT ELECTRONIQUE*)

FERREIRA, M. A. Almoester, PIRES, M. Manuela Vaz

Rev. Port. Quím., **14**, 29 (1972) (en portugais)

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE 10,10-DIPHENYL-9-ANTHRONE KETYL (*RPE DU CETYLE DE LA 10,10-DIPHENYLANTHRONE-(9)*)

NOVAIS, H. M., CORREIA, P. B. HEROLD, B. J.

Rev. Port. Quím., **14**, 35 (1972) (en anglais)

KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. II—CONCENTRATION EFFECT ON THE KINETICS OF THE METHANOLYSIS OF TERT-BUTYL CHLORIDE (*CINETIQUE DE SOLVOLISES CATALISEES. II—EFFECT DE LA CONCENTRATION SUR LA CINETIQUE DE LA METANOLISE DU CLORURE DE BUTIL TERCIAIRE*)

VIANA, C. A. Nunes, ALBUQUERQUE, Lídia M. P. C., PEREIRA, M. Isabel da S.

Rev. Port. Quím., **14**, 40 (1972) (en anglais)

THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART V—THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYNES (*L'ANALYSE DE STRUCTURES. PART V—L'ANALYSE «NAIVE» DES ALCYNES*)

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., **14**, 43 (1972) (en anglais)

A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cu, Ni E Co COMO DIETILDITIOCARBAMATOS (*DETERMINATION SIMULTANEE DE Cu, Ni ET Co COMME DIETYL-DITIOCARBAMATES*)

PIMENTA, Antónia Borges

Rev. Port. Quím., **14**, 46 (1972) (en portugais)

abstracts

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. IV—DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES CONTENDO MISTURA DE ÁCIDO E DE BASE NÃO CONJUGADOS EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS OU PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS (*COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN SOLUTION. IV—A COMPUTATIONAL STUDY OF THE VALIDITY OF FORMULAE FOR CALCULATION OF pH OF STOICHIOMETRIC MIXTURES OF NON-CONJUGATE ACID AND BASE AND OF ANPHOLYTES*)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 1 (1972) (in Portuguese)

COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. V—DIAGRAMAS DE VALIDADE DE FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DO pH DE MISTURAS DE DOIS ÁCIDOS (*COMPUTATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN SOLUTION. V—A COMPUTATIONAL STUDY OF THE VALIDITY OF FORMULA FOR CALCULATION OF THE pH OF MIXTURES OF TWO ACIDS*)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 7 (1972) (in Portuguese)

SOBRE A REACÇÃO DA P-CARBOXIFENIL-HIDRAZINA COM A 2-METILNAFTAZARINA, ISODIOSPIRINA E OUTRAS 1,4-NAFTOQUINONAS (*ABOUT THE REACTION OF P-CARBOXYPHENYLHIDRAZINE WITH 2-METHYLNAPHTHAZARIN, ISODIOSPYRIN AND SOME OTHER 1,2-NAPHTHOQUINONES*)

LOPES, Maria Helena B., FERREIRA, Margarida A., ALVES, A. Correia

Rev. Port. Quím., **14**, 11 (1972) (in Portuguese)

ESTUDO DA ESPECIFICIDADE DA INIBIÇÃO DO BACILLUS MEGATERIUM PELA AFLATOXINA B1 (*NOTE ON THE SPECIFIC INHIBITION OF BACILLUS MEGATERIUM BY AFLATOXINE B1*)

QUINTA, Maria de Lourdes, SOARES, Maria Inês Valente, FONSECA, Maria Ivone Cais da, RODRIGUES, Helena

Rev. Port. Quím., **14**, 16 (1972) (in Portuguese)

IMPACTO ELECTRÓNICO NO OXI-SULFURETO DE CARBONO: POTENCIAIS DE APARECIMENTO DE IÕES POSITIVOS, CALORES DE FORMAÇÃO E ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO (*ELECTRON IMPACT ON COS: APPEARANCE POTENTIALS OF POSITIVE IONS, HEATS OF FORMATION AND DISSOCIATION ENERGIES*)

FERREIRA, M. A. Almoester, COSTA, M. Lourdes

Rev. Port. Quím., **14**, 21 (1972) (in Portuguese)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DE IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (*CONTRIBUTION FOR THE STUDY OF THE ELECTRON IMPACT IONISATION OF CH₃I*)

FERREIRA, M. A. Almoester, PIRES, M. Manuela Vaz

Rev. Port. Quím., **14**, 29 (1972) (in Portuguese)

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE 10,10-DIPHENYL-9-ANTHRONE KETYL

NOVAIS, H. M., CORREIA, P. B., HEROLD, B. J.

Rev. Port. Quím., **14**, 35 (1972) (in English)

KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS. II—CONCENTRATION EFFECT ON THE KINETICS OF THE METHANOLYSIS OF TERT-BUTYL CHLORIDE

VIANA, C. A. Nunes, ALBUQUERQUE, Lídia M. P. C., PEREIRA*

M. Isabel da S.

Rev. Port. Quím., **14**, 40 (1972) (in English)

THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART V—THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYNES

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., **14**, 43 (1972) (in English)

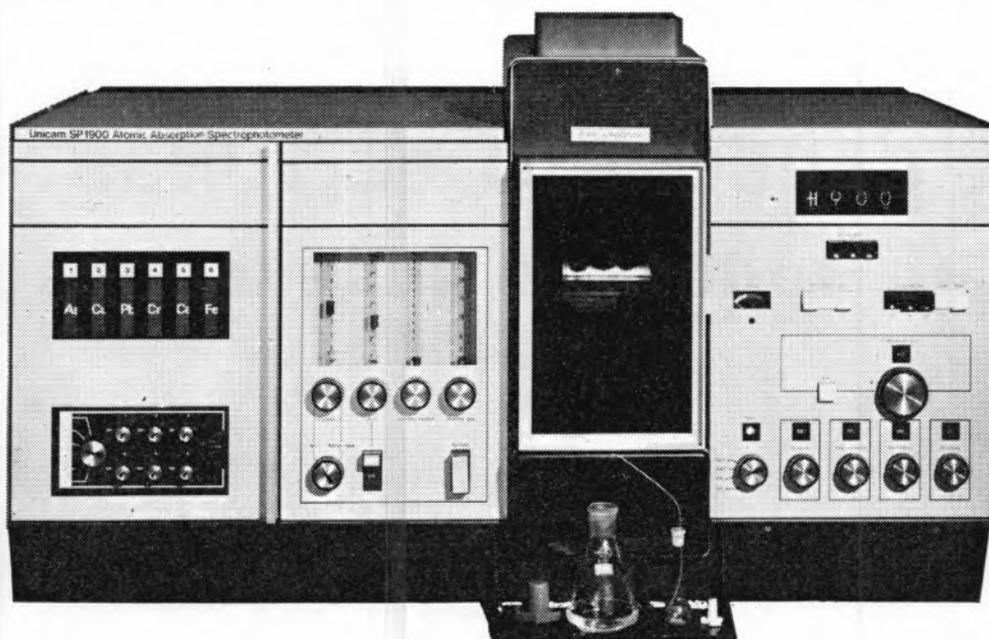
A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cu, Ni E Co COMO DIETILDITIOCARBAMATOS (*SIMULTANEOUS DETERMINATION OF Cu, Ni AND Co AS DIETHYL-DITHIOCARBAMATES*)

PIMENTA, Antónia Borges

Rev. Port. Quím., **14**, 46 (1972) (in Portuguese)

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

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

pábit

um sinónimo de alta qualidade

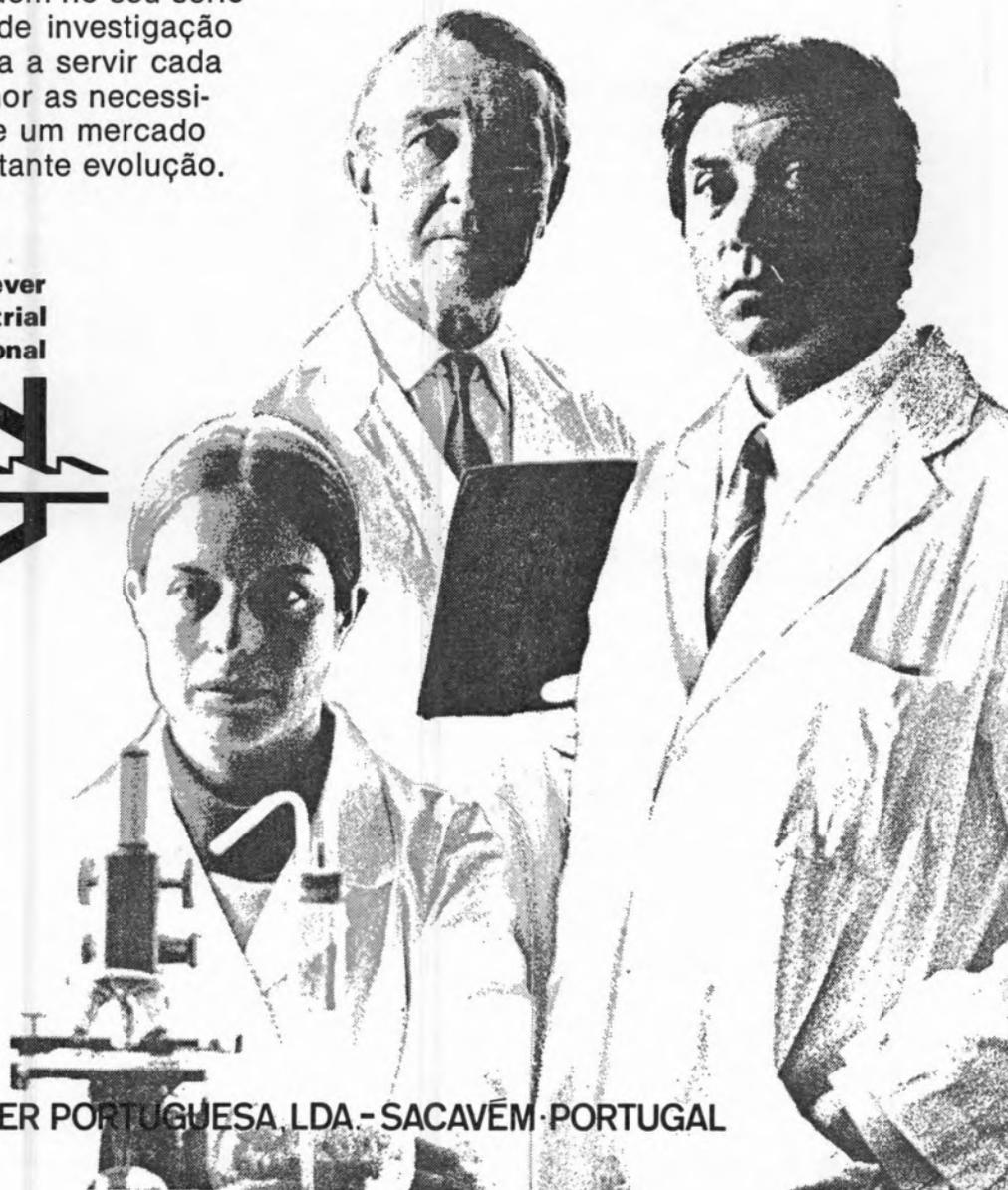
BARRENAS * BITS * FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS * FIEIRAS * EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

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.

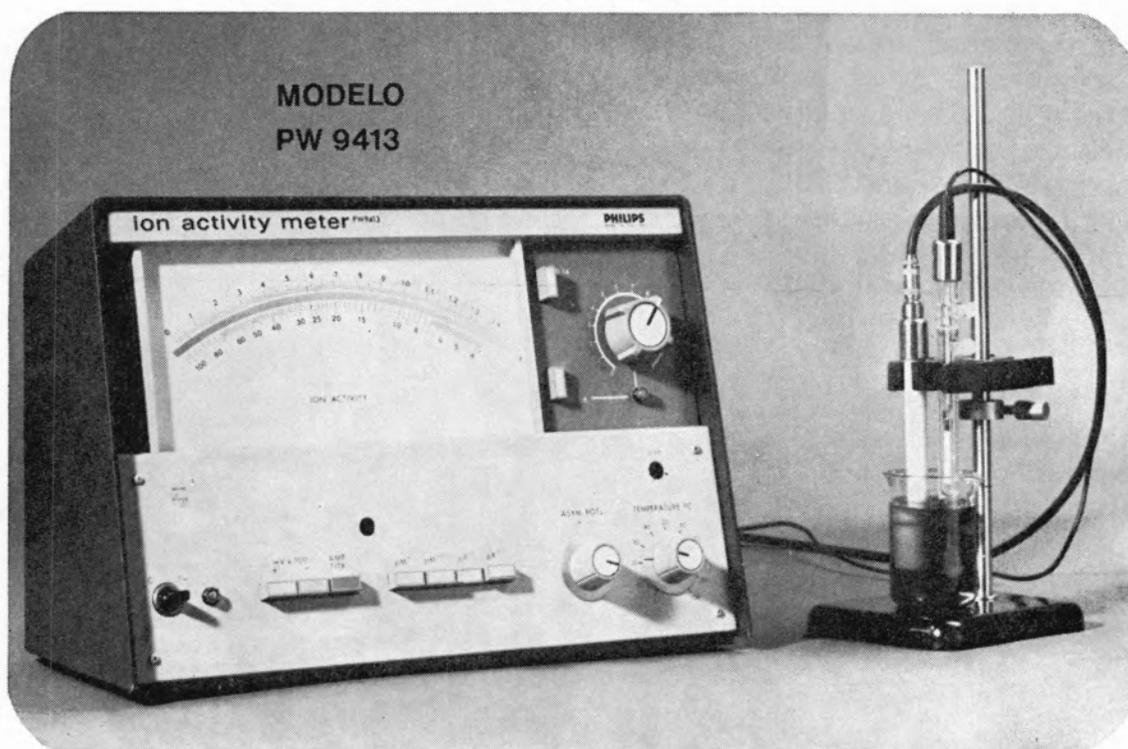
**Lever
Industrial
International**



IND. LEVER PORTUGUESA, LDA - SACA VEM · PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01

aparelho de medida de actividades iónicas **PHILIPS**



ANIÕES E CATIÕES MONOVALENTES

(pH, pCl, pNa, pK, pNH₄)

E DIVALENTES (pS, pCa, pCu)

ESCALA DE 190 mm COM AS GAMAS DE:

0 - 14 ou 0 - ± 1.400 mV



COM EXPANSÃO DE ESCALA POR PONTOS DE:

0 - 1.4 até 13 - 14.4 e de 0 - ± 140 mV até 1.440 mV
em intervalos de 100 mV.

CORRECÇÃO DE TEMPERATURA:

Manual 0 a 100 °C. Automática -10 a 150 °C

**O MODELO PW 9413 REPRESENTA UM GRANDE AVANÇO
NA POTENCIOMETRIA ANALÍTICA**

PHILIPS

PHILIPS•PORTUGUESA, S. A. R. L.

Departamento de Indústria · Equipamento científico

Av. Duarte Pacheco, 6 - Tel. 654521 - Lisboa

Rua Fernandes Tomás, 760 - Tel. 28161 - Porto

SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

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



UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

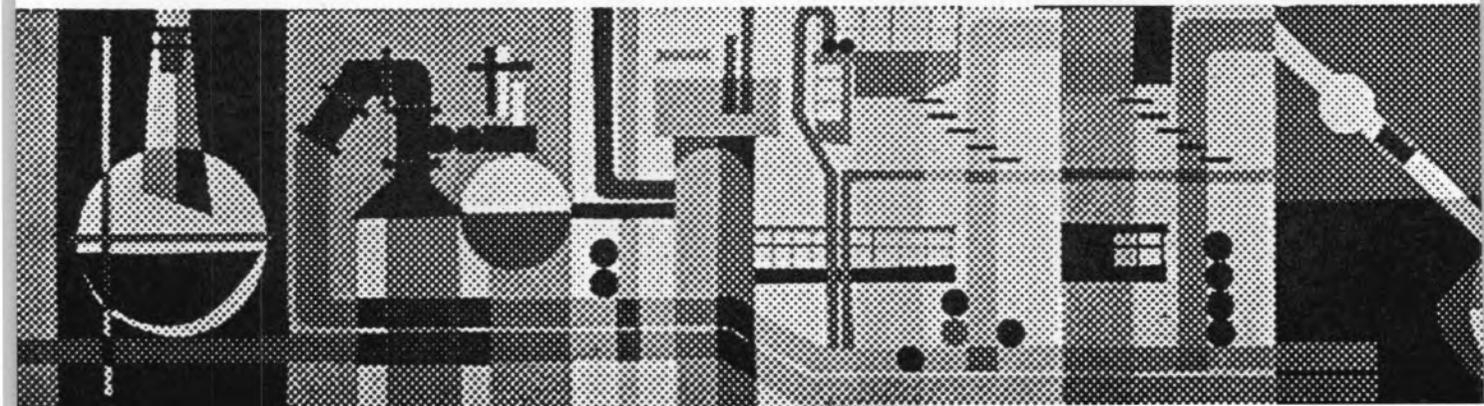
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

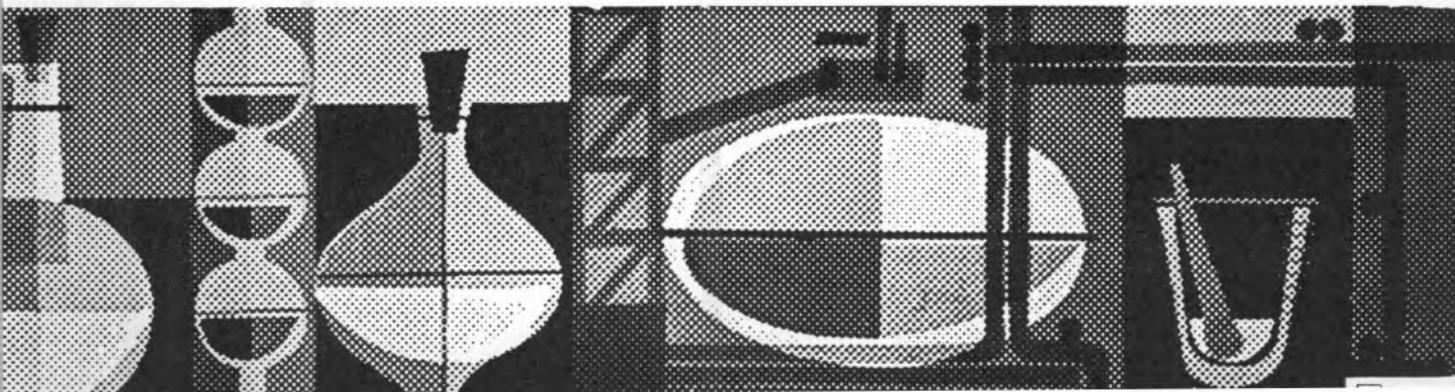
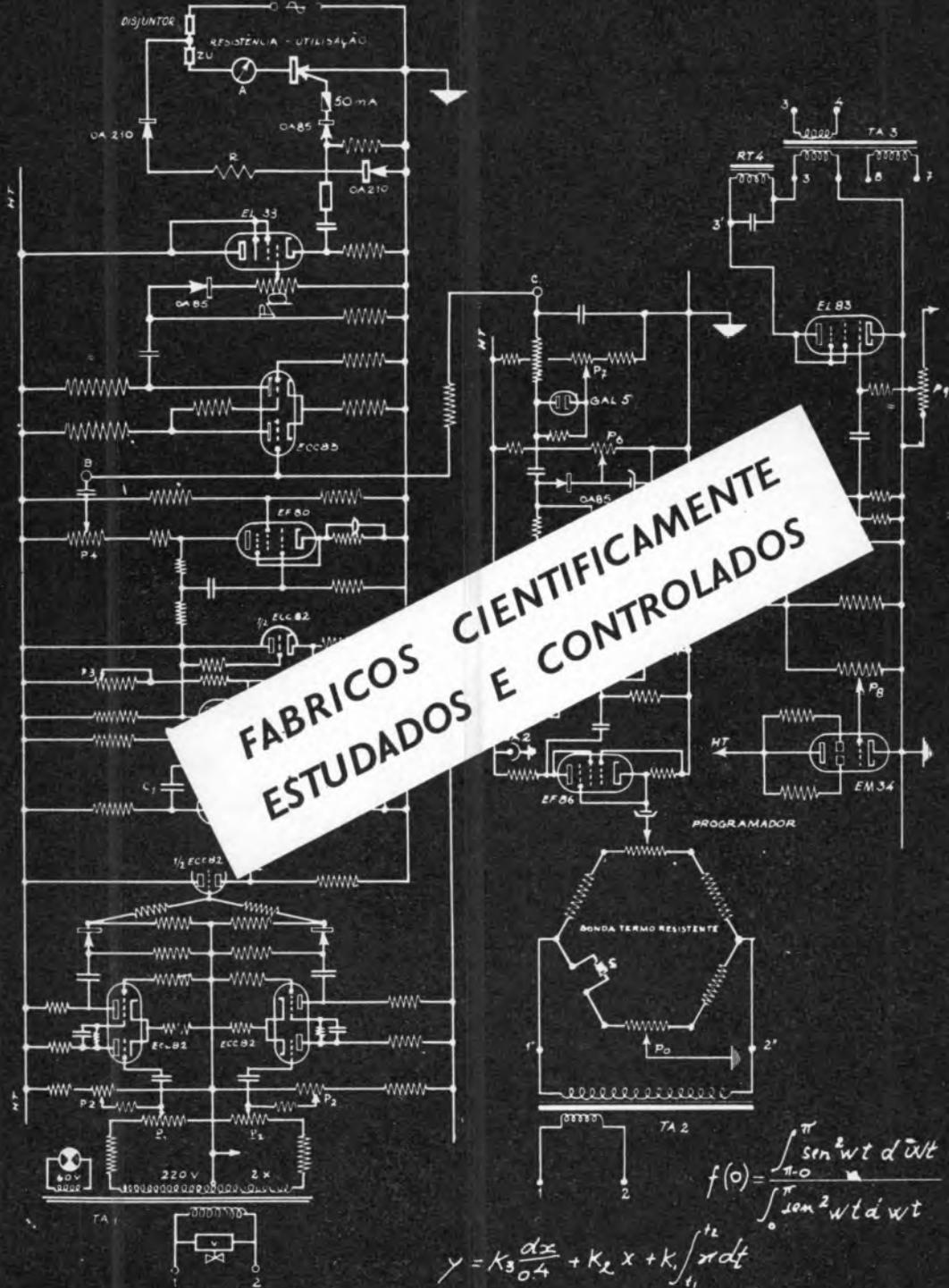
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

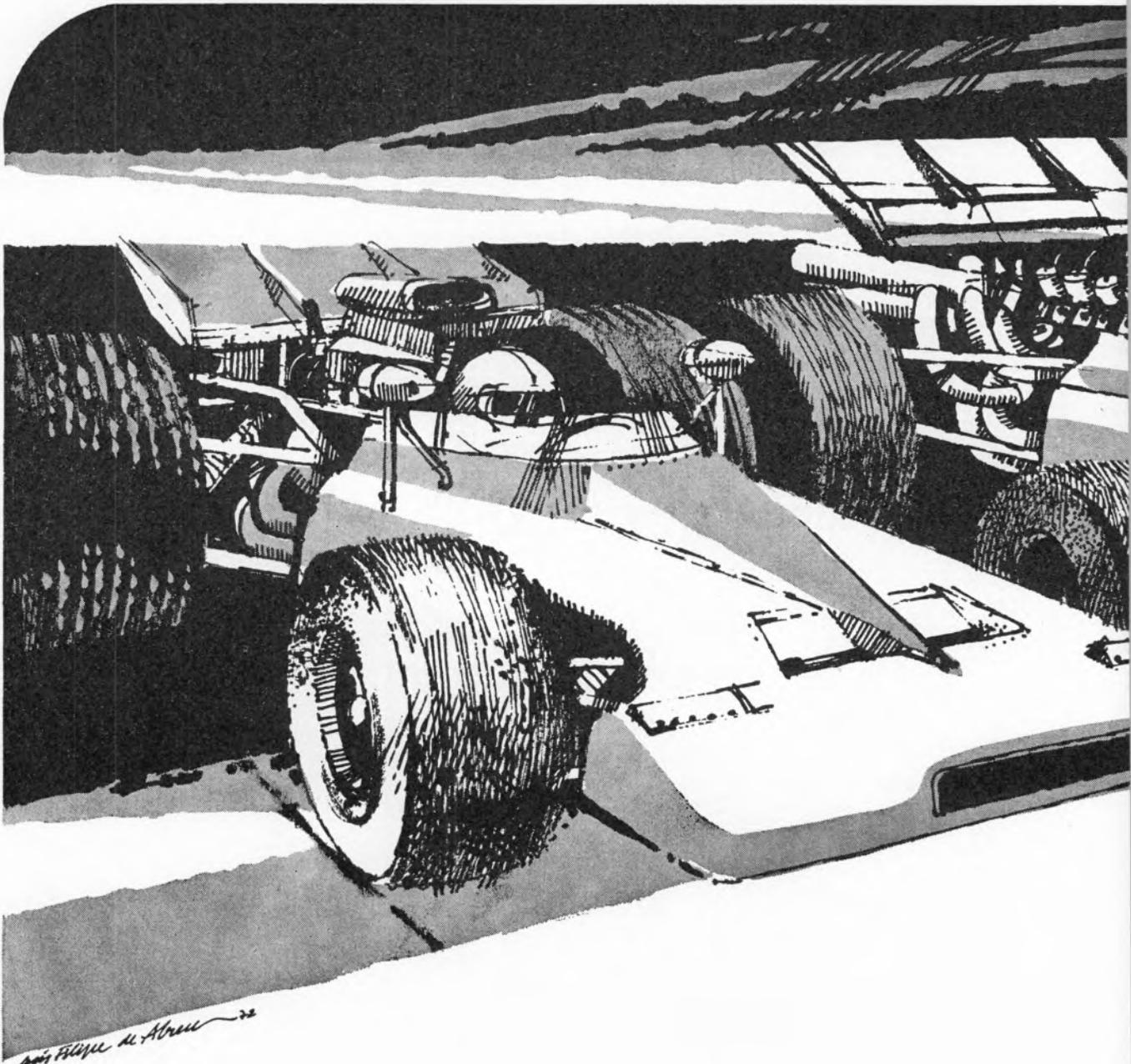
- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio,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

SEDE E FÁBRICAS
PÓVOA DE SANTA IRIA
TEL. 05 90 09

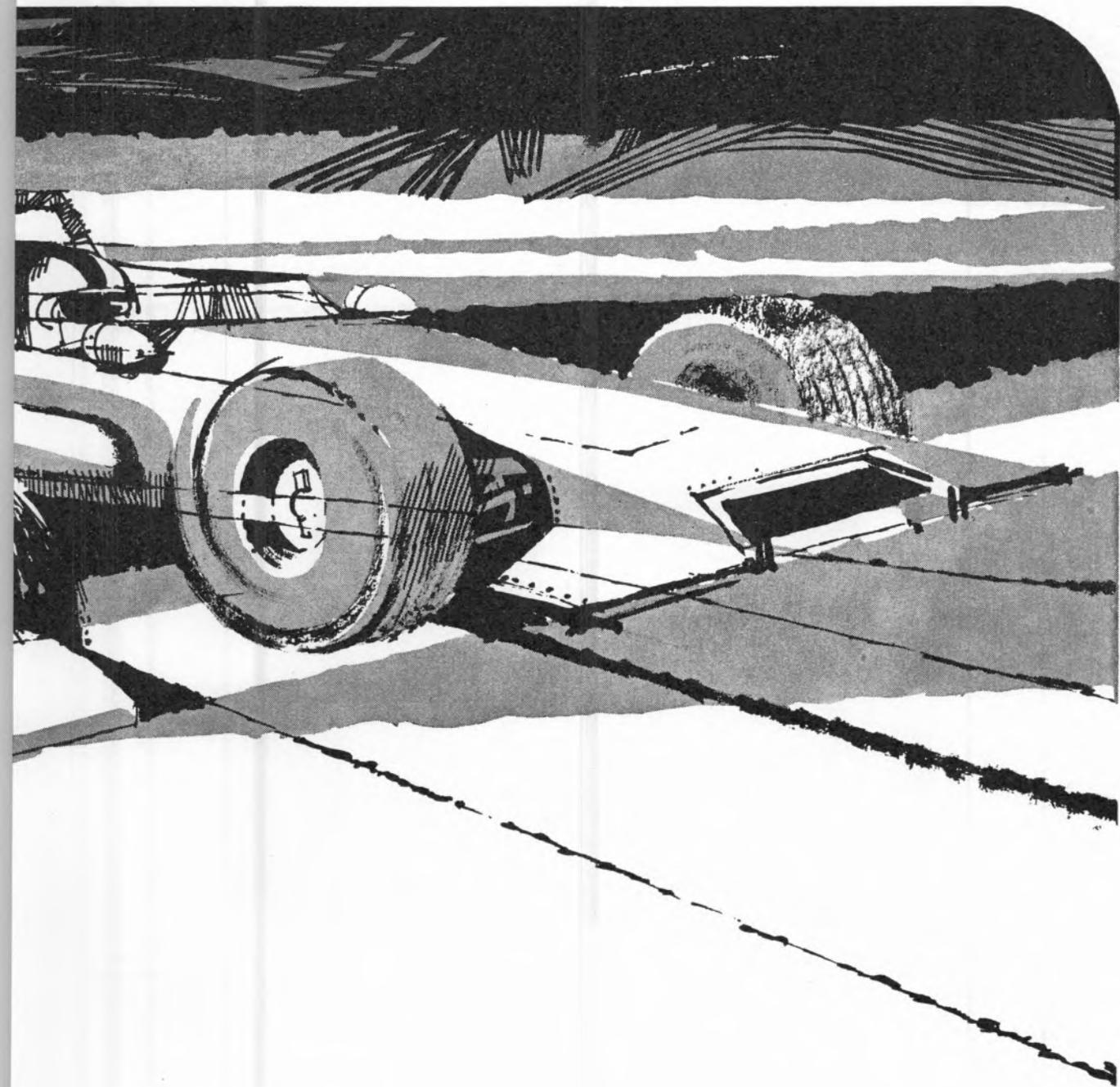
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31







Philippe de Alencar 22

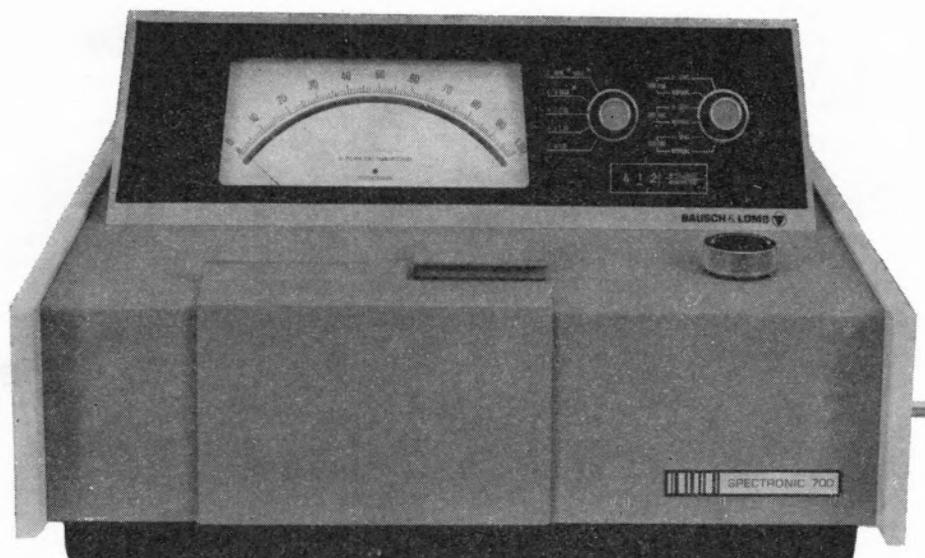


SACOR

OLEOS

BAUSCH & LOMB 

novο espectrofotómetro
ultra-violeta **SPECTRONIC 700**



Gama de comprimento de onda 200 a 950 nm,
largura espectral constante de 2 nm.
Dispersão de luz inferior a 0.5 % a 200 nm,
reprodutibilidade melhor que 1 nm, precisão
superior a 0.3 nm, linearidade fotométrica melhor
que 0.2 % T.

Grande galvanómetro de leitura directa, com
escala linear e vários sistemas de funcionamento:
transmitância-linear 0 a 100 %, absorvância linear
em duas escalas de 0-1A e 1-2A e concentração
com dois botões, para ajuste mínimo e ajuste
máximo. Pode ser fornecido com compartimento
para células e com sistema micro de fluxo
contínuo.

Peça catálogos aos representantes

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

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

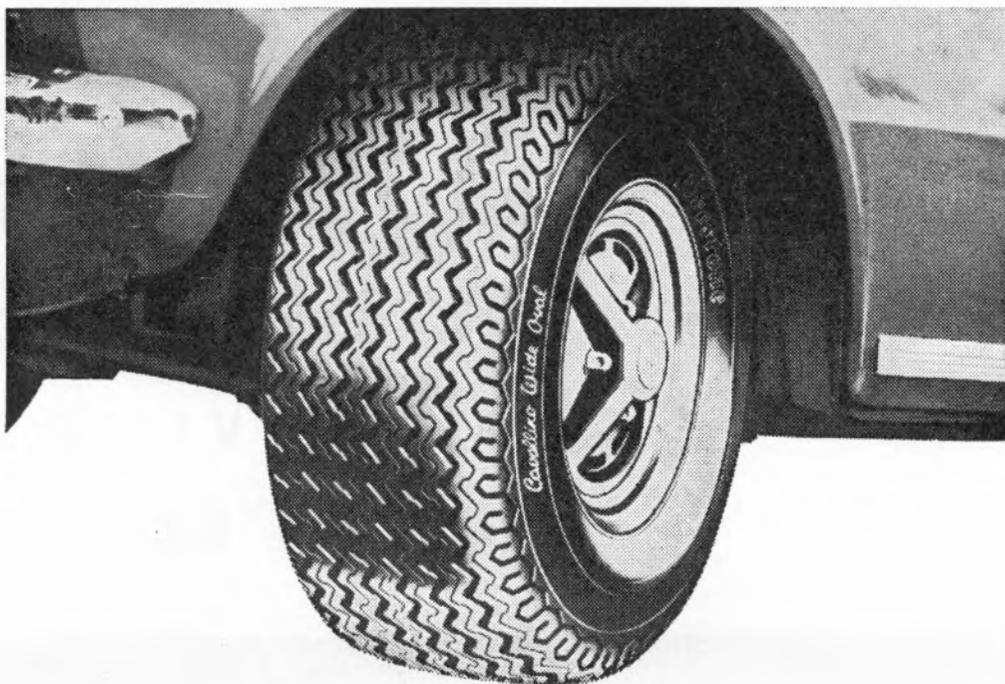
PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P



"SAPEC."

