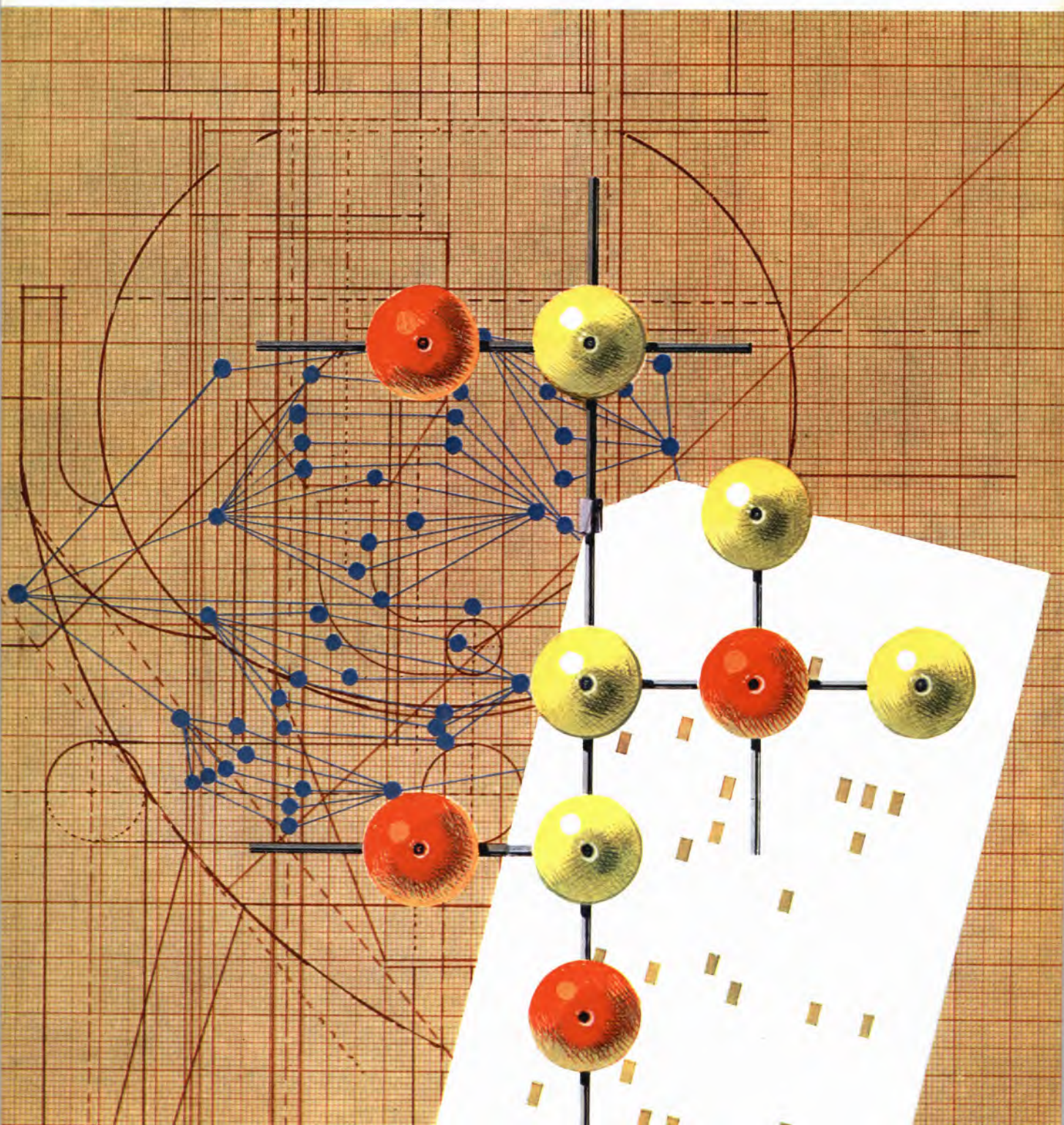




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. VII, N.º 2, Pág. 65/128 — 1965



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 RENATO DA SILVA LEAL J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. INÊS VALENTE SOARES
<i>Delegado em Coimbra</i>	V. PEREIRA CRESPO
<i>Delegado no Porto</i>	HERNÂNI MAYA
<i>Subsidiada pelas seguintes empresas</i>	SACOR SODA PÓVOA COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE SAPEC SIDERURGIA NACIONAL INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA. LABORATÓRIO SANITAS, LDA. NITRATOS DE PORTUGAL SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA AMONÍACO PORTUGUÊS COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS FIRESTONE PORTUGUESA INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA. LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

<i>Redacção e administração</i>	Faculdade de Ciências — Lisboa 2 e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1
<i>Gravuras, composição e impressão</i>	Bertrand (Irmãos), Lda.,

Publicação trimestral. Número avulso : 25\$00. Quatro números : 80\$00

resumos résumés summaries

O MÉTODO DO FIO AQUECIDO EM REGIME TRANSITÓRIO PARA A DETERMINAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS

FALCÃO, A. F. Oliveira

Rev. Port. Quím., 7, 65, (1965)

(em português)

Apresentam-se as bases teóricas do conhecido método do fio aquecido em regime transitório e analisa-se a influência das várias causas de erro: capacidade calorífica e condutibilidade térmica do fio, limitação das dimensões do sistema nas direcções axial e radial, radiação, convecção livre e resistência térmica na interface. Apresentam-se e comparam-se as realizações experimentais baseadas no método.

DOSAGEM DE CATIÕES EM ÁGUAS NATURAIS I-DOSAGEM POR FOTOMETRIA DE CHAMA DE METAIS ALCALINOS, MAGNÉSIO E ALCALINO- -TERROSOS

PULIDO, C., ALMEIDA, M. C. Moreira de, ALMEIDA, A. Albano
Gouveia de

Rev. Port. Quím., 7, 78, (1965)

(em inglês)

Com uma coluna de resina permutadora catiónica efectua-se a separação de catiões contidos em águas naturais. A eficiência da separação permite dosear por fotometria de chama Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca e Sr.

ESTUDOS COM COMPLEXONAS

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 7, 88, (1965)

(em português)

Contribuindo para o esclarecimento da influência da estrutura dos ligantes e do tipo de elemento central na estabilidade dos respectivos complexos, apresentam-se os resultados do estudo das reacções de uma série de iões mono- e bivalentes com diversos ácidos poliaminocarboxílicos («complexonas»).

Utilizaram-se como ligantes alguns produtos comerciais correntes (ácidos iminodiacético, metiliminodiacético, 2-hidroxiciclo-hexiliminodiacético, nitrilotriacético, etilenodiaminotetracético e 1,2-diaminopropanotetracético), bem como outros produtos sintetizados, a maioria, pela primeira vez (ácidos uramildiacético, 1-metiluramildiacético, 1,3-dimetiluramildiacético, o-hidroxifeniliminodiacético, o-metoxifeniliminodiacético, o-mercaptofeniliminodiacético, o-carboxifeniliminodiacético e ciclo-hexiliminodiacético).

METHODE DU FIL CHAUD EN REGIME TRANSITOIRE
POUR MESURER LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE
DES LIQUIDES

FALCÃO, A. F. Oliveira

Rev. Port. Quím., 7, 65, (1965)

(en portugais)

On présente les bases théoriques de la méthode classique du fil chaud en régime transitoire et on analyse l'influence des diverses causes d'erreur: capacité calorifique et conductibilité thermique du fil, limitation des dimensions du système dans les directions axiale et radiale, radiation, convection libre et résistance thermique interfaciale. Les réalisations expérimentales de la méthode sont présentées et comparées.

DOSAGE DE CATIONS DANS DES EAUX NATURELLES
I-DOSAGE DES ALCALINS, DU MAGNESIUM ET DES
ALCALINO-TERREUX, PAR PHOTOMETRIE DE
FLAMME.

PULIDO, C., ALMEIDA, M. C. Moreira de, ALMEIDA, A. Albano
Gouveia de

Rev. Port. Quím., 7, 78, (1965)

(en anglais)

Une séparation de quelques cations contenus dans des eaux naturelles est effectuée avec une colonne d'échangeur cationique, ce qui permet le dosage par photométrie de flamme du Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca et Sr.

Rev. Port. Quím., 7, (1965)

ETUDES AVEC DES COMPLEXONES

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 7, 88, (1965)

(en portugais)

On présente les résultats d'études des réactions d'une série d'ions mono- et divalents avec des acides carboxy-aminés (complexones) en contribution à l'étude de l'influence de la structure des liants et du type de l'élément central sur la stabilité des complexes correspondants. Divers produits commerciaux courants furent utilisés comme liants (acides imino-diacétique, méthyl-imino-diacétique, 2-hydroxy-cyclo-héxylimino-diacétique, nitril-triacétique, éthylène-diamino-tétra acétique et 1-2-diamino-propano-tétra acétique) aussi bien que d'autres produits synthétisés la plupart pour la première fois (acides uranyl-diacétique, 1-méthyl-uranyl-diacétique, 1-3-diméthyl-uranyl-diacétique, o-hydroxyphénylimino-diacétique, o-méthoxyphénylimino-diacétique, o-mercapto-phénylimino-diacétique, o-carboxy-phénylimino-diacétique et ciclo-héxylimino-diacétique).

THE TRANSIENT HOT WIRE METHOD FOR MEASURING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS

FALCÃO, A. F. Oliveira

Rev. Port. Quím., 7, 65, (1965)

(in Portuguese)

The theory of the well known transient hot wire method is presented and the influence of several error sources is studied: wire heat capacity and thermal conductivity, finite dimensions of the system in the axial and radial directions, radiation, free convection and interfacial thermal resistance. The apparatus based on the method are reviewed and compared.

DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS I-A FLAME-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF ALKALI METALS, MAGNESIUM AND ALKALINE EARTHS

PULIDO, C., ALMEIDA, M. C. Moreira de, ALMEIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., 7, 78, (1965)

(in English)

A quantitative separation of cations in ground waters is achieved by means of an ion exchanger column eluted with different concentrations of HCl. By flame photometry, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca and Sr can then be determined.

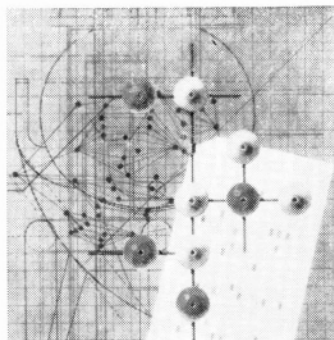
STUDIES WITH COMPLEXONES

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 7, 88, (1965)

(in Portuguese)

The present work is concerned with the stabilities of the complexes formed by several mono- and divalent ions with the polyaminocarboxylic acids («complexones»). It is a contribution to the study of the influence of the ligands and of the type of the central element on the stabilities of their complexes. Some of the ligands used were commercial products (iminodiacetic acid, methyliminodiacetic acid, 2-hydroxycyclohexyliminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetracetic acid and 1,2-diaminopropanetetracetic acid): others had to be synthesized, most of them for the first time (uramildiacetic acid, 1-methyluramildiacetic acid, 1,3-dimethyluramildiacetic acid, o-hydroxyphenyliminodiacetic acid, o-methoxyphenyliminodiacetic acid, o-mercaptophenyliminodiacetic acid, o-carboxyphenyliminodiacetic acid and cyclohexyliminodiacetic acid.)



Engineering.

Ilustração de Luis Filipe de Abreu.

Na página 113 deste número publica-se um estudo sobre o termo engineering.

índice

A. F. Oliveira Falcão	65	O MÉTODO DO FIO AQUECIDO EM REGIME TRANSITÓRIO PARA A DETERMINAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS
Carlos Pulido M. Cristina Moreira de Almeida A. Albano Gouveia de Almeida	78	DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS. I— A FLAME-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF ALKALI METALS, MAGNESIUM AND ALKALINE EARTHS
J. J. R. Fraústo da Silva	88	ESTUDOS COM COMPLEXONAS
Kurt Jacobsohn	111	<i>Actualidades</i> PROBLEMAS DA FOTOSÍNTESE
	112	<i>Nota sobre o</i> CENTÍMETRO CÚBICO
	113	ENGINEERING
F. Barreira	114	BENZENO, BENZOL OU BENZINA
	117	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA O QUE É A IUPAC? O QUE FAZ? COMO FUNCIONA? COMO É FINANCIADA?
		<i>Noticiário e Informações</i>
	121	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
	123	NOMENCLATURA DE QUÍMICA INORGÂNICA
	123	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
	123	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	125	PUBLICAÇÕES



1 — INTRODUÇÃO

O MÉTODO DO FIO AQUECIDO EM REGIME TRANSITÓRIO PARA A DETERMINAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS (1)

ANTÓNIO FRANCO DE OLIVEIRA FALCÃO

Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

Apresentam-se as bases teóricas do conhecido método do fio aquecido em regime transitório e analisa-se a influência das várias causas de erro: capacidade calorífica e condutibilidade térmica do fio, limitação das dimensões do sistema nas direcções axial e radial, radiação, convecção livre e resistência térmica na interface. Apresentam-se e comparam-se as realizações experimentais baseadas no método.

1.1 — *GENERALIDADES* — Nas últimas dezenas de anos, os estudos da transmissão de calor têm tido um grande desenvolvimento para a resolução de problemas cada vez mais numerosos e complexos em quase todos os campos da engenharia. Este facto originou a necessidade de conhecer com a maior precisão, para um grande número de materiais, as propriedades físicas que intervêm nos fenómenos de transmissão de calor. De todas estas propriedades, a condutibilidade térmica, se, por um lado, é aquela que está mais directamente relacionada com a transferência de calor por condução e convecção, por outro lado, é também aquela cuja determinação experimental apresenta maiores dificuldades, especialmente para o caso dos fluidos. Na generalidade, os métodos utilizados para a determinação experimental da condutibilidade térmica têm como base teórica a equação da condução de calor de Fourier, válida para meios homogêneos, isotrópicos e com condutibilidade térmica independente da temperatura:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

1.2 — *MÉTODOS DE REGIME ESTACIONÁRIO* (2) — No caso dos métodos estacionários, a temperatura não varia com o tempo e a equação 1 reduz-se a

$$\nabla^2 T = 0 \quad (2)$$

não se tornando necessário conhecer a massa específica ρ e o calor específico c , que figuram em $\alpha = k/\rho c$. Na prática, os aparelhos são idealizados de modo a que se obtenham para a equação 2 condições aos limites simples e facilmente realizáveis. Nos modelos físicos utilizados para o estudo de líquidos, o meio tem a forma duma película limitada por duas superfícies isotérmicas e com fluxo de calor uniforme, em geral planos paralelos, superfícies cilíndricas co-axiais ou superfícies esféricas concêntricas. A medição da diferença de temperatura ΔT entre as superfícies e do fluxo de calor $q = k \partial T / \partial n$ que as atravessa, junta-

(1) Neste artigo apresentam-se os fundamentos teóricos dum trabalho cuja parte experimental será publicada posteriormente.