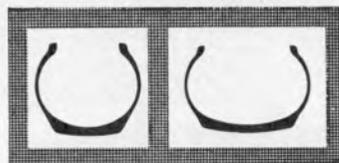
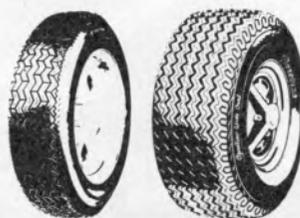
UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL





Firestone oferece a
solução dos campeões
WIDE OVAL SÉRIE 70 RADIAL

São a grande experiência da FIRESTONE, o trabalho do seu departamento de investigação e a liderança incontestada nas corridas, tornaram possível oferecer a solução dos campeões: sem alterar o diâmetro do pneu, conseguiu-se aumentar a largura do piso para duas medidas acima.



a experiência das pistas para segurança nas estradas




varian
techtron

**espectrofotómetro
de absorção
atómica
modelo 1200**



Leitura digital e com sistema de integração. Curva corrigida permitindo leitura directa em unidades de concentração. Leituras em absorção, concentração, emissão e transmissão. Gama de comprimento de onda 185-900 nm.

Expansão de escala de 0.3 a 50x de ampla escala dinâmica com alta precisão. Suporte rotativo de lâmpadas incluído. Sistema de segurança e com ignição automática. Ajustamento automático do zero, correcção do «drift» na linha base.

varian techtron



Peça catálogos aos representantes

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

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 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

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS

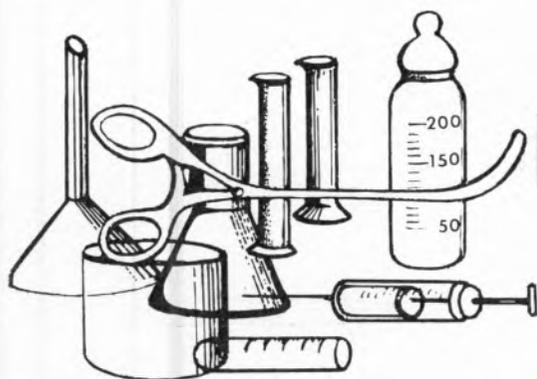


*Vista das instalações
fabris da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

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

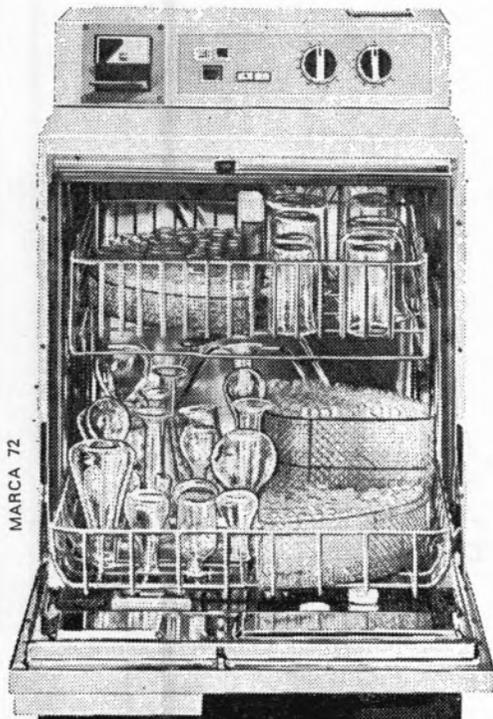
matérias-primas: AR ATMOSFERICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR

Miele®



Moderniza Laboratórios Hospitais com

Máquinas especializadas



G19 LABOR — Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Eficácia absoluta para quaisquer utensílios.

G19 — Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, esteriliza e seca 87 biberões de cada vez.

G18 TD — Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas, hospitais e sanatórios.

G19 OP — Máquina automática para a lavagem de instrumentos cirúrgicos e seringas.

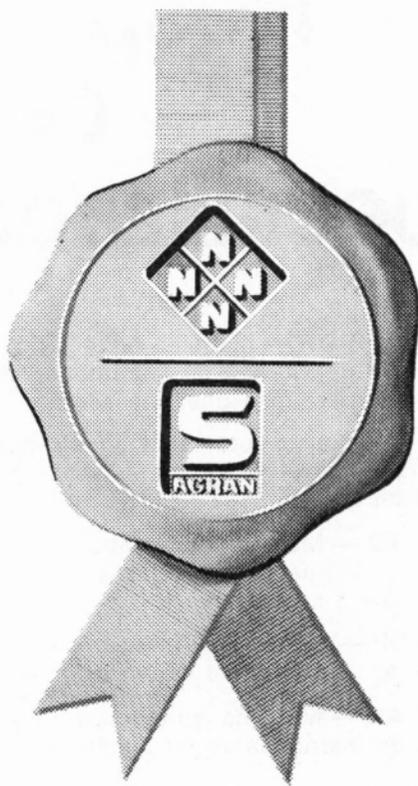
G19 AN — Máquina automática para lavagem de instrumentos de anestesia.

**CON
CESSUS**

CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Telefs. 65 24 06/7 • Lisboa-1

A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ



ADUBOS

NITROLUSAL 20,5

NITROLUSAL 26

NITRATRÊS

NITRATO DE CÁLCIO

FOSFOLUSAL



ENXOFRES



NITRATOS



AGRAN



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

IV—Diagramas de validade de fórmulas para o cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e de base não conjugados em proporções estequiométricas ou partículas anfipróticas

Apresentam-se diagramas de validade para as duas fórmulas geralmente empregues no cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e base não conjugados em proporções estequiométricas, ou de soluções de partículas anfipróticas. Os diagramas, obtidos numericamente por computação, permitem determinar rapidamente se o erro cometido quando se usa a fórmula em casos concretos é inferior a $\pm 0,05$ unidades de pH. Usam-se considerações de simetria para explicar certos aspectos dos resultados obtidos.

1 — INTRODUÇÃO

Tem-se vindo a apresentar, nos artigos anteriores desta série (1, 2), diagramas de validade para fórmulas tradicionalmente usadas no cálculo do pH de soluções aquosas de ácidos, bases, ou misturas relativamente simples. Neste artigo, apresentam-se os resultados relativos ao cálculo do pH de soluções de misturas de ácido e de base não conjugados, em proporções estequiométricas, e ao cálculo do pH de soluções de partículas anfipróticas; incluíram-se neste estudo duas fórmulas, as que têm sido mais vulgarmente usadas para estes casos (3-6). Mantém-se a mesma nomenclatura e os mesmos símbolos dos artigos anteriores da série (1).

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

O cálculo dos resultados foi feito, como anteriormente se descreveu (1,2,7), em computadores CDC 6400 ou CDC 6600.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — SOLUÇÕES CONTENDO MISTURA DE ÁCIDO E BASE NÃO CONJUGADOS, EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

O processo de cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base não conjugados, monopróticos, em proporções estequiométricas, depende da força relativa das duas partículas (6). Se ambas as partículas forem muito fortes (ou fortes) é óbvio que a solução é neutra. Se o ácido for muito forte e a base não muito forte, o pH pode ser calculado como se se tratasse de uma solução pura de ácido não muito forte (o ácido conjugado da base); simetricamente, se a base for muito forte e o ácido não muito forte, o problema é redutível ao de uma solução pura de base não muito forte (a conjugada do ácido). Nestes dois casos podem-se aplicar resultados obtidos anteriormente (2). Tal não sucede quando ambas as partículas forem não muito fortes, caso que se tem de tratar independentemente.

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

Para este caso de soluções contendo ácido e base não conjugados, ambos monopróticos e não muito fortes, a eliminante do sistema de equações (8) que permite calcular rigorosamente o pH é, na forma canónica (7, 3-6),

$$\begin{aligned} & K_b^B \left| H_3O^+ \right|^4 + (aK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^3 + \\ & + (K_a^A K_{ag} - K_b^B K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^2 - \\ & - (aK_a^A K_{ag} + K_a^A K_b^B K_{ag} + K_{ag}^2) \left| H_3O^+ \right| - \\ & - K_a^A K_{ag}^2 = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Nesta equação, 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. Têm sido usados diversos processos para simplificar esta equação (ou outras semelhantes, escritas na forma não canónica) por processos analíticos (3-6, 9, 10). As simplificações mais drásticas conduzem à fórmula simples (8)

$$pH = (1/2) (pK_a^A + pK_b^B) \quad (2)$$

que ignora todo e qualquer efeito da concentração das partículas no pH. Esta fórmula pode ser obtida (6) da equação (1) mantendo só as parcelas e termos escritas **em negro**; o estudo analítico das simplificações necessárias para obter (2) de (1) permite concluir que, para que a fórmula dê o pH com erro aceitável, têm de se verificar as condições de validade seguintes (6):

$$a \gg \text{const} \times K_a^A \quad (CV1)$$

$$a \gg \text{const} \times K_b^B \quad (CV2)$$

$$a \gg \text{const} \times K_b^A \quad (CV3)$$

$$a \gg \text{const} \times K_a^B \quad (CV4)$$

$$a \gg \text{const} \times \left| K_b^B - K_a^A \right| (K_{ag}/K_a^A K_b^B)^{1/2} \quad (CV5)$$

Com $\text{const} = 4,4 \times 10$, a fórmula (2) dá o pH com erro absoluto inferior a 0,02 unidades. Se as mesmas condições (CV1-5) forem verificadas com $\text{const} = 1,8 \times 10$, que define limites marginalmente mais largos para a validade da fórmula,

esta dá o pH com erro absoluto inferior a 0,05 unidades.

Os outros tratamentos analíticos (3,4) mostram que a fórmula (2) só é válida para soluções relativamente concentradas das partículas, o que é confirmado por este tratamento. De facto, na melhor das hipóteses ($pK_a^A = pK_b^B = 7$), o conjunto de condições (CV1-4) só é verificado se for $pA < 5,75$ (com $\Delta pH < \pm 0,05$). Com o fim de anular este inconveniente têm sido propostas fórmulas mais complexas para calcular o pH ou $|H_3O^+|$ (3, 4, 5, 9). A seguinte é geralmente proposta para casos em que a anterior não é válida (3-5) e foi também incluída neste estudo:

$$\begin{aligned} pH = & (1/2) (pK_a^A + pK_b^B) - \\ & - (1/2) \log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)] \end{aligned} \quad (3)$$

Esta fórmula é muito semelhante à anterior mas inclui mais uma parcela, dependente da concentração, e pode ser obtida da eliminante (1) conservando não só as parcelas escritas **em negro** mas também *as escritas em itálico*.

Nas figs. 1 e 2 apresentam-se, respectivamente, diagramas de validade para o cálculo do pH pelas fórmulas (2) e (3).

A fig. 1 mostra que a fórmula (2) é apropriada *para soluções relativamente concentradas de misturas estequiométricas de ácidos e bases não conjugados, de forças não demasiado diferentes, nem excessivamente fracas nem excessivamente fortes*. O diagrama mostra que, quanto menor for a concentração, mais restricta é a zona de valores das constantes de protólise para as quais a fórmula pode ser aplicada (zona entre curvas simétricas relativamente à recta $pK_a^A = pK_b^B$, as quais são os lugares geométricos dos pontos para os quais o erro de cálculo é $\Delta pH = \pm 0,05$). Se for $pH = 7$, a zona reduz-se a uma estreita tira diagonal centrada naquela recta, a qual se mantém mesmo para soluções mais diluídas. Isto está de acordo com o facto de, se for $K_a^A = K_b^B$, se obter uma solução neutra e a fórmula (2) dar o resultado sem erro: a recta $pK_a^A = pK_b^B$ é o lugar geométrico dos pontos de erro nulo.

O diagrama de validade é simétrico relativamente à recta $pK_a^A = pK_b^B$ e antissimétrico relativamente à outra diagonal, $pK_a^A = pK_{ag} - pK_b^B$.

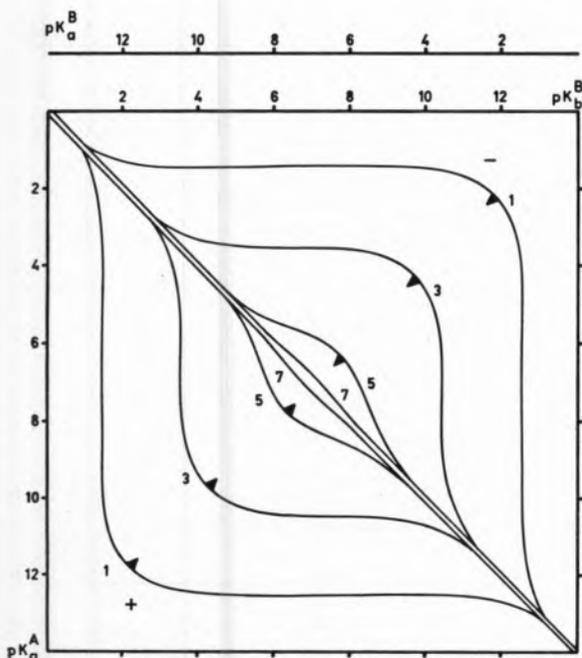


Fig. 1

Diagrama de validade da fórmula $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B)$ para o cálculo do pH de soluções contendo mistura de ácido e base não conjugados, ambos monopróticos e não muito fortes, em proporções estequiométricas. A concentração é usada como parâmetro, indicando-se «pConcentração» junto de cada curva. A fórmula é válida na zona central entre as duas curvas simétricas referentes à mesma concentração, conforme indicado pelas setas. Para concentrações inferiores a 10^{-7} a fórmula é válida numa faixa semelhante à referente a este último valor mas de largura uniforme, também centrada na recta $pK_a^A = pK_b^B$.

A antissimetria relativamente à primeira recta é facilmente compreendida se se atender à simetria do problema relativamente às relações «ácido- H_3O^+ » e «base- OH^- ». Esta é óbvia se se atender à natureza do sistema e fica bem patente se se escrever (1) sob a forma seguinte (4):

$$\begin{aligned}
 & K_b^B \left| H_3O^+ \right|^2 + (aK_b^B + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| + \\
 & + (K_a^A - K_b^B) K_{ag} - \\
 & - (aK_a^A + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| OH^- \right| - \\
 & - K_a^A \left| OH^- \right|^2 = 0
 \end{aligned} \quad (4)$$

Por outro lado, o erro cometido ao calcular o pH pela fórmula (2) para o caso ($pK_a^A = x, pK_b^B = y$)

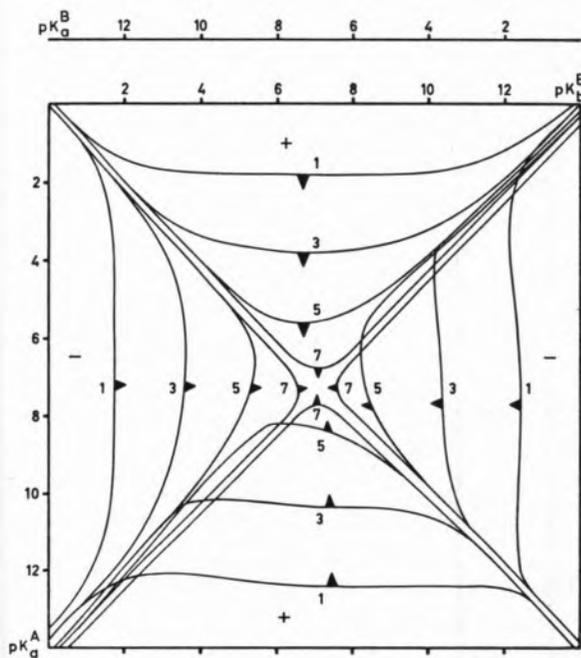


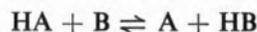
Fig. 2

Diagrama de validade da fórmula $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B) - \log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)]$ para o cálculo do pH no mesmo caso da figura anterior. O número junto de cada curva é o valor de «pConcentração», usado como parâmetro. A fórmula é válida na zona limitada pelas curvas referentes à mesma concentração, como indicam as setas. Para concentrações inferiores a 10^{-7} a fórmula é válida em duas faixas cruzadas semelhantes às referentes ao último valor da concentração, mas centradas no ponto

$$(pK_a^A = pConcentração, pK_b^B = pConcentração).$$

é igual ao erro cometido ao calcular o pOH no ponto ($pK_a^A = y, pK_b^B = x$) por $pOH = (1/2)(pK_b^A + pK_b^B)$, o qual, por sua vez, é igual, mas de sinal contrário, ao cometido ao calcular o pH neste último ponto por (2).

A simetria relativamente à outra diagonal tem outra explicação. Uma solução de ácido HA e base B, monopróticos e em proporções estequiométricas, ou uma solução de ácido HB, conjugado de B, e base A, conjugada de HA, também em proporções estequiométricas e com a mesma concentração da primeira, são indistinguíveis, devido ao equilíbrio



Em consequência deste equilíbrio o problema pode

ser reformulado usando K_b^A e K_a^B . A eliminante, na forma 4, será

$$\begin{aligned} & K_b^A \left| H_3O^+ \right|^2 + \\ & + (aK_b^A + K_a^A K_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| + \\ & + (K_a^B - K_b^A) K_{ag} - \\ & - (aK_a^B + K_a^B K_b^A + K_{ag}) \left| OH^- \right| - \\ & - K_a^A \left| OH^- \right|^2 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Se se exprimir K_b^A e K_a^B em função das respectivas constantes conjugadas e se multiplicar o resultado por $K_a K_b^B/K_{ag}$ obtém-se, de novo, a equação 4, como era de esperar. Por outro lado, a fórmula mantém-se nesta reformulação, pois apenas ocorre uma troca de ordem das duas parcelas. Segue-se que, quer o pH calculado rigorosamente, quer o pH calculado pela fórmula, quer, portanto, o erro cometido quando se usa esta, são iguais nos pontos ($pK_a^A = x$, $pK_b^B = y$) e ($pK_a^A = pK_{ag} - y$, $pK_b^B = pK_{ag} - x$), o que quer dizer que a recta $pK_b^B = pK_{ag} - pK_a^A$ é um eixo de simetria.

A fig. 2 é um diagrama de validade para o cálculo do pH, no mesmo caso, pela fórmula 3. A comparação desta figura com a fig. 1 mostra que desapareceu parte da simetria do diagrama. A antissimetria relativamente à recta $pK_a^A = pK_b^B$ ocorre, ainda, pelos mesmos motivos do caso anterior; mas a outra diagonal não é um eixo de simetria, o que se deve ao aparecimento da parcela $-\log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)]$ na fórmula. De facto, na reformulação do problema usada para provar a existência de simetria no caso anterior, esta parcela transforma-se em

$-\log [K_b^B(aK_a^A + K_{ag})/K_a^A(aK_b^B + K_{ag})]$, pelo que a fórmula conduz a um valor diferente do anterior e a simetria perde-se. A fig. 2 mostra que a fórmula (3) é válida só para concentrações relativamente elevadas das partículas, em zonas ligeiramente mais amplas que as correspondentes no diagrama da fórmula anterior. Quanto menor for a concentração, mais restricta é a zona de valores onde a fórmula pode ser aplicada. Para $pA < 7$ a zona de validade não tem interesse prático, pois consta, apenas, de duas tiras estreitas e perpendiculares que se intersectam no ponto ($pK_a^A = pA$, $pK_b^B = pB$); estas foram excluídas do diagrama para o não complicar mais. A recta

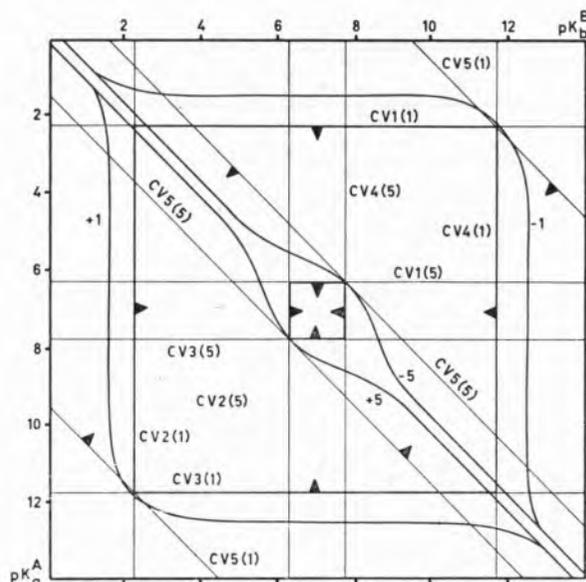


Fig. 3

Comparação dos resultados dos métodos analítico e numérico no estudo da validade da fórmula $pH = (1/2) (pK_a^A + pK_b^B)$. $CVN(x)$ representa a condição de validade N para o valor x de «pConcentração». As zonas de validade definidas pelas condições (CV1-5) são contidas nas correspondentes obtidas pelo método numérico.

$pK_a^A = pK_b^B$ é o lugar geométrico de pontos para os quais o erro de cálculo pela fórmula é nulo, independentemente da concentração. Tal como no caso da fórmula anterior, isto deve-se ao facto de, se for $K_a^A = K_b^B$, a fórmula dar o valor exacto, $pH=7$. Neste caso, há, porém, para cada concentração, outra recta onde o erro de cálculo pela fórmula é nulo, perpendicular à anterior.

Finalmente, na fig. 3 comparam-se os resultados obtidos pelo método analítico usado anteriormente (6) para determinar a validade da equação 2 (condições de validade CV1-5) com os do presente estudo. Pode-se demonstrar pelo método usado atrás que o conjunto de condições (CV1-5) é simétrico relativamente às transformações ($K_a^A \rightarrow K_b^B$, $K_b^B \rightarrow K_a^A$) e ($K_a^A \rightarrow K_a^B$, $K_b^B \rightarrow K_b^A$), simetria esta que aparece na fig. 3. A figura mostra, também, que a condição CV5 é praticamente supérflua, o que não decorre imediatamente no método analítico. Tal como nos casos anteriores (1, 2), este método numérico conduz a zonas de validade ligeiramente maiores que o método analítico e mostra a existência de uma estreita faixa centrada na recta $pK_a^A = pK_b^B$ onde a fórmula (2) é válida independentemente da concentração.

3.2—SOLUÇÕES DE PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS

Os equilíbrios químicos que ocorrem numa solução pura de partícula anfiprótica (monoprótica quer como ácido quer como base) são semelhantes aos do caso anterior e, conseqüentemente, a equação que permite calcular rigorosamente o pH (11) é semelhante à equação (1):

$$K_b^B \left| H_3O^+ \right|^4 + (aK_b^B + K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^3 + (K_a^A - K_b^B) K_{ag} \left| H_3O^+ \right|^2 - (aK_a^A K_{ag} + K_{ag}^2) \left| H_3O^+ \right| - K_a^A K_{ag}^2 = 0 \quad (6)$$

Nesta equação, os índices superiores A e B são usados para identificar as constantes referentes aos pares conjugados em que a partícula funciona, respectivamente, como ácido e base. Tal como no caso anterior a fórmula (2) é uma versão muito

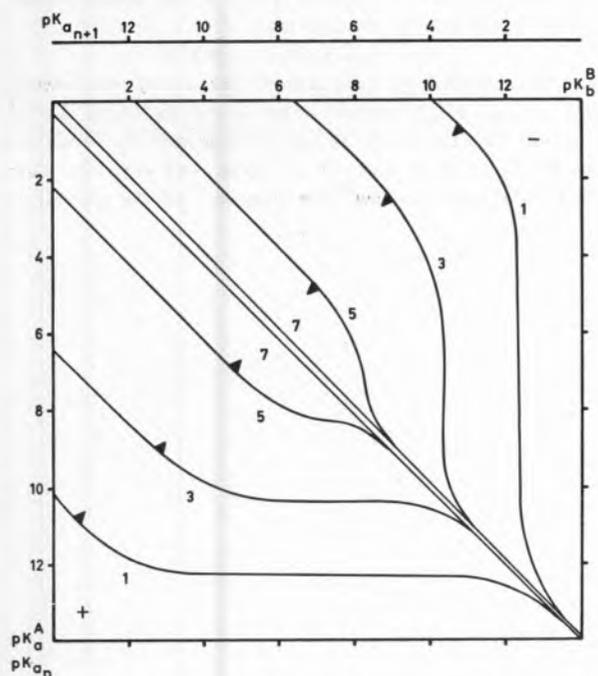


Fig. 4

Diagrama de validade da fórmula $pH = (1/2) (pK_a^A + pK_b^B)$ para o cálculo do pH de soluções de partículas anfipróticas. Junto de cada curva indica-se o valor de «pConcentração», usado como parâmetro. A fórmula é válida nas faixas centrais limitadas pelas duas curvas referentes à mesma concentração, conforme é indicado pelas setas. Para concentrações inferiores a 10^{-7} a fórmula é válida numa faixa semelhante à referente a este valor e também centrada na recta $pK_a^A = pK_b^B$, mas de largura uniforme.

simplificada da equação 6, que se pode obter conservando apenas as parcelas dos termos de primeiro e terceiro grau escritas em **negro**.

A fig. 4 é o diagrama de validade da fórmula (2) para o cálculo do pH de soluções puras de partículas anfipróticas. Tal como nos casos anteriores, quanto menor for a concentração, mais restricta é a zona de valores das constantes de protólise para os quais a fórmula pode ser aplicada; para $pA = 7$ a fórmula já só é válida para uma estreita tira centrada em $pK_a^A = pK_b^B$, a qual não se reduz muito mais se a concentração diminuir. A recta $pK_a^A = pK_b^B$ é o lugar geométrico dos pontos de erro nulo. Tal como no caso anterior, e pelas mesmas razões, esta recta é, também, um eixo de antissimetria do diagrama; a equação 6 pode, aliás, ser escrita em forma semelhante a (4). A comparação das figs. 1 e 4 mostra que, neste último caso, a fórmula (2) pode ser ainda usada para valores elevados das constantes de protólise; isto deve-se à ausência, nos termos de primeiro e terceiro grau da equação 6, da parcela $K_a^A K_b^B$. Note-se, também, que, devido a esta ausência, a equação 6 não pode ser simplificada de modo a conduzir à fórmula 3.

Se a partícula anfiprótica derivar de um ácido poliprótico, como sucederá na maioria dos casos, é $K_a^A = K_{a_n}$ e $K_b^B = K_{ag}/K_{a_{n+1}}$, e a equação 6 toma a forma alternativa seguinte:

$$\left| H_3O^+ \right|^4 + (a + K_{a_n}) \left| H_3O^+ \right|^3 + (K_{a_n} K_{a_{n+1}} - K_{ag}) \left| H_3O^+ \right|^2 - (aK_{a_n} K_{a_{n+1}} + K_{a_{n+1}} K_{ag}) \left| H_3O^+ \right| - K_{a_n} K_{a_{n+1}} K_{ag} = 0 \quad (7)$$

4 — CONCLUSÕES

A fórmula $pH = (1/2) (pK_a^A + pK_b^B)$ para o cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base não conjugados, em proporções estequiométricas, ou de soluções de partículas anfipróticas, só fornece valores aceitáveis se a concentração não for muito baixa e as constantes de protólise estiverem dentro de limites relativamente restrictos; as figs. 1 e 4 permitem determinar rapidamente se os valores dados pela fórmula são, ou não, de confiança.

O uso da fórmula (3) para o cálculo do pH no primeiro caso não fornece valores aceitáveis a concentrações mais baixas; mas, para a mesma concentração, a validade da fórmula é mais ampla (fig. 2) que a da fórmula anterior.

Vinque-se, finalmente, que se tem ignorado nestes estudos uma causa de erro muito comum: a substituição de constantes estequiométricas por constantes termodinâmicas pode introduzir erros apreciáveis, como se discutiu previamente (7).

AGRADECIMENTOS

Repetem-se, a propósito deste artigo, os agradecimentos apresentados na Parte III (2).

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
2. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 236 (1971).
3. Smith, T. B., «Analytical Processes (A Physico-Chemical Interpretation)», Arnold, London, 1940, pp. 173, 188 e 225.
4. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1962, p. 122.
5. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964, p. 164.
6. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
7. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
8. Griffith, R. O., *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 525 (1922).
9. Bruckenstein, S. e Kolthoff, I. M., «Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 421.
10. Ecckhont, J., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 203 (1952).
11. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1962, pp. 121 e 257.

ABSTRACT

The validity of the calculation of pH of the solutions mentioned in the title by the formula

$$pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B)$$

has been studied by computation. The use of the formula $pH = (1/2)(pK_a^A + pK_b^B) - \log [(a + K_b^B)/(a + K_a^A)]$ has also been considered. Diagrams indicating the conditions where the formulae give the pH value with error less than 0.05 have been obtained. The symmetry of the systems is discussed.



COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

V—Diagramas de validade de fórmulas para o cálculo do pH de misturas de dois ácidos

Fez-se um estudo numérico da validade das fórmulas empregues no cálculo do pH de misturas de dois ácidos, ambos não muito fortes ou um muito forte e outro não muito forte, apresentando-se os resultados na forma de diagramas de validade. Discute-se a legitimidade do uso de fórmulas para o cálculo do pH, em geral.

1 — INTRODUÇÃO

Neste artigo completa-se a apresentação dos resultados de um estudo numérico da validade das fórmulas vulgarmente empregues no cálculo do pH de soluções de ácidos, bases, ou misturas simples, feito por computação (1, 3). Os resultados agora apresentados referem-se aos casos seguintes: mistura de dois ácidos, um muito forte e outro não muito forte, mistura de dois ácidos não muito fortes, e análogas misturas de bases.

Usa-se a mesma nomenclatura e notação dos artigos anteriores (4).

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS.

Estes foram realizados por computação, pelo processo descrito anteriormente (1, 4) em computadores CDC 6600 ou CDC 6400.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1. MISTURA DE DOIS ÁCIDOS, UM MUITO FORTE E OUTRO NÃO MUITO FORTE

Neste caso, $[H_3O^+]$ pode ser calculada rigorosamente por resolução da eliminante:

$$\begin{aligned} & [H_3O^+]^3 - (a_1 - 2K_a) [H_3O^+]^2 - \\ & - [(a_1 + a_2) 2K_a + K_{ag}] [H_3O^+] - 2K_a K_{ag} = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Nesta equação os índices 1 e 2 referem-se, respectivamente, aos ácidos muito forte e não muito forte; na constante de acidez, o índice foi colocado na posição superior esquerda para evitar confusões. Se se simplificar a equação de modo a conservar apenas as parcelas ou termos escritas **em negro**, obtém-se a fórmula

$$pH = -\log a_1 \quad (2)$$

que corresponde a ignorar a presença do ácido não muito forte no sistema.

Pode-se demonstrar analiticamente (5) que esta simplificação introduz um erro absoluto inferior

a 0,03 unidades, se se verificarem as condições seguintes:

$$a_1 \geq 6,6 \times 10^{-7} \quad (\text{CVI})$$

$$a_1 \geq 4,4 \times 10 (a_1 + a_2)^2 K_a \quad (\text{CV2})$$

Os resultados do estudo agora feito são apresentados na fig. 1. Nesta figura a concentração do ácido muito forte é usada como parâmetro variável, e os «pp» dos parâmetros do ácido não muito forte como coordenadas. A figura mostra que, quando a concentração do ácido muito forte decresce, a fórmula é válida em zonas cada vez mais restritas, até que, para um valor de concentração do ácido muito forte entre 10^{-6} e 10^{-7} , a aproximação deixa

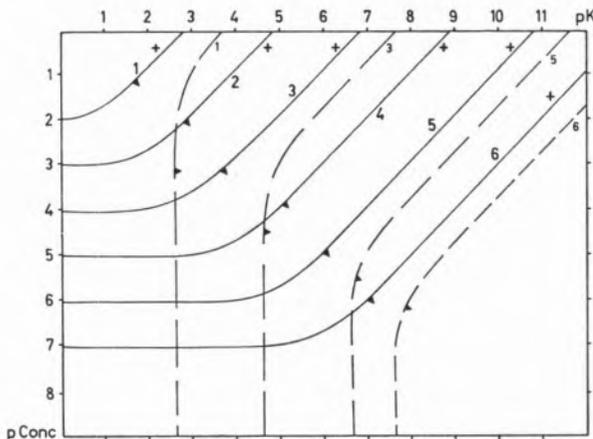


Fig. 1

Diagrama de validade da fórmula $\text{pH} = -\log a$, em que a é a concentração do ácido muito forte, para o cálculo do pH de misturas de dois ácidos, um muito forte e o outro não muito forte. Usa-se a concentração de ácido muito forte como parâmetro. As linhas a tracejado representam a condição CV2 para os valores indicados da concentração de ácido muito forte.

de ser válida. Este comportamento está de acordo com a condição (CVI) e resulta do facto de, para soluções com concentração de ácido muito forte desta ordem de grandeza, a contribuição da auto-protólise da água não poder ser ignorada. Dum modo geral, a forma das zonas de validade da fórmula permite concluir que, para cada concentração de ácido forte, a aproximação só é válida, como é de esperar, se o ácido não muito forte for

suficientemente fraco ou, e, estiver suficientemente diluído para a sua presença ser desprezada. Esta mesma restrição é expressa por (CV2), mas as linhas que representam esta condição, apresentadas no diagrama a tracejado, impõem limites mais restritos ao uso da fórmula (2). Pode, portanto, concluir-se que, semelhantemente aos casos anteriormente tratados (1,3) o método analítico usado anteriormente (5) no estudo da validade da fórmula é mais restrictivo que o método numérico agora utilizado; mas, neste caso, ao contrário dos anteriores, as diferenças são significativas e o último parece ser francamente superior.

3.2. MISTURA DE DOIS ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES

Neste caso a eliminante é de grau 4, sendo semelhante (6) em certos aspectos, à de um sistema contendo só um ácido não muito forte (6,1):

$$\begin{aligned} & / \text{H}_3\text{O}^{+4} + ({}^1K_a + {}^2K_a) / \text{H}_3\text{O}^{+3} - \\ & - [(a_1 {}^1K_a + a_2 {}^2K_a) + K_{ag} - {}^1K_a {}^2K_a] / \text{H}_3\text{O}^{+2} - \\ & - [({}^1K_a + {}^2K_a) K_{ag} + (a_1 + a_2) {}^1K_a {}^2K_a] / \text{H}_3\text{O}^{+} - \\ & - K_{ag} {}^1K_a {}^2K_a = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Se se simplificar esta equação de modo a conservar só as parcelas ou termos escritos em **negro**, obtém-se a fórmula

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (a_1 {}^1K_a + a_2 {}^2K_a) \quad (4)$$

A simplificação é legítima, isto é, origina um erro $|\Delta \text{pH}| \leq 0,02$, que é desprezável, se se verificarem as condições seguintes (5) ($A = a_1 {}^1K_a + a_2 {}^2K_a$):

$$A \geq 1,9 \times 10^3 ({}^1K_a + {}^2K_a)^2 \quad (\text{CV3})$$

$$A \geq 1,2 \times 10 [(a_1 + a_2) {}^1K_a {}^2K_a]^{2/3} \quad (\text{CV4})$$

$$A \geq 4,4 \times 10 K_{ag} \quad (\text{CV5})$$

$$a_1 + a_2 \geq 1,6 \times 10^{-1} K_{ag}^{1/2} ({}^1K_a {}^2K_a)^{-1/2} \quad (\text{CV6})$$

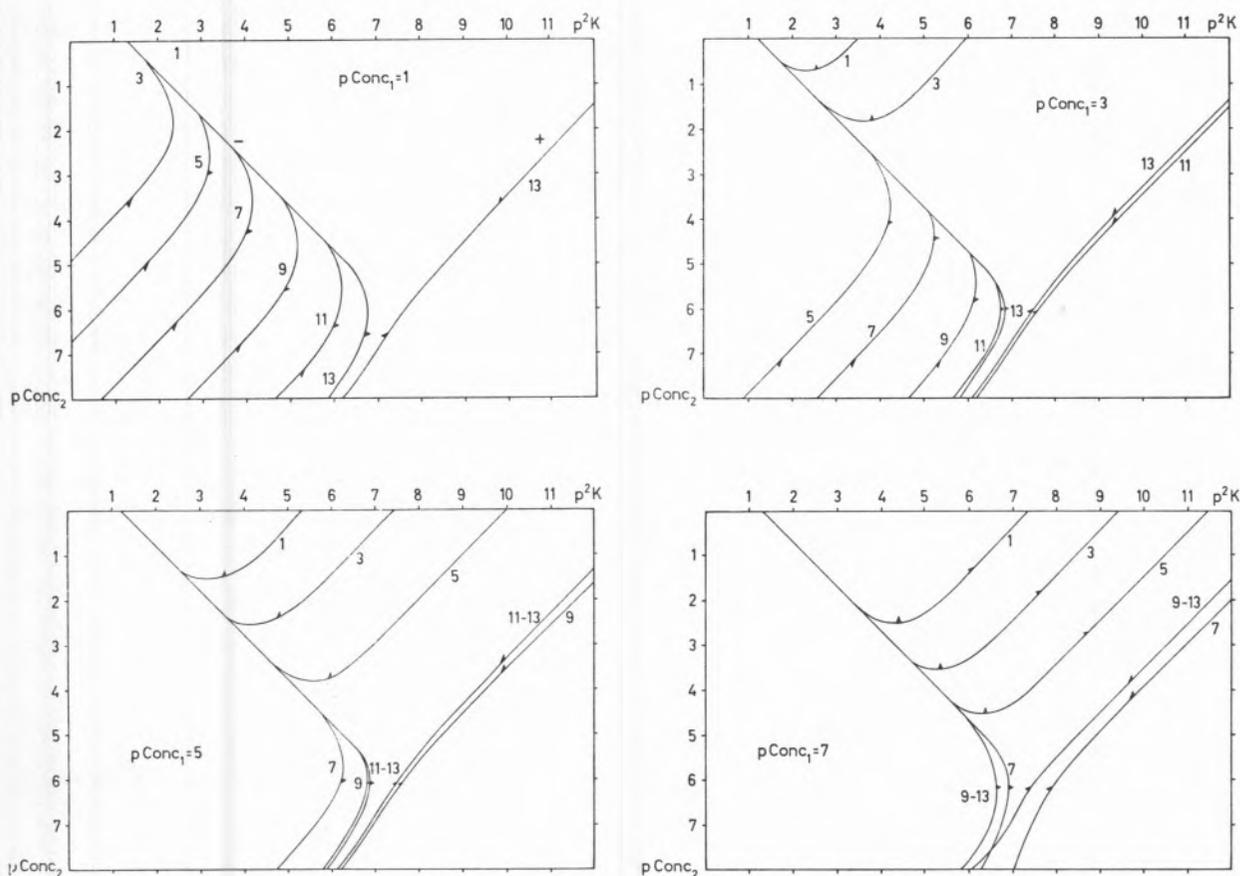


Fig. 2

Diagrama de validade da fórmula $pH = -1/2 \log (a_1^1 Ka + a_2^2 Ka)$ para o cálculo do pH de misturas de dois ácidos não muito fortes. Em cada figura, fixou-se a concentração de um dos ácidos (o ácido 1), que tem os valores (a) 10^{-1} (b) 10^{-3} (c) 10^{-5} e (d) 10^{-7} , usando-se o respectivo pKa como parâmetro. Usam-se como coordenadas o «pConcentração» e o pKa do outro ácido (ácido 2).

Na fig. 2 apresentam-se diagramas de validade da fórmula (4).

Este sistema possui quatro parâmetros independentes, duas concentrações e duas constantes de protólise. Para obter uma família de diagramas de validades bidimensionais (2), fixou-se a concentração de um dos ácidos, usando-se o respectivo pKa como parâmetro; a concentração e a constante de acidez do outro ácido, na forma «p», foram usados como coordenadas. A observação dos diagramas permite concluir que, em geral, a fórmula é válida se as soluções não forem muito diluídas e os dois ácidos nem forem demasiado fortes nem demasiado fracos. A comparação dos diagramas mostra que, se um dos ácidos for bastante fraco, a zona de validade da fórmula não depende muito da res-

pectiva concentração; isto é de esperar, já que a sua contribuição para a concentração molar total de H_3O^+ é desprezável. Neste caso, a zona de validade da fórmula aproxima-se muito da de $pH = (1/2) pKa - (1/2) \log a$ para o cálculo do pH de uma solução de um ácido não muito forte (1), pelas mesmas razões.

Uma comparação sistemática dos resultados agora obtidos com os do estudo analítico anterior (5), traduzidos pelas condições de validade (CV3-6), é difícil, devido à complexidade das últimas. CV5 verificar-se-á na maior parte dos casos encontrados na prática, mas as outras condições impõem limites para o uso da fórmula que parecem ser mais restritos que os obtidos numericamente.

3.3. MISTURAS DE BASES

O cálculo do pH de solução de mistura de base muito forte e base não muito forte pode-se fazer pela fórmula

$$\text{pH} = 14 + \log b_1 \quad (5)$$

em que b_1 é a concentração da base muito forte, sendo a fig. 1 um diagrama de validade também para este caso. Isto é uma consequência da simetria dos fenómenos de ácido-base relativamente às correspondências «ácido- H_3O^+ » e «base- OH^- », como foi referido anteriormente (1).

Semelhantermente, a fig. 2 é um diagrama de validade para o cálculo do pH de soluções de mistura de duas bases não muito fortes pela fórmula

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \log (b_1 {}^1\text{Ka} + b_2 {}^2\text{Ka}) \quad (6)$$

em que ${}^1\text{Ka}$ e ${}^2\text{Ka}$ são as constantes de acidez dos ácidos conjugados das bases.

4 — DISCUSSÃO FINAL SOBRE O USO DE FÓRMULAS

As fórmulas para cálculo do pH, cuja validade foi analisada neste e nos anteriores (2-4) artigos, resultam de simplificações da eliminante suficientemente drásticas para produzirem uma equação do primeiro grau (ou de segundo grau sem termo do primeiro grau) em $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (ou $[\text{OH}^-]$). Tais fórmulas são, como se costuma chamar (7), aproximações lineares; embora sejam possíveis (7, 8) outras simplificações deste mesmo tipo, as consideradas são as mais vulgarmente usadas, devido à sua simplicidade.

Embora o uso de fórmulas seja bastante cómodo, os resultados obtidos mostram bem quanto a sua legitimidade, mesmo para soluções não demasiadamente diluídas, é restricta a intervalos limitados dos valores das concentrações e constantes de protólise. As eliminantes dos casos considerados nesta série de artigos eram de terceiro ou quarto grau, existindo, respectivamente, dois ou três, ou três ou qua-

tro, parâmetros. Neste último caso, a apresentação de resultados em figuras bidimensionais exige a obtenção de uma família de diagramas de validade, e, em consequência, a utilidade destes torna-se menos prática. Os resultados mostram que o uso de fórmulas é legítimo, para intervalos de parâmetros suficientemente largos para terem interesse prático, para todos os casos menos o do cálculo do pH de misturas de ácido e base não conjugados, em proporções não estequiométricas, pela fórmula de Henderson.

Finalmente, deve mencionar-se que mesmo quando o uso de uma fórmula é legítimo, o uso de valores termodinâmicos, em vez de estequiométricos, para as constantes de protólise, pode originar erros apreciáveis (4).

AGRADECIMENTOS

Repetem-se os agradecimentos apresentados na Parte III (2).

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
2. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 236 (1971).
3. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 1 (1972).
4. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
5. Cabral, J. O. e Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
6. Ricci, J. E., «Hydrogen Ion Concentration (New concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, p. 178.
7. Smith, T. B., «Analytical Processes (A Physico-Chemical Interpretation)», 2.ª ed., Arnold, London, 1940, p. 189.
8. Bruckenstein, S. e Kolthoff, I. M., «Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 421.

ABSTRACT

The validity of the formula for calculation of the pH of solutions of mixture of two acids has been studied by computation. The conditions in which the formula give results with error less $\pm 0,05$ have been found and are given in diagrams.

MARIA HELENA B. LOPES

MARGARIDA A. FERREIRA

A. CORREIA ALVES

Agrupamento Científico de Farmacognósia
da Junta de Investigações do Ultramar
Faculdade de Farmácia
Porto



SOBRE A REACÇÃO DA p-CARBOXI- FENIL-HIDRAZINA COM A 2-METILNAFTAZARINA, ISODIOSPIRINA E OUTRAS 1,4-NAFTOQUINONAS

Segundo GOUVEIA et. al., a p-carboxifenil-hidrazina origina, em meio piridínico alcalino, cor vermelha com as 5-hidroxi-1,4-naftoquinonas e cor amarela com as que não possuem o grupo hidroxilo naquela posição. Relata-se agora que aquela substância dá, nas mesmas condições, cor azul com a 2-metilnaftazarina, pelo que tal reagente se presta para caracterizar naftoquinonas sem hidroxilo na posição 5, 5-hidroxi-1,4-naftoquinonas e 5,8-di-hidroxi-1,4-naftoquinonas. Ensaíram-se outros solventes, tendo-se verificado que apenas a formamida contendo 2% de trietilamina permite a mesma diferenciação que a obtida com a piridina alcalina.

1 — INTRODUÇÃO

GOUVEIA *et. al.* (1) estudaram a dosagem colorimétrica da plumbagina e naftoquinonas relacionadas, utilizando como reagentes a 2,4-dinitrofenil-hidrazina e a p-carboxifenil-hidrazina em meio piridínico ou de dimetilsulfóxido, em presença de 2% de dietilamina.

Aqueles autores verificaram que as naftoquinonas ensaiadas originam cor azul com o primeiro dos mencionados reagentes, independentemente da respectiva estrutura e do solvente usado.

Os mesmos investigadores relatam, por outro lado, que a coloração obtida fazendo reagir uma naftoquinona com a p-carboxifenil-hidrazina, em meio piridínico alcalino, depende da estrutura do composto em causa, concluindo que é possível, por esta reacção, distinguir entre as 5-hidroxi-1,4-naftoquinonas e as que não têm grupo hidroxilo naquela posição.

Entretanto, GOUVEIA *et. al.* (1) apenas ensaiaram naftoquinonas desprovidas de hidroxilos ou tendo um único hidroxilo em 5, pelo que achámos curioso experimentar a reacção com um derivado naftoquinónico di-hidroxilado nas posições 5 e 8.

É que, tendo em conta o mecanismo proposto por GOUVEIA *et. al.* (1) para explicar o motivo por que as bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas das 5-hidroxi-1,4-naftoquinonas são vermelhas e as dos compostos desprovidos de hidroxilos coram de amarelo, previmos que, por idênticas razões, uma naftoquinona 5,8-di-hidroxilada deveria originar coloração azul.

2 — REACÇÃO DA 2-METILNAFTAZARINA COM A p-CARBOXIFENIL-HIDRAZINA

A fim de comprovarmos a previsão acima feita e utilizando, para isso, a técnica descrita por GOUVEIA *et. al.* (1), preparámos a bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da 2-metil-5,8-di-hidroxi-1,4-naftoquinona ou 2-metilnaftazarina, por nós isolada numa planta africana (2).

Assim, dissolvemos um pouco da referida substância em 5 ml de metanol, juntámos 1 ml de solução a 1% de p-carboxifenil-hidrazina em ácido clorídrico *M* e aquecemos a 70°C, durante 3 horas. Decorrido este tempo, adicionámos 2 gotas de 2,4-pentanodiona, deixámos arrefecer à temperatura ambiente e juntámos 15 ml. de água.

Em ampola de decantação extraímos a solução

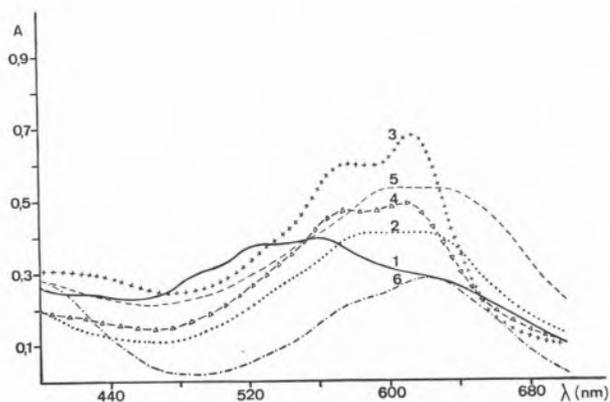


Fig. 1

Espectro de absorção da bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da 2-metilnaftazarina.

1. Em formamida + 2 % de trietilamina
2. Em propilenoglicol + 2 % de trietilamina
3. Em solução de hidróxido de sódio M/20
4. Em solução aquosa a 2 % de trietilamina
5. Em dimetilsulfóxido + 2 % de trietilamina
6. Em piridina + 2 % de trietilamina

aquosa 2 vezes com éter dietílico, empregando 5 ml de cada vez. Evaporámos, seguidamente, o éter e dissolvemos uma parte do resíduo em 10 ml de piridina contendo 2 % de trietilamina, enquanto a outra parte foi dissolvida em dimetilsulfóxido igualmente adicionado de 2 % de trietilamina.

Ambas as soluções coraram de azul, ficando, portanto, comprovada a previsão que fizéramos, pelo que esta reacção também se presta para caracterizar naftoquinonas com hidroxilos nas posições 5 e 8, o que alarga consideravelmente a sua aplicação na análise qualitativa destes compostos.

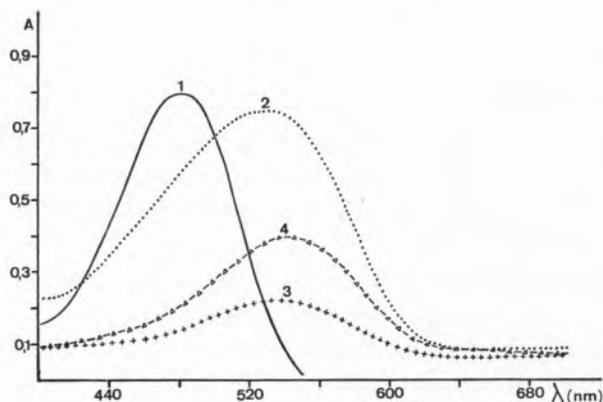


Fig. 2 — Espectro de absorção da bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da menadiona

1. Em formamida + 2 % de trietilamina
2. Em propilenoglicol + 2 % de trietilamina
3. Em solução de hidróxido de sódio M/20
4. Em solução aquosa a 2 % de trietilamina

3 — COMPORTAMENTO DAS bis-(p-CARBOXIFENIL)- -HIDRAZONAS DE ALGUMAS 1,4-NAFTOQUINONAS EM VÁRIOS SOLVENTES

Como GOUVEIA *et. al.* (1) verificaram, a diferenciação entre naftoquinonas contendo ou não um grupo hidroxilo em posição 5, através da coloração das respectivas bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas, só é possível conseguir-se em meio piridínico, pois em presença de dimetilsulfóxido a cor obtida é vermelha em ambos os casos.

Acontece, porém, que a piridina é bastante desagradável de manusear, e, por isso, resolvemos ensaiar outros solventes, com o objectivo de descobrir um capaz de levar à mesma diferenciação que a obtida com a piridina, mas que não apresente os seus inconvenientes.

Para tanto, preparámos as bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas das naftoquinonas indicadas no Quadro I, usando a técnica atrás descrita, e dissolvemos cada uma delas em etanol, formamida, propilenoglicol e água, adicionados, previamente, de 2 % de trietilamina, e ainda em solução M/20 de hidróxido de sódio, após o que submetemos as soluções obtidas ao exame espectral na região compreendida entre 400-700 nm.

Os resultados observados, juntamente com os registados por GOUVEIA *et. al.* (1) para os mesmos compostos dissolvidos em piridina e dimetilsulfóxido com 2 % de dietilamina, estão condensados no Quadro I.

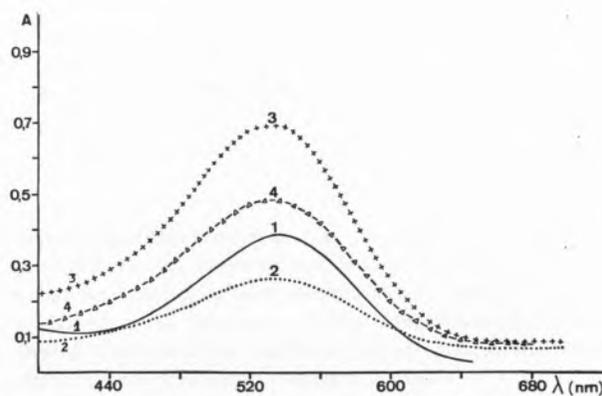


Fig. 3 — Espectro de absorção da bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da juglona

Quadro 1

Coloração das bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas de naftoquinonas em diversos solventes. Máximos de absorção em nm

Derivado da 1,4 - naftoquinona	S O L V E N T E						
	Dimetilsulfóxido alcalino	Etanol alcalino	Formamida alcalina	Piridina alcalina	Propilenoglicol alcalino	Solução aquosa 2 % trietilamina	Solução NaOH — M/20
2-Metil (Menadiona)	Vermelha 562 (*)	Rosa morango 525	Alaranjada 482-484	Amarela 540-600 * 450-480	Púrpura 523	Vermelho púrpura 542	Púrpura 536
5-Hidroxi (Juglona)	Vermelha 555 (*)	Púrpura 530	Vermelha púrpura 538	Vermelha vinosa 572 (*)	Púrpura 534-536	Vermelho púrpura 530	Púrpura 532-538
2-Metil-5-hidroxi (Plumbagina)	Vermelha vinosa 585 (*)	Violácea 574-584	Vermelha 596-502	Vermelha vinosa 586 (*)	Violácea 578	Violácea 560-570	Violácea 566-572
3-Metil-5-hidroxi	Vermelha vinosa 562 *	Rósea violácea 546	Vermelha púrpura 534-538	578 *	Violácea 538	Violácea 546-548	Violácea 544-546
2-Metil-5,8-di-hidroxi (Metilnaftazarina)	Azul escura 600 638	Azul 600 622	Azul ~ 524 560 ~ 630	Azul ~ 580 624	Azul ~ 590 620	Azul 578 610	Azul 578 614
6,8'-bis-5-hidroxi-7-metil (Isodiospirina)	—	—	Vermelha púrpura 550-552	Vermelha púrpura 580	—	—	—
Composto A	—	—	—	560 600	—	—	—
Composto B	—	—	—	600 658	—	—	—

* Os dados assinalados com (*) foram retirados do trabalho de GOUVEIA *et. al.*, loc. cit.

Por eles se vê que apenas a formamida alcalinizada permite obter a mesma diferenciação entre naftoquinonas sem hidroxilo em 5, com um hidroxilo nessa posição e com dois hidroxilos em 5 e 8, que a conseguida quando se utiliza a piridina como solvente.

De facto, a bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da menadiona, composto sem grupos hidroxilos em qualquer posição, dá cor amarela em meio piridínico, apresentando uma inflexão entre 450-480 nm; em formamida o referido composto cora de alaranjado e apresenta uma banda bem definida com o máximo de absorção localizado em 482-484 nm.

Por seu turno, as bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas das naftoquinonas ensaiadas contendo um hidroxilo em 5 coram de vermelho vinoso em piridina alcalina, situando-se os respectivos máximos de absorção, conforme os casos, entre 572-586 nm. Esses mesmos compostos, em meio de formamida, coram também de vermelho, se bem que absorvam nestas condições em menores comprimentos de onda (λ máx. 496-552 nm).

Quanto à 2-metilnaftazarina, composto contendo dois hidroxilos em 5 e 8, verifica-se que dá coloração azul em qualquer dos solventes utilizados.

No Quadro I figuram ainda dois compostos, designados por A e B, dando o primeiro coloração vermelha tanto em meio de piridina como de formamida, enquanto o segundo cora de azul em idênticas condições.

Estas substâncias são naftoquinonas isoladas de *Euclea lanceolata* e ainda não foram identificadas mas perante a coloração das respectivas di-hidrazonas é de admitir que a substância A seja uma 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, ao passo que o composto B deve ser um derivado da 5,8-di-hidroxi-1,4-naftoquinona.

É de notar que chegáramos anteriormente a idêntica conclusão através do exame espectral das referidas quinonas A e B em solução etanólica, facto que parece confirmar a validade da reacção descrita por GOUVEIA *et. al* para a análise qualitativa destes compostos.

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

GOUVEIA *et. al.* (1) atribuem a um cromóforo formado por 2 núcleos quinonóides conjugados a cor vermelha apresentada, em meio piridínico ou de dimetilsulfóxido alcalino, pelas bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas (3) das 1,4-naftoquinonas hidroxiladas em posição 5.

A isodiospirina, que é um dímero da juglona ou 5-hidroxi-7-metil-1,4-naftoquinona, também origina uma bis-(p-carboxifenil)-hidrazona corada de vermelho em meio piridínico. Isto parece indicar que tal coloração está dependente da existência de um único hidroxilo em posição *peri* ao carbonilo, pois o dímero comporta-se. a este respeito, como os monómeros.

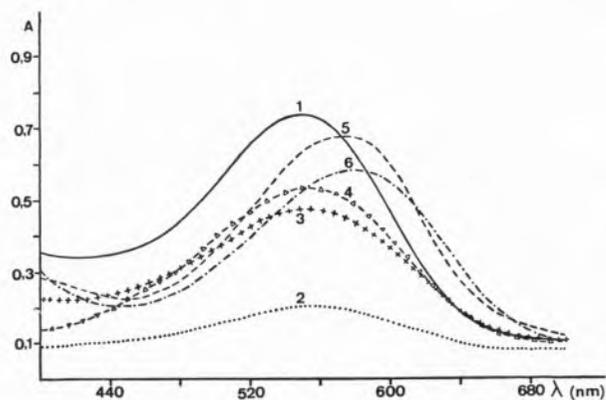


Fig. 4 — Espectro de absorção da bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da isodiospirina

1. Em formamida + 2 % de trietilamina
2. Em propilenoglicol + 2 % de trietilamina
3. Em solução de hidróxido de sódio M/20
4. Em solução aquosa a 2 % de trietilamina
5. Em dimetilsulfóxido + 2 % de trietilamina
6. Em piridina + 2 % de trietilamina

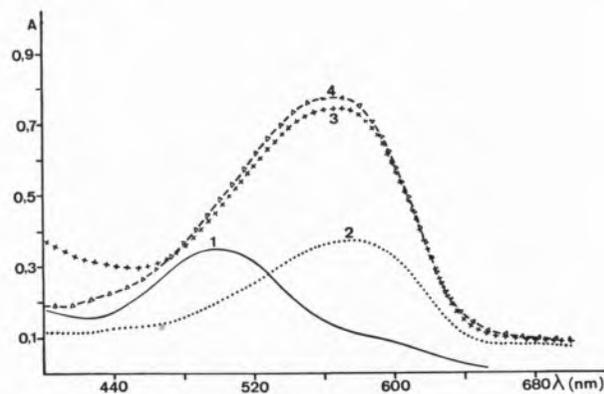
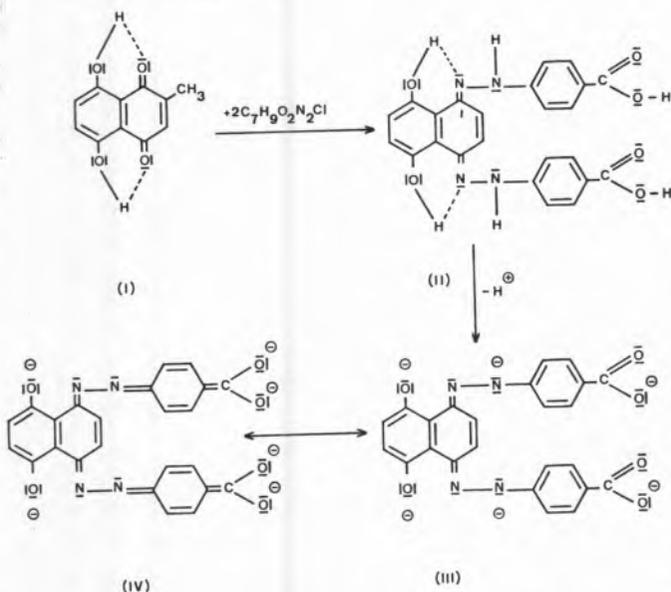


Fig. 5 — Espectro de absorção da bis-(p-carboxifenil)-hidrazona da plumbagina

Por seu turno, a 2-metilnaftazarina (I) que possui dois grupos hidroxilo em 5 e 8, origina uma bis-(p-carboxifenil)-hidrazona corada de azul quando dissolvida em solventes capazes de captarem protões. Pelas razões aduzidas por GOUVEIA *et. al.* (1) para explicar a coloração vermelha formada em idênticas condições, pelas naftoquinonas hidroxiladas em 5, é de admitir que no caso dos compostos hidroxilados em 5 e 8 a cor azul seja devida a um cromóforo constituído por 3 núcleos quinonóides conjugados.

Com tais compostos a referida coloração azul deve poder atribuir-se à formação do anião (IV), à semelhança do que FICKENTSCHER (4) descreve para a menadiona.



Torna-se patente, através dos resultados que se apresentam no Quadro I, que o solvente utilizado na dissolução das bis-(p-carboxifenil)-hidrazonas exerce uma influência manifesta na coloração obtida.

Essa diferença é sobretudo marcante no caso dos compostos não possuindo o grupo hidroxilo em posição 5, os quais coram de amarelo em piridina, de alaranjado em formamida e de vermelho nos outros solventes ensaiados. Em face disto e porque os solventes foram sempre adicionados da mesma quantidade de agente alcalino, é natural pensar que a tonalidade da cor obtida esteja dependente do poder desprotonizante do próprio solvente. Este poder desprotonizante está, como é evidente, ligado ao carácter nucleófilo do próprio solvente

e nele reside, certamente, a explicação do facto de, para um mesmo composto, a localização dos máximos de absorção variar um tanto conforme o solvente usado.

Isto parece sugerir que nas diversas soluções da mesma bis-(p-carboxifenil)-hidrazona não deve existir uma única substância, mas sim, um equilíbrio entre formas mesoméricas, sendo o efeito batocrómico observado nalguns casos resultante do aumento da concentração da forma desprotonizada (IV) na solução, a qual, como FICKENTSCHER (4) afirma, é consequência de uma reacção ácido base entre (II) e a mistura solvente-agente alcalinizante utilizada.

AGRADECIMENTOS

Ao Ex.^{mo} Sr. Dr. Alfredo P. Gouveia, do Laboratório Químico da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, agradecemos, muito reconhecidamente, a oferta de amostras de p-carboxifenil-hidrazina, 2,4-pentadiona, juglona, plumbagina e 3-metil-5-hidroxijuglona, o que tornou possível a realização deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- Gouveia, M. P., Gouveia, A. J. A., Figueiredo, G. S. e Silva, A. M., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 104 (1970).
- Costa, A. C. e Alves, A. C., Comunicação apresentada ao «XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Lisboa, 1970.
- Gouveia, A. P., Figueiredo, G. S., Silva, A. M. e Gouveia, A. J. A., *Garcia Orta*, **16**, 441 (1968).
- Fickentscher, K., *Deut. Apotheker-Ztg.*, **108**, 1545 (1968).

ABSTRACT

Accordingly to GOUVEIA *et. al.*, in pyridine containing 2% of diethylamine, p-carboxyphenylhydrazine gives rise to a red colour with 5-hydroxy-1,4-naphthoquinones and to a yellow one with those without a hydroxyl group in that position. It is now reported that the same reagent gives rise to a blue colour with 2-methylnaphthazarin in the same conditions. So, p-carboxyphenylhydrazine seems to be useful for the characterization of 1,4-naphthoquinones without a 5-hydroxyl group, 5-hydroxy-1,4-naphthoquinones and 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinones. Other solvents were tried for dissolving the dihydrazones but only formamide containing 2% of triethylamine allows the same distinction as that obtained by using alkaline pyridine.

M. L. QUINTA

M. I. V. SOARES

M. I. CAIS DA FONSECA

H. RODRIGUES

Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa 6



ESTUDO DA ESPECIFICIDADE DA INIBIÇÃO DO *BACILLUS MEGATERIUM* PELA AFLATOXINA B₁

Fez-se o estudo de 146 rações, para isolamento de Aspergillus do grupo flavus e pesquisa de aflatoxina do grupo B e G. Isolaram-se 28 estirpes. Destas estirpes fizeram-se culturas líquidas a cujos extractos se aplicaram técnicas de cromatografia em camada fina, espectrometria de absorção no ultravioleta e a prova microbiológica do Bacillus megaterium NRRL B-1368. Apenas em 3 casos houve falta de inibição do B. megaterium e 7 casos de concordância dos três métodos. Discute-se a possibilidade deste método biológico ser de extrema sensibilidade a substâncias potencialmente patogénicas, excretadas pelos Aspergillus e talvez ainda desconhecidas, ultrapassando assim a possível especificidade desta bactéria à aflatoxina B₁.

1 — INTRODUÇÃO

No decorrer dum estudo efectuado sobre 146 rações e respectivas matérias primas, adquiridas no comércio e na indústria, foram isoladas estirpes de *Aspergillus* do grupo flavus, na proporção de 20 % de casos positivos.

Identificaram-se as seguintes espécies: *A. flavus*, *A. flavus* var. *columnaris*, *A. parasiticus* e *A. oryzae*. Todas as estirpes foram ensaiadas quanto à produção de aflatoxinas do grupo B e G, na medida em que, até agora, é o grupo de micotoxinas mais estudado e o seu rápido despiste se torna premente na análise das matérias alimentares.

Assim, além de se aplicar aos extractos das culturas líquidas as técnicas de cromatografia em camada fina (CCF) e espectrometria de absorção no ultravioleta (UV), pretendemos estudar, a aplicação do teste microbiológico do *Bacillus megaterium* (1) como teste biológico de fácil e rápida execução em pequenos laboratórios da Indústria.

Da comparação das respostas destes três métodos, surgiram problemas discutidos neste trabalho.

2 — MATERIAL E MÉTODOS

2.1 — CULTURAS

As análises das farinhas foram feitas em meio de Cook Rose Bengal Agar, Difco, e as estirpes de *Aspergillus* isoladas, foram guardadas à temperatura de 4° C ± 1, sob parafina líquida esterilizada, mantendo-se assim toda a potencialidade de estirpe recém-isolada, até serem testadas.

As culturas foram classificadas pelos métodos de RAPER e FENNEL (2).

2.2 — PADRÕES

Como estirpe padrão, produtora das aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂, utilizou-se o *Aspergillus parasiticus* ATCC 15 517, conservado nas mesmas condições das estirpes a estudar.

* Apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa em Abril de 1970.

Utilizou-se também um padrão cristalizado dessas aflatoxinas adquirido em Southern Utilization Research and Development Division⁽¹⁾.

2.3 — MEIO DE CULTURA LÍQUIDO

Como meio basal para a produção de aflatoxina usou-se um meio líquido composto por «yeast extract» Difco a 0,5%, peptona Difco 1% e glucose a 2%.

As culturas foram feitas em balão de litro, com 500 cc. de meio em cada e incubadas à temperatura de 25° C durante 9 dias.

2.4 — MÉTODO DE EXTRACÇÃO

A extracção foi feita segundo a técnica de LEE (3), que se adaptou a filtrados de culturas puras em meio líquido.