(2) Em trabalhos recentes, TAIT e HILLS (1) e McLAUGHLIN (2) apresentam e comparam os vários métodos para a determinação experimental da condutibilidade térmica de líquidos.

mente com o conhecimento da solução da equação 2 para a forma geométrica adoptada, bastam para determinar a condutibilidade térmica k .

A necessidade de evitar a convecção livre impõe que a diferença de temperatura e a distância entre as paredes tenham valores muito pequenos. Esta circunstância exige que a fabricação, a montagem e o *contrôle* do aparelho sejam extremamente rigorosos e delicados, para garantir um bom alinhamento das superfícies. A estes problemas há que acrescentar a dificuldade em medir rigorosamente a diferença de temperatura entre as paredes e em manter uma boa estacionaridade térmica, o que, dada a massa considerável do sistema, só se consegue ao fim dum tempo relativamente longo. Os efeitos das extremidades provocam distorções do campo da temperatura e constituem também uma fonte de erros.

1.3—MÉTODOS DE REGIME TRANSITÓRIO—Para evitar ou reduzir algumas destas dificuldades e inconvenientes, surgiram métodos que utilizam o aquecimento em regime não permanente. A equação da condução do calor 1 aplicada ao meio é integrada, obedecendo a condições aos limites convenientemente escolhidas. Entrando nela com o valor do fluxo de calor na parede e com o valor da temperatura num ponto do meio (em geral a temperatura da própria parede), medidos em função do tempo, é possível determinar a condutibilidade térmica. O tempo de ensaio é suficientemente curto para que não surjam perturbações no fenómeno de condução de calor, devidas ao aparecimento de convecção livre.

A principal dificuldade na aplicação destes métodos consiste na medição de grandezas — fluxo de calor e temperatura — que variam com o tempo.

Embora, teoricamente, para a determinação de k seja necessário conhecer previamente os valores de c e ρ que figuram em α , como se conclui da equação 1, na prática utilizam-se soluções aproximadas da equação diferencial, que dispensam esse conhecimento, como veremos adiante.

2 — FUNDAMENTOS DO MÉTODO DO FIO AQUECIDO EM REGIME TRANSITÓRIO

2.1 — MODELO FÍSICO — Para a aplicação do princípio que acabámos de expor nas suas linhas gerais, o fio aquecido é o modelo físico mais simples e de mais

fácil realização experimental e foi, por isso, adoptado para a quase totalidade dos dispositivos experimentais conhecidos.

Um fio com forma cilíndrica de revolução, com raio e comprimento infinito, está mergulhado num meio — o líquido a estudar —, que é considerado ilimitado em todos os sentidos. Admite-se que os meios são homogêneos e isotrópicos e que as suas propriedades físicas não variam no intervalo de temperatura que interessa considerar. Inicialmente o fio e o meio envolvente estão a uma temperatura uniforme θ_0 e, a partir do instante $t = 0$, liberta-se no fio uma quantidade de calor constante Q por unidade de tempo e por unidade de comprimento.

A solução da equação da condução do calor 1 para este caso, apresentada por CARSLAW e JAEGER (3-a), com a forma duma série rapidamente convergente para valores elevados de τ , permite calcular a elevação da temperatura do fio $T(t) = \theta(t) - \theta_0$ em função do tempo:

$$T(t) = \frac{Q}{4\pi k} \left\{ \ln \frac{4\tau}{c} + \frac{1}{2\tau} \left[1 + \left(1 - \frac{\rho_1 c_1}{\rho c} \right) \ln \frac{4\tau}{C} \right] + \dots \right\} \quad (3)$$

em que $\tau = \alpha t/a^2$ é o número de Fourier, k , α , ρ , c são as propriedades físicas do meio envolvente e ρ_1 e c_1 são as propriedades físicas do material do fio. Admite-se que o fio é um condutor térmico perfeito $k_1 = \infty$. A constante C vale $C = 1,78811\dots = e^\gamma$, sendo $\gamma = 0,5772\dots$ a constante de Euler.

Na equação 3 todos os termos, com excepção do primeiro, tendem para zero quando t aumenta e podem desprezar-se a partir dum valor de t que depende do grau de aproximação requerido e das características físicas e geométricas do sistema, ficando, aproximadamente:

$$T(t) \simeq \frac{Q}{4\pi k} \ln \frac{4\tau}{C} = \frac{Q}{4\pi k} \left(\ln t + \ln \frac{4\alpha}{a^2} - \gamma \right) \quad (4)$$

donde se conclui que a curva de T em função de $\ln t$ tende assintoticamente para uma recta de inclinação $i = Q/4\pi k$ e ainda que, para valores elevados de $\tau = \alpha t/a^2$, as propriedades físicas c_1 e ρ_1 do material do fio têm pouca influência sobre a sua temperatura.

Se supusermos o fio simplesmente como uma fonte linear, com uma libertação de calor Q por unidade de comprimento e por unidade de tempo, a elevação de temperatura num ponto à distância r da fonte é dada por (3-b):

$$T(t, r) = -\frac{Q}{4\pi k} Ei\left(-\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \quad (5)$$

em que $-Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$ é a função integral exponencial.

Utilizando o desenvolvimento em série desta função para valores pequenos de x :

$$Ei(-x) = \gamma + \ln x - x + \frac{1}{4}x^2 + \dots$$

e, tomando apenas os dois primeiros termos, obtemos a expressão:

$$T(r, t) \simeq \frac{Q}{4\pi k} \left(\ln \frac{4\alpha t}{r^2} - \gamma \right) \quad (6)$$

aplicável para valores elevados de $\frac{4\alpha t}{r^2}$.

Se na equação 6 fizermos $r = a$, obtemos a expressão aproximada 4 atrás deduzida.

2.2—UTILIZAÇÃO DO FIO PARA A DETERMINAÇÃO DE k —A equação 4 constitui o fundamento teórico dos métodos para a determinação da condutibilidade térmica k por aquecimento de um fio em regime não permanente. Num fio metálico de pequeno diâmetro, mergulhado no meio a estudar, liberta-se, a partir do instante $t = 0$, a quantidade de calor constante Q , devido à passagem duma corrente eléctrica. Desde que se meçam a temperatura $T(t)$ do fio em função do tempo e a quantidade de calor constante Q , a condutibilidade térmica k é determinada a partir do coeficiente angular da curva de $T(t)$ em função de $\ln t$, na região em que se possa considerar como recta.

3 — ERROS SISTEMÁTICOS INERENTES AO MÉTODO

Conforme o dispositivo experimental construído se aproximar mais ou menos do modelo teórico atrás apresentado, assim se cometerão erros maiores ou menores.

3.1 — INFLUÊNCIA DOS RESTANTES TERMOS DA SÉRIE DA EQUAÇÃO 3 — Ao tomarmos na equação 4 apenas o primeiro termo da solução completa 3 da equação diferencial, cometemos um erro correspondente à soma dos restantes termos da série. Não entrando em consideração com os termos que não figuram explicitamente em 3 e cuja soma tem a ordem de grandeza de $Q/4\pi k \tau^2$, a relação entre o segundo e o primeiro termos do segundo membro de 3 dá o erro relativo de $T(t)$ cometido, que é apenas função do número de Fourier τ e da relação entre as capacidades caloríficas por unidade de volume $\rho_1 c_1/\rho c$.

No entanto, tem mais interesse estudar o erro introduzido na inclinação da curva de T em função de $\ln t$. Derivando a equação 3, obtém-se:

$$\frac{4\pi k}{Q} \frac{dT}{d(\ln t)} = 1 - \frac{1}{2\tau} \left[1 + \left(1 - \frac{\rho_1 c_1}{\rho c} \right) \left(\ln \frac{4\tau}{C} - 1 \right) \right] + \dots \quad (7)$$

O valor do segundo termo desta série está representado na fig. 1 em função de τ , para vários valores de $\rho_1 c_1/\rho c$:

$$e_1 = \frac{1}{2\tau} \left[1 + \left(1 - \frac{\rho_1 c_1}{\rho c} \right) \left(\ln \frac{4\tau}{C} - 1 \right) \right] \quad (7a)$$

Note-se que e_1 pode ser positivo ou negativo, conforme os valores de τ e de $\rho_1 c_1/\rho c$.

3.2 — INFLUÊNCIA DA CONDUTIBILIDADE TÉRMICA FINITA DO MATERIAL DO FIO — As equações 3 e 4 foram deduzidas admitindo-se que era infinita a condutibilidade térmica k_1 do material do fio. Na realidade isto não sucede, pelo que a temperatura no interior do fio depende não só do tempo, mas também da distância r ao eixo. Como em geral é $k_1 \gg k$, a temperatura do fio em função do raio não se afasta sensivelmente da temperatura T_r que se verificaria em regime permanente, ou seja, tem uma distribuição do tipo parabólico (3-c):

$$T_r = T_o - \frac{Q}{\pi a^2} \frac{r^2}{4k_1} = T_a + \frac{Q}{4\pi k_1} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad r \ll a \quad (8)$$

em que T_o e T_a são as temperaturas respectivamente no eixo e na superfície do fio e $Q/\pi a^2$ é a quantidade de calor libertada uniformemente por unidade de volume.

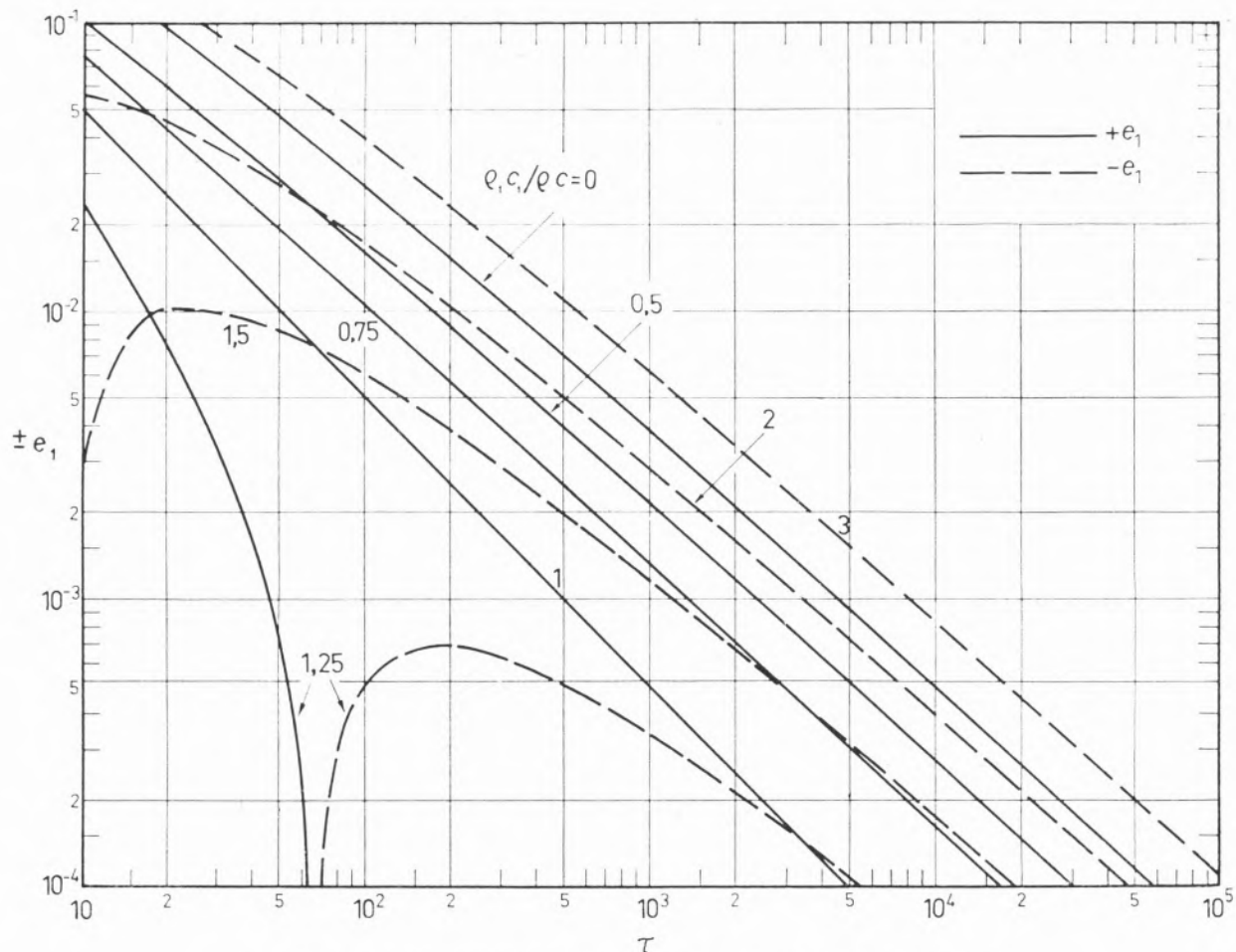


Fig. 1 — Erro relativo e_1 devido à condutibilidade térmica finita do material do fio.

A temperatura média em toda a secção recta do fio é:

$$T_m = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^a T_r 2\pi r dr = T_a + \frac{Q}{8\pi k_1} \quad (9)$$

Substituindo T_a por $T(t)$ dado pela equação 4, teremos:

$$T_m(t) = \frac{Q}{4\pi k} \left[\ln \frac{4\tau}{C} + \frac{k}{2k_1} \right] \quad (10)$$

ou seja, a influência de k_1 finito em $T_m(t)$ traduz-se pelo aparecimento dum termo aditivo constante, que não afecta a inclinação da curva de $T_m(t)$ em função $\ln t$.