Agitou-se 100 ml de filtrado do meio líquido da cultura com 50 ml de clorofórmio p. a. Merck durante 30 minutos. Repetiu-se por mais duas vezes com nova porção de clorofórmio e reuniram-se as fracções; evaporaram-se num evaporador de vácuo. O extracto obtido foi dissolvido em 20 ml de álcool etílico p. a. Merck.

Quando o extracto se apresentava muito pigmentado e havia muitas interferências nas zonas de absorção das aflatoxinas, utilizou-se a técnica de WISEMAN (4), de despigmentação com carbonato de cobre.

2.5 — CCF

A separação das aflatoxinas por cromatografia em camada fina realizou-se em placas de 0,25 mm de sílica gel G, Merck, utilizando como mistura solvente metanol-clorofórmio (3:97 v/v), (5).

Todos os cromatogramas foram observados à luz UV, λ 350 nm, e comparados com os padrões.

2.6 — UV

Os extractos, dissolvidos em 20 ml de álcool etílico, foram analisados num espectrofotómetro no visível e no ultravioleta, Spectronic 505 (Bausch & Lomb), em tinas de quartzo de 10 mm de percurso óptico, em relação ao etanol puro utilizado como solvente. A grande maioria dos extractos teve de sofrer uma diluição que foi feita com o mesmo álcool. Para cada extracto foi traçado o espectro de absorção no UV, de 220 a 350 nm, e parte no visível, até 400 nm.

2.7 — PROVA MICROBIOLÓGICA

Seguiu-se a técnica de CLEMENTS (6), com esporos de *Bacillus megaterium* NRRL B-1368. Esta técnica aplica o método da cultura feita com uma suspensão aferida de esporos do bacilo, em placa, e sobre a qual se colocam discos embebidos nos extractos a testar. A leitura é feita, às 18 horas de incubação, pelos halos de inibição da bactéria.

Estas provas foram feitas com os extractos dissolvidos em etanol, sem purificação prévia por cromatografia. Incluiu-se sempre, em todas as placas, uma testemunha da prova, feita com discos embebidos no diluente.

Não purificando previamente os extractos, pretendíamos ver até que ponto as extracções, que são feitas em clorofórmio, arrastam fracções tóxicas para o bacilo e vêm mascarar os resultados da prova. Durante as provas observaram-se por vezes, na margem das zonas de inibição, formas aberrantes do bacilo, com células alongadas e colónias brancas e opacas que reproduzem em cultura pura as formas iniciais (7).

3 — RESULTADOS

Para uma melhor sistematização e estudo dos resultados fizeram-se três grupos de amostras: positivas, negativas e duvidosas.

Encontraram-se 7 positivas, 3 negativas e 18 duvidosas.

Entendemos por amostra positiva, o extracto que apresentou, nos três métodos de análise, características que permitiram identificar aflatoxina, expressa em aflatoxina B₁; e por amostra negativa, o extracto que não apresentou fluorescência, nem espectro definido e não inibiu a esporulação do bacilo.

Nas amostras duvidosas foram incluídos todos aqueles extractos que apresentavam espectros identificáveis ou não, sem serem de aflatoxina, com ou sem fluorescência e que além disso, inibiam a esporulação do bacilo.

Nas amostras positivas a aflatoxina foi expressa em

(1) Southern Utilization Research and Development Division. U. S. Department of Agriculture, P. O. Box 19 687, New Orleans, Louisiana 70 119.

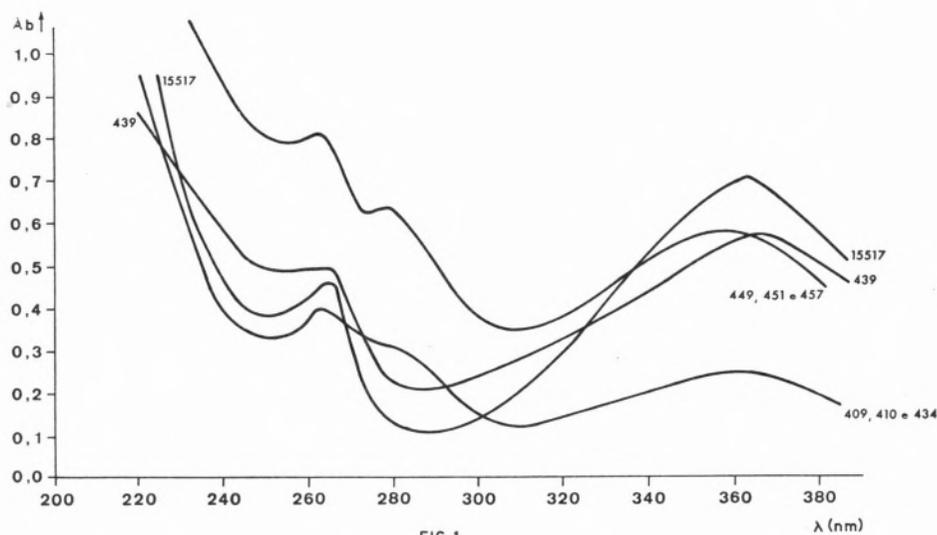


FIG. 1

aflatoxina B₁, considerando-se as absorptividades molares de 13.400 e 21.800 M⁻¹ cm², respectivamente para os máximos 265 e 362 nm, (7).

Em todos os espectros dos extractos positivos (fig. 1) apareceu uma interferência a 280 nm excepto no padrão 15 517 e no 439 onde não foi evidente. No entanto, mesmo no extracto 439, os cálculos de concentração realizados nos máximos a 265 e 362 nm, não foram concordantes entre si, sendo

o resultado a 265 nm superior ao do 362 nm, o que demonstra a existência duma interferência.

Nos restantes casos positivos, em que houve interferência evidente a 280 nm o resultado obtido a 265 nm também foi sempre muito superior ao obtido a 362 nm.

Assim as concentrações foram dadas pelos resultados encontrados a este último comprimento de onde (8).

Quadro I

Grupo	Amostras	λ máx.	Fluorescência
I	435 e 445	265 (in.) e 280 nm (b. d.)	Sem Fluorescência
II	279, 460 e 461	292 (in.), 280 e 325 nm (b. d.)	1 risca de F azul c/ o Rf do padrão 15 517
III	432	255 e 280 nm (b. d.)	Sem Fluorescência
IV	436 e 437	245 ou 260 e 280 nm (b. d.)	Sem Fluorescência
V	293, 306 e 459 438, 440, 441, 443 e 447	220/230 e 285 nm (b. d.)	1 risca de F azul c/ o Rf do padrão 15 517 Sem Fluorescência
VI	433	265 e 333 nm (b.d.)	F azul e verde como o padrão 15 517

F = fluorescência; in = inflexão; b.d. = bem definido.

Em todos os extractos positivos se observaram fluorescências semelhantes à do padrão 15 517. Quanto às amostras duvidosas, Quadro I, foram agrupadas pelas semelhanças de espectro de absorção.

Os resultados dos grupos II e VI foram interpretados como tendo aparecido outras duas toxinas já descritas no género *Aspergillus*. No grupo II, onde aparece um máximo a 325 nm, os extractos poderão conter, em princípio, sterigmatocistina (9) e (10), e no grupo VI, com um máximo a 333 nm, poderá haver ocratoxina (9), (11) e (12).

Em ambos os grupos apareceram manchas de fluorescência com o mesmo Rf do extracto do padrão 15 517.

Dos outros grupos, só parte do V, apresentou fluorescência, não tendo sido identificados os espectros destas amostras. No entanto, neste caso, também não se pode afirmar que não haja aflatoxina, dado que o doseamento no ultravioleta não é suficientemente sensível para detectar quantidades de aflatoxina inferiores a $0,5 \gamma/\text{cm}^3$ e que são perfeitamente detectados em CCF pela sua fluorescência azul.

Em todos os grupos, excepto no grupo VI, se encontrou um máximo interferente, também à roda dos 280 nm. Este máximo deve corresponder a impurezas que são extraídas pelo clorofórmio (8) e (10), talvez derivados quinónicos que podem absorver na região 240-290 nm.

Mais nenhum composto, descrito na extensa bibliografia referente aos produtos metabólicos do género *Aspergillus*, foi identificado. Dentre estes, houve necessidade de traçar os espectros do ácido kojic e do ácido oxálico (fig. 2), que não foram encontrados na bibliografia consultada. Estes dois produtos metabólicos, muito frequentes neste género de bolores, são muito tóxicos para os animais mas não o são para este tipo de bacilos.

No entanto, como já se disse, todos os extractos destas amostras duvidosas inibiram o *Bacillus megaterium*.

Já JAYARAMAN e col. (13) tinham testado este bacilo contra diversas substâncias conhecidas e relacionadas com as micotoxinas e os resultados comparados com os do teste biológico feito com embriões de pinto. Os resultados nem sempre foram concordes nos dois testes, mas não é de admirar dado efectuarem-se em sistemas biológicos diferentes.

4 — CONCLUSÕES

O *Bacillus megaterium* NRRL B-1368 pode ser inibido de germinar pelos muitos produtos metabólicos dos *Aspergillus*, que são extraídos pelo clorofórmio.

Dado que esta extracção pelo clorofórmio não é selectiva para as toxinas, é necessário recorrer à

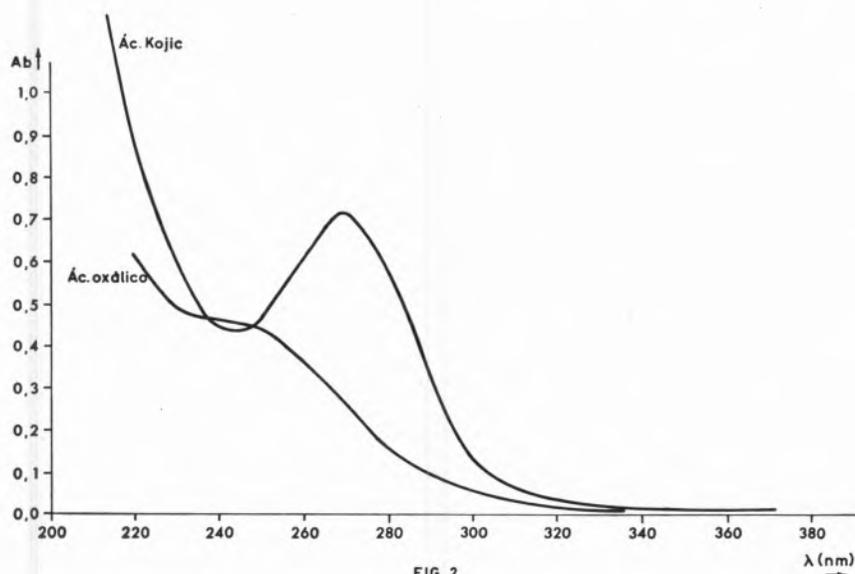


FIG. 2

purificação pela cromatografia o que torna o teste muito mais moroso.

Mas no entanto, mesmo esta purificação, não prevê uma falsa positividade do teste microbiológico, para o grupo das aflatoxinas B e G. É o caso dos grupos II e VI e muito principalmente as amostras 293, 306 e 459 do grupo V, onde não se identificou nenhuma toxina e apareceu uma fluorescência. Verifica-se mais uma vez inteira necessidade duma apreciação conjunta dos três métodos de análise e indispensável, por enquanto, um sistema biológico de apreciação dos resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. Clements, N. L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **51**, 1192 (1968).
2. Raper, K. B. e Fennel, D. I., «The Genus *Aspergillus*», The Williams & Wilkins Co., Baltimore, 1965.
3. Lee, W. V., *Analyst*, **90**, 305 (1965).
4. Wiseman, H. G., Jacobson, W. C. e Harmeyer, W. C., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **50**, 982 (1967).
5. Chen, S. C. e Friedman, L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **49**, 28 (1966).
6. Clements, N. L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **51**, 611 (1968).
7. Wogan, G. N., *Bacteriol. Rev.*, **30**, 460 (1966).
8. Nabrey, J. e Nesbitt, B. F., *Analyst*, **90**, 155 (1965).
9. Vorster, L. J., *Analyst*, **94**, 136 (1969).
10. Bullock, E., Kirkaldy, D., Roberts, J. C. e Underwood, J. G., *J. Chem. Soc.*, 829 (1963).
11. Van der Merwe, Steyn, P. S. e Fourie, C., *J. Chem. Soc.*, 7083 (1965).
12. Shotwell, O. L., Hesseltine, C. W. e Goulden, M. L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **52**, 81 (1969).
13. Jayaraman, A., Herbst, E. J. e Ikawa, M., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 700 (1968).

ABSTRACT

Twenty eight strains from the *Aspergillus flavus* group are isolated from 146 feed stuffs and the aflatoxin B and G produced are studied. The strains are allowed to grow in broth medium. Three methods are used to study the extracts of these cultures: TLC, absorption spectrometry and the microbiological assay with the *Bacillus megaterium* NRRL B-1368. Only in 3 cases the *Bacillus megaterium* is not inhibited to grow and in 7 cases there is agreement between the three methods. The possibility of the *Bacillus megaterium* not being specific to the aflatoxin B₁ is discussed. This microorganism presents sensibility to the other metabolites of the *Aspergillus* some of which are not yet known.

M. A. ALMOSTER FERREIRA

Faculdade de Ciências
Lisboa-2

e
Laboratório Calouste Gulbenkian
de Espectrometria de Massa (C. E. E. N.-I. A. C.)

M. LOURDES COSTA

Laboratório Calouste Gulbenkian
de Espectrometria de Massa (C. E. E. N.-I. A. C.)



IMPACTO ELECTRÓNICO NO OXI-SULFURETO DE CARBONO: POTENCIAIS DE APARECIMENTO DE IÕES POSITIVOS, CALORES DE FORMAÇÃO E ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO⁽¹⁾

Em sequência de estudos sobre a ionização por impacto electrónico de moléculas triatómicas em fase gasosa, apresentam-se resultados relativos aos iões positivos mais relevantes do espectro de massa do oxí-sulfureto de carbono estudados entre 10 e 20 eV de energia dos electrões ionizantes. Faz-se a interpretação das curvas de ionização respectivas, determinam-se potenciais de aparecimento de iões, alguns ainda não conhecidos da literatura, e calculam-se energias de dissociação tanto para a molécula como para o ião molecular. Consideram-se vários processos de formação de pares de iões relacionados com a fragmentação do ião molecular.

1 — INTRODUÇÃO

As curvas de eficiência de ionização dos iões positivos obtidos quando se submete um gás à acção ionizante dum feixe de electrões ou de fotões, em atmosfera rarefeita, apresentam muitas vezes uma estrutura, cuja interpretação permite melhor compreensão das consequências da interacção de partículas elementares com a matéria.

Certos pormenores das curvas de ionização obtidas por impacto electrónico ou fotónico evidenciam transições entre diferentes estados electrónicos. A estrutura fina dessas mesmas curvas para moléculas diatómicas, dada a devida atenção ao facto de que o feixe ionizante não é, geralmente, monoenergético, pode ser relacionada com as probabilidades de Franck-Condon para transições entre estados vibrónicos. Problemas relacionados com a ionização múltipla, a ionização dissociativa, e a proximidade dos níveis de energia, aliados a factores de natureza instrumental, tornam porém, muitíssimo difícil, a interpretação das curvas de ionização para grandes moléculas, pelo que este tipo de estudo é geralmente limitado a moléculas contendo pequeno número de átomos.

MORRISON (1) sugere um meio prático para verificar se a estrutura observada nas curvas de ionização é significativa ou é o resultado de artefactos fortuitos. Segundo este autor, a probabilidade de ionização directa duma molécula por impacto electrónico, varia linearmente com o excesso da energia dos electrões acima do valor mínimo necessário para provocar o aparecimento do ião, enquanto que a probabilidade de ionização por impacto fotónico é constante a partir desse limiar, o que leva a admitir que o integral da curva de fotoionização para um dado ião deverá apresentar uma forma análoga à curva de ionização respectiva obtida por impacto electrónico. Sempre que tal aconteça a estrutura observada tem significado real.

A espectroscopia de fotoelectrões, método desenvolvido por TURNER (2), em que se analisa a energia dos electrões arrancados ao gás em estudo pela risca de ressonância do hélio, por exemplo, constitui um precioso auxiliar deste tipo de estudo, visto que fornece resultados que são equivalentes a uma curva de fotoionização em que tivessem sido eliminados todos os fenómenos de auto-ionização (3).

(1) Subsidiado pelo Projecto de Investigação (I.A.C.) TLF 2

Outro tipo de informação pode também ser sugerido pela análise das curvas de ionização, nomeadamente sobre reacções secundárias em que o impacto electrónico ou fotónico não é o factor último determinante dum processo. A maior parte das conclusões desta natureza são apoiadas em conhecimentos obtidos por outros meios, sobretudo por via termoquímica.

Na literatura encontram-se numerosas referências ao potencial de ionização do oxi-sulfureto de carbono, sendo o valor desta grandeza calculado recorrendo à espectrometria de massa de impacto electrónico, à fotoionização, à espectroscopia de fotoelectrões ou à espectroscopia de absorção (4 a 10). Nenhum destes autores menciona, porém, qualquer resultado relativo aos iões positivos ou negativos que resultam da dissociação da molécula em fase gasosa, excepto DIBELER e WALKER (6) que se limitaram a calcular o potencial de aparecimento do ião S^+ .

No presente trabalho faz-se o estudo pormenorizado das curvas de ionização dos iões positivos mais relevantes do espectro de massa por impacto electrónico do oxi-sulfureto de carbono. Os resultados apresentados constituem parte duma investigação geral sobre os processos de ionização em fase gasosa por impacto electrónico de moléculas triatómicas de estrutura similar (11 a 14), e de outras pequenas moléculas (15, 16).

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os dados experimentais foram obtidos num espectrómetro de massa, de simples focagem, modelo MS 2-SG da A. E. I., devidamente equipado para fazer determinações de potenciais de aparecimento de iões, no qual a energia dos electrões ionizantes pode atingir valores tão baixos quanto necessário. Para cada ião estudado calibrou-se a escala de energias dos electrões por meio de um gás raro convenientemente escolhido, e que foi introduzido simultaneamente com a amostra em estudo. Essa calibração torna-se necessária para cada ião, devido a que, por razões de ordem experimental, a câmara de ionização dum espectrómetro de massa não é uma região equipotencial (17 a 20). As pressões da amostra e do gás calibrador no sistema de admissão do aparelho, foram ajustadas de modo

que as alturas dos picos do ião em estudo e do ião do gás raro fossem iguais para uma energia nominal dos electrões de 50 eV. Seguidamente mediu-se a variação da abundância de cada ião, traduzida por uma corrente iónica, em função da energia dos electrões bombardeantes. Esta foi sendo variada de maneira gradual, sofrendo decréscimos da ordem de 0.10 eV, o que foi possível controlar com rigor por meio de um voltímetro digital ligado ao espectrómetro de massa.

Para a maior parte dos iões estudados só se utilizou a parte da curva correspondente a energias de 5 a 10 eV acima do mais baixo limiar detectado, por ser a que interessa para o presente estudo (21). Os resultados obtidos experimentalmente podem ser observados através das figs. 1 a 4 onde estão representadas curvas de ionização de iões estudados. As figs. 5 a 7 correspondem à variação do logaritmo da altura dum pico (normalizada para a altura a 50 eV) em função da energia dos electrões, para o ião em estudo e para o gás raro usado como padrão.

A partir dessas curvas procedeu-se ao cálculo do potencial de aparecimento dos iões, recorrendo em cada caso ao método mais conveniente (21), e, a partir dele, foram calculados calores de formação de iões (22) e energias de dissociação tanto para a molécula como para o ião molecular. Para o cálculo do potencial de aparecimento de alguns iões foi necessário recorrer ao método de HONIG (23, 24), método muito rigoroso que implica o conhecimento da temperatura do filamento emissor de electrões na câmara de ionização, a qual não é susceptível de ser medida directamente. Com base no próprio método foi essa temperatura calculada, recorrendo a um conjunto de gases raros, cujos potenciais de ionização são conhecidos. Traçando, para cada caso, o gráfico da variação do logaritmo da intensidade do feixe iónico em função da energia dos electrões, obtém-se uma curva cuja parte inicial é uma recta de inclinação igual a $2/3 KT$ em que K é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta do filamento (13, 24) nas condições de operação do aparelho, o que permite calcular essa temperatura. Realizaram-se quatro ensaios diferentes, dois com argon e dois com cripton, encontrando-se o valor médio de 2760 °K para a temperatura do filamento com o qual se obtiveram todos os dados experimentais.

3 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

3.1 — IÃO COS^+

O potencial de aparecimento deste ião, considerado como o potencial de ionização da molécula, foi determinado pelo método semilogarítmico de LOSSING (25), pelo método da tangente crítica de HONIG (23, 24), e pelo método da diferença extrapolada de WARREN (26), encontrando-se, respectivamente, os valores 11,3, 11,4 e 11,3 eV. Estes são ligeiramente mais elevado que os obtidos por espectroscopia de absorção ou por fotoionização, o que se explica pelo facto da ionização por impacto electrónico obedecer ao princípio de Franck-Condon sendo sempre observadas transições verticais que

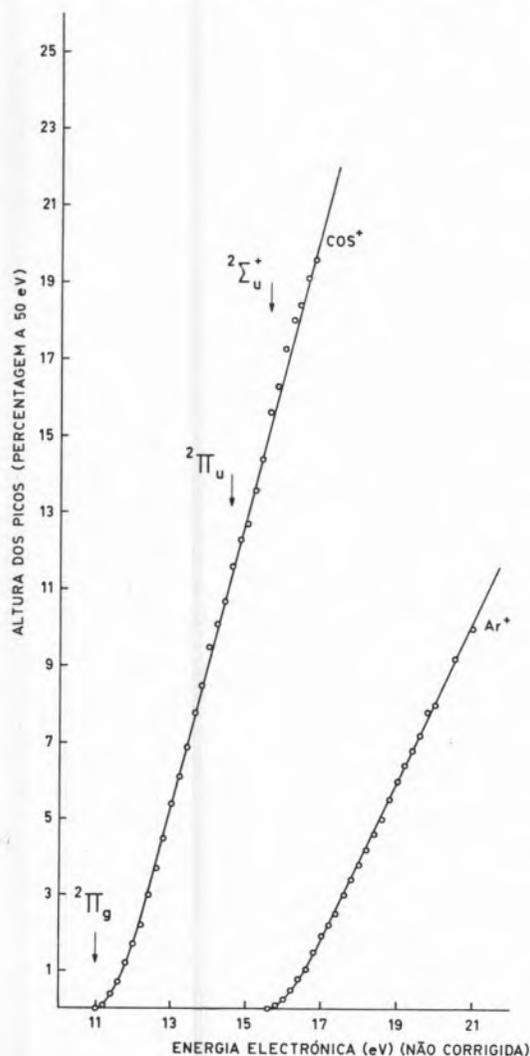


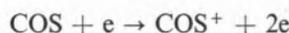
Fig. 1

Curvas de eficiência de ionização dos iões COS^+ e Ar^+ .

podem corresponder a transições para níveis vibracionais do ião molecular acima do fundamental. Disso resulta que os potenciais de ionização determinados por impacto electrónico possam ser alguns décimos de electrão-volt mais elevados que os observados por espectroscopia de absorção.

Na curva de ionização deste ião apresentada na fig. 1 pode encontrar-se evidência dos limiares de ionização correspondentes aos estados electrónicos $^2\Pi_u$ e $^2\Sigma_u^+$ atribuídos por TURNER (8) a este ião, respectivamente, 3,9 e 4,88 eV acima do primeiro limiar de ionização. De acordo com a descrição de MULLIKEN dos orbitais moleculares do COS (27), a remoção de um electrão dos orbitais π_g , π_u , σ_u e σ_g conduz, respectivamente aos estados electrónicos do ião $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$, $^2\Sigma_u^+$ e $^2\Sigma_g^+$. Os três primeiros destes estados foram detectados facilmente, mas qualquer outro estado superior deve provavelmente dissociar-se dando iões fragmentos num tempo inferior ao tempo de residência do ião na câmara de ionização.

Admitindo que o potencial de ionização do oxí-sulfureto de carbono corresponde à variação de entalpia da reacção



se se lhe adicionar o calor de formação do composto que se encontra tabelado (29), obtém-se o calor de formação do ião COS^+ , para o qual se encontrou um valor médio de 228 kcal. mole⁻¹. A ligeira diferença relativamente ao valor termoquímico tabelado está justificada acima.

3.2 — IÃO CS^+

Para este ião ao contrário do que aconteceu com os restantes, o argon não foi utilizado como gás de referência visto que as respectivas curvas de ionização se cruzavam próximo do seu início. Por isso se usou o cripton como gás calibrador.

A observação da curva de eficiência de ionização deste ião apresentada na fig. 2, mostra várias descontinuidades que correspondem, muito provavelmente, a diversos processos além da simples fragmentação da molécula como consequência do impacto electrónico. Recorrendo a dados termodinâmicos conhecidos procurou-se fazer a sua interpretação.

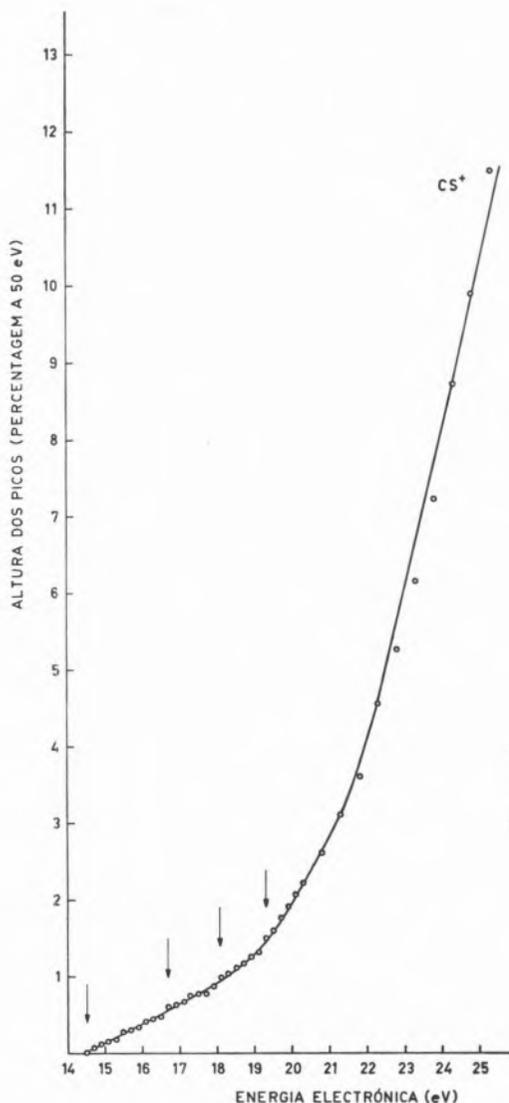
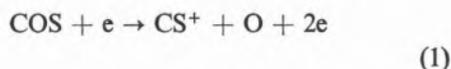


Fig. 2

Curva de eficiência de ionização do ião CS^+ . A escala de energias está corrigida em relação ao potencial de ionização do cripton.

Na curva de ionização deste ião foi determinado um primeiro limiar de ionização a 14,45 eV, que é muito inferior ao valor teórico do potencial de aparecimento do ião CS^+ , formado pelo processo



e calculado a partir de (28)

$$PA(CS^+) = \Delta H_f^\circ(CS^+) + \Delta H_f^\circ(O) - \Delta H_f^\circ(COS)$$

considerando todos os intervenientes na reacção no estado fundamental. O valor obtido foi de

18,2 eV. Pode pois concluir-se imediatamente que o valor experimental de 14,45 eV não corresponde à energia necessária ao processo indicado pela equação 1 que é aquele que define o potencial do aparecimento do ião CS^+ .

Outros limiares de ionização podem ser observados a cerca de 16,7, 18,1 e 19,4 eV, aos quais é possível dar uma interpretação, começando por admitir que, logicamente, o limiar detectado a 18,1 eV corresponde ao potencial de aparecimento do ião CS^+ ou seja, à energia mínima para que se observe a reacção indicada em 1.

O processo que parece iniciar-se a 16,7 eV leva a pensar na possibilidade de formação do par de iões CS^+ e O^- . Na realidade, a diferença entre 18,1 eV e 16,7 eV é da ordem de grandeza da afinidade electrónica do átomo de oxigénio, pelo que se pode admitir a formação daqueles dois iões quando a molécula é bombardeada com electrões ionizantes de 16,7 eV de energia. O limiar situado a 19,4 eV corresponde provavelmente à formação de CS^+ excitado vibracionalmente juntamente com o radical $O(^1D)$, necessitando, porém esta hipótese de ser comprovada.

O valor de 14,5 já mencionado, não corresponde a qualquer possibilidade conhecida de ionização directa do COS. Muito provavelmente resulta da formação do radical CS como espécie intermédia na decomposição do COS em dois fragmentos meta-estáveis como consequência do impacto electrónico, fenómeno já observado por BLANCHARD e LE GOFF (28) com outras moléculas. Essa espécie intermediária pode também resultar duma reacção heterogénia sobre o filamento da fonte de ionização, favorecida pelo facto de ele se encontrar a uma temperatura muito elevada.

Como o potencial de ionização do radical CS é menor do que o potencial de ionização do radical O, é possível, de acordo com STEVENSON (19), calcular a energia da ligação O-CS recorrendo ao potencial de aparecimento do ião CS^+ .

O cálculo dessa energia de dissociação por meio de valores termoquímicos tabelados, a partir da expressão

$$D(O-CS) = \Delta H_f^\circ(CS) + \Delta H_f^\circ(O) - \Delta H_f^\circ(COS)$$

conduz ao valor teórico de 151,35 kcal.mole⁻¹ ou 6,5 eV mole⁻¹. Se ao valor experimental 18,1 eV

atribuído ao PA (CS^+) e que se admite ser o calor da reacção



se subtrair o potencial de ionização do CS que é 11,33 (31, 32) ou 260,7 kcal.mole⁻¹, encontra-se o valor de 156,8 kcal.mole⁻¹ ou 6,7 eV mole⁻¹ para a energia de dissociação da ligação O-CS que está em bom acordo com o valor termoquímico calculado. Este resultado vem apoiar a interpretação dada à estrutura da curva de ionização do ião CS^+ , nomeadamente que o limiar de mais baixa energia à qual este ião foi observado, não corresponde ao seu potencial de aparecimento.

A partir da relação

$$D(\text{O-CS})^+ \leq \text{PA}(\text{CS}^+) - \text{PI}(\text{COS})$$

obtem-se para limite superior de energia de dissociação da ligação O-CS no ião OCS^+ um valor de 6,8 eV mole⁻¹.

3.3 — IÃO CO^+

Para este ião utilizou-se o argon como gás calibrador. As duas curvas de ionização — a do ião Ar^+ e a do ião CO^+ — apresentam um primeiro limiar comum, portanto a 15,755 eV (30), potencial de ionização do argon, como se pode ver pela fig. 3.

Na curva de eficiência de ionização do ião CO^+ , há a cerca de 2 eV acima do primeiro, um outro limiar significativo, indicando a existência dum processo diferente do inicial. Dado que este valor é da ordem de grandeza da afinidade electrónica do enxofre que é 2,07 eV (30), é de admitir que à mais baixa energia do feixe ionizante corresponde a formação dum par de iões, ou seja conjuntamente com o ião CO^+ se forma o ião S^- .

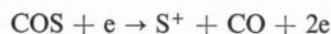
A formação do ião CO^+ segundo a reacção



só se observa quando a energia dos electrões ionizantes é 17,6 eV, sendo este por isso o potencial de aparecimento do ião, o que está de acordo com o valor teórico calculado por dados termoquímicos tabelados, segundo o processo já referido.

3.4 — IÃO S^+

O potencial de aparecimento deste ião calculado pelos métodos de WARREN e HONIG dá 13,7 eV o que permite calcular o calor da reacção



como sendo 315,9 kcal.mole⁻¹.

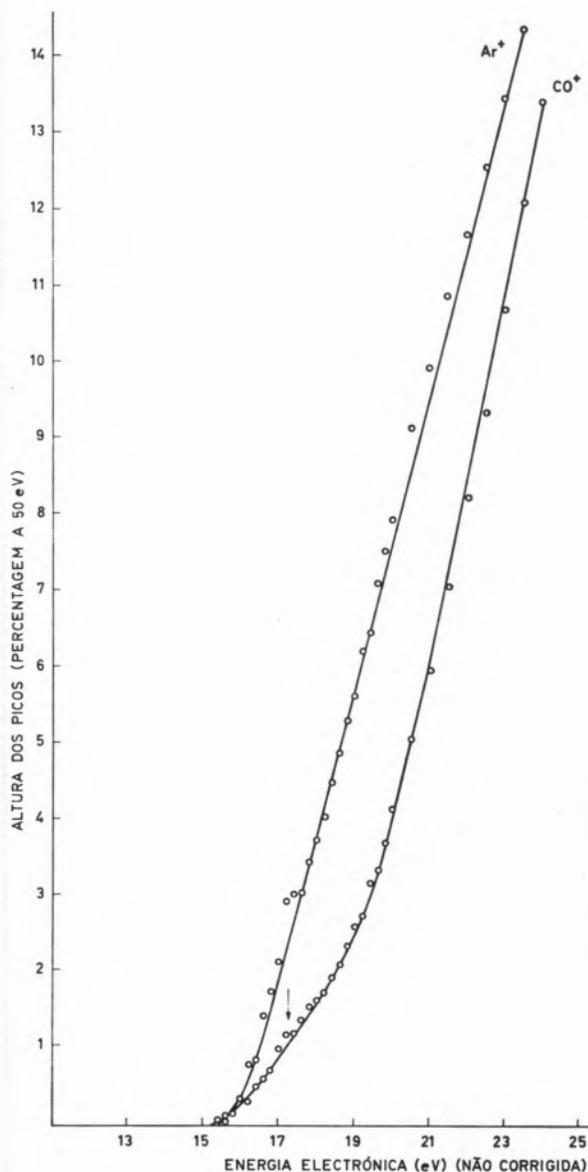


Fig. 3

Curvas de eficiência de ionização dos iões CO^+ e Ar^+ .

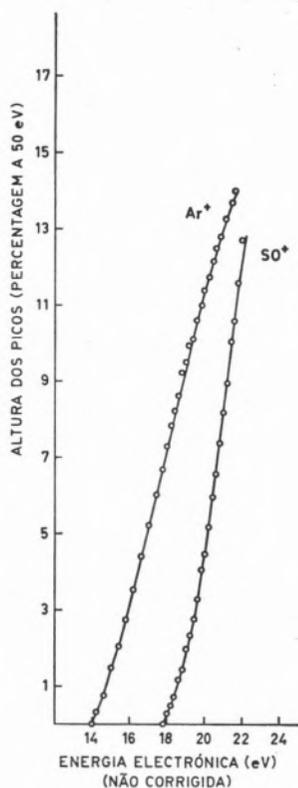


Fig. 4

Curvas de eficiência de ionização dos iões SO^+ e Ar^+ .

Como o potencial de ionização do enxofre é inferior ao do radical CO, atendendo uma vez mais à regra de STEVENSON (19), é possível utilizar o valor do potencial de aparecimento do ião S^+ para calcular a energia de dissociação S-CO. Subtraindo àquele valor o potencial de ionização (30) do átomo de enxofre que é 10,36 eV ou 238,9 kcal.mole⁻¹, encontra-se para a energia de dissociação da ligação S-CO um valor

$$D(S-CO) \leq 77 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Recorrendo aos calores de formação convenientes, encontra-se, por via termoquímica, para $D(S-CO)$ 73 kcal.mole⁻¹, o que indica que há um excesso de cerca de 4 kcal ou 0,2 eV envolvidos no processo de ionização por impacto electrónico. Este resultado confirma o valor de DIBELER (6) para o potencial de aparecimento do ião S^+ por fotoionização que é 13,65 eV.

A energia de dissociação da mesma ligação no ião molecular, determinada pela relação

$$D(S-CO)^+ \leq PA(S^+) - PI(COS)$$

tem como limite superior o valor de 2,4 eV ou 55,3 kcal.mole⁻¹.

3.5 — IÃO SO^+

Este ião apresenta uma curva de ionização muito semelhante à do argon utilizado como padrão, como mostra a fig. 4, o que permitiu calcular o seu potencial de aparecimento com o maior rigor, tanto pelo método semilogarítmico encontrando-se o valor de 19,8 eV, como pelo método de HONIG que conduziu exactamente ao mesmo resultado. Para a aplicação de ambos os métodos foram utilizadas as curvas apresentadas na fig. 7. Este resul-

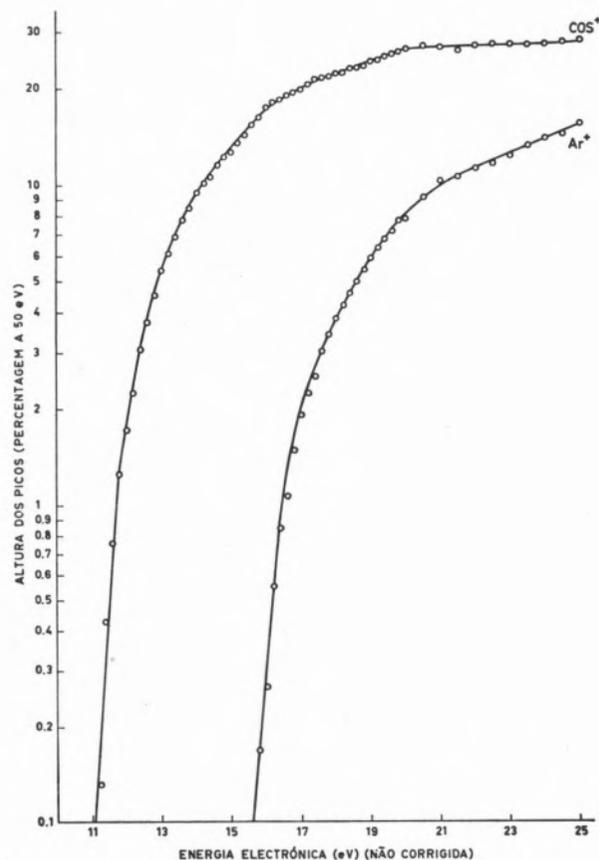


Fig. 5

Variação dos logaritmos das alturas dos picos (percentagem a 50 eV) em função da energia dos electrões ionizantes, para os iões COS^+ e Ar^+ .

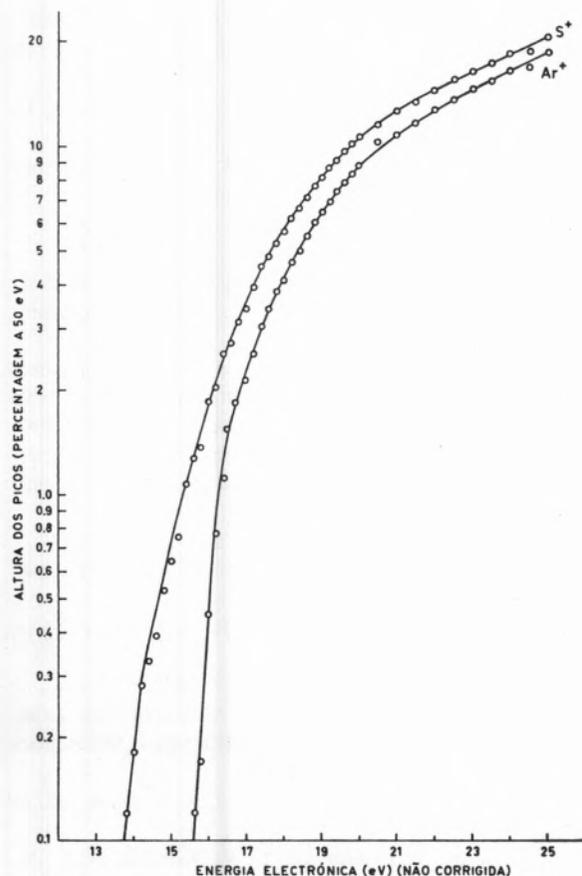


Fig. 6

Varição dos logaritmos das alturas dos picos (percentagem a 50 eV) em função da energia dos electrões ionizantes, para os iões S⁺ e Ar⁺.

tado coincidiu também com o valor teórico calculado a partir de calores de formação tabelados. O ião SO⁺ proveniente da ionização dissociativa do oxi-sulfureto de carbono por impacto electrónico apresenta uma curva de ionização que não sugere a possibilidade de se tratar de um ião proveniente de uma reacção secundária, não devendo por isso tratar-se de um ião de rearranjo. HERZBERG (33) atribui uma estrutura não linear à molécula excitada do oxi-sulfureto de carbono, pelo que é de admitir que em consequência do impacto electrónico a molécula passe a ter uma estrutura cíclica.

4 — CONCLUSÕES

O conjunto de conclusões tiradas dos resultados obtidos, encontra-se resumido na Tabela I.

Embora não se dispusesse de uma curva de fotoionização para o ião molecular que pudesse ajudar a

Tabela I

Resumo e interpretação dos resultados obtidos por impacto electrónico no oxi-sulfureto de carbono.

Ião	Energia do limiar observado (eV)	Interpretação
COS ⁺	11,3	Estado 2Π _g (Pot. Ion.)
	15,2	Estado 2Π _u
	16,2	Estado 2Σ ⁺ _u
CS ⁺	14,5	Pirólise (?)
	16,7	CS ⁺ + O ⁻
	18,1	CS ⁺ + O (Pot. Apar.)
	19,4	CS ⁺ + O (1D) + En. (?)
CO ⁺	15,6	CO ⁺ + S ⁻
	17,6	CO ⁺ + S (Pot. Apar.)
SO ⁺	19,8	SO ⁺ + C (Pot. Apar.)
S ⁺	13,7	S ⁺ + CO (Pot. Apar.)

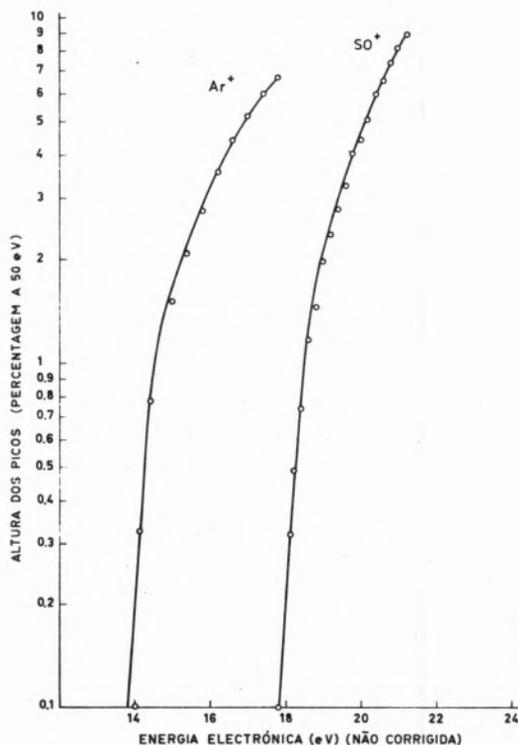


Fig. 7

Varição dos logaritmos das alturas dos picos (percentagem a 50 eV) em função da energia dos electrões ionizantes, para os iões SO⁺ e Ar⁺.

confirmar a interpretação dada à estrutura observada na curva de ionização por impacto electrónico, os valores observados correspondem a dados fornecidos por espectroscopia de fotoelectrões.

O estudo dos processos relativos à formação dos iões CS^+ , CO^+ , SO^+ e S^+ , levou à determinação do potencial de aparecimento dos três primeiros, não conhecidos na literatura quando provenientes do COS, permitindo também confirmar o valor do potencial de aparecimento do ião S^+ calculado por fotoionização. Mediante alguns dos novos valores de grandezas termodinâmicas determinados, foi possível estabelecer limites superiores para a energia de dissociação das ligações O-CS e OC-S tanto para a molécula neutra como para o ião molecular. O estudo da ionização dissociativa do ião molecular por impacto electrónico, revelou-se particularmente útil no caso da fragmentação em iões CS^+ e CO^+ , em que, além de outros, são postos em evidência processos que conduzem à formação de pares de iões.

BIBLIOGRAFIA

- Morrison, J. D., *Bull. Soc. Chim. Belge*, **73**, 399 (1964).
- Turner, D. W. e Al-Jaboury, M. I., *J. Chem. Phys.*, **37**, 3007 (1962); Al-Jaboury, M. I. e Turner, D. W., *J. Chem. Soc.*, 5141 (1963).
- Momigny, J., Comunicação privada.
- Tanaka, Y., Jursa, A. S. e Leblanc, F. J., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1199 (1960).
- Turner, D. W. e May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **45**, 471 (1966).
Turner, D. W. e May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1156 (1967).
- Dibeler, V. H. e Walker, J. A., «Advances in Mass Spectrometry», Vol. 4, E. Kendrick, London, 1968, p. 767.
- Matsunaga, F. A. e Watanabe, K., *J. Chem. Phys.*, **46**, 4457 (1967).
- Brundle, C. R. e Turner, D. W., *J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **2**, 195 (1969).
- Al-Jaboury, M. I., May, D. P. e Turner, D. W., *J. Chem. Soc.*, 1180 (1965).
- Collin, J. E. e Natalis, P., *J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **1**, 121 (1968).
- Momigny, J., Ferreira, M. A. A. e Wankenne, H., Em publicação.
- Ferreira, M. A. A., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 22 (1967).
- Ferreira, M. A. A., *Rev. Port. Quím.*, **10**, 167 (1968).
- Ferreira, M. A. A. e Silva, M. E. F., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 70 (1970).
- Ferreira, M. A. A. e Pires, M. M., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 29 (1972).
- Santos, J. A. e Ferreira, M. A. A., «Mass Spectroscopy Group Meeting», Swansea, Setembro, 1972.
- Goggeshall, N. D., *J. Chem. Phys.*, **12**, 19 (1944).
- Hagstrum, H. D., *Rev. Sci. Instr.*, **24**, 1122 (1953).
- Beynon, J. H., «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry», Elsevier Publishing Company, London, 1960.
- Waldron, J. D. e Wood, K., «Report of the Conference on Mass Spectrometry», Inst. Petroleum, London, 1952.
- Nicholson, A. J. C., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1312 (1958).
- Ferreira, M. A. A., «Recent Topics in Mass Spectrometry», ed. R. I. Reed, Gordon and Breach Science Publishers, London, 1971.
- Honig, R. E., *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
- Barfield, A. F. e Wahrhaftig, A. L., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2947 (1964).
- Lossing, F. P., Tickner, A. W. e Bryce, W. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1254 (1951).
- Warren, J. W., *Nature*, **165**, 105 (1948).
- Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. e Brundle, C. R., «Molecular Photoelectron Spectroscopy», Interscience Publishers, Inc., London, 1970.
- Blanchard, L. P. e Le Goff, P., *Can. J. Chem.*, **35**, 89 (1957).
- Vedeneyev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratyev, V. N., Medvedev, V. A. e Frankevich, Y. L., «Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities», Edward Arnold, London, 1966.
- Franklin, J. L. e Dillard, J. G., «Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions», NSRDS-NBS, 26, 1969.
- Jonathan, N. et al., *Chem. Phys. Letters*, **13**, 334 (1972).
- King, G. H., Kroto, H. W. e Suffolk, R. J., *Chem. Phys. Letters*, **13**, 457 (1972).
- Herzberg, G., «Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, New Jersey, 1967.

ABSTRACT

The study of the ionization of COS has been performed by electron impact mass spectrometry, in the range of energies between 10 and 20 eV. The interpretation of the ionization efficiency curves of the most abundant positive ions was attempted. Appearance potentials of fragment ions, not published before, have been calculated as well as other thermodynamic quantities. Several processes of ion-pair formation are considered.

M. A. ALMOSTER FERREIRA

M. MANUELA VAZ PIRES

Faculdade de Ciências
Lisboa-2

Laboratório Calouste Gulbenkian
de Espectrometria de Massa e Física
Molecular (C. E. E. N.-I. A. C.)

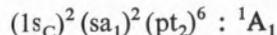


CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (1)

Estuda-se a influência no espectro de massa por impacto electrónico do CH_3I , da pressão do gás na câmara de ionização, pondo-se a hipótese do ião molecular se formar, em parte, como consequência duma reacção ião-molécula. O cálculo da secção eficaz de transferência de carga entre o ião I^+ e a molécula neutra confirma que o processo de colisão é altamente provável.

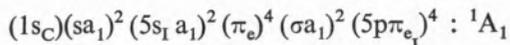
1 — INTRODUÇÃO

A estrutura electrónica do estado fundamental dos halogenetos de metilo pode deduzir-se da do metano que é a seguinte (1):



onde os orbitais estão representados por ordem decrescente de energia de ionização. O primeiro potencial de ionização do metano referir-se-á, então, à energia necessária para remover um electrão do orbital triplamente degenerado (pt_2). Substituindo um dos átomos de hidrogénio por um átomo de halogéneo, reduz-se a simetria T_d , a cujo grupo o metano pertence, a uma simetria C_{3v} e o orbital (pt_2) desdobra-se nos orbitais (π_e)⁴ e (σa_1), dos quais o último é o responsável pela ligação carbono-halogéneo.

Para o iodeto de metilo, a estrutura será (2):



O mais baixo potencial de ionização do iodeto de metilo, corresponde à remoção de um electrão do orbital ($5p\pi_e$) não ligante, que está, na sua maior parte, localizado no átomo de halogéneo. MORRISON *et al.* (3), a partir de curvas de ionização do CH_3I^+ , obtidas por fotoionização, verificaram que os potenciais de ionização adiabático e vertical do iodeto de metilo coincidem, o que os levou a concluir que o electrão removido pertence a um orbital não ligante. Como consequência desta remoção, obtém-se um ião no estado 2E que é duplamente degenerado, e deverá estar sujeito a efeitos de Jahn-Teller e de spin-orbital.

Nas moléculas em que o acoplamento spin-orbital é forte, como é o caso do iodeto de metilo, há a considerar o desdobramento nos dois estados ${}^2E_{1/2}$ e ${}^2E_{3/2}$. MULLIKEN (1) deduziu que a diferença de energia destes dois estados para o iodeto de metilo seria 0,625 eV, o que foi posteriormente confirmado experimentalmente por espectroscopia de absorção (4), de fotoelectrões (2), e de impacto fotónico (3, 5) e electrónico (6, 7).

(1) Subsidiado pelo Projecto de Investigação (I.A.C.) TLF 2.

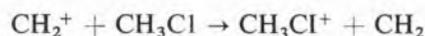
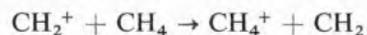
Parece não haver dúvidas, que o primeiro potencial de ionização do CH_3I está correctamente atribuído, correspondendo-lhe um valor que varia entre 9,50 eV e 9,56 eV (2, 3, 4, 6) para o estado $E_{1/2}$. Para o estado $E_{3/2}$ os valores existentes na literatura oscilam entre 10,00 eV e 10,19 eV, o que mostra uma boa concordância com os valores teóricos calculados, pois as diferenças encontradas são sobretudo inerentes à técnica experimental utilizada.

No que respeita a outros possíveis limiares observáveis nas curvas de ionização já as conclusões não são tão seguras. As curvas de ionização do metano e dos halogenetos de metilo apresentam descontinuidades numa zona de energia dos electrões ionizantes que se situa à volta dos 19 eV. Segundo FROST e MC DOWELL (7) e COLLIN (8) e colaboradores, devem ser interpretadas como correspondendo à remoção dum electrão do orbital (s_a) do grupo metilo, existente tanto no metano como nos halogenetos de metilo. Contudo SJÖGREN (9) parece provar que a energia necessária para remover um electrão desse orbital é da ordem de grandeza dos 24 eV, atribuindo por isso a esse electrão o limiar a 23,8 eV, observado por COLLIN nas curvas de ionização do metano, e não o que corresponde a 19 eV. Como consequência do seu estudo por meio de impacto electrónico e por bombardeamento com iões positivos, tanto no metano como em alguns halogenetos de metilo, SJÖGREN (9) demonstra que o limiar a cerca de 19 eV deve antes ser devido a reacções ião-molécula entre a molécula neutra e o ião CH_2^+ proveniente da dissociação da mesma. Em apoio desta conclusão, é de mencionar que TSUDA e HAMILL (10) ao estudarem a formação do ião CH_2^+ proveniente dos halogenetos de metilo observaram que as curvas de ionização deste ião apresentam diversos limiares significativos, dos quais, o mais elevado, justifica a possibilidade de reacções ião-molécula que expliquem o limiar a 19 eV no metano e halogenetos de metilo.

A existência de reacções ião-molécula para misturas gasosas foi posta em relevo por MARMET e MORRISON (11) em 1962. MELTON e HAMILL (12) apresentam resultados comprovativos deste tipo de reacção a pressões tão baixas como 10^{-5} mm Hg, e estes mesmos autores (13) mostraram ainda ser possível que os valores dos potenciais de aparecimento de iões positivos sejam influenciados por essas reacções.

A formação do ião molecular do metano CH_4^+ e do cloreto de metilo CH_3Cl^+ em consequência de reacções ião-molécula, é largamente comprovada por SJÖGREN (9). Para o iodeto de metilo demonstra que a baixas pressões e energias de cerca de 15,8 eV, o ião molecular praticamente não existe formado por ionização directa da molécula, ou seja, como resultado do impacto electrónico, sendo por isso de pôr em dúvida a sua existência a energias superiores. O facto do ião molecular existir a pressões mais elevadas poderá portanto ser atribuído a processos de colisão.

No caso do metano e do cloreto de metilo, é o ião CH_2^+ o responsável pela formação do ião molecular em consequência de fenómenos de transferência de carga do tipo



A formação do ião CH_3I^+ por um processo análogo, é pouco provável dado que a abundância relativa do ião CH_2^+ no espectro de massa do iodeto de metilo é muito pequena. No entanto, visto que o potencial de ionização do iodeto de metilo é bastante baixo como já vimos, SJÖGREN põe a hipótese, não comprovada, de outros fragmentos provenientes de dissociação por impacto electrónico serem responsáveis por reacções ião-molécula, hipótese essa que foi analisada no presente trabalho.

2 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA INTERPRETAÇÃO

Todos os resultados experimentais foram obtidos num espectrómetro de massa de impacto electrónico e simples focagem, modelo MS2-SG da AEI, devidamente equipado de modo a permitir medidas de potenciais de aparecimento, e no qual a energia dos electrões ionizantes pode ser diminuída de modo a atingir valores nominais tão baixos como 5 eV, podendo variar de 0,05 em 0,05 eV, sendo as medidas feitas com um voltímetro digital.

Traçou-se a curva de ionização do ião CH_3I^+ , que se encontra na fig. 1 e onde se detectam diversos

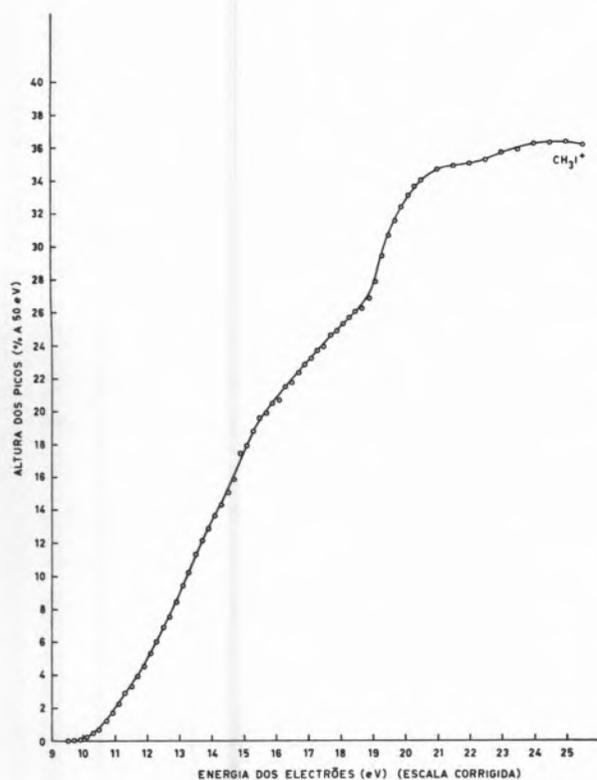


Fig. 1

Curva de ionização do iodeto de metilo. A escala de energias está corrigida relativamente ao valor do potencial de ionização do cripton.

limiares de ionização que podem ser atribuídos a diferentes estados electrónicos do ião. Pode observar-se também a descontinuidade a cerca de 19 eV, já mencionada, e que, de acordo com SJÖGREN, deve ser interpretada como consequência de reacções ião-molécula, que ocorrem na câmara de ionização do espectrómetro de massa.

Determinou-se o potencial de aparecimento do ião CH_3I^+ , utilizando o cripton como gás de referência para calibração da escala de energia dos electrões. Recorrendo aos diferentes métodos estabelecidos para a determinação de potenciais de aparecimento (14) a partir de curvas de ionização por impacto electrónico, encontrou-se o valor de $9,50 \pm 0,10$ eV, que está em boa concordância com os valores da literatura.

A fim de verificar a possível existência de reacções ião-molécula na câmara de ionização e a sua contribuição para qualquer dos iões positivos que constituem o espectro de massa por impacto

electrónico do iodeto de metilo estudou-se, seguidamente, o modo como esse espectro varia com a pressão da amostra. Por outras palavras estudou-se o modo como a quantidade de amostra submetida ao impacto electrónico, mantendo constante a energia dos electrões ionizantes, foi afectar o respectivo espectro de massa.

Na tabela I encontram-se os valores das abundâncias relativas dos diferentes iões, normalizados para a corrente iónica do ião molecular à qual foi atribuído o valor 100, para diferentes pressões de iodeto de metilo, medidas no sistema de introdução da amostra. Com esses valores foram construídas as rectas apresentadas na fig. 2 que mostram que, para as diferentes pressões realizadas, a abundância relativa dos vários iões se mantém praticamente constante, excepto no caso do ião I^+ que diminui sensivelmente com o aumento de pressão. Esse decréscimo na sua intensidade explica-se pela sua contribuição para a formação doutros iões por um processo de transferência de carga, reacção favorecida não só pela elevada massa deste ião, bem como pela sua elevada abundância. Para os iões CH_2I^+ e CH_2^+ nota-se também um ligeiro decréscimo na respectiva abundância, mas em ambos os casos essa variação é pouco significativa.

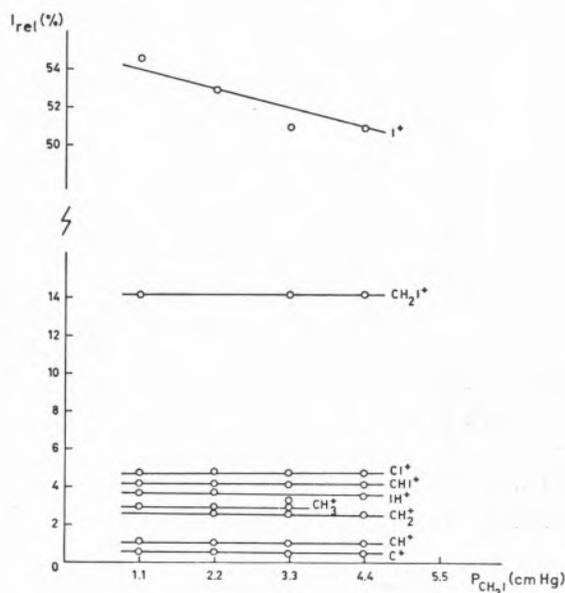


Fig. 2

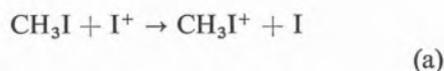
Variação da intensidade relativa dos iões provenientes do iodeto de metilo com o aumento de pressão deste.

Tabela I

Abundâncias relativas dos iões do espectro de massa do CH_3I a várias pressões, como percentagem da abundância do ião molecular

Pressão de CH_3I no sistema de introdução (cm Hg)	Concentração de CH_3I na câmara de ionização (moléculas. cm^{-3})	Abundâncias Relativas									
		CH_3I^+	CH_2I^+	CHI^+	CI^+	IH^+	I^+	CH_3^+	CH_2^+	CH^+	C^+
1,1	$0,12 \times 10^{14}$	100	14,30	4,16	4,75	3,68	54,60	2,99	2,85	1,11	0,61
2,2	$0,24 \times 10^{14}$	100	—	4,16	4,80	3,72	52,94	2,57	2,62	1,08	0,60
3,3	$0,36 \times 10^{14}$	100	14,17	4,08	4,70	3,23	51,14	2,98	2,52	1,04	0,59
4,4	$0,48 \times 10^{14}$	100	14,11	4,11	4,74	3,57	51,04	2,95	2,48	1,02	0,57

Admitindo a possibilidade de o ião I^+ contribuir para a formação do ião molecular por um processo de transferência de carga do tipo



a determinação da secção eficaz para esta reacção, permite tirar conclusões de natureza quantitativa sobre a probabilidade da mesma.

Vejamos como calcular essa secção eficaz.

Num espectrómetro de massa, a abundância de qualquer ião formado directamente como resultado do impacto electrónico, é proporcional à secção eficaz da reacção e à pressão parcial do componente na câmara de ionização. Se um ião assim formado, contribui para nova reacção, a sua intensidade deve diminuir, sendo essa diminuição proporcional à secção eficaz da reacção secundária e à pressão da espécie com a qual o ião vai reagir. No caso concreto duma reacção de transferência de carga, entre o ião I^+ e a molécula neutra CH_3I , a intensidade iónica do ião I^+ pode ser traduzida pela expressão

$$i_{\text{I}^+} = k\sigma_i p_{\text{I}^+} (1 - \sigma_{\text{tc}} p_{\text{CH}_3\text{I}}) \quad (\text{b})$$

em que k é um factor de proporcionalidade, σ_i

representa a secção eficaz de ionização por impacto electrónico do ião I^+ , σ_{tc} a secção eficaz da reacção de transferência de carga (a) e p_{I^+} e $p_{\text{CH}_3\text{I}}$ as pressões na câmara de ionização.

À expressão (b) pode dar-se a forma

$$i_{\text{I}^+} = k\sigma_i p_{\text{I}^+} - k\sigma_i p_{\text{I}^+} \sigma_{\text{tc}} p_{\text{CH}_3\text{I}}$$

que representa a equação duma recta de coeficiente angular ($-k\sigma_i p_{\text{I}^+} \sigma_{\text{tc}}$) e de ordenada na origem ($k\sigma_i p_{\text{I}^+}$).

Traçando o gráfico da variação da intensidade do ião I^+ com a pressão em CH_3I na câmara de ionização, obtém-se uma recta na qual a razão entre o coeficiente angular e a ordenada na origem nos permita calcular o valor da secção eficaz da reacção de transferência de carga traduzida pelo esquema (a). Este cálculo exige o conhecimento da pressão, ou antes, da concentração do CH_3I na câmara de ionização, que não é susceptível de ser medida experimentalmente, mas que é directamente proporcional à respectiva pressão no sistema de admissão da amostra no espectrómetro de massa.

A constante de proporcionalidade foi calculada recorrendo ao valor da secção eficaz de formação do ião CH_2^+ proveniente do metano, conhecida com todo o rigor, por meio de medidas da dependência da intensidade daquele ião com a pressão,

Tabela II

Abundâncias relativas dos iões do espectro de massa do CH_3I , como percentagem da abundância do ião molecular, quando se aumenta a pressão de argon na câmara de ionização

Pressão no sistema de introdução (cm Hg)	Abundâncias Relativas									
	CH_3I^+	CH_2I^+	CHI^+	CI^+	IH^+	I^+	CH_3^+	CH_2^+	CH^+	C^+
1,1 CH_3I + 0 Ar	100	14,39	3,88	4,41	3,78	45,55	32,12	2,56	1,05	0,60
1,1 CH_3I + 1,1 Ar	100	14,03	3,80	4,27	3,74	43,70	31,46	2,43	0,98	0,57
1,1 CH_3I + 5,5 Ar	100	13,96	3,96	4,27	3,74	42,44	30,70	2,24	0,90	0,51
1,1 CH_3I + 11,0 Ar	100	13,98	3,92	4,27	3,71	40,49	30,39	2,18	0,83	0,49

de acordo com o método indicado por WEXLER (15) para a determinação da secção eficaz de formação de iões primários por impacto electrónico. Essa constante de proporcionalidade que representa a razão entre o número de moléculas por cm^3 na câmara de ionização e a pressão medida no sistema de introdução da amostra, é, no caso da fonte de ionização do instrumento utilizado, e para as condições de trabalho observadas, igual a $0,11 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} (cm Hg) $^{-1}$ e permite-nos calcular a concentração de iodeto de metilo na câmara de ionização, a partir do valor medido da pressão do gás no sistema de admissão da amostra.

Com os valores da Tabela I e recorrendo ao método dos mínimos quadrados calculou-se a inclinação e a ordenada na origem da recta que traduz a variação da intensidade do ião I^+ (como percentagem da intensidade do ião molecular) em função da concentração de moléculas de iodeto de metilo na câmara de ionização.

Para a inclinação da recta obteve-se o valor $-1,07 \times 10^{-13}$ e para a ordenada na origem 56,43, o que dá para secção eficaz da reacção de transferência de carga

$$\sigma_{\text{tc}} = 0,19 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{molécula}$$

A ordem de grandeza desta secção eficaz mostra

que o processo de transferência de carga é altamente provável.

O método de impacto electrónico, não nos permite, porém, tirar conclusões relativamente à energia a partir da qual o processo de transferência de carga é relevante. Contudo, fez-se também o estudo da variação do espectro de massa do iodeto de metilo quando se aumenta a pressão na câmara de ionização recorrendo a um gás raro, o argon. A tabela II mostra os resultados obtidos com o aumento de pressão em argon e que são comparáveis aos anteriores. Se se atender a que a energia de recombinação (16) do argon é 15,8 eV e que o potencial de aparecimento do ião I^+ é da ordem de grandeza dos 14,5 eV, pode concluir-se que pelo menos a esta energia, e portanto a energias superiores, o processo de transferência de carga se verifica, mesmo para uma baixa pressão de iodeto de metilo. Parece pois poder concluir-se que no caso de ionização do iodeto de metilo por impacto electrónico, a formação do ião molecular é, pelo menos em parte, devida a reacções de transferência de carga, mas, ao contrário do que acontece com o metano e os outros halogenetos de metilo, não é o ião CH_2^+ aquele que mais contribui para o processo, mas antes o ião I^+ .

Os resultados obtidos enquadram-se nas mais recentes correntes relativas à interpretação dos

fenómenos que conduzem à formação dum espectro de massa (17) segundo as quais não só os processos unimoleculares, mas também, os processos resultantes de colisões entre iões e espécies neutras, se apresentam com importância fundamental.

8. Collin, J., «Colloq. Spectros. Int.», Lyon, 1961.
9. Sjögren, H., *Arkiv Fysik*, **31**, 159 (1965).
10. Tsuda, S. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2713 (1964).
11. Marmet, P. e Morrison, J. D., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1238 (1962).
12. Melton, C. E. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1469 (1964).
13. Melton, C. E. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 546 (1964).
14. Nicholson, A. J. C., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1312 (1958).
15. Wexler, S. e Jesse, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3425 (1962).
16. Field, F. H. e Franklin, J. L., «Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions», (Rev. Ed.), Academic Press, London, 1970.
17. Beynon, J. H., Comunicação privada.

BIBLIOGRAFIA

1. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **3**, 517 (1935).
2. Turner, D. W. Baker, C., Baker, A. D. e Brundle, C. E., «Molecular Photoelectron Spectroscopy», Interscience Publishers, Inc., London, 1970.
3. Morrison, J. O., Harzeler, H., Inghram, M. G. e Stanton, H. E., *J. Chem. Soc.*, **33**, 821 (1960).
4. Price, W. C., *J. Chem. Phys.*, **4**, 539 (1936).
5. Nicholson, A. C., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1171 (1965).
6. Tsuda, S., Melton, C. E. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 689 (1964).
7. Frost, D. C. e McDowell, C. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, *Ser. A*, **241**, 194 (1957).