3.3 — INFLUÊNCIA DA LIMITAÇÃO DAS DIMENSÕES NAS DIRECÇÕES RADIAIS — Supomos que o fio está contido num recipiente cilíndrico com diâmetro $2R$ e colocado segundo o eixo do cilindro. O facto de o meio ser limitado radialmente introduz na subida de temperatura que teria o fio num meio infinito uma alteração que depende, evidentemente, das propriedades físicas do recipiente e do meio que rodeia este. Os casos ex-

tremos seriam uma parede com temperatura constante: $T(R, t) = 0$ — caso estudado por FISCHER (4) — e uma parede impermeável ao calor: $[\partial T(r, t)/\partial r] = 0$, para $r = R$. Estes casos seriam realizados, aproximadamente, na prática, por um recipiente metálico de paredes muito espessas e por um recipiente de Dewar. No caso geral, a ordem de grandeza da influência da parede pode ser avaliada comparando a elevação de temperatura $T(R, t)$, que existiria num ponto $r = R$ no líquido suposto infinito, com a subida de temperatura $T(t)$ do fio, pois o efeito, na temperatura do fio, da onda de calor reflectida na parede será inferior, em módulo, ao valor da temperatura $T(R, t)$. Supondo, para o cálculo de $T(R, t)$, o fio como uma fonte linear, podemos aplicar a equação 5:

$$\begin{aligned} T(R, t) &= -\frac{Q}{4\pi k} Ei\left(-\frac{R^2}{4\alpha t}\right) = \\ &= -\frac{Q}{4\pi k} Ei\left(-\frac{R^2}{4a^2} \frac{1}{\tau}\right) \end{aligned}$$

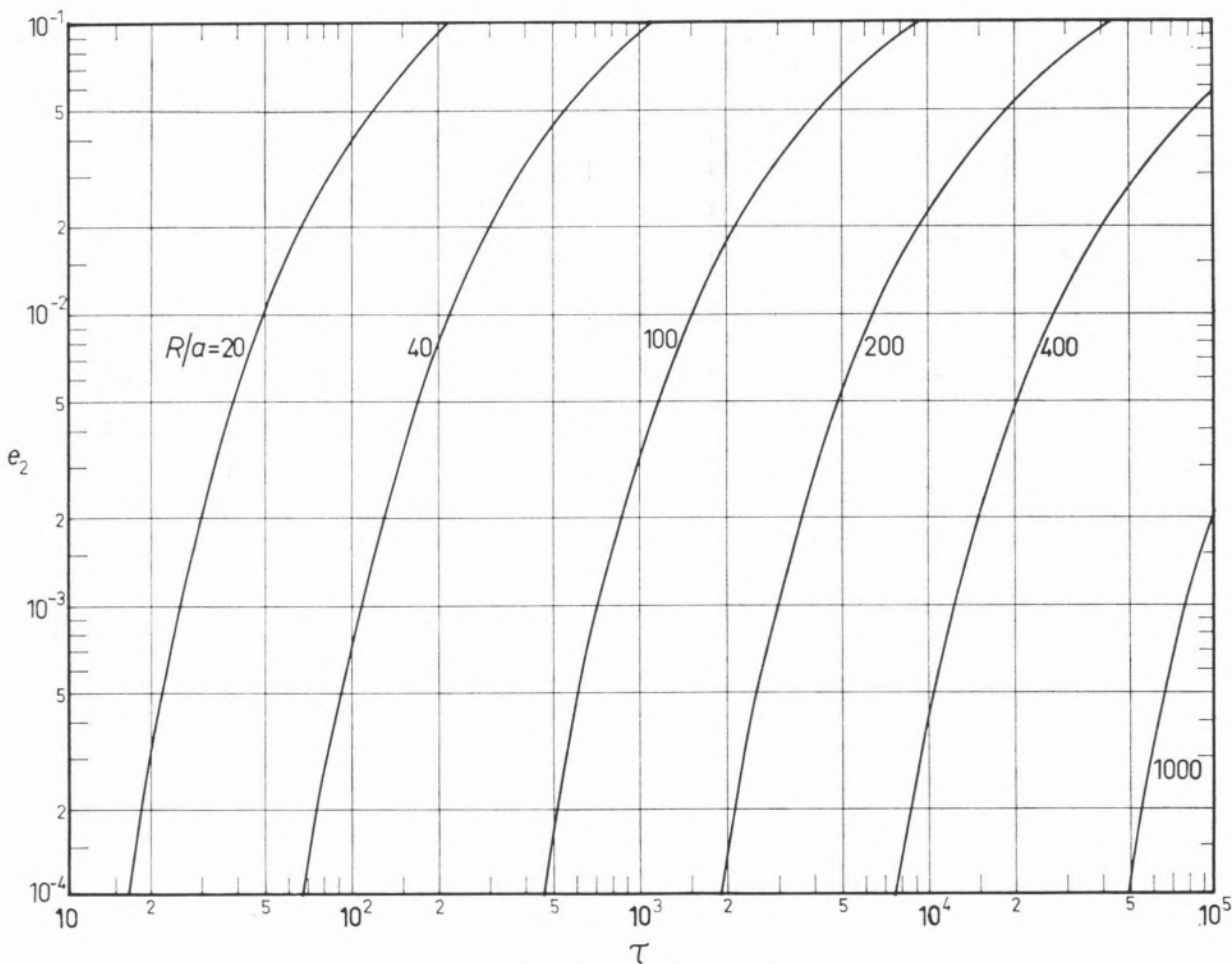


Fig. 2 — Erro relativo e_2 devido à limitação das dimensões nas direcções radiais.

Entrando com o valor de $T(t)$ dado por (4), obtemos a relação

$$e_2 = \frac{-Ei\left(-\frac{R^2}{4a^2} \frac{1}{\tau}\right)}{\ln \frac{4\tau}{C}} \quad (11)$$

representada graficamente na fig. 2 em função de τ para vários valores de R/a .

3.4 — INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO FINITO DO FIO

— O facto de o fio ter um comprimento finito vai introduzir uma alteração na sua temperatura, que, neste caso, será função não só do tempo, mas também da coordenada axial z . Esta influência é devida a duas causas, que, por razões de simplicidade, analisaremos separadamente.

3.4.1 — Se o fio tem um comprimento finito L , nas extremidades, ou seja, para $z = \pm L/2$, verifica-se uma

descontinuidade na quantidade de calor libertado, que passa de Q a zero. Como consequência, há uma distorção no campo das temperaturas, mais acentuado junto às extremidades, e a temperatura do meio envolvente e a do fio são funções também de z . A análise matemática deste caso é apresentada no apêndice A, em que se supõe que o meio envolvente é infinito em todas as direcções. (BLACKWELL (5) estudou um caso mais desfavorável, em que considera o meio envolvente limitado por dois planos perpendiculares ao eixo do fio nas suas extremidades e nos quais a temperatura se mantém constante). A inclinação da curva da temperatura do fio $T_L(t, z)$ em função de $\ln t$ é dada, para valores elevados de τ (que são os que nos interessam), por A 3:

$$i_L(t, z) = \frac{Q}{8\pi k} \left[\operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} + z}{\sqrt{4\alpha t}} + \operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} - z}{\sqrt{4\alpha t}} \right] \quad (12)$$

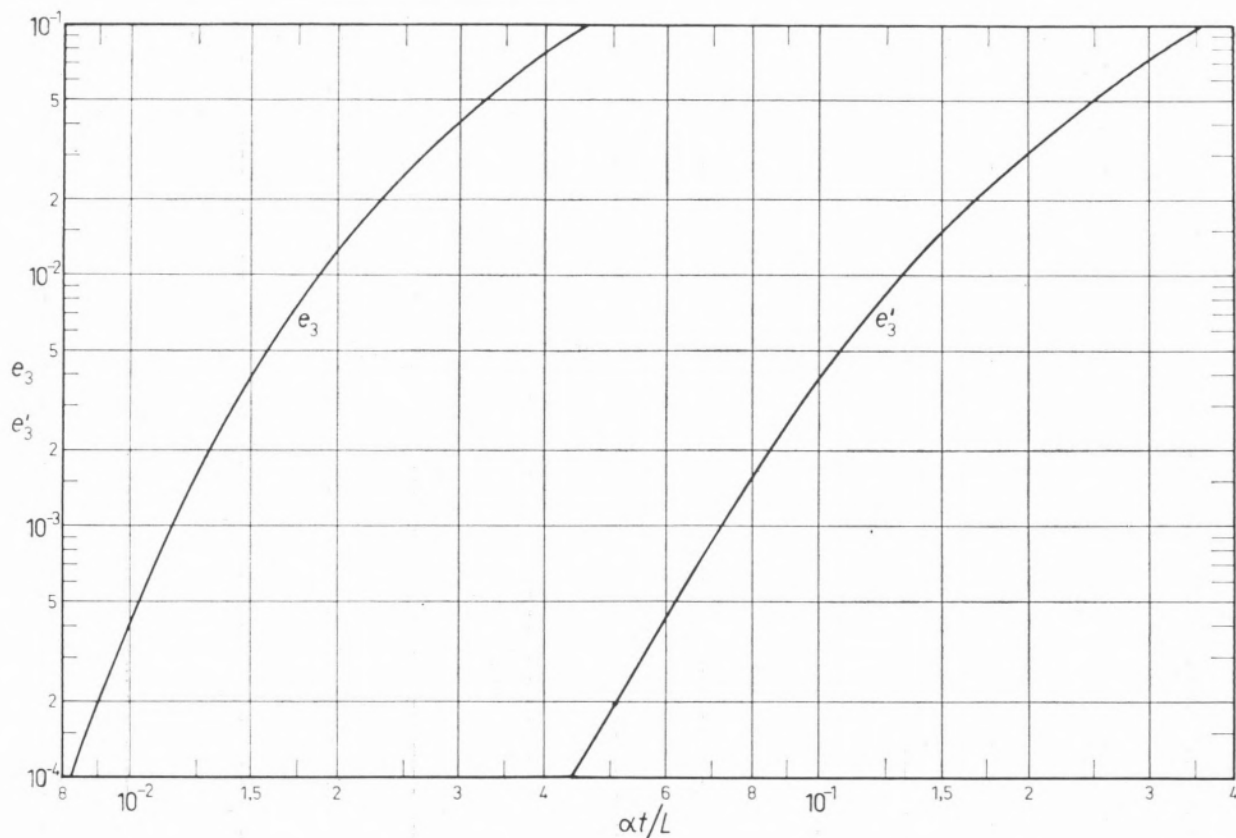


Fig. 3 — Erros relativos e_3 e e'_3 devidos ao comprimento finito do fio.

No ponto médio $z = 0$ do fio teremos

$$i_L(t, 0) = \frac{Q}{4\pi k} \operatorname{erf} \frac{L}{4\sqrt{\alpha t}} \quad (13)$$

O valor médio de $i_L(t, z)$ ao longo de todo o comprimento do fio é dado por A4:

$$i_L(t) = \frac{Q}{4\pi k} \left[1 - \frac{\sqrt{4\alpha t}}{L} \operatorname{ierfc} \frac{L}{\sqrt{4\alpha t}} \right] \quad (14)$$

Os erros relativos correspondentes às equações 13 e 14 são dados por:

$$e_3 = \operatorname{erfc} \frac{L}{4\sqrt{\alpha t}} \quad (13-a)$$

$$e'_3 = \frac{\sqrt{4\alpha t}}{L} \operatorname{ierfc} \frac{L}{\sqrt{4\alpha t}} \quad (14-a)$$

Na fig. 3 estão representados grãficamente e_3 e e'_3 em função de $\alpha t/L^2$.

3.4.2—A segunda consequência do facto de o fio ter um comprimento finito é uma perda de calor para os condutores metálicos de ligação ao exterior, devida

a condução de calor ao longo do fio. A análise matemática deste fenómeno está apresentada no apêndice B. Considerando nula a elevação de temperatura nas extremidades do fio $z = \pm L/2$ — que é o caso mais desfavorável — a variação da temperatura ao longo do fio é dada por B6:

$$T_L(t, z) = T(t) \left[1 - \frac{\operatorname{ch} \frac{2z}{L} u}{\operatorname{ch} u} \right] \quad (15)$$

em que $T(t)$ é a temperatura do fio de comprimento infinito e u é dado por B7:

$$u = \frac{L}{a} \sqrt{\frac{k}{k_1}} \frac{1}{\sqrt{\ln \frac{4\tau}{C}}} \quad (16)$$

sendo k_1 a condutibilidade térmica do material do fio.

No ponto médio do fio $z = 0$ tem-se:

$$T_L(t, 0) = T(t) \left[1 - \frac{1}{\operatorname{ch} u} \right] \quad (17)$$

O valor médio da temperatura ao longo de todo o comprimento do fio é dado por B8:

$$T_L(t) = T(t) \left[1 - \frac{th u}{u} \right] \quad (18)$$

Se quisermos conhecer a inclinação das curvas de $T_L(t, 0)$ e de $T_L(t)$ em função de $\ln t$, não temos mais do que derivar as equações 17 e 18 em ordem a $\ln t$ e obtemos:

$$i'_L(t, 0) = \frac{d T_L(t, 0)}{d(\ln t)} = \frac{Q}{4 \pi k} \left[1 - \frac{1}{ch u} \left(1 + \frac{th u}{2u} \right) \right] \quad (19)$$

e

$$i'_L(t) = \frac{d T_L(t)}{d(\ln t)} = \frac{Q}{4 \pi k} \left[1 - \left(\frac{3}{2} \frac{th u}{u} - \frac{1}{ch^2 u} \right) \right] \quad (20)$$

Os segundos termos dentro dos parêntesis rectos das equações 19 e 20 representam os erros relativos correspondentes, devidos a perdas de calor por condução ao longo do fio:

$$e_4 = \frac{1}{ch u} \left(1 + \frac{th u}{2u} \right) \quad (19-a)$$

$$e'_4 = \frac{3}{2} \frac{th u}{u} - \frac{1}{ch^2 u} \quad (20-a)$$

Para valores de e_4 e e'_4 inferiores a 0,1, as expressões 19-a e 20-a podem ser substituídas, com boa aproximação, por:

$$e_4 \approx e^{-u} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{u} \right) \quad (19-b)$$

$$e'_4 \approx \frac{3u}{2} \quad (20-b)$$

3.5 — PERDAS DE CALOR POR RADIAÇÃO — A hipótese mais desfavorável consiste em supor que a transmissibilidade do meio envolvente é 1 (perfeitamente transparente às radiações térmicas). Considerando que a superfície do fio é muito pequena comparada com a superfície interior do recipiente, a quantidade de calor perdida por radiação pelo fio, por unidade de superfície e por unidade de tempo, é dada por (6):

$$q_r = \varepsilon \sigma [(\theta_o + T)^4 - \theta_o^4]$$

em que θ_o e $(\theta_o + T)$ são, respectivamente, as temperaturas absolutas das paredes interiores do recipiente e da superfície do fio, σ é a constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = 5,775 \cdot 10^{-12} \text{ watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{°K}^{-1}$ e ε é a emissividade total da superfície do fio. A quantidade de calor perdida por unidade de comprimento do fio e por unidade de tempo será:

$$Q_r = 2 \pi a \varepsilon \sigma [(\theta_o + T)^4 - \theta_o^4]$$

e, atendendo a que $T \ll \theta$, virá, aproximadamente:

$$Q_r \approx 8 \pi a \varepsilon \sigma \theta_o^3 T \quad (21)$$

Comparando Q_r com a quantidade de calor Q dada por 4, teremos:

$$e_5 = \frac{Q_r}{Q} = \frac{2 a \varepsilon \sigma \theta_o^3}{k} \ln \frac{4\tau}{C} \quad (22)$$

Esta quantidade é, em geral, desprezável, para as temperaturas θ a que se realizam os ensaios.