ABSTRACT

The dependence of pressure in the ionization chamber, on the electron impact mass spectrum of CH₃I has been studied. The hypothesis of the occurrence of ion-molecule reactions towards the formation of molecule ion has been confirmed by the cross-section calculation for the charge exchange process between the I⁺ ion and neutral molecules.

H. M. NOVAIS
P. B. CORREIA
B. J. HEROLD

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, Sacavém
e
Instituto Superior Técnico, Lisboa-1



ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE 10,10-DIPHENYL- -9-ANTHRONE KETYL

The EPR spectra of the ketyls obtained from 10,10-diphenyl-9-anthrone by reduction with alkali metals and by electrolysis were determined and are interpreted by comparison with the spectra simulated on a computer. The assignment of the various hyperfine splitting constants to the different protons present in the molecule was based on a Hückel molecular orbital calculation.

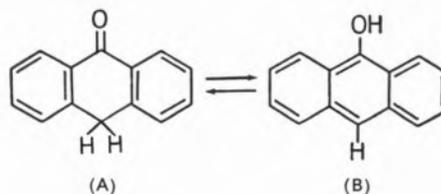
1 — INTRODUCTION

During some studies on the radicals obtained by reduction of *o*-dibenzoylbenzene, which will be published in short, the question came up, whether the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra observed were originated by a species with the same carbon skeleton, or by a species in which a cyclization had already occurred. The existence of such cyclization reactions was proved by isolation of the quenching products, some of which were anthraquinone and anthracene derivatives (1-5).

This arose the interest of the authors of this paper to search the literature and to do some experimental work on radical-anions of such compounds as possible intermediates in the reduction and cyclization processes of *o*-dibenzoylbenzene.

EPR-spectra of the anthra-semiquinones in several solvents were already known (6-8), and there were two reports about a supposed radical-anion of anthrone (9, 10). The latter spectra were however narrow and did not account satisfactorily for all the protons in the anthrone radical-anion. This led recently TABNER and ZDYSIEWICZ (11) to reinvestigate the reduction of anthrone and to assign the formerly observed EPR-spectra (9, 10) to the semiquinone of anthraquinone.

By changing the experimental conditions of the anthrone reduction they were able to obtain a spectrum consistent with a mixture of the radical-anions of anthrone and anthranol, which is not unexpected, as they point out, because anthrone itself exists as keto-enol equilibrium mixture of anthrone (A) and anthranol (B).



When the authors of the present paper decided to start the research work which is presently reported the paper of TABNER and ZDYSIEWICZ (11) was not yet available to them. They were however already aware of the fact that the reduction of anthrone might lead to a complex series of reactions and were also doubtful of the assignment of the

EPR-spectra made in the first reports (9, 10) on the reduction of anthrone.

Instead of reinvestigating the anthrone reduction like TABNER and ZDYSIEWICZ (11) did, a compound was chosen, where no further reactions after the first reduction step were to be feared. For this reason it was decided to study the reduction of the non-enolisable 10,10-diphenyl-9-anthrone (DPA).

2 — EXPERIMENTAL

10,10-Diphenyl-9-anthrone (DPA) was synthesized by a known procedure (12-14). Samples of radical-anions obtained by the reduction of DPA with alkali metals (lithium, sodium and potassium) were prepared in pyrex tubes (fig. 1) directly adaptable to a vacuum line and to the EPR cavity. The solvent used, tetrahydrofuran, was distilled directly into the sample tube at a low pressure (5×10^{-3} mm Hg)

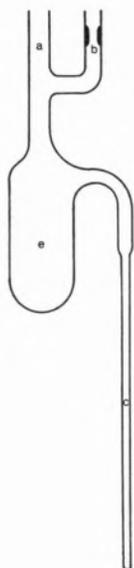


Fig. 1

Tube for the preparation of EPR-samples by reaction with alkali metals.

from a flask where it was kept dry in the presence of a sodium mirror with the characteristic blue colour of the benzophenone ketyl. For the electrolysis was used a quartz flat cell in connection with a simple device (fig. 2) where the solution was

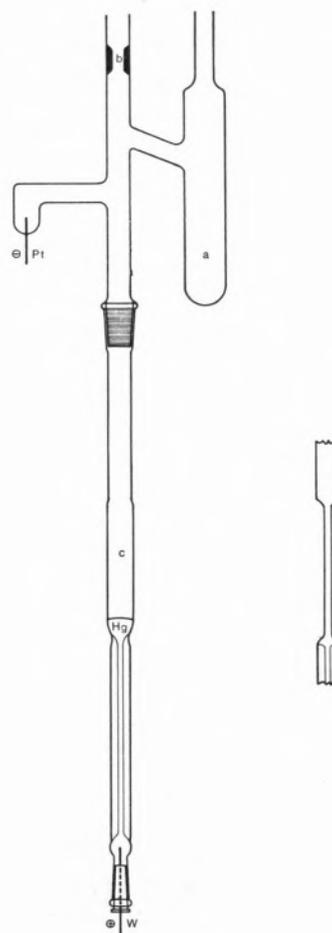


Fig. 2

EPR-sample tube for electrolysis.

initially deaerated. As solvent *N,N*-dimethylformamide was used and as supporting electrolyte tetrabutylammonium iodide in a concentration of 0,1M, the initial concentration of the ketone being 2×10^{-3} M. The applied electric tension was adjusted by means of a simple potentiometer so that it was just enough to produce the radical.

The EPR spectrometer used was a Varian model 4502-04 with a 12 inch-magnet.

3 — RESULTS

The EPR-spectra of the DPA ketyls are represented in figs. 3 to 6, together with the simulated spectra calculated after the measured coupling constants, using a program written by one of us (P. B. C.) for

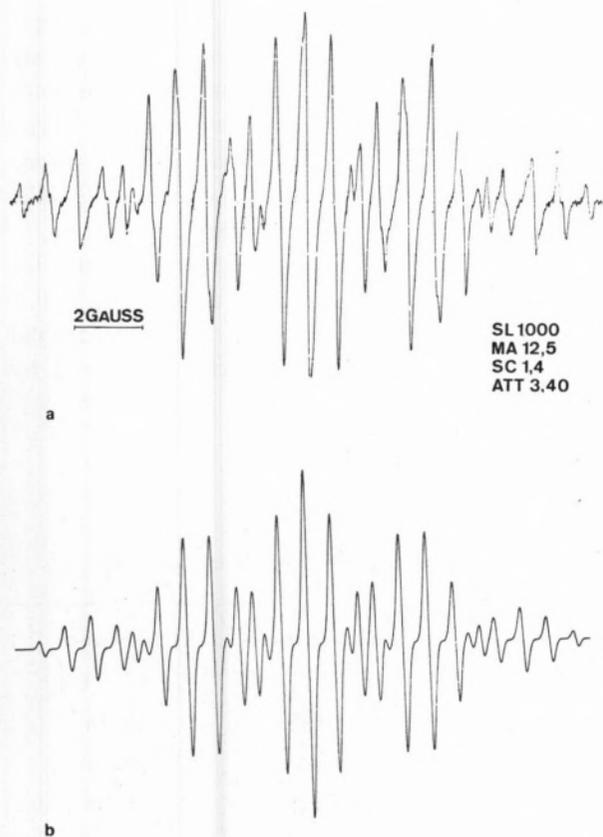


Fig. 3

Observed (a) and simulated (b) EPR-spectra of DPA ketyl obtained by electrolysis. The linewidth is 0.17 G.

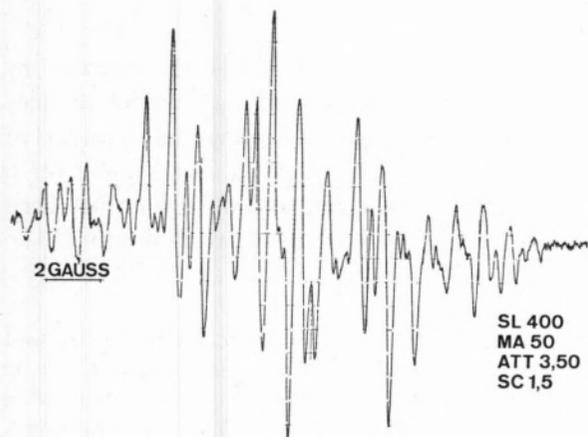


Fig. 4

EPR-spectrum of DPA ketyl obtained by reduction with lithium.

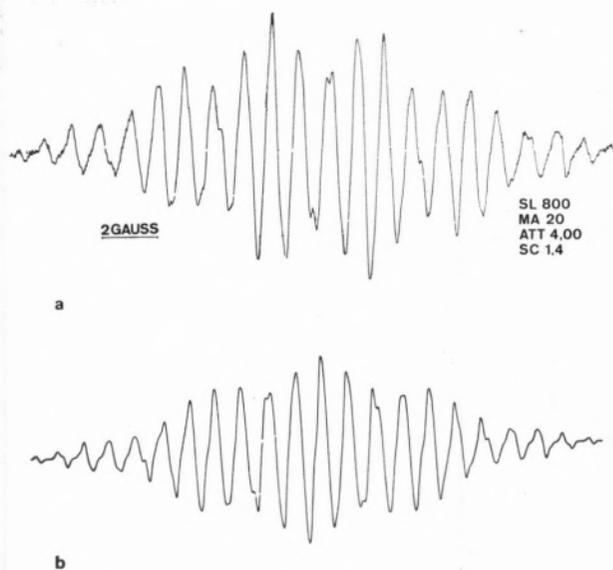


Fig. 5

Observed (a) and simulated (b) EPR-spectra of DPA ketyl obtained by reduction with sodium. The linewidth is 0.17 G.

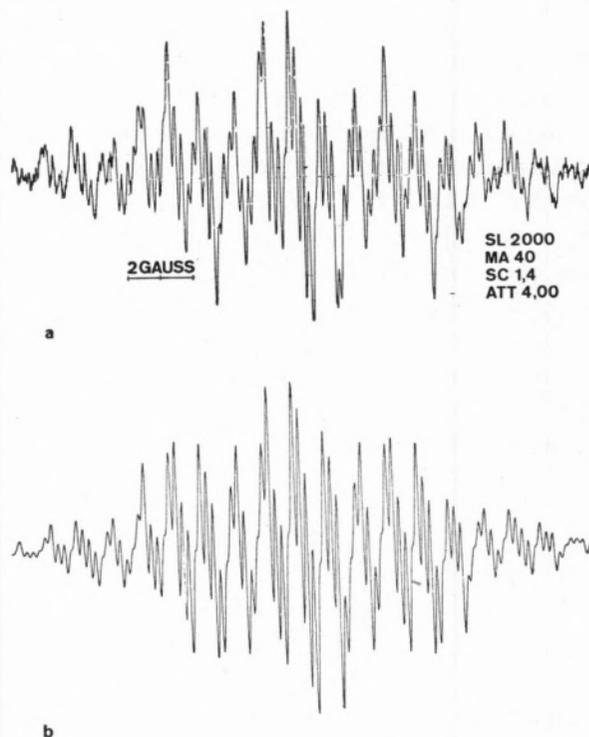


Fig. 6

Observed (a) and simulated (b) EPR-spectra of DPA ketyl obtained by reduction with potassium. The linewidth is 0.17 G.

Table I

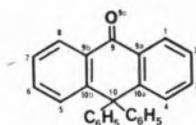
Hyperfine coupling constants in Gauss to the protons (a_H) and to the alkali metal (a_{Me}) in DPA Ketyl

	$a_{H1,8}$	$a_{H2,7}$	$a_{H3,6}$	$a_{H4,5}$	a_{Me}
Electrolysis	3.70	2.90	0.86	0.76	—
Sodium	3.80	2.85	0.95	0.76	0.93
Potassium	3.80	2.85	0.95	0.76	0.19

simple molecules like DPA⁽¹⁾, assuming the shapes of the curves are gaussian with a linewidth of 0,17 G. Table I shows the hyperfine splitting constants observed for the ketyls obtained by electrolytic reduction and by chemical reduction with sodium and potassium; the lithium spectrum was not simulated because it shows the same general aspect of the ketyl spectrum obtained by electrolysis, except that it appears to be a little more complex, which is probably due to the fact that lithium has two natural isotopes with nuclear spin different from zero.

At least twenty-nine lines are visible in the spectrum of the ketyl obtained by electrolysis whose relative intensities are 1:4:6:4:2:1:10:20:20:1:10:8:2:23:32:23:2:8:10:1:20:20:10:1:2:4:6:4:1.

A simple Hückel molecular orbital calculation was performed for the DPA molecule using the 1620/5.0.009 IBM program adapted to FORTRAN IV; this program was previously tested for the benzophenone ketyl giving electron spin densities that were in perfect agreement with those given by RIEGER and FRAENKEL (15).



In the M.O. calculation for DPA we have assumed that the two phenyl groups in position 10 would exert a $-I$ electron withdrawing effect, and so a positive Coulomb parameter for the carbon atoms

10a and 10b (16) was chosen. The parameters relative to the carbonyl group were varied according to the conclusions obtained by DEHL and FRAENKEL (17) for various cyclic ketyls and by GENDELL, FREED and FRAENKEL (18) for 9,10-anthrasemiquinone as studied in ethanol-water and in dimethylsulfoxide. The best values encountered were: $\delta_o = 1.2$; $\gamma_{cc} = 1.6$; $\gamma_{cc} = 1.2$ with the inductive parameter for carbon atoms at positions 10a and 10b, $\delta_c = 0.1$. Table II shows the calculated and experimental spin densities for the EPR spectrum obtained by electrolysis.

Table II

Calculated and experimental spin densities

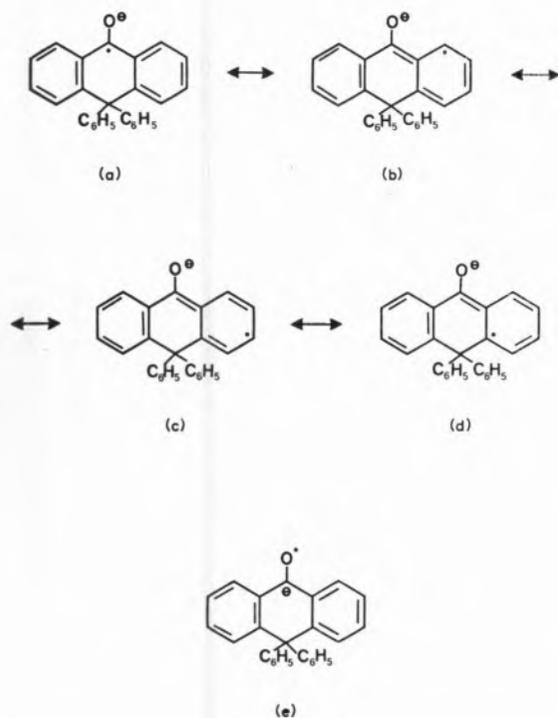
Position	Calculated (Hückel)	Experimental
1,8	0.082	0.116
2,7	0.007	0.034
3,6	0.103	0.148
4,5	0.002	0.030
9	0.176	—
9c	0.171	—
9a, 9b	0.042	—
10a, 10b	0.091	—

4 — DISCUSSION

The EPR-spectrum of DPA-ketyl obtained by electrolytic reduction presents a number of lines larger than twenty-five, showing that protons in positions 1 and 4 (or 5 and 8), and 2 and 3 (or 6 and 7) are not identical, similar to what has been verified very recently for the ketyl of anthrone (11).

(1) The program for the simulation of EPR spectra used presently by the authors can be applied to spectra with up to 5 coupling constants of nuclei $I = \frac{1}{2}$ and one coupling constant of a nucleus with $I = \frac{3}{2}$. A copy of the program, named «ANTRONA» in FORTRAN IV, can be obtained from the authors. Each simulation takes up 8 to 10 minutes to be performed in a NCR4100 computer.

On the basis of the valence bond theory it is to be expected that the contributing structures (a), (b), (c) and (d) must be important, besides (e)



which is confirmed by the Hückel M. O. calculation (see table II), allowing us the assignments of the hyperfine splitting constants to protons in DPA ketyl in the way shown in table I.

The order of magnitude of the observed splittings is rather in accordance with the spectrum published by TABNER and ZDYSIEWICZ (11) for the radical-anion of anthrone and anthranol than with the former reports (9, 10), which lends support to their interpretations.

The presence of the alkali metal changes only slightly the free electron spin density in the aromatic system (table I). The alkali metal hyperfine splitting constants are small but measurable.

For lithium it was not yet possible to obtain reliable values for the splitting constants from the spectra. As for the initial reasons for this research, the spectra of the adducts of alkali metals to *o*-dibenzoylbenzene differ so widely from the spectra reported in this paper and elsewhere (11), that there is no reason to suspect that these spectra stem from cyclization products with an anthrone skeleton.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are very indebted to the «Centro de Cálculo Científico da Fundação Calouste Gulbenkian» for allowing the utilization of the NCR 4100 computer. The help of Mrs. Ana Maria Macedo in the synthesis of 10,10-diphenylanthrone-(9) is also gratefully acknowledged. B. J. H. acknowledges gratefully financial support from «Instituto de Alta Cultura» and the Scientific Affairs Division of NATO.

REFERENCES

1. Herold, B. J., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a Ser. B, 7, 155 (1960).
2. Herold, B. J., «Dissertation», Univ. Heidelberg, 1961.
3. Herold, B. J., *Rev. Port. Quím.*, 3, 101 (1961).
4. Herold, B. J., *Tetrahedron Letters*, 75 (1962).
5. Herold, B. J. and Faustino, M. E. M., *Tetrahedron Letters*, 467 (1968).
6. Vincow, G. and Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, 34, 1333 (1961).
7. Stone, E. W. and Maki, A. H., *J. Chem. Phys.*, 36, 1944 (1962).
8. Das, M. R. and Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, 42, 1350 (1965).
9. Nordio, P. L., Giacometti, G. and Favero, P., *Ric. Sci. Rend.*, 3, 107 (1963).
10. Sahini, V. E., Ciurea, L., and Volanschi, E., *Rev. Roumaine Chim.* 12, 355 (1967).
11. Tabner, B. J. and Zdysiewicz, J. R., *J. Chem. Soc.*, 1659 (1971).
12. Guyot, A. and Catel, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 35, 551 (1906).
13. Howell, L. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2333 (1920).
14. Barnett, E. B., Cook, J. W. and Nixon, I. G., *J. Chem. Soc.*, 504 (1927).
15. Rieger, P. H. and Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, 37, 2811 (1962).
16. Streitwieser Jr., A., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, New York, 1961, p. 128.
17. Dehl, R. and Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, 39, 1793 (1963).
18. Gendell, J., Freed, J. H. and Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, 37, 2832 (1962).

RESUMO

Determinaram-se os espectros de RPE dos cetilos obtidos a partir da 10,10-difenil-antrona-(9) por redução com metais alcalinos e por electrólise. Interpretam-se por comparação com os respectivos espectros simulados num computador. A atribuição das várias constantes hiperfinas de separação aos diferentes prótons da molécula foi feita com base num cálculo de orbitais moleculares de Hückel.

CÉSAR A NUNES VIANA

LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE

M. ISABEL DA S. PEREIRA

Faculdade de Ciências de Lisboa
Centro de Estudos de Radioquímica
C. E. E. N. — I. A. C.
Lisboa



KINETICS OF CATALYSED SOLVOLYSIS

II—Concentration effect on the kinetics of the methanolysis of *tert*-butyl chloride

The concentration influence on the kinetics of *tert*-butyl chloride methanolysis is studied. It is shown that the rate constant increases with concentration in the range 0.001—0.05 M. The results present an approximately linear variation when

$\log \vec{k}$ is plotted against $\left(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0.2 c \right)$ and the experimental gradient is near the theoretical one.

1 — INTRODUCTION

The catalytic effect of hydrochloric acid on the kinetics of the hydrolysis of *tert*-butyl chloride was studied by us in an earlier work (1) Ionic strength and homo-ionic effects associated to that catalysis are distinguished, and it is recognized that solution ionic strength exerts the main influence on the reaction rate. The results are discussed on the basis of Debye-Hückel theory, and they show that both the hydrochloric acid initially introduced and the one formed during the reaction have large influence on the kinetics of the catalysis. Therefore, in such reaction, there is an important auto-catalytic effect on account of the hydrochloric acid which is formed during the reaction. In this paper the concentration effect on the rate constant of the methanolysis of *tert*-butyl chloride is studied, and the values of the rate constants are related with solution ionic strengths.

2 — EXPERIMENTAL

The technique used here was essentially the *in situ* conductimetric, described before (1). The analysis of conductance data to obtain rate constants was based on GUGGENHEIM'S method (2), and the required conductance-concentration linear dependence was observed through all the concentration range (0.001—0.05 M). Its demonstration may be based on either HARTLEY'S, WYNNE-JONES' and SCHEDLOVSKY'S equations (3-5) applied to hydrochloric acid methanolic solutions by a similar argument to the one used for water solutions (1). The same general procedure for solution preparation and *tert*-butyl chloride purification was followed here. B. D. H. methanol «ARISTAR» (maximum water content, 1.000 p.p.m.) was used without further purification. At each concentration four experiments were, at least, carried out, and the experimental temperature was always $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Reaction rate constant as a function of initial concentration of *tert*-butyl chloride is presented in the second column of Table I, and in fig. 1.

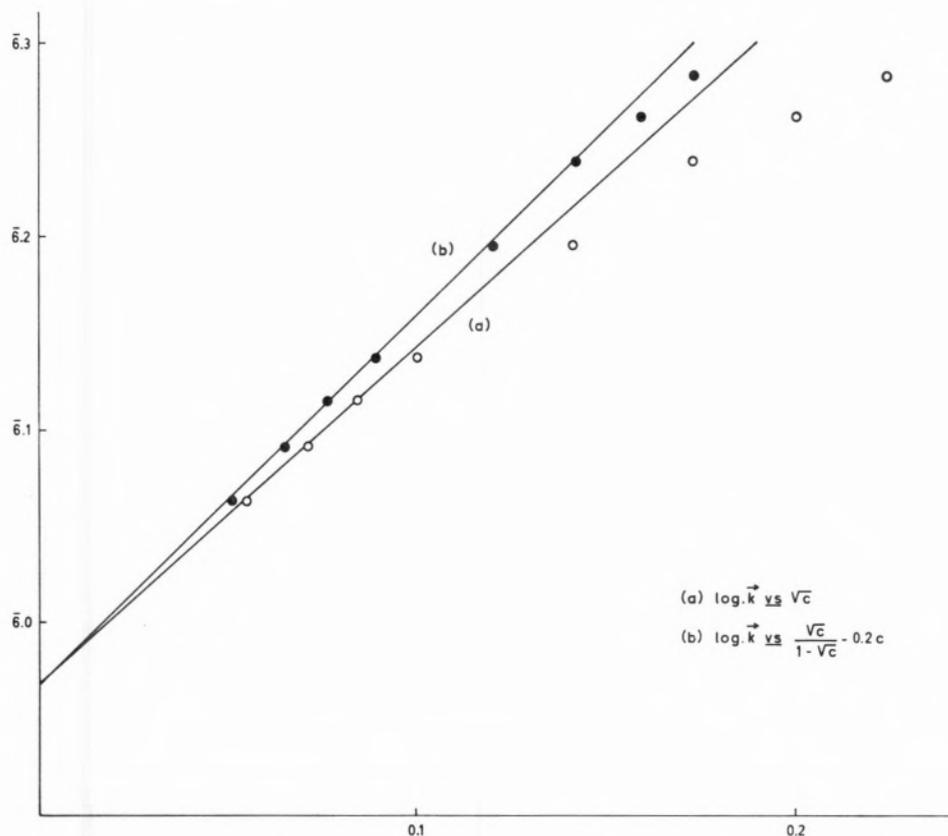


Fig. 1

These results are accurate within a standard deviation, generally less than 1%, and they are in good agreement within each set of experiments at same concentration, the mean deviation being less than 1%. Also our \vec{k} values are comparable to those obtained by other authors in analogous conditions (6,7).

It is clear that, for the concentration range used, the rate constant always increases with concentration. This means that ionic strength effect predominates over the homo-ionic effect on account of the amount of hydrochloric acid being formed during the reaction. Therefore, the variation of \vec{k} with concentration may be interpreted by Debye-Hückel theory, taking into account convenient adaptations for the concentration of the electrolytic system. The equation,

$$\ln \vec{k} = \ln k_0 + 2A z_i z_j \frac{\sqrt{I}}{1 - \sqrt{I}} - 0.2I \quad (1)$$

adapted from DAVIES' equation (8) has been shown to be useful for aqueous solutions at moderate concentrations (1). In fig. 1b the correspondent

$\log \vec{k} - \left(\frac{\sqrt{c}}{1 - \sqrt{c}} - 0.2c \right)$ variation is plotted for

the present system and it is seen that this plot is almost linear for the whole concentration range; only for the highest concentrations there are large deviations, but, in these conditions, the homo-ionic effect must be quite important. The experimental gradient is 2.76 which compares well with the theoretical value which is $2A = 3.2$ (1). In fig. 1a, on what $\log \vec{k} - \sqrt{c}$ dependence is plotted, the deviations from linearity are larger for higher concentrations, being the experimental gradient smaller than 2.76; its value is 2.50.

(1) A was calculated from the expression

$$A = \frac{(2\pi)^{3/2} N^2 e^3}{2.3026 (\Sigma kT)^{3/2} \cdot (1000)^{1/2}}$$

From the present results, as well as from those presented in the former work of this series (1), it seems that the Debye-Hückel theory, expanded to moderately concentrated solutions, can be useful on the interpretation of concentration effects on reaction rate of solvolytic reactions of alkyl chlorides. However, when concentration increases to larger values than those we used here, the rate can decrease as a consequence of a gradually more important homo-ionic effect.

Extrapolation to zero concentration leads, by application of a least square method (the same method was used to obtain the experimental gradients), to about the same value of $\log \bar{k} = \bar{7}.6290$ when $\log \bar{k}$ is plotted *versus* \sqrt{c} , and $\bar{7}.6305$ when $\log \bar{k} - \left(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0.2c \right)$ variation is considered. It leads to a mean rate constant of $4.261 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$, which must be the value of \bar{k} «free» of catalytic effects other than those produced by the solvent.

Table I

Concentration (mol. l ⁻¹)	\bar{k} (s ⁻¹) · 10 ⁶	$\log \bar{k}$	\sqrt{c}	$\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0.2c$
0.001	1.055	$\bar{6}.02325$	0.033	0.031
0.003	1.156	$\bar{6}.06296$	0.055	0.051
0.005	1.234	$\bar{6}.09132$	0.071	0.065
0.007	1.303	$\bar{6}.11494$	0.084	0.076
0.010	1.372	$\bar{6}.13735$	0.100	0.089
0.020	1.668	$\bar{6}.19535$	0.141	0.120
0.030	1.732	$\bar{6}.23855$	0.173	0.142
0.040	1.826	$\bar{6}.26150$	0.200	0.159
0.050	1.916	$\bar{6}.28240$	0.224	0.173

LIST OF SIMBOLS

- k — rate constant
→
k₀ — rate constant at infinite dilution
A — Debye-Hückel coefficient
z_i, z_j — charge numbers
I — solution ionic strength
c — concentration (mole. l⁻¹)
N — Avogadro's number
e — electronic charge
k — Boltzman's constant
ε — solvent dielectric constant
T — absolute temperature

REFERENCES

- Viana, C. A. N., Albuquerque, L. M. P. C. and Montenegro, M. I. M. A., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 242 (1971).
- Guggenheim, E. A., *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- Murray-Rust, D. M. and Hartley, H., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **126**, 84 (1930).
- Shedlovsky, T. and Kay, R. L., *J. Phys. Chem.*, **60**, 151 (1956).
- Wynne-Jones, W. F. K., *J. Phys. Chem.*, **31**, 1647 (1927).
- Viana, C. A. N., «Ph. D. Thesis», Univ. Southampton, 1966.
- Biordi, J. and Moelwyn-Hughes, E. A., *J. Chem. Soc.*, 4291 (1962).
- Davies, C. W., *J. Chem. Soc.* 2093 (1938).

RESUMO

Estuda-se o efeito da concentração sobre a cinética da metanólise do cloreto de butilo terciário. Observa-se que a constante de velocidade aumenta com a concentração no intervalo 0,001 — 0,05 M. Os resultados mostram uma variação aproximadamente linear quando se faz a representação gráfica $\log \bar{k}$ versus $\left(\frac{\sqrt{c}}{1-\sqrt{c}} - 0,2c \right)$, sendo o valor do gradiente experimental próximo do teórico.

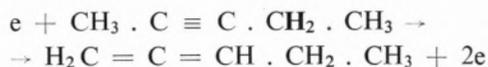


THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART V. THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYNES

The analysis of the aliphatic alkynes upon electron impact is a rather complex one, more than one mechanism being operative. Several methods are discussed and seem adequate to reveal the structure of the molecule under examination.

1 — INTRODUCTION

The analysis of alkynes is more complex than that of alkanes, or of cycloalkanes largely because there is an accumulation of evidence which suggests that upon electron impact, or immediately following it, of a suitably structured alkyne, isomerization may occur to yield one or more allene molecular ions



or



In the analysis, which follows the outline of the treatment in a previous communication, the ratio to be determined is

$$\frac{[\text{C}_1^+ \text{H}_m ; \text{alkyne}]}{(\Sigma ; \text{alkyne})} \times \frac{(\Sigma ; \text{alkane})}{[\text{C}_1^+ \text{H}_m ; \text{alkane}]} =$$

$$= \frac{r}{1} = q ; q = 1 \text{ if } \frac{r}{1} \geq 1$$

and otherwise $q = 0$ where $\text{C}_1^+ \text{H}_m$ is a notation for $\text{C}_1^+ \text{H}_{2l+1}$, $\text{C}_1^+ \text{H}_{2l}$ or $\text{C}_1^+ \text{H}_{2l+1}$. The ratio is determined with the proviso that the hydrocarbon ion chosen for comparison has the same number of carbons as that of the alkyne examined, but is derived from the normal alkane.

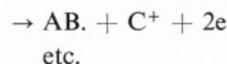
Because of the complexity of the ionization and fragmentation processes in the alkynes it is necessary to include a further consideration. It would appear that the usually accepted fragmentation process



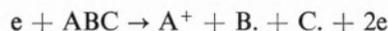
or



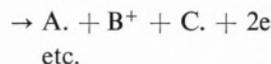
or



is not the only one operating, but is accompanied by



or



and there is evidence to suggest that these latter

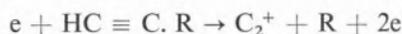
processes are at least as common as the earlier, more conventional ones. The process followed will naturally depend upon the nature of the molecule impacted and need not concern us further now (2). It is, however, for this reason that one is forced to consider ions other than those of the $C_1^+ H_{2i-1}$ which would presumably represent fragments containing the alkyne or isomeric allene ions and $C_1^+ H_{2i+1}$ corresponding to the alkyl moiety of the fragmented molecular ion.

2—SIMPLE ALKYNES

Pursuing the techniques previously (1) discussed for the simple straight chain alkynes, the 1-alkynes from propyne to 1-dodecyne have been examined. In common with the theories just discussed one might expect that for the fission of the parent alkyne ion



and equally

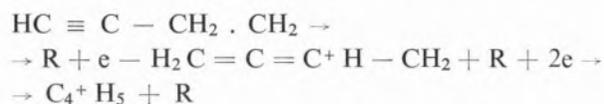


which would lead to the ions m/e 25 and 39. This is borne out by an analysis of many simple alkynes as is shown in table no. 1.

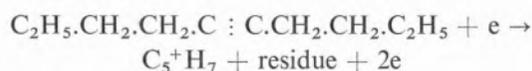
Table No. 1

A. P. I.	Compound	m/e		
		25	39	53
73	Propyne	—	1	—
37	1-Butyne	1	1	1
271	1-Pentyne	—	1	1
332	1-Hexyne	—	1	—
353	1-Heptyne	1	1	1
354	1-Octyne	—	1	1
534	1-Nonyne	—	1	—
535	1-Decyne	—	1	1
537	1-Dodecyne	—	1	1
38	2-Butyne	1	1	1
739	2-Pentyne	—	1	1
433	3-Hexyne	—	1	1
532	3-Octyne	—	1	1
533	4-Octyne	—	—	1
536	5-Decyne	—	1	1

Should the acetylene or the molecular ion rearrange to the corresponding allene ion then the fissions, which will occur allylic to the double bonds lead to various ions of which $m/e = 53$ is prominent

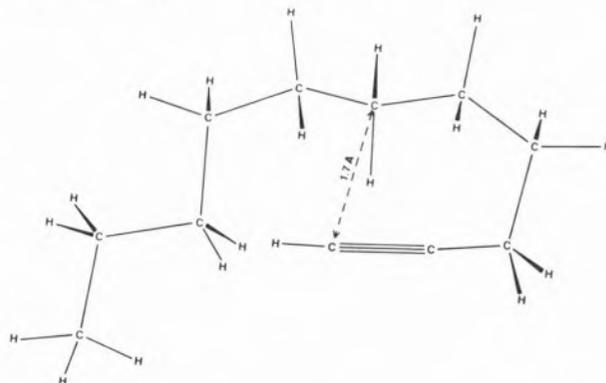


particularly for 1-alkynes. There is much evidence for prototropic rearrangements of this type in the literature (3). In the case of other isomers, a double allylic fission is possible e. g.



although it is unlikely that this fragmentation and rearrangement so described will yield as intense an ion as the previous one.

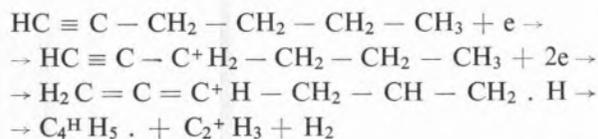
The next higher homologue $m/e = 81$ is a very prominent ion but probably arises by a different method. If one constructs the molecule with reference to bond lengths and angles, as is shown in the following diagram, it is seen clearly that the atoms approach closely and fragmentation should lead to this ion.



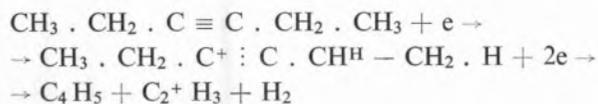
It is accepted that the conditions obtaining in the ion are slightly different from those of the neutral molecule more particularly of some increase either in the angles or the bond length.

There remain some further fragment ions involving the acetylene unit which although interesting are of no great diagnostic value. These include $m/e = 13$ as is present in the spectrum of 1-heptyne, $m/e = 81$ in 3-hexyne and interestingly $m/e = 27$ as in 1- and 3-hexyne and $m/e = 69$ as in 1-, 3- and 4-octy-

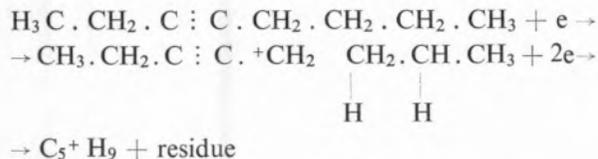
nes. The third and fourth of these must necessarily represent vinyl ions which one supposes to be formed by the fission of the original molecule into more than two parts although the further fission of an alkyl ion cannot be excluded.



and



While for the octynes, the mechanism of the process is possibly as follows

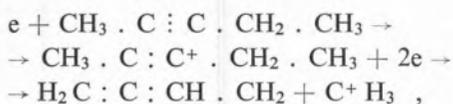


It is of interest to consider the alkyl ion moiety. The ions observed represent the alternative ionization in the fragmentations already considered. The main results are included in table no. 2.

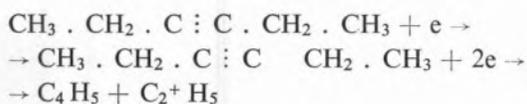
Table No. 2

A. P. I. No.	Compound	m/e	
		15	29
37	1-Butyne	1	—
38	2-Butyne	1	—
739	2-Pentyne	1	—
433	3-Hexyne	1	1

The interpretations are quite conventional. For the ion $m/e = 15$ as in 2-pentyne



while $m/e = 29$ is derived from 3-hexyne as follows



There are relatively few authenticated spectra of branched chain alkynes. These include, however, the four which are listed in table no. 3.

Table No. 3

A. P. I. No.	Compound	M/e	
		15	29
437	3-Methyl-1-butyne	1	
531	3,3-Dimethyl-1-butyne	1	
850	4-Methyl-2-hexyne	1	1
851	5-Methyl-2-hexyne	1	

The analysis of these is conducted by the methods already detailed (1). As can be seen from the table these compounds conform to the requirements already laid down. The customary analysis leads to the structure. Thus in the analysis of 4-methyl-2-hexyne the solution can be reached by the following argument:

- The molecule contains no prominent $m/e=25$ ion,
- there is a prominent $m/e = 15$ (CH_3) ion, and
- $m/e = 29$ is also abundant (C_2H_5)
- The molecular ion has a molecular weight of ninety-six. From (a) one can deduce that the alkyne ion is not a terminal one, while the presence of the methyl (b) and ethyl (c) groups lead to the structure $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ supported by the



ion $m/e = 67$.

3 — CONCLUSION

The analysis of the aliphatic alkynes has shown that this process is a rather complex one. More than one mechanism is operative, but the presently discussed methods seem adequate to reveal the structure of the molecule under examination.

REFERENCES

- Reed, R. I., *Rev. Port. Quím*¹ **10**, 129 (1968).
- Jardine, A., Reed, R. I. and Silva, M. E. F., in press.
- Ingold, C. K., «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», G. Bell and Sons, Ltd., London, 1953, p. 530.

RESUMO

A análise dos alquinos alifáticos por impacto electrónico é muito complexa, visto poderem considerar-se diversos mecanismos. Discutem-se vários métodos que parecem adequados para revelar estrutura da molécula em estudo



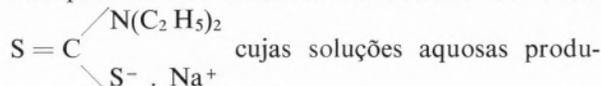
A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cu, Ni E Co COMO DIETILDITIO- CARBAMATOS

Faz-se a revisão do estudo da determinação de Cu, Ni e Co como dietilditiocarbamatos e descrevem-se as condições de aplicabilidade do método a amostras uraníferas.

1 — INTRODUÇÃO

Os resultados que se apresentam neste trabalho fazem parte de um programa de estudos cujo objectivo é o controle analítico de fabricação do urânio nuclearmente puro.

Ao seleccionar um método expedito e já conhecido, mas suficientemente preciso, de determinação simultânea de cobre, níquel e cobalto em produtos nucleares, o nosso estudo recaiu sobre os respectivos complexos do dietilditiocarbamato de sódio



zem complexos corados com soluções diluídas neutras daqueles elementos. Esses complexos são extraídos pelo tetracloreto de carbono, seguindo-se a determinação espectrofotométrica final do extracto corado a três comprimentos de onda previamente seleccionados (1 a 3).

2 — ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO

2.1 — SELECÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA

Estudou-se a absorvência dos complexos do dietilditiocarbamato conjunta e individualmente, tendo-se obtido, respectivamente:

- Cu — Ni — (fig. 1)
- Cu — Co — (fig. 2)
- Ni — Co — (fig. 3)
- Cu—Ni—Co — (fig. 4)

Do exame das curvas de absorvência conclui-se:

- 2.1.1 — O cobre tem um máximo de absorvência nítido a 436 nm.
- 2.1.2 — O níquel tem um máximo de absorvência a 328 nm e outro a 400 nm.
- 2.1.3 — O cobalto tem um máximo de absorvência a 367 nm e outro a 321 nm.

Usaram-se soluções de concentração conhecida e determinaram-se as medidas das absorvências de soluções conjuntas dos três elementos.

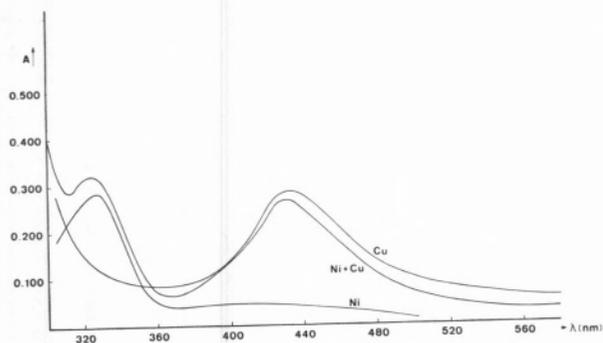


Fig. 1

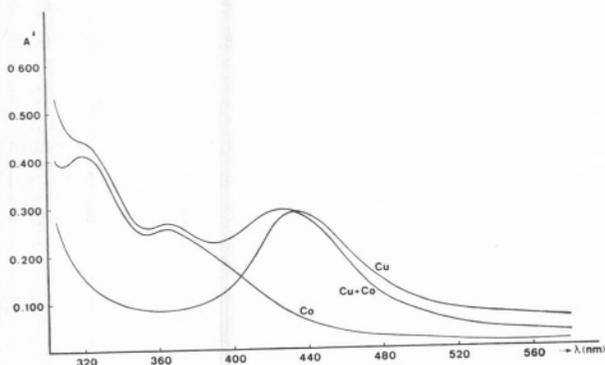


Fig. 2

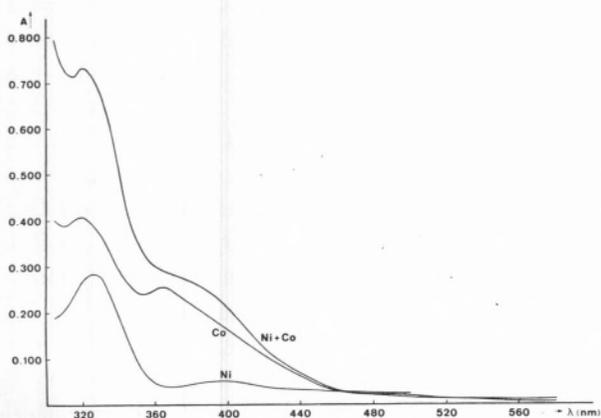


Fig. 3

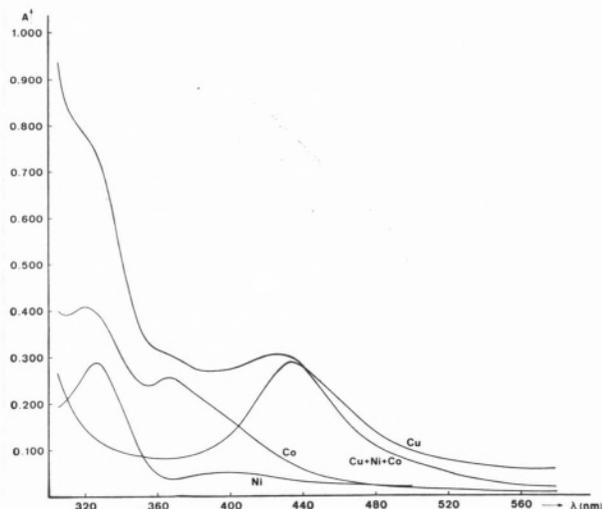


Fig. 4

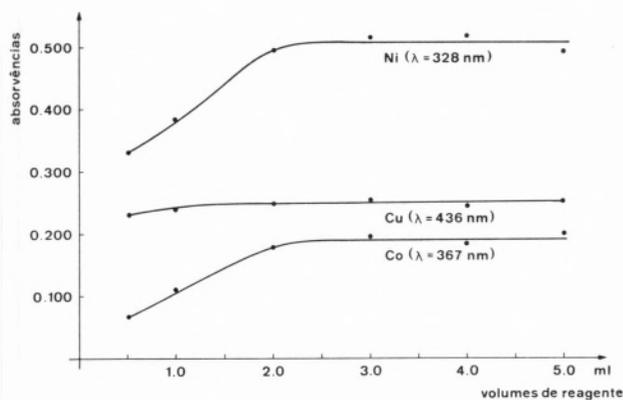


Fig. 5

Solução de ensaio:

10,2 μg de Cu; 4,1 μg de Ni; 15,7 μg de Co.

Os comprimentos de onda seleccionados foram:

436 nm para o cobre
 328 nm » » níquel
 367 nm » » cobalto

2.2— VARIÁVEIS INFLUENCIANDO O DESENVOLVIMENTO DA COR

Os complexos do dietilditiocarbamato são influenciados pela acção da luz e do tempo que produzem um enfraquecimento da cor do extracto (quadros v e vi). Ao abrigo da luz, a cor é estável, pelo menos, durante 2 horas. As soluções de clorofórmio são mais estáveis mas o solvente tem a desvantagem de ser mais volátil e mais solúvel na água (3).

Quadro I

	Cobre	Níquel	Cobalto
Solução padrão	2,04 $\mu\text{g/ml}$	2,07 $\mu\text{g/ml}$	2,85 $\mu\text{g/ml}$
Comprimento de onda	$\lambda = 436 \text{ nm}$	$\lambda = 328 \text{ nm}$	$\lambda = 367 \text{ nm}$
Largura de fenda	$l = 0,05 \text{ mm}$	$l = 0,30 \text{ mm}$	$l = 0,15 \text{ mm}$
Ensaio em branco	$A = 0,027$	$A = 0,036$	$A = 0,013$
Temperatura ambiente	$20^{\circ},0 \pm 0^{\circ},2 \text{ C}$		
Condutividade da água usada	$\kappa = 3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$		
Calibração das tinas com CCl_4			

Quadro II

Resultados experimentais da calibração do cobre
Concentração da solução padrão: 2,04 $\mu\text{g/ml}$

Volumes de solução padrão, em ml x_i	Absorvências médias y_i	Volumes de solução padrão, em ml x_i	Absorvências médias y_i
1	0,037	10	0,448
2	0,092	12	0,544
4	0,178	14	0,629
6	0,264	16	0,718
8	0,359	18	0,812

Cada valor de y_i é a média de 3 ensaios independentes. Da aplicação do exposto em 3.2.3, resulta:

$$\begin{aligned} \Sigma x_i &= 91 & \Sigma x_i^2 &= 1141 & \Sigma x_i y_i &= 51,307 \\ \Sigma y_i &= 4,081 & \Sigma y_i^2 &= 2,3072 & (\Sigma x_i y_i)^2 &= 2632,408 \\ b &= 0,045 & S &= 4 \times 10^{-3} & S_b &= 12 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Quadro III

Resultados experimentais da calibração do níquel
Concentração da solução padrão: 2,07 $\mu\text{g/ml}$

Volumes de solução padrão, em ml x_i	Absorvências médias y_i	Volumes de solução padrão, em ml x_i	Absorvências médias y_i
0,5	0,067	3,0	0,380
1,0	0,130	3,5	0,449
1,5	0,188	4,0	0,517
2,0	0,260	4,5	0,581
2,5	0,326	5,0	0,652

Cada valor y_i é a média de 3 ensaios independentes.

Estudou-se a variação das absorvências da solução conjunta dos 3 elementos em relação à quantidade de reagente empregado.

Os resultados experimentais estão expressos na fig. 5 e do seu exame se conclui que a absorvência se mantém constante a partir da adição de 2,5-3,0 ml de dietilditiocarbamato de sódio cuja concentração é de 1 g/l.

2.3 — ELEMENTOS INTERFERENTES

Interferem no método os metais que precipitam em solução alcalina ou neutra. Podem, no entanto, manter-se em solução por adição de quantidade suficiente de ácido cítrico. Um excesso deste ácido não é prejudicial desde que se tome quantidade igual no ensaio em branco.

O manganês dá uma cor que enfraquece muito rapidamente com o tempo, pelo que na sua presença é conveniente efectuar as medidas após meia hora mantendo a solução ao abrigo da luz (3-4). Em alternativa pode adicionar-se citrato ou pirofosfato que também complexa o Fe (III).

O bismuto forma um complexo com o dietilditiocarbamato de sódio que passa ao extracto do CCl_4 . O seu espectro é muito análogo ao do cobalto. O cobalto interfere acentuadamente na determinação do níquel. A introdução de um factor correctivo permite determinar, com precisão, os dois elementos em presença um do outro (5).

Se o urânio está presente em quantidade apreciável (caso de concentrados ricos de urânio com cerca

de 90 % em U_3O_8) há formação de um precipitado amarelo que desaparece ao adicionar o nitrato de alumínio.

3 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 — REAGENTES E APARELHOS

3.1.1 — Soluções padrão

Os padrões de cobre, níquel e cobalto foram preparados, por conveniente dissolução, a partir de produtos espectrograficamente puros da marca Johnson, Mathey & Co Ltd., com as concentrações seguintes:

Cobre — 2,036 g/l
 Níquel — 2,075 g/l
 Cobalto — 1,424 g/l

As soluções para os ensaios foram obtidas, diariamente, a partir daquelas por diluição apropriada até aos valores finais de:

Cobre — 2,04 $\mu\text{g/ml}$
 Níquel — 2,07 $\mu\text{g/ml}$
 Cobalto — 2,85 $\mu\text{g/ml}$

Quadro IV

Resultados experimentais da calibração do cobalto
 Concentração da solução padrão: $\mu\text{g/ml}$

Volumes de solução padrão, em ml	Absorvências médias	Volumes de solução padrão, em ml	Absorvências médias
x_i	y_i	x_i	y_i
1,0	0,077	4,5	0,355
2,0	0,157	5,0	0,408
3,0	0,240	6,0	0,485
3,5	0,281	7,0	0,564
4,0	0,314	8,0	0,641

Cada valor y_i é a média de 3 ensaios independentes.

3.1.2 — Dietilditiocarbamato de sódio (DDC)¹ solução aquosa a 1 g/l.

Se necessário, extrair com porções sucessivas de tetracloreto de carbono até o resíduo orgânico ser incolor.

3.1.3 — Pirofosfato de sódio deca-hidratado, solução aquosa a 40 g/l

Quadro V

Efeito da luz na estabilidade dos complexos

Tempos em minutos à luz directa	Absorvências após exposição das soluções à luz directá					
	Cobre		Níquel		Cobalto	
	6,1 μg	20,4 μg	2,07 μg	10,3 μg	5,7 μg	20,0 μg
Inicial	0,140	0,450	0,165	0,670	0,155	0,595
15	0,133	0,405	0,160	0,665	0,147	0,580
30	0,130	0,395	0,147	0,600	0,140	0,545
60	0,126	0,390	0,085	0,440	0,122	0,510
95	0,122	0,378	0,045	0,265	0,099	0,445
110	0,120	0,370	0,037	0,225	0,090	0,430
125	0,112	0,355	0,036	0,205	0,080	0,405
140	0,110	0,349	0,036	0,180	0,080	0,398

Solução padrão de cobre — 2,04 $\mu\text{g/ml}$
 Solução padrão de níquel — 2,07 $\mu\text{g/ml}$
 Solução padrão de cobalto — 2,85 $\mu\text{g/ml}$

Quadro VI

Efeito do tempo na estabilidade dos complexos

Tempos em minutos	Absorvências das soluções medidas, conservadas ao abrigo da luz					
	Cobre		Níquel		Cobalto	
	6,1 μg	20,4 μg	2,07 μg	10,3 μg	5,7 μg	20,0 μg
Inicial	0,140	0,450	0,165	0,670	0,155	0,595
30	0,142	0,451	0,165	0,670	0,154	0,595
60	0,140	0,450	0,165	0,670	0,155	0,596
90	0,141	0,452	0,166	0,670	0,155	0,594
120	0,141	0,451	0,166	0,670	0,154	0,594
150	0,139	0,442	0,160	0,668	0,150	0,590
180	0,135	0,440	0,160	0,665	0,148	0,590

Solução padrão de cobre — 2,04 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Solução padrão de níquel — 2,07 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Solução padrão de cobalto — 2,85 $\mu\text{g}/\text{ml}$

3.1.4 — *Ácido cítrico, solução aquosa a 350 g/l*

3.1.5 — *Carbonato de sódio, solução aquosa a 250 g/l*

Pode usar-se a amónia em vez do carbonato, mas o uso deste é mais vantajoso para aplicação a soluções de urânio.

3.1.6 — *Vermelho de fenol, solução alcoólica a 0,2 g/l.*

3.1.7 — *Tetracloro de carbono, reagente p.a.*

Usou-se, exclusivamente, água redestilada.

As medidas das absorvências foram realizadas num espectrofotómetro Beckman, modelo DU, usando-se tintas de vidro OS, de 1,0 cm de percurso óptico.

3.2 — CALIBRAÇÃO

3.2.1 — Condições operatórias

Ver Quadro I.

3.2.2 — Técnica

Para ampolas de decantação de 125 ml, tomar:

a) Aliquotas das soluções padrão de cada elemento em conformidade com a lei de Beer:

2 a 36 μg para o Cobre — Quadro II

1 a 10 μg para o Níquel — Quadro III

2 a 20 μg para o Cobalto — Quadro IV

b) Adicionar 1 ml de vermelho de fenol (3.1.6)

c) Adicionar carbonato de sódio (3.1.5) até viragem da solução ao vermelho

d) Adicionar 3 ml de ácido cítrico (3.1.4); a coloração vermelha desaparece

e) Adicionar mais carbonato de sódio até nova viragem ao vermelho

f) Adicionar 3 ml de D.D.C. (3.1.2)

g) Extrair com 10 ml de CCl_4 (3.1.7)

h) Agitar, enérgicamente, durante 3 minutos.

i) Deixar separar as fases

j) Filtrar, por algodão a fim de eliminar as gotículas de água, a fase orgânica directamente para as tintas do espectrofotómetro ou para um pequeno copo

l) Ler as absorvências nas condições operatórias indicadas em 3.2.1

Obs. 1

— Agitar após cada adição

Quadro VII

Precisão do método

Cobre encontrado (μg)	Desvios da média (μg)	Níquel encontrado (μg)	Desvios da média (μg)	Cobalto encontrado (μg)	Desvios da média (μg)
11,5	- 0,44	6,2	- 1,23	5,7	- 1,81
12,2	+ 0,26	6,8	- 0,63	7,5	- 0,01
12,8	+ 0,86	7,9	+ 0,47	7,0	- 0,51
11,8	- 0,14	8,2	+ 0,77	8,3	+ 0,79
11,0	- 0,94	8,0	+ 0,57	7,7	+ 0,19
12,0	+ 0,06	6,5	- 0,93	7,4	- 0,11
11,8	- 0,14	6,2	- 1,23	8,4	+ 0,89
13,0	+ 1,06	7,9	+ 0,47	7,5	- 0,01
11,5	- 0,44	8,1	+ 0,67	7,6	+ 0,09
11,8	- 0,14	8,5	+ 1,07	8,0	+ 0,49

Médias (μg)

11,94

7,43

7,51

Desvios-tipo sobre as médias:

 $\delta \text{ Cu} = \pm 0,21$ $\delta \text{ Ni} = \pm 0,29$ $\delta \text{ Co} = \pm 0,25$

— Conservar ao abrigo da luz directa logo que se adicione o carbamato

— As operações de *f*) a *l*) devem ser realizadas por forma a não ultrapassar cerca de 45 minutos

— Fazer, simultaneamente, um ensaio em branco compreendendo todas as operações mas sem adição de padrão.

Obs. 2

— Se a amostra contém ferro ou manganês, adicionar 4 ml de solução de pirofosfato de sódio (3.1.3) entre as fases *c*) e *d*)

— Se a amostra contém cobalto, proceder à correcção devida à sua interferência na determinação do níquel, fazendo uso da expressão:

$$C = 20 A_{328\text{nm}} - 30 A_{360\text{nm}}$$

em que:

$A_{328\text{nm}}$ e $A_{360\text{nm}}$ são as absorvências da solução medida aos comprimentos de onda de 328 nm e 360 nm.

C — é a concentração em níquel da solução medida, expressa em μg na alíquota (5).

3.2.3 — Cálculos

Os quadros II, III e IV mostram os resultados obtidos durante os ensaios da calibração e que permitiram calcular as equações $C = f(A)$ para cada caso, em que C e A representam, respectivamente, a concentração e a absorvência da solução medida. Com efeito, os valores referenciados nos quadros alinham-se sobre rectas-padrão. Para determinar a inclinação respectiva, faremos uso da regressão linear (6 e 7) dado que a cada valor fixo x_i da alíquota corresponde um conjunto de medidas y_i , absorvência, normalmente distribuídas. A variância de cada uma dessas distribuições é a mesma e os valores médios das distribuições satisfazem à relação $y = a + bx$. A partir dos resultados experimentais pretendemos obter os valores de a e de b . Ora, no caso presente, é possível considerar, *a priori*, que $a = 0$ e se tem simplesmente $y = bx$. O valor de b obtém-se pelo método dos quadrados mínimos, tornando mínima a soma dos quadrados $Q = \sum_i (y_i - bx_i)^2$.

Quadro VIII

Exactidão do método — Ensaio para o cobre

Níquel tomado (μg)	Cobalto tomado (μg)	Cobre (μg)		Desvios (μg)
		Tomado	Encontrado	
4,1	5,7	10,2	11,5	-1,3
4,1	8,6	10,2	12,2	-2,0
4,1	11,4	10,2	12,8	-2,6
6,2	5,7	10,2	11,8	-1,6
4,1	0,0	10,2	11,8	-1,6
0,0	11,4	10,2	11,8	-1,6
4,1	5,7	0,0	1,6	-1,6
4,1	11,4	0,0	2,5	-2,5

Desvio médio — 1,85 μg Exactidão — 2 μg

Ao calcular a inclinação da recta de calibração, considerámos a alíquota (rigorosamente medida) como variável independente e a absorvência como variável dependente.

Dos resultados obtidos se conclui que a recta de calibração do cobre terá 95 % de probabilidades de cair dentro do intervalo:

$$0,045 + 0,0003 > b > 0,045 - 0,0003$$

ou

$$0,0453 > b > 0,0447$$

Quadro IX

Exactidão do método
Ensaio para o níquel

Cobre tomado (μg)	Cobalto tomado (μg)	Níquel corrigido (μg)		Desvios (μg)
		Tomado	Encontrado	
10,2	5,7	4,1	4,7	-0,6
10,2	8,6	4,1	4,8	-0,7
10,2	11,4	4,1	4,8	-0,7
10,2	5,7	6,2	6,9	-0,7
10,2	0,0	4,2	4,6	-0,4
10,2	11,4	0,0	1,4	-1,4
0,0	5,7	4,1	4,6	-0,5
0,0	11,4	4,1	4,9	-0,8

Desvio médio — 0,72 μg Exactidão — 1 μg

Dividindo b , que representa unidades de absorvência, pela concentração da solução padrão expressa em miligramas por mililitro, obtém-se o valor mais provável para o factor, isto é:

$$C = (45 \times A) \mu\text{g de cobre na alíquota}$$

em que A é a absorvência da solução medida correspondente exclusivamente ao complexo de cobre. Procedendo como para o caso do cobre, tem-se a equação de calibração do níquel:

$$C = (16 \times A) \mu\text{g de níquel na alíquota}$$

em que A representa a absorvência medida devida, exclusivamente, ao complexo de níquel.

Quadro X

Exactidão do método
Ensaio para o cobalto

Cobre tomado (μg)	Níquel tomado (μg)	Cobalto (μg)		Desvios (μg)
		Tomado	Encontrado	
10,2	4,1	5,7	7,7	-2,0
10,2	4,1	8,6	11,0	-2,4
10,2	4,1	11,4	14,0	-2,6
10,2	6,2	5,7	7,5	-1,8
10,2	4,1	0,0	1,9	-1,9
10,2	0,0	11,4	12,9	-1,5
0,0	4,1	5,7	7,2	-1,5
0,0	4,1	11,4	13,4	-2,0

Desvio médio — 1,96 μg Exactidão — 2 μg

Procedendo como para o caso do cobre, tem-se a equação de calibração do cobalto:

$$C = (36 \times A) \mu\text{g de cobalto na alíquota}$$

em que A representa a absorvência medida devida, exclusivamente, ao complexo de cobalto.

3.3 — *PRECISÃO E EXACTIDÃO DO MÉTODO*

Dado que a afinação desta técnica teve como fim principal a sua aplicação aos ensaios a efectuar sobre material nuclear, os nossos resultados incidiram sobre amostras de nitrato de urânio a que se adicionaram quantidades variáveis de padrões de cobre, de níquel e de cobalto.

Os quadros VII, VIII, IX e X apresentam os resultados obtidos.

4 — *DISCUSSÃO DOS RESULTADOS*

O método estudado é especialmente conveniente para a determinação de microquantidades de cobre, níquel e cobalto em presença de quantidades apreciáveis doutros metais.

É rápido, exacto e suficientemente preciso para as solicitações analíticas de controlo do urânio nuclearmente puro.

AGRADECIMENTO

A autora exprime o seu agradecimento ao Experimentador Senhor Francisco Mendes pela colaboração analítica dada ao presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Chilton, J. M., *Anal. Chem.*, **25**, 1274 (1953).
2. Chilton, J. M., *Anal. Chem.*, **26**, 942 (1954).
3. Sandel, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», 3.^a ed., Interscience Publishers, Inc., London, 1959, p. 444.
4. Charlot, G. e Gauguin, R., «Dosages Colorimétriques», Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1952, p. 148.
5. Pimenta, A. B., «Doc. L. F. E. N. 35 (γ), (Q17/AQ.1)», Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, Sacavém, 1964.
6. Jouden, W. J., «Statistical Methods for Chemists», John Wiley & Son!, Inc., New York, 1951.
7. Bennett, C. A. e Franklin, N. L., «Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry», 2.^a ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, pp. 222-234.

ABSTRACT

A revision is made of the determination of Cu, Ni and Co as diethyldithiocarbamates. A description is given of the conditions in which the method is applied to uranium samples.

ACTUALIDADES

CONGRESSO DE BIOQUÍMICA EM LOURENÇO MARQUES

Pode parecer exagerado que o autor destas Actualidades dedique tantos artigos a problemas de Bioquímica, mas a verdade é que este ramo da ciência desperta cada vez maior atenção; não só a maioria dos Prémios Nobel de Química dos últimos anos distinguiram Bioquímicos como também em Portugal o seu número aumenta cada vez mais, de modo que o ensino da Bioquímica não só se pratica nas Faculdades de Medicina, o que não é novidade, como também em Farmácia, Agronomia, Veterinária, Instituto Superior Técnico e sobretudo nas Faculdades de Ciências, onde Biologistas e Químicos acorrem às respectivas aulas

e seminários. Não é, por isso, para estranhar que, há poucos meses, se tenha realizado na Universidade de Lourenço Marques um Congresso Nacional de Bioquímica, com a participação de congressistas ingleses, franceses, alemães, americanos, sul-africanos e rodesianos, que não deixaram de apreciar o progresso da Bioquímica em Portugal.

Escusado será salientar o papel indispensável dos Ministérios da Educação Nacional e do Ultramar, do Governo do Estado de Moçambique, da Fundação Calouste Gulbenkian e de outras entidades nacionais que fomentaram a iniciativa comum da Sociedade Portuguesa de Bioquímica e da Secção de Química Biológica da nossa Sociedade, mas deve e pode afirmar-se que o êxito do Congresso é indiscutível, para o qual contribuíram largamente os universitários de Lourenço Marques e o seu Reitor.

O Congresso realizou-se em quatro Secções que funcionaram simultaneamente: Biologia e Química dos Princípios Imediatos; Biomembranas; Biologia Molecular e Patologia Química, para as quais foram aceites pela Comissão Organizadora 96 comunicações.

Realizaram Conferências os Professores F. Lynen (Prémio Nobel) sobre «Enzymatic Studies on the Biosynthesis of Patulin», D. Barton (Prémio Nobel) sobre «Some Aspects of Biosynthesis of Alkaloids», R. A. Morton sobre «Biochemistry of Quinones», R. Ammon sobre «La Hydrolise Enzymatique de la Cocaine et de ses Derivés», A. Lehninger sobre «Energy Coupling Between Electron Transport and Movements in the Mitochondrial Membrane», L. Packer sobre «Relation of Membrane Particles and Lipids of Mitochondria to Energy Coupling», J. Courtois sobre «Polysaccharides Végétaux Reserve Contenant du Galactose ou du Mannose; Structure et Metabolisme», e R. Burton sobre «Myelin Revisited». Foram particularmente interessantes algumas mesas redondas entre as quais uma sobre Ensino da Bioquímica. Finalmente o Congresso votou uma moção, propondo a fundação da Sociedade Portuguesa de Bioquímica única e representativa, cujos Estatutos devem ser elaborados, com prazo fixo, por uma comissão mista.

Os nossos leitores não podem ignorar que a Bioquímica está em franco progresso em Portugal.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

OBJECTIVOS, ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é uma organização independente de filiações ou obrigações políticas, criada e mantida voluntariamente pelos próprios químicos, sem fins lucrativos.

Sucedeu à Associação Internacional das Sociedades Químicas, em cuja organização colaboraram distintos químicos europeus como Wilhelm Ostwald e também Ernest Solvay que lhe deu generoso apoio. A proposta para a criação de uma união de químicos foi apresentada em 1918, em Londres, por Sir William Pope e Paul Kestner, presidentes respectivamente da Society of Chemical Industry e da Société de Chimie Industrielle. Foi definitivamente constituída em Bruxelas, no ano de 1919.

OBJECTIVOS

Os objectivos da União são, simultaneamente, simples e importantes: estudar matérias da química pura e aplicada que necessitem de regulamentação, normalização ou codificação, no âmbito internacional; cooperar com outras organizações internacionais que se dedicam a temas de natureza química; promover a cooperação entre químicos dos países membros; contribuir para o progresso da química pura e aplicada em todos os seus aspectos. Os membros aderentes, presentemente em número de 44, são organizações nacionais representando os interesses da química nos diferentes países, tais como academias de ciência ou centros de investigação. A IUPAC, tal como outras associações congêneres nos diferentes ramos da ciência, é membro do International Council of Scientific Unions (ICSU).

ACTIVIDADE DA UNIÃO

As ramificações da química são presentemente numerosas. Ela é vital para a medicina e saúde, para criar e manter padrões de vida, para a produção de alimento, para a conservação do meio ambiente e na condução dos negócios e comércio internacionais. Representa também uma parte importante nos métodos correntes para obtenção de energia nuclear e mesmo na conquista do espaço. Além destas aplicações manifestamente relevantes, outros trabalhos essenciais, mas menos espectaculares, têm de ser feitos em vários campos, tais como preparação de nomenclaturas ou terminologias internacionais, tabelas de símbolos, pesos atômicos, padrões de pureza e métodos analíticos.

Os relatórios e recomendações sobre tais matérias, preparados por grupos internacionais de peritos, têm tido o maior interesse, e durante muitos anos, têm sido universalmente aceites ainda que não considerados mandatórios para os países membros ou respectivos químicos. Este aspecto administrativo dos trabalhos da IUPAC é estudado em conferências bienais, que se têm realizado em vários países. O trabalho efectuado no intervalo destas reuniões por comissões independentes, ou individualmente, por intermédio de correspondência permanente, ou por discussões informais sempre que, para tal, se apresentam oportunidades, é posto em foco nas conferências, de forma a obterem-se conclusões com acordo geral. Habitualmente realiza-se um Congresso simultaneamente com a Conferência. Estes Congressos proporcionam aos químicos mais jovens das universidades ou das indústrias a oportunidade de se encontrarem e de tomarem conhecimento do progresso efectuado de importância actual. O rápido crescimento de certos campos da química torna impraticável o estudo de todos os seus aspectos num só Congresso. Além disso a IUPAC concede o seu apoio a vários simpósios especializados, organizados ou recomendados pelas suas Divisões ou Comissões. Entre 1969 e 1971 foram patrocinados 36 simpósios em várias partes do mundo.