3.6 — INFLUÊNCIA DA CONVECÇÃO LIVRE — O aparecimento da convecção livre constitui uma das maiores dificuldades na determinação da condutibilidade térmica de fluidos, pois sobrepõe-se ao processo da condução e intensifica a transmissão de calor, deixando de ser válida a aplicação das expressões deduzidas a partir da equação da condução de calor.

No estudo da transmissão de calor em espaços fechados e em regime permanente, verificou-se que não se manifesta convecção livre quando o número de Rayleigh é inferior a um valor crítico, que depende da geometria do sistema (7). No caso de espaços anulares, esse valor crítico é, aproximadamente, 10^3 , sendo o número de Rayleigh definido em função da diferença $(R_o - R_i)$ entre os raios exterior e interior (8):

$$Ra = \frac{g \beta \Delta T (R_o - R_i)^3}{\nu \alpha} \quad (23)$$

em que β é o coeficiente de dilatação térmica, ν a viscosidade cinemática e ΔT a diferença entre as temperaturas das duas paredes.

No nosso caso o problema é mais complicado, pois o aquecimento realiza-se em regime não permanente. VAN DER HELD e VAN DRUNEN (9) procuraram aplicar as conclusões obtidas para o regime permanente fazendo corresponder ao aquecimento do fio em regime transitório um espaço anular em regime permanente,

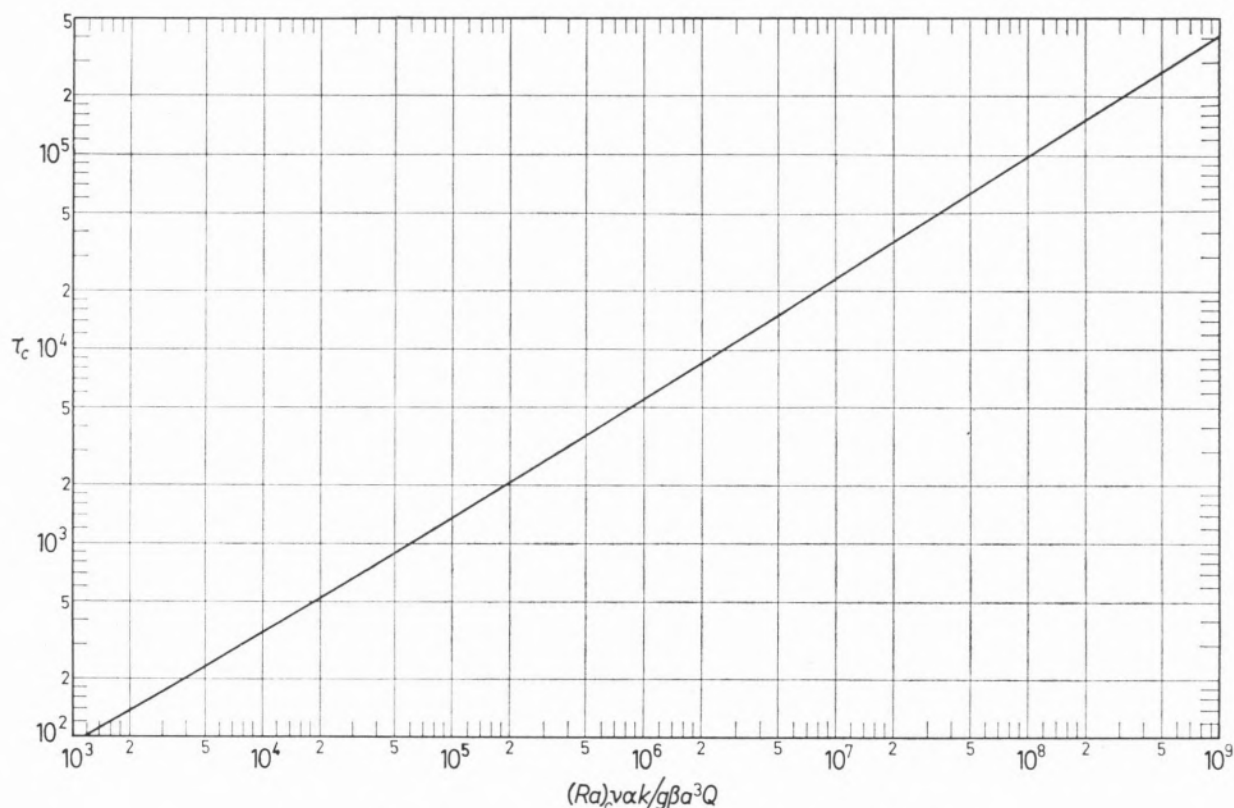


Fig. 4—Número de Fourier $\tau_c = \alpha t_c / a^2$ no início da convecção livre.

em que o raio da superfície exterior aumenta com o tempo de tal modo que, para uma diferença de temperaturas ΔT entre as paredes igual a T , se obtenha uma quantidade de calor transmitida Q (estando Q e T ligados pela equação 4). Para regime permanente, num espaço compreendido entre cilindros co-axiais de raios exterior e interior b e a respectivamente, temos (3-d):

$$\Delta T = \frac{Q}{2\pi k} \ln \frac{b}{a}$$

Fazendo ΔT igual à subida de temperatura do fio, dada por 4, teremos:

$$\ln \frac{b}{a} = \frac{1}{2} \ln \frac{4\tau}{C}$$

donde se tira:

$$b - a = a \left(\sqrt{\frac{4\tau}{C}} - 1 \right)$$

Substituindo em 23 ($R_e - R_i$) por este valor, obtemos a expressão do número de Rayleigh para o regime

pseudopermanente considerado:

$$Ra = \frac{g\beta T a^3}{\nu\alpha} \left(\sqrt{\frac{4\tau}{C}} - 1 \right)^3 \quad (24)$$

VAN DER HELD e VAN DRUNEN (9) publicaram os resultados de ensaios para a determinação deste número de Rayleigh crítico, tendo obtido, para sete líquidos, valores compreendidos entre 785 e 1365, com um valor médio $Ra_c = 1070$. Este número foi confirmado, aproximadamente, por HORROCKS e MCLAUGHLIN (10). Podemos, assim, determinar o tempo t_c , a partir do qual se manifesta a convecção, resolvendo a equação que se obtém substituindo 4 em 24, com $Ra = Ra_c$:

$$Ra_c = \frac{g\beta a^3}{\nu\alpha} \frac{Q}{4\pi k} \left(\sqrt{\frac{4\tau_c}{C}} - 1 \right)^3 \ln \frac{4\tau_c}{C} \quad (25)$$

Esta equação está representada graficamente na fig. 4.

3.7 — INFLUÊNCIA DA EXISTÊNCIA DUMA PELÍCULA ISOLADORA — Se o líquido a ensaiar tiver uma condutibilidade eléctrica apreciável, pode haver necessidade de revestir o fio metálico com uma película isoladora.

Se for $\delta = a' - a$ a espessura da película e k' a sua condutibilidade térmica, a temperatura do fio passará a ser dada por (11):

$$T(t) = \frac{Q}{4\pi k} \left[2 \ln \frac{a'}{a} \left(\frac{k}{k'} - 1 \right) + \ln \frac{4\tau}{C} + \dots \right] \quad (26)$$

em que os restantes termos da série são da mesma ordem de grandeza que a dos que desprezamos ao passar de 3 para 4. Verifica-se, assim, que a influência do revestimento se traduz pelo aparecimento na expressão de $T(t)$ dum termo aditivo constante, que não altera a inclinação da curva da temperatura em função de $\ln t$.

No caso em que se verifique apenas uma resistência à passagem de calor na superfície de contacto do fio com o líquido, a temperatura do fio será dada por (3-a):

$$T(t) = \frac{Q}{4\pi k} \left[\frac{2k}{aH} + \ln \frac{4\tau}{C} + \dots \right] \quad (27)$$

em que $1/H$ é a resistência térmica por unidade de área. Tal como no caso anterior, a influência desta traduz-se pelo aparecimento dum termo aditivo constante.

3.8 — *OUTRAS CAUSAS DE ERROS* — Além das causas que citámos e que estão ligadas ao método na sua forma mais geral, existem outras causas de erros sistemáticos que dependem do dispositivo utilizado e devem ser estudadas para cada caso particular. Entre elas, deve citar-se que, se a resistência eléctrica do fio variar com a sua temperatura — o que em geral sucede —, varia também a quantidade de calor libertado pelo efeito de Joule.

4 — REALIZAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1 — A primeira aplicação experimental do princípio do fio aquecido em regime transitório parece ter sido realizada por STALHANE e PYK (12), que, anteriormente à dedução por via teórica, descobriram empiricamente a lei da variação da temperatura do fio com a forma:

$$T(t) = A \frac{Q}{k} \left(\log \frac{t}{a^2} + B \right)$$

sendo A e B constantes.

Os fundamentos teóricos do método foram apresentados posteriormente por PFRIEM (13), que indicou a possibilidade da sua utilização para determinações da condutibilidade térmica. A partir dessas bases foram construídos vários aparelhos, que podemos classificar em vários grupos, conforme o transdutor utilizado para medir a temperatura.

4.2 — No primeiro grupo, no qual está incluída a maioria dos autores (10, 14 a 25), o próprio fio é usado como termómetro de resistência. A medição é, em geral, feita com o auxílio duma ponte: é registada, em função do tempo, a tensão de desequilíbrio, que é proporcional à variação da resistência e à subida de temperatura do fio (trata-se de pequenas variações).

4.3 — Nos métodos incluídos no segundo grupo, a medição da temperatura é realizada por intermédio dum termo-par.

No aparelho utilizado por VAN DER HELD e VAN DRUNEN (9) e posteriormente aperfeiçoado (26, 27), o fio aquecido — de manganina, para que a resistência não varie com a temperatura — e o fio do termo-par estão colocados paralelamente no interior dum tubo de vidro de pequeno diâmetro. Neste caso os circuitos eléctricos de aquecimento do fio e de medição da temperatura são distintos.

HILL (28) construiu um aparelho em que o termo-par é formado pelo próprio fio aquecido, que é constituído por dois segmentos de ligas metálicas (Pt-Ag e Pt-Ru) com potenciais termoeléctricos diferentes, mas com resistividades eléctricas e propriedades térmicas sensivelmente iguais. O aquecimento do fio é realizado por uma corrente alternada de alta frequência, sendo deste modo possível efectuar a medição da f. e. m. do par utilizando um filtro. O método de Hill constitui uma variante do que descrevemos, pois, sendo o tempo de ensaio muito curto (20,7 e 62,1 milissegundos), a equação 4 não é aplicável e torna-se necessário utilizar a solução completa da equação diferencial e, por isso, conhecer previamente as propriedades c , ρ , c_1 , ρ_1 do material do fio e do meio a estudar.

4.4 — Um processo óptico de medição da temperatura foi apresentado por LAMM (28) e aperfeiçoado por BRYNGDAHL (29) e baseia-se na variação do índice de refração do líquido com a temperatura: é medido o desvio dos raios luminosos que o atravessam, enquanto o fio é aquecido. Este método é aplicável apenas

a meios suficientemente transparentes e necessita do conhecimento prévio do coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura.

4.5 — A utilização do fio como termómetro de resistência tem a vantagem de utilizar um único fio e aparelhagem relativamente simples. No entanto, este método apresenta, em relação ao de VAN DER HELD e VAN DRUNEN, vários inconvenientes. Em primeiro lugar, como o material do fio tem de ter uma resistividade eléctrica fortemente variável com a temperatura (a quase totalidade dos autores utilizou fios de platina), sucede que a quantidade de calor libertado Q não se mantém rigorosamente constante quando a temperatura do fio sobe, a não ser que se utilize um circuito eléctrico que assegure a constância de Q , como foi realizado por ALLEN (18). Em segundo lugar, para que sejam reduzidos os efeitos das extremidades (§ 3.4), o fio tem de ter um comprimento considerável (em geral de 8 a 20 cm), o que não sucede com o caso do termo-par, em que a temperatura é medida num ponto suficientemente afastado dos extremos (comparem-se, nos §§ 3.4.1 e 3.4.2, as expressões de e_3 e e_4 com as de e'_3 e e'_4). Em terceiro lugar, quando se utiliza um fio nu, a medição da temperatura por variação de resistência é perturbada, em muitos líquidos, por fenómenos electroquímicos.

Para reduzir os inconvenientes apontados em segundo lugar, alguns autores — EUCKEN e ENGLERT (14), GILLAM *et al.* (12, 13), HORROCKS e MCLAUGHLIN (10), BRYNGDAHL (24) — utilizaram apenas uma parte central do fio aquecido para medir a temperatura, tendo para isso soldado àquele, em pontos suficientemente afastados das extremidades, fios que limitam a zona útil da fonte de calor e que servem de ligação à aparelhagem de medição da variação de resistência.

4.6 — O diâmetro do fio deve ser tão pequeno quanto o permitam a construção e o manejo do aparelho, para que sejam reduzidos os erros referidos nos §§ 3.1, 3.3, 3.4.2 e 3.6. Os diâmetros escolhidos pela maioria dos autores estão compreendidos entre 0,01 e 0,1 mm.

4.7 — Em alguns dos aparelhos construídos foi utilizado um galvanómetro para a medição da temperatura, sendo o registo em função do tempo feito por um quimógrafo (14) ou por processos fotográficos (9, 11, 12, 13, 26, 27). O emprego de um galvanómetro, devido aos atritos e, principalmente, à inércia da parte

móvel — em geral trata-se de aparelhos de grande sensibilidade e com tempos de resposta relativamente grandes —, intruz erros consideráveis na medição de grandezas variáveis com o tempo. Estes erros podem, em parte, ser corrigidos, desde que se estude o comportamento dinâmico do galvanómetro, como foi feito por VAN DER HELD e VAN DRUNEN (9) e GILLAM *et al.* (16).

Para evitar estes inconvenientes, mais recentemente foram utilizados aparelhos registadores electrónicos (10, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25).

4.8 — Um método comparativo foi apresentado por GRASSMANN, STRAUMANN *et al.* (19, 21, 22, 23), em que se utilizam dois fios aquecidos, estando um mergulhado no líquido a estudar e o outro num meio que serve de padrão. Cada um dos fios faz parte duma ponte de Wheatstone e as tensões de desequilíbrio das duas pontes — proporcionais às subidas de temperaturas dos fios — são registadas simultaneamente uma em função da outra, obtendo-se uma recta cujo coeficiente angular permite calcular a relação entre as duas condutibilidades térmicas. Por este processo consegue-se uma compensação parcial de alguns erros sistemáticos, como sucede em geral com os métodos comparativos.

APÊNDICE A

Consideremos o fio como uma fonte linear de comprimento L envolvido por um meio ilimitado em todas as direcções e seja $T_L(t, r, z)$ a temperatura num ponto (r, z) no instante t . VAN DER HELD e VAN DRUNEN (9) obtiveram para a derivada da temperatura em ordem a $\ln t$ a seguinte expressão:

$$i_L(t, r, z) = \frac{dT_L(t, r, z)}{d(\ln t)} = t \frac{\partial T_L(t, r, z)}{\partial t} = \frac{Q e^{-r^2/4\alpha t}}{8\pi k} \left[\operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} + z}{\sqrt{4\alpha t}} + \operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} - z}{\sqrt{4\alpha t}} \right] \quad (\text{A-1})$$

em que $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$ é a função de erro.

Fazendo $r = a$ em A-1 (veja-se o que se disse no final do § 2.1), obtemos a expressão da inclinação da curva da temperatura do fio em função de $\ln t$, válida para

valores elevados de $\tau = \alpha t/a^2$ e que representamos por $i_L(t, z)$:

$$i_L(t, z) = i_L(t, a, z) = \frac{Q e^{-a^2/4\alpha t}}{8\pi k} \left[\operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} + z}{\sqrt{4\alpha t}} + \operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} - z}{\sqrt{4\alpha t}} \right] \quad (A-2)$$

Na expressão anterior, o termo entre parêntesis recto representa a influência do comprimento finito do fio. Com efeito, fazendo $L = \infty$ em A-2, fica simplesmente $i_\infty(t) = Q \exp(-a^2/4\alpha t)/4\pi k$, que é a expressão que se obtém derivando 5 em ordem a $\ln t$ e fazendo $r = a$ e que, para valores elevados de τ — que é o caso que nos interessa —, se pode substituir por $Q/4\pi k$. Podemos assim escrever mais simplesmente, pondo $i_\infty = i = Q/4\pi k$:

$$i_L(t, z) = \frac{Q}{8\pi k} \left[\operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} + z}{\sqrt{4\alpha t}} + \operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} - z}{\sqrt{4\alpha t}} \right] \quad (A3)$$

O valor médio de $i_L(t, z)$, ao longo de todo o comprimento do fio, no instante t , será dado por:

$$i_L(t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} i_L(t, z) dz = \frac{Q}{8\pi k L} \int_{-L/2}^{L/2} \left[\operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} + z}{\sqrt{4\alpha t}} + \operatorname{erf} \frac{\frac{L}{2} - z}{\sqrt{4\alpha t}} \right] dz$$

ou, fazendo uma mudança de variável:

$$i_L(t) = \frac{Q}{4\pi k L} \sqrt{4\alpha t} \int_0^{L/\sqrt{4\alpha t}} \operatorname{erf} y dy$$

Mas

$$\int_0^x \operatorname{erfc} y dy = x - \int_0^x \operatorname{erfc} y dy = x - \int_0^\infty \operatorname{erfc} y dy + \int_x^\infty \operatorname{erfc} y dy = x - \operatorname{ierfc} \infty - \operatorname{ierfc} x = x - \operatorname{ierfc} x$$

em que $\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x$ é a função complementar de erro e $\operatorname{ierfc} x$ é a função integral da função com-

plementar de erro, definida como sendo:

$$\operatorname{ierfc} x = \int_x^\infty \operatorname{erfc} y dy$$

Teremos finalmente:

$$i_L(t) = \frac{Q}{4\pi k} \left[1 - \frac{\sqrt{4\alpha t}}{L} \operatorname{ierfc} \frac{L}{\sqrt{4\alpha t}} \right] \quad (A-4)$$

APÊNDICE B

Consideremos um fio de comprimento L e raio a , com condutibilidade térmica k_1 . Vamos supor que a temperatura não varia com o raio em cada secção recta do fio (hipótese válida para $k_1 \gg k$) e que as extremidades do fio são mantidas a temperatura constante: $T_L(t, \pm L/2) = T_L(0, \pm L/2) = 0$. Teremos, para um troço de fio compreendido entre as secções z e $z + dz$:

$$Q dz = h T 2\pi a dz + \rho_1 c_1 \pi a^2 dz \frac{\partial T_L}{\partial t} - k_1 \pi a^2 \frac{\partial^2 T_L}{\partial z^2} dz$$

em que, no segundo membro, os três termos representam respectivamente o calor perdido para o exterior, o calor acumulado e o calor transmitido ao longo do fio (por unidade de tempo). h é o coeficiente de transmissão de calor na superfície do fio. A equação anterior pode escrever-se:

$$k_1 \pi a^2 \frac{\partial^2 T_L}{\partial z^2} - \rho_1 c_1 \pi a^2 \frac{\partial T_L}{\partial t} - 2\pi a h T_L + Q = 0 \quad (B-1)$$

A integração desta equação diferencial foi apresentada por ALLEN (14) para as condições aos limites $T_L(t, \pm L/2) = 0$, com a hipótese simplificativa de desprezar a variação de h com t e z . A solução tem a forma duma série.

Se desprezarmos a capacidade calorífica do fio, a equação anterior fica reduzida a:

$$k_1 \pi a^2 \frac{\partial^2 T_L}{\partial z^2} - 2\pi a h T_L + Q = 0 \quad (B-2)$$

Se admitirmos que h não varia com z , esta equação integra-se facilmente, obtendo-se, com as condições aos limites $T_L = 0$ para $z = \pm L/2$:

$$T(t, z) = \frac{Q}{2\pi a h} \left[1 - \frac{ch \frac{2z}{L} u}{ch u} \right] \quad (\text{B-3})$$

sendo

$$u = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2h}{k_1 a}} \quad (\text{B-4})$$

Na equação (B-3) vê-se facilmente que é:

$$\frac{Q}{2\pi a h} = T(t) \simeq \frac{Q}{4\pi k} \ln \frac{4\tau}{C} \quad (\text{B-5})$$

sendo $T(t)$ a temperatura do fio de comprimento infinito, dada por (4); com efeito, fazendo em (B-3) $L = \infty$, o segundo termo do parêntesis anula-se. Teremos, portanto:

$$T_L(t, z) = T(t) \left[1 - \frac{ch \frac{2z}{L} u}{ch u} \right] \quad (\text{B-6})$$

De (B-5) tiramos o valor de h :

$$h = \frac{2k}{a} \frac{1}{\ln \frac{4\tau}{C}}$$

que, substituído em (B-4), permite obter:

$$u = \frac{L}{a} \sqrt{\frac{k}{k_1}} \frac{1}{\sqrt{\ln \frac{4\tau}{C}}} \quad (\text{B-7})$$

O valor médio da temperatura ao longo de todo o fio é:

$$T_L(t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} T_L(t, z) dz = T(t) \left[1 - \frac{th u}{u} \right] \quad (\text{B-8})$$

5 — CONCLUSÃO

Um número considerável de investigadores ocupou-se do método cujos fundamentos apresentámos e os problemas teóricos que ele levanta estão hoje quase total-

mente resolvidos. Do que se disse atrás e do estudo da bibliografia citada, pode concluir-se que, desde que se disponha duma boa aparelhagem de registo, o método permite obter resultados com uma precisão comparável à que se consegue com os melhores métodos estacionários, com a vantagem de utilizar uma célula de construção muito mais simples e um tempo de ensaio consideravelmente mais curto.

SIMBOLOGIA

a	raio do fio
c	calor específico a pressão constante
$C = 1,7881\dots = e^{\gamma}$	constante matemática
e	base dos logaritmos naturais;
	erro relativo (com índice)
g	aceleração da gravidade.
$i = \frac{dT}{d(\ln t)}$	inclinação da curva de T em função de $\ln t$
k	condutibilidade térmica.
L	comprimento do fio.
Q	quantidade de calor libertado por unidade de comprimento e por unidade de tempo.
r	raio.
R	raio interior do recipiente
Ra	número de Rayleigh
t	tempo.
$T = \theta - \theta_0$	subida de temperatura.
u	variável dada por 16.
z	coordenada paralela ao eixo do fio.
$\alpha = k/\rho c$	difusividade térmica
β	coeficiente de dilatação volumétrico.
$\gamma = 0,5772\dots = \ln C$	constante de Euler.
ε	emissividade total de radiação

θ	temperatura absoluta
ν	viscosidade cinemática.
ρ	massa específica.
σ	constante de Stefan-Boltzmann
$\tau = \alpha t/a^2$	número de Fourier.

ÍNDICES

sem índice (α, ρ, c, k)	propriedades físicas do meio envolvente.
1	(ρ_1, c_1, k_1) propriedades físicas do material do fio.
c	refere-se ao início da convecção livre.
L	refere-se a um fio de comprimento finito L.

BIBLIOGRAFIA

- Tait, R. W. F. e Hills, B. A., *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 29 (1964).
- McLaughlin, E., *Chem. Rev.*, **64**, 389 (1964).
- Carlsaw, H. S. e Jaeger, J. C., «Conduction of Heat in Solids», 2.^a ed., Oxford University Press, 1959, pp. 344, 345.
- Carlsaw, H. S. e Jaeger, J. C., «Conduction of Heat in Solids», 2.^a ed., Oxford University Press, 1959, p. 261.
- Carlsaw, H. S. e Jaeger, J. C., «Conduction of Heat in Solids», 2.^a ed., Oxford University Press, 1959, p. 191.
- Carlsaw, H. S. e Jaeger, J. C., «Conduction of Heat in Solids», 2.^a ed., Oxford University Press, 1959, p. 189.
- Fischer, J., *Ann. Physik*, **34**, 669 (1939).
- Blackwell, J. H., *Can. J. Phys.*, **31**, 472 (1953).
- Hsu, S. T., «Engineering Heat Transfer», D. Van Nostrand, Princeton, 1963, p. 146.
- Gröber, H., Erk, S. e Grigull, U., «Fundamentals of Heat Transfer», McGraw-Hill, New York, 1961, pp. 313-317.
- Kraussold, H., *Forsch. Gebiete Ingenieurw.*, **5**, 186 (1934).
- Van der Held, E. F. M. e Van Drunen, F. G., *Physica*, **15**, 865 (1949).
- Horrocks, J. K. e McLaughlin, E., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A273**, 259 (1963).
- Falcão, A. F. O., *Técnica*, **28**, 409 (1963).
- Stalhane, B. e Pyk, S., *Tek. Tidskr.*, **61**, 389 (1931).
- Pfriem, H., *Z. Ver. Deut. Ing.*, **82**, 71 (1938).
- Eucken, A. e Englert, H., *Z. Ges. Kältind.*, **45**, 109 (1938).
- Weishaupt, J., *Forsch. Gebiete Ingenieurw.*, **11**, 20 (1940).
- Gillam, D. G. et al., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 641 (1955).
- Gillam, D. G. e Lamm, O., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 657 (1955).
- Allen, P. H. G., in «Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids», The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1959, pp. 350-357.
- Grassmann, P. e Straumann, W., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **1**, 50 (1960).
- Turnbull, A. G., *Australian J. Appl. Sci.*, **12**, 30 (1961).
- Straumann, W., *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech.*, **27**, 290 (1961).
- Grassmann, P. et al., in «Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties», The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1962, pp. 447-453.
- Widmer, F., *Kältetechnik*, **14**, 38 (1962).
- Bryngdahl, O., *Z. Angew. Phys.*, **16**, 258 (1963).
- Jobst, W., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **7**, 725 (1964).
- Van der Held, E. F. M., Hardbol, J. e Karlshoven, J., *Physica*, **19**, 208 (1953).
- Vos, B. H., *Appl. Sci. Res.*, **A5**, 425 (1956).
- Hill, R. A. W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A239**, 476 (1957).
- Lamm, O., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 969 (1960).
- Bryngdahl, O., *Arkiv Fysik*, **21**, 289 (1962).

AGRADECIMENTO

O autor agradece ao Prof. Eng.^o Antônio G. Portela o interesse com que acompanhou este trabalho e ao Instituto de Alta Cultura a concessão duma bolsa de estudo que tornou possível a sua realização.

SUMMARY

The theory of the well known transient hot wire method is presented and the influence of several error sources is studied: wire heat capacity and thermal conductivity, finite dimensions of the system in the axial and radial directions, radiation, free convection and interfacial thermal resistance. The apparatus based on the method are reviewed and compared.



DETERMINATION OF CATIONS IN GROUND WATERS

I—A FLAME-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF ALKALI METALS, MAGNESIUM AND ALKALINE EARTHS

CARLOS PULIDO

M. C. MOREIRA DE ALMEIDA

A. ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa I

A quantitative separation of cations in ground waters is achieved by means of an ion exchanger column eluted with different concentrations of HCl. By flame photometry, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca and Sr can then be determined.

I — INTRODUCTION

1.1 — ANALYSIS OF GROUND WATERS

The classical methods of analysis applied to the determination of cations in ground waters⁽¹⁾ lead generally to lengthy and tedious separations. Complete analyses for such waters are often necessary, with special emphasis for certain elements. The application of those time consuming methods are for such cases hardly compatible with the work in modern laboratories.

Many laboratories have then proceeded to study the application of modern physico-chemical methods to the analysis of such waters in order to overcome this difficulty. Flame photometry provides a simple method whose advantages for this type of analysis are difficult to match by any other current technique.

This method has many advantages, *e. g.* the possibility of determination of each one of the alkali metals without recurring to indirect methods. Strontium is also easily determined by this procedure. However, few exceptions aside, most of the cations present in ground waters may not be determined without previous separations.

1.2 — FLAME PHOTOMETRY

Flames containing one of these metals show the strong resonance line of the metal plus certain continuous radiation. The most prominent line for each element is the line resulting from the transition between the lowest excited level and the ground state (1). This transition gives rise to the lithium line at 670.8 nm and to the doublets of sodium at 589.0/589.6 nm, of potassium at 766.5/769.9 nm, of rubidium at 780.0/794.8 nm and of cesium at 852.1/894.3 nm. The lines ending in the ground state but originating in the *P* level immediately above the level from which the preceding lines originated, come next in strength. Lines originating from these and other transitions are important when high concentrations of alkali metals are present.