ORGÂNICA

Para efectuar o seu trabalho técnico, a IUPAC está presentemente dividida em Divisões. Cinco destas tratam, respectivamente, da física, química inorgânica, orgânica, macromolecular e analítica; uma sexta trata de alguns aspectos da química aplicada. Normalmente tem sido dada proeminência à Divisão de Química Aplicada que se ocupa dos problemas relacionados com o bem estar da humanidade, particularmente dos que dizem respeito à alimentação e meio ambiente. Consideram-se diferentes aspectos, tais como alimentação, indústrias de fermentação, óleos e gorduras, pesticidas, qualidade do ar e água. Além das seis Divisões há uma outra secção independente de Química Médica.

Cada Divisão é dirigida por um Comité que coordena o trabalho das Comissões e Sub-Comissões que lhe pertencem. Os títulos dessas Comissões dão uma ideia da diversidade dos temas que estão em estudo. Por exemplo, na Divisão de Química-Física há Comissões para símbolos físico-químicos, terminologia e unidades; termodinâmica e termoquímica; electroquímica; padrões e medidas físico-químicas; estrutura

molecular e espectroscopia; colóides e química de superfícies. A Divisão de Química Inorgânica tem Comissões para pesos atómicos; nomenclatura; altas temperaturas e materiais refractários. Na Divisão de Química Orgânica há Comissões para nomenclatura; taxonomia química; fotoquímica orgânica; e química médica. A Divisão de Química Analítica abrange reagentes analíticos e reacções; técnicas microquímicas e análise de vestígios; nomenclatura; processos espectroquímicos e ópticos para análises; química electroanalítica; radioquímica analítica e materiais nucleares.

Também há um Comité de ligação entre a IUPAC e a IUB, a união congénere de Bioquímica e uma Comissão conjunta para Nomenclatura Bioquímica; um Comité sobre o Ensino da Química e vários Comités Interdivisionais. As Comissões que terminam o trabalho para que foram formadas são dissolvidas e outras são constituídas segundo as necessidades. Todos os Comités e Comissões são organizados numa base internacional e têm peritos nos respectivos campos, de origem académica e industrial. Foi preparado recentemente, pelo Prof. W. Klemm (Presidente 1965-67), um relatório do trabalho da IUPAC durante o período de 1957 a 1967.

Certas organizações estão associadas oficialmente à IUPAC, nomeadamente as seguintes: Comité International des Dérivés Tensio-Actifs, European Federation of Chemical Engineering, European Photochemistry Association, Federation of European Chemical Societies, International Congress on Catalysis, International Federation of Clinical Chemistry, International Magnetic Resonance Society, International Society of Electrochemistry (Antiga CITCE).

ADMINISTRAÇÃO

O Conselho é o corpo gerente da IUPAC e nele estão representados todos os países membros. Entre as reuniões do Conselho o trabalho é conduzido por um secretariado composto pelo Presidente, Vice-Presidente, Presidente cessante, Secretário Geral, Tesoureiro, dez ou mais membros eleitos e os Presidentes das seis Divisões. As decisões mais urgentes entre as reuniões do Secretariado são delegadas num pequeno Comité Executivo.

PUBLICAÇÕES

Os relatórios das Divisões e Comissões apresentados às Conferências bienais são publicados no Relatório das Conferências, — Comptes Rendus — o qual contém, também, informações gerais acerca da IUPAC, seus membros, organizações aderentes, corpos associados e membros das várias Comissões. Nos seus primeiros anos, as recomendações pormenorizadas para as regras de nomenclatura e normas foram entregues para publicação a sociedades nacionais ou outras organizações e a divulgação entre os químicos em actividade nem sempre foi tão completa como se pretendeu. Desde então, ao longo do tempo, tem-se procurado eliminar esta dificuldade, sendo actualmente utilizado o seguinte processo: Em primeiro lugar a União publica no *Pure and Applied Chemistry*, o seu jornal oficial, as recomendações definitivas sobre nomenclatura e normas, assim como conferências

principais efectuadas nos simpósios que patrocina. Estes artigos são, além disso, frequentemente publicados em separatas de forma que aqueles que não desejem assinar a revista podem obter as partes que particularmente lhes interessam. Entre 1960 e o fim de 1972 foram publicados 32 volumes do *Pure and Applied Chemistry* e mais de 75 separatas. Adicionalmente foram publicados volumes especiais com os relatórios mais longos ou especializados. São de referir as edições revistas do Red Book (Nomenclatura da Química Inorgânica), Blue Book (Nomenclatura da Química Orgânica) e Green Book (Manual de Símbolos e Terminologia para as Quantidades e Unidades Físico-Químicas). Um quarto livro, que se refere às recomendações da Divisão de Química Analítica, está em estudo. Novos acordos foram feitos com a editoradora para reimpressão e tradução de algumas destas recomendações principais.

Por outro lado, o *Information Bulletin*, publicado com intervalos regulares, contém informações de interesse geral sobre o trabalho da União. As recomendações provisórias sobre nomenclatura são publicadas em suplemento para apreciação de todos os químicos, antes de se tornarem definitivas. Outros anexos incluem relatórios técnicos de vários tipos condiderados menos apropriados para o Jornal.

FINANÇAS

Os colaboradores e todos os que servem nos Comités e Comissões da IUPAC trabalham voluntariamente. A União tem um pequeno secretariado, mas os encargos administrativos estão reduzidos ao mínimo. A principal fonte dos fundos da IUPAC é a subscrição anual dos países membros, juntamente com uma pequena subvenção da UNESCO e donativos das organizações nacionais, indústria e elementos individuais. Recentemente, através de um esquema de Companhias Associadas, a IUPAC tem conseguido obter melhores receitas e ao mesmo tempo incrementar a divulgação do seu trabalho nas empresas químico industriais de muitos países. Estas Companhias Associadas adquirem publicações da União e informações sobre Congressos e Simpósios. A participação, actualmente, de 150 empresas industriais neste esquema, incluindo muitas das grandes e pequenas companhias dos vários países, indica como é apreciado o trabalho da União. Espera-se que outras empresas venham a dar o seu apoio a esta obra. Nos últimos anos a IUPAC tem também recebido subsídios como resultado da sua actuação como entidade consultora junto de importantes organismos, tais como, a European Economic Community. No entanto, são ainda necessárias maiores receitas para servir a comunidade internacional como era de desejar. O trabalho da União envolve muitos problemas práticos relacionados com o meio ambiente, problemas suscitados pelo rápido avanço da tecnologia química assim como matérias fundamentais para o progresso da investigação química.

Para mais informações sobre a IUPAC dirigir-se a:

IUPAC Secretariat
Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre,
Oxford OX4 3YF, Inglaterra

FEIRA DAS INDÚSTRIAS SUÍÇAS

Basileia, 15 a 25 de Abril de 1972

Realizada mais uma vez, com o interesse habitual, a Feira das Indústrias Suíça apresentou-se com um aspecto mais internacionalizado e dirigido para os mercados económicos europeus, sendo intenção dos organizadores incrementar progressivamente esta orientação.

A apresentação foi, como de costume, muito cuidada e inteligente de modo a permitir o maior aproveitamento aos visitantes. Destacamos, em especial, entre a representação da indústria química, o pavilhão esférico da Ciba-Geigy, onde era apresentado um programa discritivo audio-visual incluindo multivisão e emissões de televisão a cores, assim como um dispositivo especial estabelecendo uma ligação de televisão a cores directa com os vários sectores de actividade das suas instalações fabris.

De salientar, igualmente, o pavilhão Sandoz consagrado, no âmbito de uma exposição multiforme, a um assunto de interesse geral como é a informação e o seu tratamento, ou seja a cibernética e demonstrando a sua importância para uma grande empresa.

Considerando, por um lado, as exigências crescentes em consumo de energia, cujo aumento se calcula em 4 a 5 % por ano e, por outro lado, a limitação ao recurso à energia de origem hidráulica, por escassez de potencial e à energia de origem térmica, pelos prejuízos que causa ao meio ambiente, a Suíça optou pela produção de energia de origem nuclear, tendo este aspecto sido abordado num pavilhão especial.

Pela primeira vez apareceu na Feira um pavilhão da televisão com o fim de informar o público sobre esta actividade na Suíça.

Finalmente, salientamos a apresentação de mais de 50 trabalhos de jovens de 15 aos 21 anos submetidos ao 6.º Concurso de 1972 da Fundação «La Science Appelle les Jeunes». Estes trabalhos manifestam não só a diversidade dos problemas que interessam aos jovens mas também a compreensão científica e técnica, perspicácia e zelo com que os jovens investigadores e construtores procuram um alvo escolhido por eles próprios. O âmbito dos assuntos tratados é muito vasto, indo desde os domínios da física, engenharia, matemática, astronomia, química, botânica, zoologia, ciências da natureza até ao folclore, sociologia e problemas sociais.

A Fundação que organiza este concurso, cujo propósito é encorajar os jovens a executar trabalhos de investigação e construção, ao apresentar os resultados na Feira pretendeu demonstrar que é essa juventude que será determinante quanto ao futuro económico e político do país.

NUCLEX 72

Basileia, 16 a 21 de Outubro de 1972

O visitante que percorreu a 3.ª Feira e assistiu às Jornadas de Informação das Indústrias Nucleares — NUCLEX 72 reconhece que foram plenamente atingidos os seus propósitos

e se confirmou ser a mais importante manifestação na sua especialidade.

Todas as representações que se apresentaram nesta Feira suscitaram grande interesse para os especialistas que assim puderam apreciar em conjunto a evolução presente da Indústria Nuclear mundial.

No entanto, não poderemos deixar de mencionar algumas das representações mais em evidência.

Assim, começando pela própria Suíça, verificámos que contribuiu com produtos, técnicas e serviços para a maior parte das centrais nucleares e centros de investigação atómica do mundo, sendo de salientar a sua extraordinária diversidade de produção.

Apesar das suas dificuldades actuais, a Indústria Suíça, em parte subvencionada pelo Estado, conquistou o seu lugar nesta especialidade industrial oferecendo a habitual qualidade, produto de uma longa tradição industrial, adaptada à construção de centrais e instalações eléctricas e máquinas.

Com uma forte orientação para a colaboração internacional, a Suíça está permanentemente à frente do progresso industrial mundial.

A Áustria foi outro país, cujo esforço no sentido de se manter à frente do progresso industrial, se manifestou claramente nesta Feira.

Várias grandes organizações austríacas apresentaram os seus produtos que cobrem um vasto campo de produção, onde se reflecte igualmente uma longa tradição industrial na construção de centrais convencionais, máquinas e reservatórios de pressão.

Percebem-se nitidamente os resultados de uma ampla e coordenada actividade de investigação e desenvolvimento em curso neste país.

Uma importante representação de 68 empresas da Alemanha Federal pôs em evidência o desenvolvimento das técnicas nucleares naquele país.

Os seus programas de fabricação e fornecimento integram todos os equipamentos necessários à utilização da energia nuclear para a produção de electricidade.

Fazemos uma referência especial aos desenvolvidos aspectos de segurança das instalações nucleares e problemas relativos à protecção do ambiente que esta representação expôs.

De salientar também que a Alemanha Federal domina toda a técnica da indústria dos combustíveis nucleares desde a extracção do urânio até à recuperação dos combustíveis irradiados.

Neste país estão actualmente em via de construção, ou em projecto, 13 centrais nucleares, com uma potência global de 10 000 Mwe que, com as 9 já em funcionamento, farão com que no fim deste decénio 30 % da energia eléctrica produzida seja de origem nuclear.

A indústria da Alemanha Federal apresenta como referências importantes o fornecimento de 3 centrais nucleares completas para o estrangeiro, construídas por uma grande empresa daquele país.

Ainda que tendo uma representação constituída somente por nove empresas, o Canadá confirmou que se mantém na vanguarda quanto à utilização pacífica da energia nuclear.

Com uma extensa gama de produção industrial nuclear, este país está em condições de fornecer e desenvolver centrais

eléctricas completas, o que tem feito não só internamente como também no estrangeiro, assim como os respectivos combustíveis.

A representação da Suécia mostrou os resultados dos esforços feitos pela sua indústria no campo da energia nuclear, grandemente apoiada por um plano nacional tendente a desenvolver gradualmente uma indústria de reactores independente de licenças estrangeiras.

Este país pode não sòmente fabricar componentes de reactores e combustíveis nucleares, como também projectar e construir centrais nucleares completas.

Um reflexo da sua indústria nuclear avançada está no facto de prever ter uma potência instalada de origem nuclear da ordem de 8 500 MW em 1980, o que provávelmente lhe dará uma potência desta origem per capita, maior do que qualquer outro país do mundo.

Na realidade, dado o facto da concorrência no campo de produção de energia estar neste país tradicionalmente aberta ao nível internacional, a competição é extremamente agressiva. Mas, mercê de uma enorme dedicação da sua indústria e da cooperação do estado, nem por isso a Suécia saiu diminuída desse confronto, antes pelo contrário, visto que é até hoje o único país ocidental que desenvolveu um reactor de água leve sem licença dos Estados Unidos da América.

A representação dos Estados Unidos da América foi certamente a mais espectacular desta Feira, o que não surpreende, visto que em fins de 1971 as centrais nucleares neste país representavam 57 % do total da capacidade mundial de produção de energia de origem nuclear, com cerca de 106 000 MWe.

Isto corresponde a extraordinários inventos neste campo, o que deu às empresas americanas uma vasta experiência e permitiu um avanço tecnológico enorme, graças a programas avançados de investigação e desenvolvimento.

A secção americana, patrocinada pelo Departamento do Comércio dos Estados Unidos, era constituída por mais de 60 empresas.

Na realidade representava uma exposição especial no âmbito da NUCLEX 72, salientando-se a apresentação do modelo da central nuclear «Off-Shore» Westinghouse-Tenneco e o stand de fusão controlada do Naval Research Laboratory, uma grande profusão de instalações nucleares e a extensa gama de produção que cobria praticamente todos os campos da indústria nuclear.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

MATERIAIS COMPÓSITOS

Realizou-se de 1 a 9 de Junho de 1972 uma série de lições sobre Materiais Compósitos, organizada pelo AGARD (Advisory Group for Aerospace Research & Development). As lições decorreram nos dias 1 e 2 daquele mês em Oslo, Noruega, nos dias 5 a 6 em Lyngby, Dinamarca, e nos dias 8 e 9 em Lisboa, com inscrição e assistência gratuitas.

Esta série de lições destinou-se a fomentar o interesse dos investigadores, dos engenheiros e da indústria dos vários países da NATO por este tipo de materiais, cujo desenvolvimento e aplicações se prevêm crescentes em face das características que apresentam.

Os interessados neste assunto poderão contactar directamente com:

Dr. H. Carvalhinhos
Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Estrada Nacional n.º 10
SACAVÉM.

SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

Surrey, 3 a 7 de Julho de 1972

Este segundo Simpósio dedicou-se aos campos da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de alta resolução, com sessões organizadas em função dos tópicos com tema comum.

Vários especialistas proferiram conferências no âmbito do Simpósio.

Para mais informações, dirigir-se a:

The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN — Inglaterra

EUROANALYSIS — 1

Heidelberg, 28 de Agosto a 1 de Setembro de 1972

Realizou-se a 1.ª Conferência Europeia de Analítica, patrocinada pelas seguintes entidades: Federation of European Chemical Societies, Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Sectie voor Analytische Chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging e Society for Analytical Chemistry.

Os assuntos que foram tratados abrangeram, de um modo geral, todos os aspectos da química analítica.

Diversos cientistas proferiram conferências e, tanto estas como as comunicações apresentadas trataram os seguintes temas:

1. Electron-Spectroscopy and Photoionization;
2. High Polymer Analysis;
3. Pollution Analysis;
4. Separation and Preconcentration;
5. Electroanalysis;
6. Spectroscopy;
7. Other Aspects of Analytical Chemistry;

8. Analytical Chemistry as a Subject of Instruction in Universities.

Todas as informações sobre esta conferência podem ser pedidas a:

Gesellschaft Deutscher Chemiker
Geschäftsstelle
Postfach 119075
D-6000 Frankfurt/Main 8 — Alemanha

III CONFERÊNCIA NACIONAL
DE QUÍMICA-FÍSICA PURA E APLICADA

Bucareste, 4 a 7 de Setembro de 1972

Esta Conferência baseou-se num pequeno número de palestras e comunicações subordinadas aos seguintes temas:

1. Química quântica; teoria da adesão química, estrutura molecular, reactividade.
2. Estados da matéria; fenómenos de transporte; coloides; cinética química; fotoquímica; radioquímica.
3. Quimiabsorção; catálise homogénea e heterogénea; reacções catalíticas.
4. Termodinâmica química; termoquímica; termodinâmica estatística; termodinâmica de processos metalúrgicos; termodinâmica de processos irreversíveis.
5. Electroquímica; soluções de electrólitos; líquidos iónicos (sais fundidos); processos de eléctrodos; electrometalurgia; corrosão e anticorrosão.
6. Engenharia química; permuta de massa e calor; efeitos do fenómeno de superfície; cinética de processo unitário; modelos, optimização e automação de processos na indústria química.
7. Análise físico-química; automação da análise físico-química e controlo.

Para mais informações dirigir-se a:

Conferinta de Chimie Fizică
CP 2103
Bucharest 13 — Roménia

1.ª CONFERÊNCIA DA IUPAC
SOBRE QUÍMICA ORGÂNICA FÍSICA

Conforme tinha sido anunciado, realizou-se em Crans-sur-Sierre, de 4 a 8 de Setembro de 1972 esta primeira conferência sobre química orgânica física. Seguir-se-ão, de dois em dois anos, conferências semelhantes.

De acordo com os temas previstos:

- A) New Methods for the Elucidation of Structure of Unstable Intermediates, including biradicals;

- B) Solvent-solute interactions;
C) Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds, efectuaram-se as seguintes conferências plenárias:

- Applications of Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy: Stabilities of Negative Ions in the Gas Phase;
- Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization and Detection of Transient Free Radicals;
- Structures of Some Unstable Molecules by Molecular Orbital Theory;
- Hydrogen Bonding and Acidity;
- Dipole Interactions and their Part in the Effect of the Solvent on the Physical Properties of Solute Molecules;
- Solvent Effects on Cation-Anion Combination Reactions
- Mechanisms and Stereochemistry of Main Group Organometallic Alkylation Reactions;
- Catalysis of Symmetry-Restricted Reactions by Transition Metal Compounds;
- Catalytic Reactions on Transition Metal Complexes;
- Correlations of Physical Organic Chemistry with Environmental Problems.

Para mais informações:

Prof. H. Zollinger
Department of Industrial and Engineering Chemistry
Swiss Federal Institute of Technology (ETH)
Universitastrasse 6, CH-8006 Zürich
Suíça

3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SOBRE QUÍMICA MÉDICA

Este Simpósio, que se realizou em Milão de 13 a 15 de Setembro de 1972, foi organizado pela Sociedade Italiana de Ciências Farmacêuticas, sob o patrocínio da Secção de Química Médica da IUPAC, da Universidade de Milão.

O programa científico incluiu as seguintes conferências:

- Mechanisms of Selectivity and Action of Protein Synthesis Inhibitors;
- Significance of d-Alanyl-d-alanine Termini in Biosynthesis of Bacterial Cell Walls and Action of Penicillin, Vancomycin, and Ristocetin;
- Inhibitors of Transcribing Enzymes;
- Analogs of Cyclic AMP and their Physiological Response;
- Synapsis and Catecholamines: Biochemical and Physicochemical Considerations;
- Active Polypeptides of the Amphibian Skin and their Synthetic Analogs;
- Characterization Isolation, and Purification of Cholinergic Receptor of Gymnote's Electric Organ;
- Some Biological Applications of Regular Solution Theory;
- Molecular Orbital Studies in Chemical Pharmacology.

Em complemento foram apresentadas também diversas comunicações. As conferências serão publicadas na revista

«Pure and Applied Chemistry» ou num suplemento da mesma revista.

Mais informações sobre este Simpósio podem ser pedidas a:

Prof. A. Soldi, Secretario Generale
Società Italiana di Scienze Farmaceutiche
Via Giorgio Jan 18
I-20129 Milano — Itália

SUMMER SCHOOL: THE INTERACTION OF SMALL MOLECULES WITH BIOLOGICAL SYSTEMS

Cirencester, 17 a 22 de Setembro de 1972

Este curso teve nível superior aos anteriores cursos organizados pelo Royal Institute of Chemistry e Chemical Society e a sua finalidade foi elucidar os especialistas sobre a situação do assunto fora dos seus restritos campos de acção.

Estabeleceram-se três aspectos na orientação dos trabalhos:

- I — Estrutural
- II — Equilíbrio
- III — Cinético

Outras actividades foram dedicadas ao estudo de problemas científicos e suas manifestações.

Para mais informações sobre estes cursos, dirigir-se a:

Dr. M. D. Robinson
Education Department
The Chemical Society
Burlington House
London, W1V 0BN — Inglaterra

3.ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE ESPECTROSCOPIA «BEAM-FOIL»

Tucson, Arizona, 2 a 6 de Outubro de 1972

Temas: medidas permanentes, espectros, valores-g, batimentos quânticos, efeitos de Hanle, ressonâncias magnéticas, efeito de Zeeman, Raios X e electrões «beam-foil», abundâncias de elemento e problemas do sistema solar.

Patrocinadores: Optical Society of America

Secretaria:
Prof. S. Bashkin,
Dept. of Physics
University of Arizona
Tucson, Ariz. 85721 — U.S.A.

45.ª CONFERÊNCIA ANUAL DA WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION

Atlanta, Georgia, 8 a 13 de Outubro de 1972

Secretaria:
Water Pollution Control Federation
3900 Wisconsin Ave., N. W.
Washington, D. C. 20016 — U.S.A.

142.ª REUNIÃO NACIONAL DO OUTONO DA WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION

Miami Beach, Florida, U.S.A., 8 a 13 de Outubro de 1972

Secretaria:
The Electrochemical Society
30 E. 42nd St.
New York, N. Y. 10017 — U.S.A.

86.ª REUNIÃO ANUAL DA ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS

Washington, 9 a 12 de Outubro de 1972

Tema principal: Radioactividade.

Secretaria:
Association of Official Analytical Chemists
Box 540
Benjamin Franklin Station
Washington, D. C. 20044 — U.S.A.

4.ª EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA E CONFERÊNCIA INTERNACIONAL MAC 72

Milão, 25 a 31 de Outubro de 1972

A Exposição incluiu uma secção dedicada à energia nuclear.

Patrocinadores: The Federation of Scientific and Technical Associations.

Secretaria:
FAST
Piazzale Rodolfo Morandi 2,
I — 20121 Milão — Itália

SYMPOSIUM ON THE COLLECTION, COMPILATION,
INDEXING, EVALUATION AND DISTRIBUTION OF
NUCLEAR (INCLUDING NEUTRON) DATA

Paris, 12 a 16 de Março de 1973

Patrocinadores: International Atomic Energy Agency.

Secretaria:

IAEA

P. O. Box 590

A-1011 Vienna — Áustria

CONFERÊNCIA
SOBRE EDUCAÇÃO DE PROFESSORES
PARA CIÊNCIA INTEGRADA

Universidade de Maryland, 3 a 13 de Abril de 1973

A iniciativa desta Conferência deve-se ao Comité do Ensino da Ciência da ICSU (International Council of Scientific Unions) e o tema será *Teaching Science for Today's Society*. O principal objectivo será a educação de professores — ensinar a ciência em ambos os aspectos *integrada* e *coordenada*. É uma conferência de interesse, tanto para os que iniciaram agora a carreira como para aqueles que ensinam há bastante tempo.

Distinguir-se-à claramente:

1. Completa integração, que consiste em juntar diversos assuntos num só curso o qual apresentará o conceito da ciência através de uma aproximação unificada.
2. Coordenação, que se baseia numa colaboração cuidadosamente planificada entre as várias disciplinas e no ensino dos professores para uma tal aproximação.

A Conferência seguirá o trabalho da Conferência Varna, realizada em 1968 e cujo tema principal foi a pergunta «Why integrate science teaching?».

Dada a finalidade da Conferência e prevendo-se reuniões de intensivo trabalho, a mesma terá um número limitado de participantes — 200.

Para mais informações e para inscrição dirigir-se a:

Miss M. Dietz

Science Teaching Center

University of Maryland

College Park - Maryland 20742 — Estados Unidos da América

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELECTIVE
ION-SENSITIVE ELECTRODES

Cardiff, 9 a 12 de Abril de 1973

Este Simpósio, sob os auspícios da IUPAC, efectuar-se-á na University of Wales Institute of Science and Technology (UWIST), em Cardiff.

O programa focará todos os aspectos dos electrodos selectivos sensíveis aos iões e apreciará em especial o desenvolvimento, operação, mecanismo e aplicações.

O número de conferências e comunicações será limitado.

Toda a correspondência pode ser endereçada para:

Mr. D. R. Hub

Organizer of Short Courses, UWIST

King Edward VII Avenue

Cardiff CF1 3NU — Inglaterra

9.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOQUÍMICA

Estocolmo, 1 a 7 de Julho de 1973

Este Congresso será patrocinado pela União Internacional de Bioquímica e todos os preparativos estão a cargo do Comité Nacional Sueco sobre Bioquímica da Royal Academy of Sciences.

Serão apresentadas comunicações nas 9 secções já preparadas, abrangendo os seguintes assuntos:

1. Métodos de Separação para Macromoléculas;
2. Estrutura e Fundação das Proteínas;
3. Biosíntese dos Ácidos e Proteínas Nucleicos;
4. Bioenergéticos;
5. Bioquímica de Membrana;
6. Imunoquímica;
7. Função Metabólica de Oxygenases;
8. Regulação do Metabolismo Intermédio;
9. Bioquímica dos Lípidos.

Cada secção incluirá um simpósio, consistindo em cerca de 20 conferências a proferir por cientistas especialmente convidados para esse fim.

Toda a correspondência deverá ser endereçada para:

Dr. G. Aulin-Erdtman, Secretary-General

IX the International Congress of Biochemistry

c/o Svenska Kemistsamfundet

Wenner-Gren Center, 6 tr.

S-113 46 Stockholm — Suécia

IVth INTERNATIONAL WOOD
CHEMISTRY SYMPOSIUM

Quebec, 4 a 6 de Julho de 1973

Secretaria:

Dr. D. W. Clayton,

General Chairman, IVth International

Wood Chemistry Symposium,

c/o Pulp and Paper Research Institute of Canada,

570 St. John's Boulevard, Pointe Claire 720,

Quebec — Canadá

SYMPOSIUM ON CONTRIBUTION
OF CHEMISTRY TO FOOD SUPPLIES

Hamburgo, 29 a 31 de Agosto de 1973

Os temas determinarão o papel da química na sanidade de alimentos, incluindo a determinação e controlo dos contaminantes não agrícolas no alimento e produção de alimento, assim como síntese química e modificação de ingredientes para alimentação, tais como proteínas, gorduras e hidratos de carbono, campo de interesse comum entre a Divisão de Química Aplicada da IUPAC e a IUFOST, que patrocinarão a reunião.

Toda a correspondência sobre esta reunião pode ser endereçada para:

Dr. A. J. Collings
Environmental Safety Division
Unilever Research Laboratory
Colworth House, Sharnbrook
Bedfordshire — Inglaterra

3.ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE TERMODINÂMICA QUÍMICA

Baden, perto de Viena, 3 a 6 de Setembro de 1973

Patrocinadores: Austrian Chemico-Physical Society;
Commission on Thermodynamics and
Thermochemistry, International Union
of Pure and Applied Chemistry.

Prazo para entrega das comunicações: 1 de Janeiro de 1973.

Secretaria:
Prof. F. Kohler
Institute of Physical Chemistry
University of Vienna, Währingerstr. 42,
A-1090, Vienna — Áustria

24.º CONGRESSO INTERNACIONAL
DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Hamburgo, Alemanha, 3 a 8 de Setembro de 1973

Em aditamento à notícia já publicada sobre este Congresso, indicamos a seguir o programa científico que abrangerá as seguintes secções e temas:

Secção 1 — High Polymers

1. Kinetics and Reaction Control;
2. Structure and Properties;

3. Separation Processes and Thermodynamics;
4. New Compounds;
5. Inorganic High Polymers.

Secção 2 — Chemistry of Organic Natural Products

1. Chemistry of Nucleic Acids and Nucleotides;
2. Antibiotics;
3. Chemistry of Lipids and Prostaglandins.

Secção 3 — Solid-state Chemistry

1. Elementary Processes of Material Transport involving Inorganic Solids;
2. Principles of Preparative Solid-state Chemistry;
3. Principles of Inorganic Structural Chemistry.

Secção 4 — Compounds of Nonmetals

1. Compounds of Boron and Silicon;
2. Compounds of Nitrogen and Phosphorus;
3. Compounds of Sulfur;
4. Compounds of the Halogens.

Secção 5 — Applied Electrochemistry

1. Electrochemical Engineering;
2. Electrochemical Energy Conversion;
3. Organic and Inorganic Electrochemistry;
4. Electrochemical Surface Treatment.

Secção 6 — Radiochemistry

1. Chemical Technology of Nuclear Fuels;
2. Transuranium Elements;
3. Modern Trends in Preparation of Radionuclides and Labelled Compounds;
4. Nuclear Applications to Technological and Environmental Problems.

Secção 7 — Symposium on Information and Communication
in Chemistry

Ligados ao programa geral do Congresso, realizar-se-ão os seguintes simpósios:

1. Modern Methods for Treatment of Waste Water in Theory and Practice.
Organizador: Water, Sewage and Industrial Wastes Section of the Applied Chemistry Division of IUPAC.
2. High Temperature Techniques
(Respeitando a técnicas experimentais a temperaturas acima de 500°C).
Organizador: Commission on High Temperatures and Refractories of IUPAC.

3. Symposium on Medicinal Chemistry

Organizador: Medicinal Chemistry Section of the Organic Chemistry Division of IUPAC.

Toda a correspondência poderá ser endereçada para:

General Secretariat of the XXIVth IUPAC Congress
Dr. W. Fritsche
c/o Gesellschaft Deutscher Chemiker
Postfach 119075
D-600 Frankfurt/Main 8
Alemanha

SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SOBRE MACROMOLÉCULAS

Aberdeen, 10 a 14 de Setembro de 1973

Salientar-se-á neste Simpósio a relação entre a ciência e a tecnologia dos polímeros. O programa abrangerá as duas seguintes secções:

- Síntese e Fabrico;
- Aspectos Físicos e Técnicos.

Cada secção consistirá num número limitado de comunicações e conferências e os principais temas a serem considerados serão:

1. Fabrico de Polímeros;
2. Síntese de Polímeros;
3. Ciência e Tecnologia dos Polímeros Fluidos;
4. Ciência e Tecnologia dos Polímeros Sólidos.

Toda a correspondência sobre este Simpósio deverá ser endereçada para:

Dr. J. Gibson
The Chemical Society
Burlington House, Piccadilly
London W1V 0BN — Inglaterra

7.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL
HOT ATOM CHEMISTRY

Jülich (Alemanha Ocidental), 10 a 14 de Setembro de 1973

Patrocinadores: Institut für Radiochemie,
Kernforschungsanlage
Jülich GmbH.

Secretaria:

Prof. Dr. G. Stöcklin, Director,
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage
Jülich, Postfach 365,
517 Jülich 1 — Alemanha Ocidental

7.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE CIBERNÉTICA

Namur (Bélgica), 10 a 15 de Setembro de 1973

Este Congresso é organizado pela Association Internationale de Cybernétique e nele podem participar todos os interessados no desenvolvimento e aplicação da cibernética.

As línguas oficiais serão o francês e o inglês.

Todas as pessoas que desejem apresentar comunicações no Congresso, deverão informar o secretário logo que possível, mas não depois de 1 de Janeiro de 1973, indicando qual o título do trabalho e juntando um resumo.

Para mais informações dirigir-se a:

Secrétariat de l'Association Internationale de Cybernétique,
Palais des Expositions, Place André Rijckmans,
Namur — Bélgica

PUBLICAÇÕES

SUPLEMENTOS DA REVISTA DA IUPAC
«PURE AND APPLIED CHEMISTRY»

Seleccionaram-se conferências dos vários Simpósios do XXIII Congresso da IUPAC e foram agora publicadas como série de suplementos da Revista da IUPAC:

— Volume 1. Applications of Quantum Mechanics to Organic Chemistry. Intramolecular Rearrangements, Valence Isomerization, and Cycloaddition.

Photochemistry.

424 páginas

Preço: \$15.00 (5.00).

— Volume 2. General Methods of Synthesis. New Natural Product Syntheses. Small Rings.

344 páginas

Preço: \$12.00 (£4.00).

— Volume 3. Medicinal Chemistry. Insect Chemistry.

138 páginas

Preço: 7.50 (£2.50).

— Volume 4. Short-lived Intermediates. Free Radicals and Homolytic Mechanisms. Ion Pair Processes.

546 páginas

Preço: \$18.00 (£6.00).

— Volume 5. Biosynthesis. Mechanism of Enzyme Action.

134 páginas

Preço: 7.50 (£2.50).

- Volume 6. Organo-transition Metal Chemistry.
Homogeneous Catalysis.
300 páginas
Preço: \$12.00 (£4.00).
- Volume 7. Spectroscopy in Structure Determination.
Advances in Conformational Analysis. Synthesis and
Conformation of Biopolymers.
288 páginas
Preço: \$12.00 (£4.00).
- Volume 8. Macromolecular Symposia.
342 páginas
Preço: \$12.00 (£4.00).

Estes volumes podem ser adquiridos através dos editores da I.U.P.A.C.:

Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.
88 Kingsway
London WC2B 6AB — Inglaterra

NOVAS RECOMENDAÇÕES DEFINITIVAS
DE NOMENCLATURA

Foram recentemente publicadas pela IUPAC as seguintes recomendações definitivas de nomenclatura:

- Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units
1970. 44 páginas. \$3.00 (£1.00);
- Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B and C
— Combined Edition
1971. XIV + 338 páginas. \$24.00 (£8.00);
- Nomenclature of Inorganic Chemistry — 2nd Edition
1971. XII + 110 páginas. \$8.25 (£2.75).

As encomendas podem ser feitas a:

Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.
88 Kingsway
London WC2B 6AB — Inglaterra