Unlike the alkali metals, the flame spectra of the other cations included in this work contain prominent band systems and lines from the ionic spectra. The most prominent emission line for each of these elements

⁽¹⁾ Ground water — Accordingly to the A.S.T.M. standard is water derived from wells or springs, not surface water from lakes or streams.

is also the resonance line which results from the transition between the lowest excited level and the ground state. For all the elements they are singlets, at 285.2 nm for magnesium, 422.7 nm for calcium and 460.7 nm for strontium. The molecular band systems of these elements which gives the flame its characteristic colorations are of comparable intensity.

Controlling the flame temperature and selecting the wavelength of the detection, several elements can then be determined. With town-gas and air only the transitions between the lowest excited levels and the ground states can be detected. With acetylene or hydrogen and oxygen instead of air, transitions between levels of higher energies and ground state can be detected.

1.3 — CATION SEPARATION

The direct flame photometric determination of most cations in ground waters is difficult or even impossible. There are several interferences, due to other cations and mainly to the anions present in such waters. Many papers have been published on this subject. SKOUGSTAD and FISHMAN (2) report on most of them in their last analytical review on water analysis. In almost every one of these papers different methods for eliminating or neutralising those interferences are described.

Relative concentrations of the cations present in waters from different origins vary in very wide limits. This variation makes the control of those interferences more difficult. Hence the separation of the cations, at least those interfering with each other determination, appears as the only possible way to rely on flame photometry in analysis of spring waters.

A column of ion exchange resin provides us with a very simple and convenient method for this separation. In a previous paper (3) some of us have already described a separation performed with a series of four columns allowing a separation of cations hardly possible by other means.

BURRIEL MARTÍ and C. ALVÁREZ HERRERO (4) got trace elements separated in minero-medicinal waters by using ion exchange resin Zerolit 225 in column, 24 cm long and 1.98 cm wide. They tried several eluents and got the best results with HCl 4N. The method is then compared with the separation of the same elements by extraction with ditizone and sodium diethylthiocarbamate.

A cation exchanger is also used by LI and HUANG (5)

for the sodium and potassium separation, these elements being determined by a modified mercurimetric method. Sodium is eluted with HCl 0,2N and potassium with HCl 0,5.N

BEUKENKAMP and RIEMAN III (6) propose a method for determining sodium and potassium, employing ion exchange as a means of separation. The exchanger used is colloidal Dowex 50 and the eluent is HCl 0,7N. Elutions at elevated temperatures (70° C) separate magnesium, which at 24° C is not separated from potassium. However, the higher temperature brings sodium and potassium closer together.

SWEET, RIEMAN III and BEUKENKAMP (7) use the same resin and the same eluent to separate lithium, sodium and potassium, achieving also the separation of other cations.

Small amounts of lithium are separated from large amounts of sodium, potassium, calcium and magnesium by RATNER and LUDMER (8) by means of a column of Amberlite IR-120. A mixture of methanol and hydrochloric acid is employed as eluent. The separation being quantitative for lithium, this element is determined by flame photometry.

LERNER and RIEMAN III (9), using colloidal Dowex 50, achieve a quantitative separation of alkaline earths. The eluent is ammonium lactate. Hydrochloric acid was tested but unsatisfactory separation was obtained. Ammonium citrate was unsatisfactory too, because it formed a precipitate inside the column.

With ammoniacal Dowex 50-X8, BOUQUIAUX and GILLARD (10) report the separation of a few milligrammes of strontium and barium from several grammes of calcium. The elution is performed with 0.1 M EDTA, at pH 5.25 for calcium, pH 6.0 for strontium and pH 9.0 for barium.

FRITZ, WAKI and GARRALDA (11) separate quantitatively magnesium, calcium and strontium from each other with a column of Amberlyst XN-1002 in nitrate form. The eluent is a mixture of nitric acid with methyl or ethyl alcohol.

TSUBOTA (12) separate cations from spring waters by means of an ion exchange column with Dowex 50-X8 in hydrogen form. Elution is performed with hydrochloric acid and buffer solutions of formic acid-ammonium formate at different pH values. This method is suitable for determining trace elements in spring waters.

An ion exchanger is also used by BROOKS (13) for determining trace elements in sea water. The exchanger is the strong basic anion-exchange resin Amberlite

IR-400. Some of the trace elements are eluted and the resin itself is ignited. The ash and the effluent are analysed spectrochemically⁽¹⁾.

It became apparent from all the preceding papers that ion exchange separation could be successfully applied to the analysis of trace elements in ground waters. The problem was to find a convenient separation technique without interference on the flame photometric determinations. Then the separated elements would be identified and determined by flame photometry.

A simple and reliable method is described whose selectivity and sensitivity match our needs for analysing ground waters of different types. The separation achieved is almost complete for every element. For those cases where separation is not total, there is no noticeable interference on the photometric determination. The eluents used do not interfere with the determination.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — SEPARATION OF CATIONS

Experiments with different ion-exchange resins were carried out, and different eluents were tested as well. Besides some inorganic acids, several buffer solutions were used. Between the papers previously cited the one by TSUBOTA (12) brings us closer to the solution of our problem.

A separation technique has been improved using a column of Dowex 50W-X8 eluted with hydrochloric acid solutions of different concentrations. The use of a single substance as eluent even if different concentrations ought to be used, makes the treatment easier, specially in this case where hydrochloric acid does not interfere with flame photometry determinations.

The separations obtained with this acid at convenient concentrations are practically complete for the elements of the first and second groups of the Periodic Table.

First experiments were always performed with reagents of analytical-reagent grade dissolved in bi-distilled water. The salts used were chlorides whenever possible.

For every type of column, a second series of experiments were performed with laboratory prepared solutions of chlorides of several cations dissolved in Luso mineral water. We use this method to approach the actual composition of spring waters, since Luso mineral water is a very lightly mineralized one (residue on evaporation = 40 mg/dm³) with pH = 6.2.

The elution of strontium, was studied by addition of known amounts of this element to different types of water, since its concentration is always too low to perform the study of the optimal elution conditions. In case its presence was detected in a sample of water, the result was checked against the addition of a known amount of this element to another sample of the same water.

After the approval of a certain type of resin column in the preceding experiments, a new series was to be performed with Foz da Sertã water. This is a very rich water from the point of view of cations, specially other than alkali metals or alkaline earths. Its pH = 4.01 is a very convenient one.

With all these solutions and waters, column diameters and lengths were varied, as well as the influent and eluent flow rates.

2.2 — DETERMINATION OF CATIONS

The use of a spectrophotometer with flame attachment, photomultiplier and variable entrance slit, enables the determination of most elements of the first two groups of the Periodic Table by flame photometry.

The same results could never be obtained with a filter photometer. However, in the first part of this work, two filter photometers were used, but soon the impossibility of getting interesting results with them became evident.

2.3 — PRACTICAL

2.3.1 — Ion exchange resin

Dowex 50W — X8, 50-100 mesh, from Dow Chemical Co., in column 1.1 cm in diameter and 24 cm in length, was the ion exchanger used. Its treatment was performed with HCl 2N after which it was thoroughly washed with bi-distilled water.

2.3.2 — Influent

Volumes of 500 or 1 000 cm³ of ground waters were allowed to percolate through the column, according

⁽¹⁾ This paper was already in press when references of three more papers came to us: I. L. Barbanly, *et al.* — *Azerb. Khim. Zhur.*, 6, 93, (1963) separate Li from alkali and alkaline-earth metals by a cationic exchanger eluting with different concentrations of HCl; L. Mazza *et al.* *Gazz. Chim. Ital.*, 95, 599 and 610, (1965) separate Li, Na, K, Mg, Ca, Sr and Ba in artificial mixtures, eluting also with HCl.

to their degree of mineralization. The flow rate was $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ in both cases. After passing the water, the column was washed with 250 cm^3 of bi-distilled water with a flow rate of $2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

For waters with high carbonate or bicarbonate contents it is necessary to prevent CO_2 releasing inside the column. For this, carbonate ions must be decomposed by adding dilute hydrochloric acid without allowing precipitation. The addition of acid must be controlled by potentiometric titration. CO_2 is eliminated by boiling the solution. After boiling pH must be checked again and corrected to the equivalence-point if necessary.

2.3.3 — Effluents

Effluents were analysed for all cations involved in this work, with negative results.

2.3.4 — Eluents

Hydrochloric acid at different concentrations is the eluent used for all types of influents. The concentrations are indicated in table 2. The flow rate for the elution is always $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

2.3.5 — Eluates

The eluates were collected in fractions of about 5 cm^3 in fraction collector.

2.3.6 — Flame photometry

A Beckman DU quartz spectrophotometer equipped with Model 9200 flame attachment and photomultiplier unit was employed. Hydrogen and oxygen were used for all cases.

The emission lines and slit widths for every element are tabulated in table I. For a given element the emission readings are compared with calibration curves over limited concentration intervals. These intervals were chosen as narrow as possible for each case in order to get the best possible accuracy. For plotting the calibration curves, standard solutions with composition similar to the waters were used.

3 — RESULTS

The alkali elements, the magnesium and the alkaline earths in ground waters are retained by the ion exchange column. In the effluents traces of these elements were not detected.

According to the results shown in figures, the elution of these elements is performed by means of hydrochloric acid solutions of increasing concentrations according to their appearance in the Periodic Table: lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, magnesium, calcium and strontium.

Lithium is eluted with $\text{HCl } 0.2 \text{ N}$.

Sodium is eluted with this same concentration of eluent but the separation of these two elements is very often complete. Even when it is not complete, no problem arises as there is no interference on determinations. The degree of separation depends on the relative concentrations of each one of these elements on the water. This separation of lithium from sodium is very important from the analytical point of view, since it allows its determination in waters without recurring to subtraction methods.

After the elution of sodium, if large quantities of $\text{HCl } 0.2 \text{ N}$ are still percolated through the column, the elution of potassium begins. However, the best eluent for this element is $\text{HCl } 0.7 \text{ N}$.

With the same eluent concentration rubidium and cesium are also eluted, if present. They elute always after the potassium, according to their appearance in the Periodic Table. Large quantities of the same eluent, after the elution of potassium (and rubidium and cesium if it is the case) lead to the elution of magnesium, which is hardly complete with this concentration of eluent. $\text{HCl } 1.2 \text{ N}$ is the best eluent for this element.

After the elution of magnesium the increasing of acid concentration to 2 N elutes the alkaline earth metals, following the Periodic Table succession. Their separation is not always complete, the curves showing

Table I

EMISSION LINES AND SLIT WIDTHS

Element	Wavelength (nm)	Slit width (mm)
<i>Li</i>	670.8	0.02
<i>Na</i>	589.3	0.02
<i>K</i>	766.5	0.02
<i>Rb</i>	780.0	0.03-0.04
<i>Cs</i>	852.1	0.02
<i>Mg</i>	285.2	0.03
<i>Ca</i>	422.7	0.02
<i>Sr</i>	460.7	0.02

sometimes partial coincidence. However, this coincidence does not affect the determination of each of these elements.

3.1 — ANALYSIS OF GROUND WATERS

After the preliminary work with laboratory prepared solutions, the proposed separation and determination procedures were applied to samples of ground waters of different types.

Table II

CONCENTRATION OF ELUENTS

Eluent	HCl
El I	0.2 N
El II	0.7 N
El III	1.2 N
El IV	2.0 N

Flow rate: 0.2 cm³/min

The results for each water are shown in the figures where concentrations for each cation are plotted against effluent volume. The eluents are listed on table II. Since it would not be convenient to use the same scale for all the elements we decided to choose a scale for

each one, which is indicated before the maximum inside or outside the elution curve. All the determinations were performed by flame photometry.

The content for each element was calculated by weighting the elution curve areas and comparing it against a standard area drawn on the same paper.

In fig. 1 values obtained by elution of the cations dissolved in 500 cm³ of bi-distilled water are plotted. Recorded values agree with the known amounts for each element. This solution was prepared for studying the elution conditions for rubidium and cesium which are seldom present in ground waters in detectable concentrations. Hence it was necessary to confirm their position in the elution, which was done in this case.

Aluminium, when present, is eluted almost simultaneously with calcium which was confirmed by emission spectroscopy. Since this element inhibits seriously the emission of calcium in the flame its presence must be taken on account on the calcium determination. However, as this inhibition is less at higher temperatures, the use of hydrogen-oxygen flame lessens this interference.

Foz da Sertã water (pH = 4.01, residue on evaporation 172 mg/dm³) was then analysed and its elution curve is shown in fig. 2, corresponding to 1 000 cm³ of water. The result shown for lithium does not agree with former analytical results, which also happens for waters

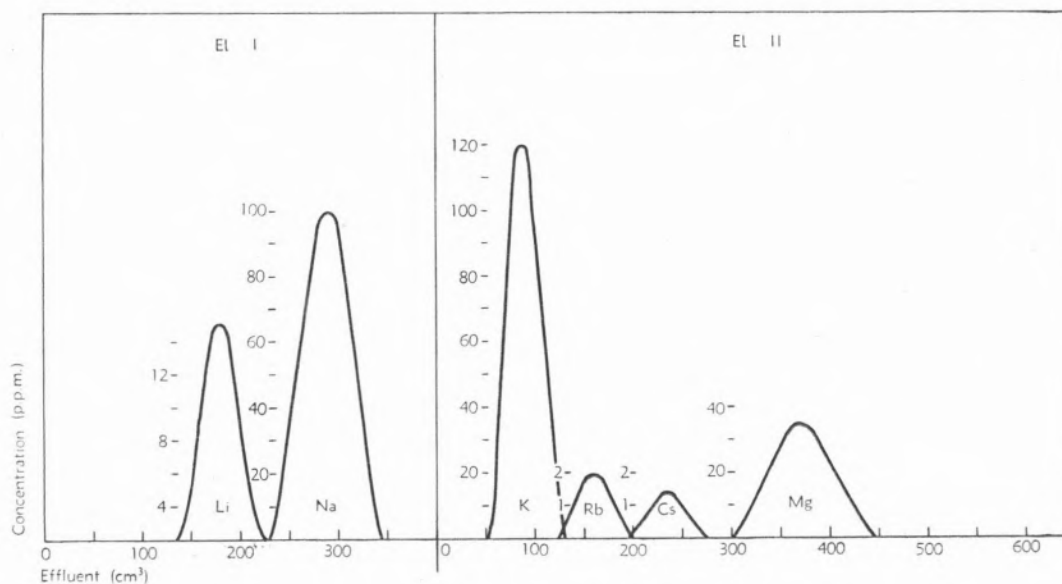


Fig. 1 — Separation of cations from a laboratory prepared solution. Influent volume: 500 cm³. Concentrations in the solution (in p. p. m.): Li — 1; Na — 10; K — 10; Rb — 0.2; Cs — 0.2; Mg — 5.

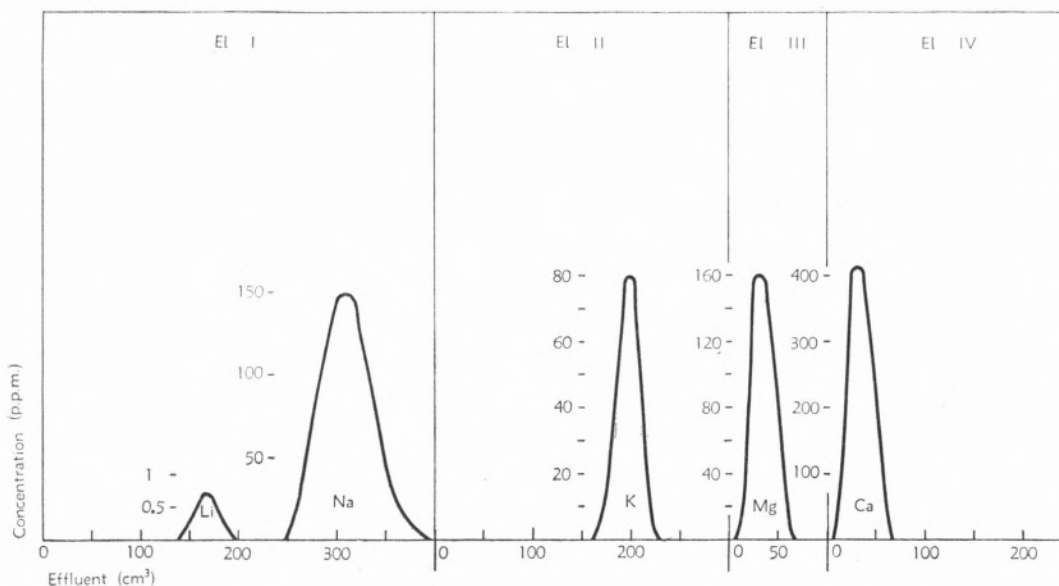


Fig. 2 — Separation of cations from Foz da Sertã water. Influent volume: 1000 cm³. Concentrations in water (in p. p. m.): Li — 0.015; Na — 8.9; K — 2.5; Mg — 4.0; Ca — 11.0.

of other origins. The explanation found for this disagreement is that lithium was formerly determined by difference which produces less reliable results. The results plotted in fig. 3 correspond to Carvalhelhos water (pH = 7.89, residue on evaporation 185 mg/dm³). The influent volume was 500 cm³. The found lithium content is higher than the formerly indicated, but it was confirmed for several analyses. The flame photo-

metric determination of this element suffers no interferences from other ions since it is eluted separately. The presence of strontium was not detected in this water.

500 cm³ of Gerez water (pH = 9.20, residue on evaporation 282 mg/dm³) were passed through the column and the results are shown in fig. 4. The fraction eluted with HCl 0.7N after potassium has gone was con-

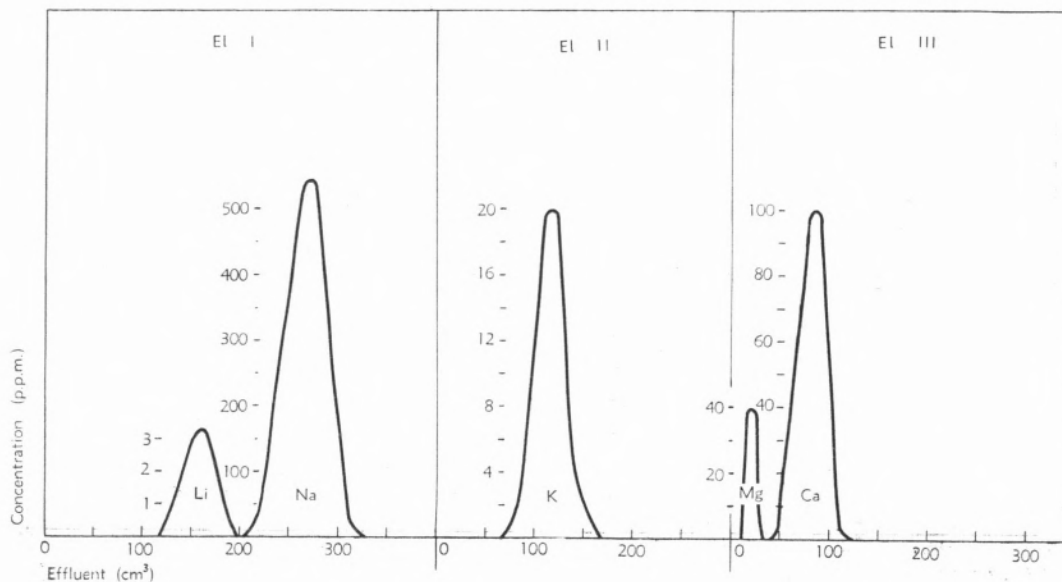


Fig. 3 — Separation of cations from Carvalhelhos water. Influent volume: 500 cm³. Concentrations in water (in p. p. m.): Li — 0.23; Na — 54; K — 1.65; Mg — 0.8; Ca — 5.0.

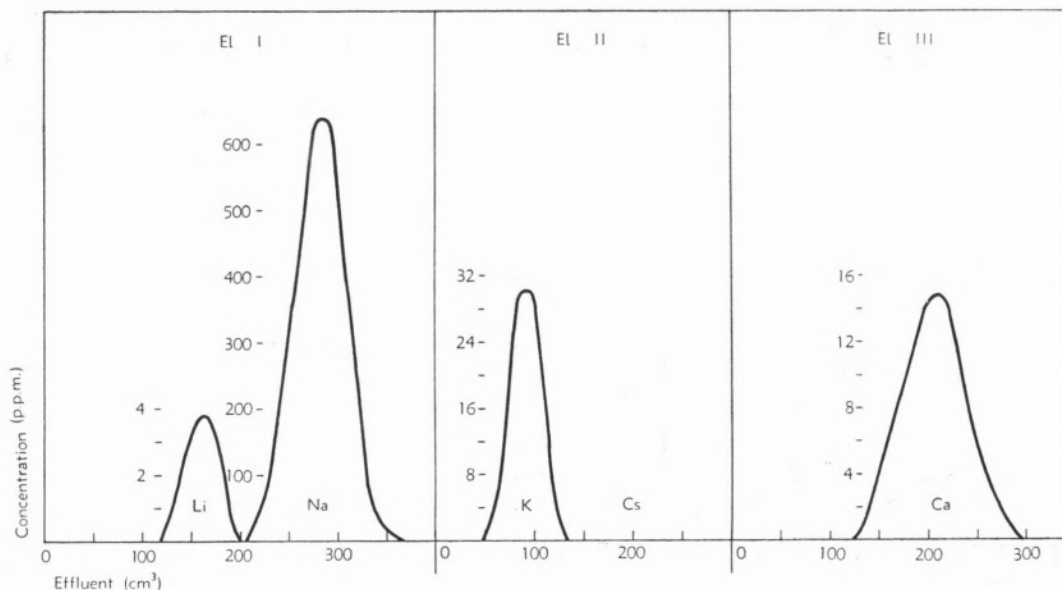


Fig. 4 — Separation of cations from Gerez water. Influent volume: 500 cm³. Concentrations in water (in p. p. m.): Li — 0.32; Na — 88; K — 2.35; Cs — 0.006; Ca — 2.0.

centrated by boiling. Cesium was detected by flame photometry in this fraction. Its concentration is 0.006 p. p. m. in the Gerez water. The elution of this element was carried out according to our previsions. As their concentration is too low to be directly determined, the exact knowledgment of the eluted fraction were cesium and rubidium should appear, if it is the case, makes possible its determination by means of

concentration of that fraction.

Fig. 5 shows the results of the elution of the cations dissolved in 500 cm³ of Pisões (Moura) water (pH = 7.03, residue on evaporation 513 mg/dm³). It is to be noted the detection of strontium, almost completely separated from calcium.

As can be seen in fig. 6, Vimeiro water (pH = 7.6, residue on evaporation 845 mg/dm³) has also strontium

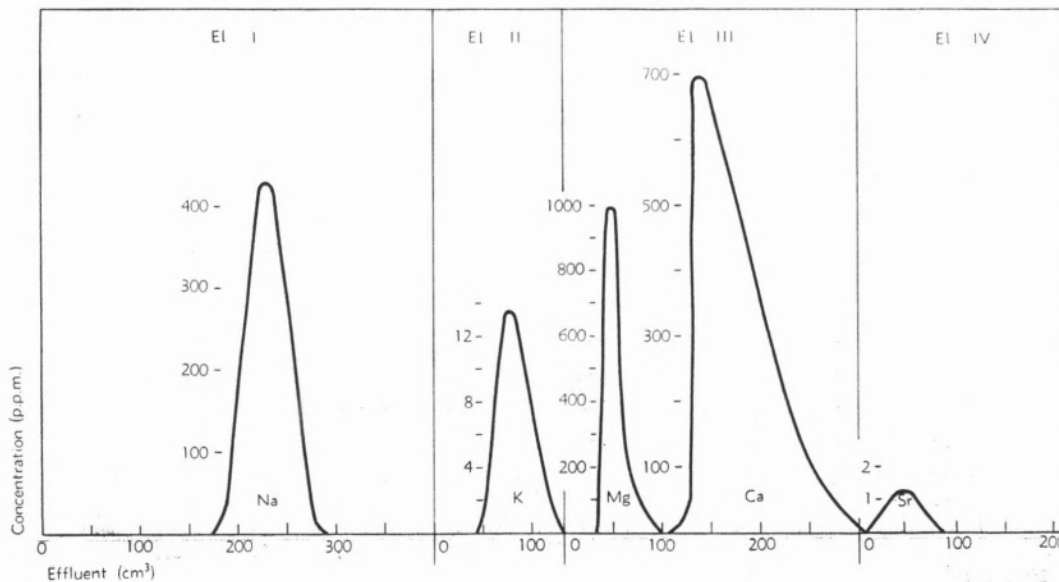


Fig. 5 — Separation of cations from Pisões (Moura) water. Influent volume: 500 cm³. Concentrations in water (in p. p. m.): Na — 43.0; K — 1.0; Mg — 40; Ca — 114; Sr — 0.1.

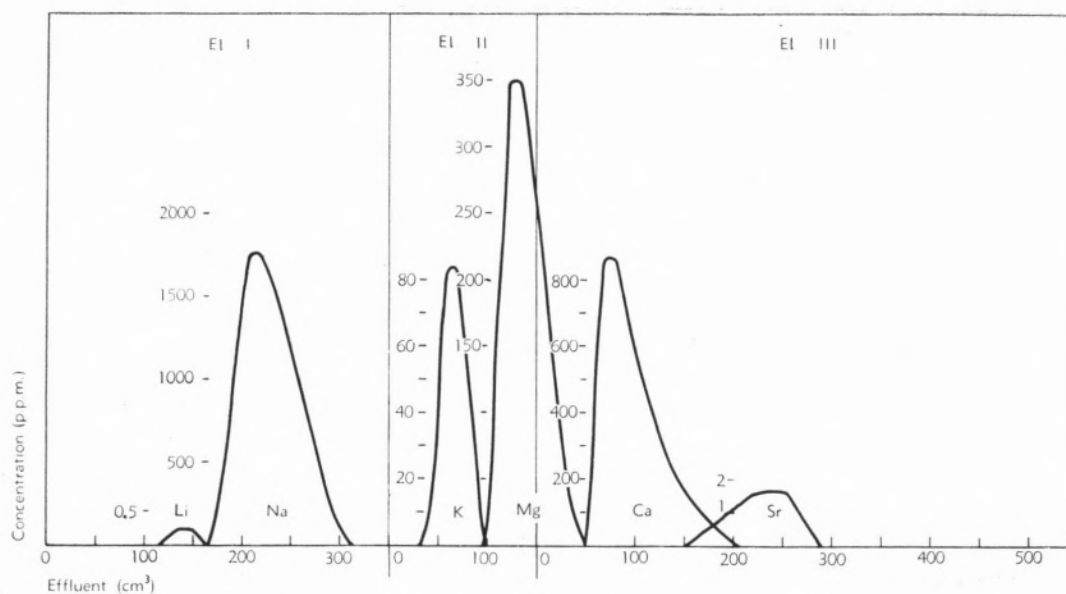


Fig. 6—Separation of cations from Vimeiro water. Influent volume: 500 cm^3 . Concentrations in water (in p. p. m.): Li—0.016; Na—175; K—5.0; Mg—33; Ca—100; Sr—0.3.

which elution curve coincides partially with the calcium one. The result for lithium found in this water does not agree with former values, possibly by the reason already pointed out.

In the elution curves for Azenha (Figueira da Foz) water (fig. 7) calcium and strontium become completely separated since the first one was eluted with HCl 1.2N and the last one only was eluted with HCl 2N.

This water has pH value 7.43 and its residue on evaporation is 539 mg/dm^3 .

Vidago (Salus) water (pH = 6.34, residue on evaporation 2.77 g/dm^3) has high bicarbonate content still artificially enriched. Before passing this water through the column its carbonate ions were decomposed by adding hydrochloric acid (see 2.3.2). The elution curves are shown in fig. 8. The lithium concentration

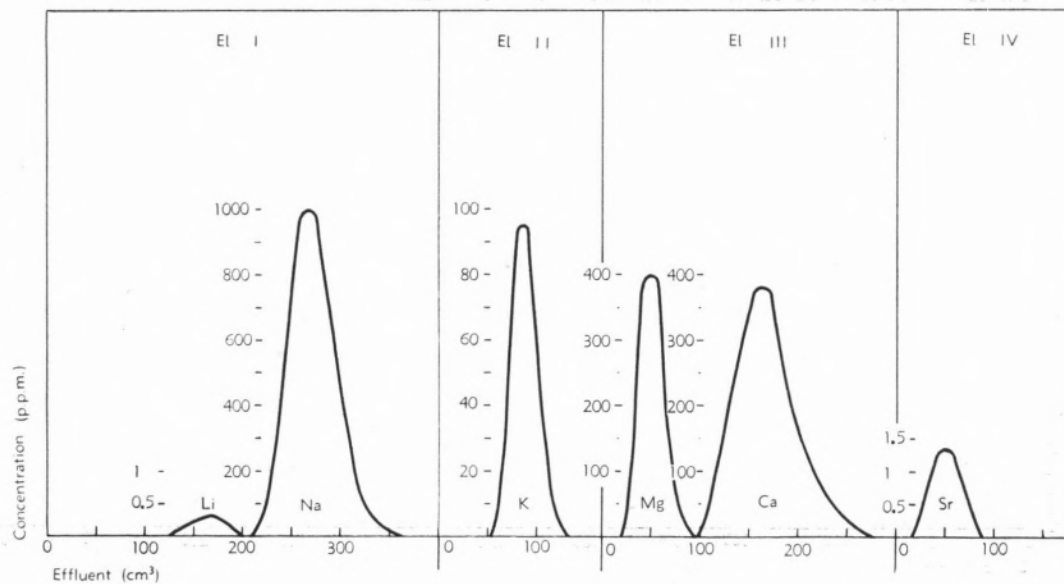


Fig. 7—Separation of cations from Azenha water. Influent volume: 500 cm^3 . Concentrations in water (in p. p. m.): Li—0.01; Na—110; K—6.0; Mg—24; Ca—50; Sr—0.13.

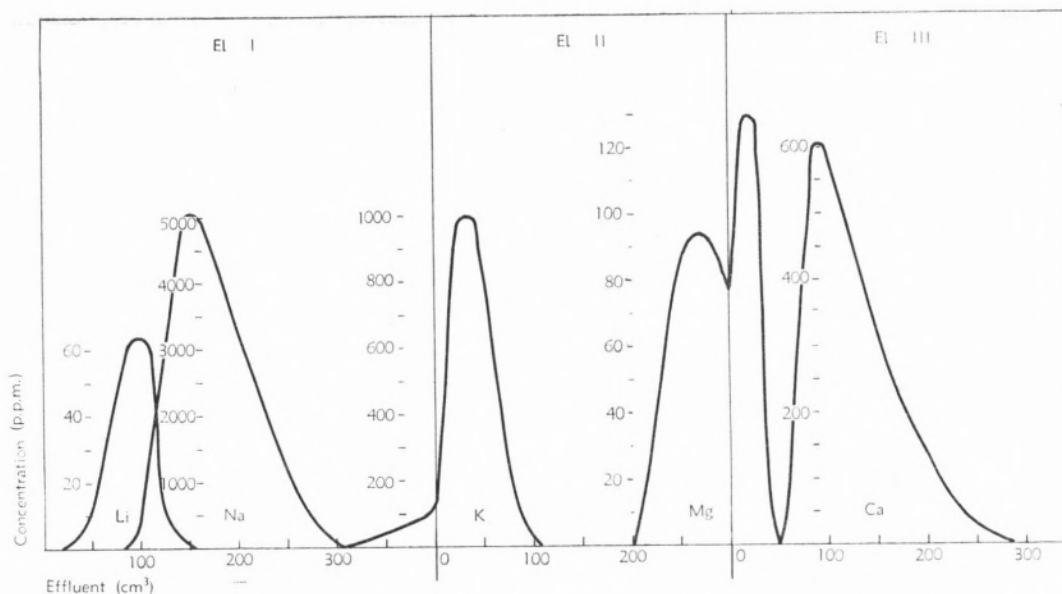


Fig. 8 — Separation of cations from Salus (Vidago) water. Influent volume: 500 cm³. Concentrations in water (in p. p. m.): Li—6.9; Na—913; K—120; Mg—20; Ca—90.

is comparatively high. In this case magnesium was not fully eluted with HCl 0.7N. Only when HCl 1.2N was passed through the column, magnesium elutes completely. This gave raise to the unusual shape of this elution curve.

As the water used for this elution like almost all the others used for this work, comes from commercial carboys or bottles, the results for their analyses do

not always agree with the standard analysis for such waters. Such standard analyses are always made with water collected directly on the spot in a special way, and immediately sent to the laboratory.

The last water used for this work was Pedras Salgadas (Penedo), which residue on evaporation is 1.80 g/dm³. Its original pH is 6.04 but a potentiometric titration (see 2.3.2) was made since this water has high bicar-

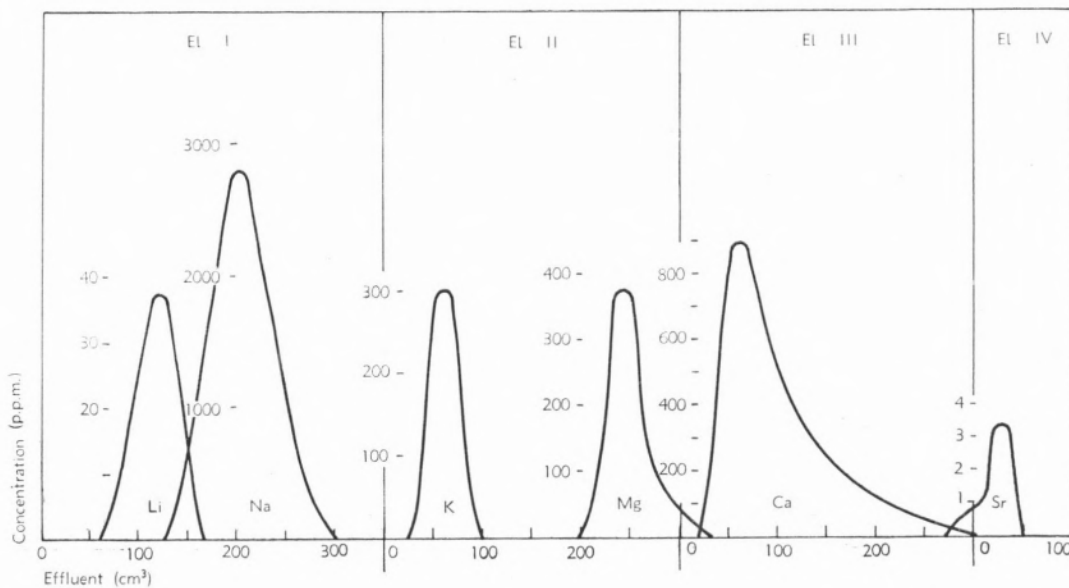


Fig 9 — Separation of cations from Penedo (Pedras Salgadas) water: Influent volume: 500 cm³. Concentrations in water (in p. p. m.): Li—3.3; Na—460; K—20; Mg—33; Ca—158; Sr—0.2.

bonate content, like the Salus one. The pH value of the influent was then 4.5. The elution curves are shown in fig. 9 and present a certain coincidence between lithium and sodium, magnesium and calcium, calcium and strontium curves. These coincidences do not affect determinations.

3.2 — CONCLUSIONS

The accurate determination of the concentration of several ions in ground waters has been a major analytical problem for many years, and the introduction of a practical ion exchange separation method is an important advance in this field. The main advantage of the present separation, however, is the possibility of direct application of flame photometry to many cations whose determination is not so easy by other means.

The method has been successfully used for determining the most common elements of the first and second groups of the Periodic Table. Many determinations of these elements are now being carried out in this laboratory to check the present figures against the ones reported in the past.

There are many important problems still to be studied on the separation and determination of other ions, and it is hoped that this technique offers a practical approach to the accurate determination of small amounts of other ions in waters and with materials and equipment normally available in most analytical laboratories.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to acknowledge the aid and encouragement given them by Prof. A. HERCULANO DE CARVALHO, director of laboratory, and to JOÃO DUARTE DE ALMEIDA for all supporting data for this work. The authors are also indebted to Dr. SHINTARO YOKOCHI for his assistance in translating a Japanese text.

REFERENCES

1. Dean, J. A., «Flame Photometry», McGraw-Hill, New York, 1960.
2. Skougstad, M. W. and Fishman, M. J., *Anal. Chem.*, **37**, 232R (1965).
3. Carvalho, A. H. de, Pulido, C. M. and Almeida, A. G. de, *Bol. Acad. Ciênc. (Lisboa)*, **36**, 352 (1964).
4. Burriel Martí, F. and Alvarez Herrero, C., *Inform. Quím. Anal. (Madrid)*, **16**, 68 (1962).
5. Li, L. and Huang, C., *Hua Hsueh Tung Pao*, n.º 1, 50 (1964).
6. Beukenkamp, J. and Rieman III, W., *Anal. Chem.*, **22**, 582 (1950).
7. Sweet, R. C., Rieman III, W. and Beukenkamp, J., *Anal. Chem.*, **24**, 952 (1952).
8. Ratner, R. and Ludmer, Z., *Israel J. Chem.*, **2**, 21 (1964).
9. Lerner, M. and Rieman III, W., *Anal. Chem.*, **26**, 610 (1954).
10. Bouquiaux, J. J. and Gillard, J. H. C., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 273 (1964).
11. Fritz, J. S., Waki, H. and Garralda, B. B., *Anal. Chem.*, **36**, 900 (1964).
12. Tsubota, H., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **81**, 927 (1960).
13. Brooks, R. R., *Analyst*, **85**, 745 (1960).

RESUMO

Com uma coluna de resina permutadora catiónica efectua-se a separação de catiões contidos em águas naturais. A eficiência da separação permite dosear por fotometria de chama Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca e Sr.



Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, continuando nos dois próximos números da *Revista Portuguesa de Química*. Para maior facilidade de consulta, fornece-se já um glossário dos símbolos mais frequentemente usados e a lista da bibliografia, que vão publicados na pág. 109

ESTUDOS COM COMPLEXONAS (1)

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

Contribuindo para o esclarecimento da influência da estrutura dos ligantes e do tipo de elemento central na estabilidade dos respectivos complexos, apresentam-se os resultados do estudo das reacções duma série de iões mono- e bivalentes com diversos ácidos poliaminocarboxílicos («complexonas»).

Utilizaram-se como ligantes alguns produtos comerciais correntes (ácidos iminodiacético, metiliminodiacético, 2-hidroxíciclo-hexiliminodiacético, nitrilotriacético, etilenodiaminotetracético e 1,2-diaminopropanotetracético), bem como outros produtos sintetizados, a maioria, pela primeira vez (ácidos uramildiacético, 1-metiluramildiacético, 1,3-dimetiluramildiacético, o-hidroxifeniliminodiacético, o-metoxifeniliminodiacético, o-mercaptifeniliminodiacético, o-carboxifeniliminodiacético e ciclo-hexiliminodiacético).

1 — INTRODUÇÃO

1.1 — ASPECTO GERAL DO PROBLEMA

O estudo dos compostos de coordenação, que tanto interesse têm despertado nos últimos anos, deu origem a uma renovação total da Química Inorgânica, com importantes repercussões em vários outros domínios da química moderna. No campo particular da Química Analítica, a possibilidade de utilização de complexantes, em especial de ácidos poliaminocarboxílicos, como agentes sequestrantes e reagentes para determinações volumétricas abriu horizontes novos e, em curto espaço de tempo, assistiu-se a uma expansão de técnicas e métodos que dificilmente terá sido igualada anteriormente ou poderá talvez vir a ser igualada no futuro.

Os primeiros trabalhos com complexonas devem-se a BRINTZINGER (1), PFEIFFER (2) e aos seus colaboradores, que prepararam, no estado sólido, complexos dos ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA) e nitrilotriacético (NITA). Mais tarde, SCHWARZENBACH (3) e col. retomaram o problema noutra base, analisando a formação desses complexos em solução aquosa e determinando os valores das respectivas constantes de estabilidade. O seu grupo de investigadores sintetizou numerosos ácidos poliaminocarboxílicos («complexonas») e estudou-os exaustivamente sob este ponto de vista. Entretanto, nos E. U. A., BERSWORTH, MARTELL (4) e col. desenvolveram um método industrial de síntese de complexonas, o que possibilitou uma generalização dos estudos básicos e grande incremento nas aplicações práticas. Hoje em dia não há praticamente qualquer indústria que em muitas e variadas instâncias não tenha feito apelo às extraordinárias propriedades daqueles compostos.

Como consequência dos estudos teóricos, foram-se desenvolvendo paralelamente diversos métodos analíticos, constituindo-se uma nova técnica ora designada por «complexometria» ou «quelatometria». Como seus precursores devem apontar-se principalmente SCHWARZENBACH, IRVING e col., nos aspectos teóricos fundamentais, e PRIBIL, propriamente nas aplicações.

Mais recentemente, a teoria das «titulações complexométricas» foi substancialmente desenvolvida, em especial por RINGBOM (5) e WANNINEN (6) na Finlândia, CHABEREK, MARTELL (7) e REILLEY (8) nos E. U. A.

A grandeza fundamental sobre a qual se apoiam os estudos teóricos, os métodos analíticos e as aplicações

(1) Dissertação de doutoramento.

práticas é o valor das constantes de estabilidade termodinâmicas dos complexos, que permitem prever a possibilidade de formação destes em diversas condições, e todos os autores são unânimes em reconhecer que esses valores dependem não só de diversas características dos ligantes como da natureza dos iões dos metais em solução. Entre as características importantes dos ligantes devem mencionar-se o número de átomos coordenantes, o seu tipo e a sua basicidade, a possibilidade de formação de anéis de quelação, o número destes anéis e o grau de tensão neles criado, a existência de grupos provocando impedimentos espaciais, etc. A influência destas características ainda não está totalmente compreendida.

No que respeita aos metais cujos iões funcionam como elementos centrais nos complexos, os efeitos dominantes sobre a estabilidade têm origem na estrutura electrónica específica de cada um, tendo sido propostas nesta base diversas classificações. As mais conhecidas são as de AHRLAND, CHATT e DAVIES (9) e a de SCHWARZENBACH (10), bastante diferentes na definição e na essência.

Os primeiros autores distinguem duas classes de metais que designam por classe (a) e classe (b); à primeira pertencem os metais que formam complexos mais estáveis com os elementos mais leves de cada grupo de doadores no Quadro Periódico, isto é, com o azoto, o oxigénio e o flúor; à segunda pertencem os metais que formam complexos mais estáveis com qualquer dos elementos mais pesados desses grupos de doadores, isto é, o fósforo, o enxofre, o cloro, etc.

Dentro desta classificação, cada estado de oxidação do metal deve ser olhado como um receptor distinto, e assim, por exemplo, o ião Cu^+ pertence à classe (b), mas o ião Cu^{2+} pertence à classe (a). Os elementos típicos da classe (b) ocupam uma zona triangular no Quadro Periódico (fig. 1) e incluem, principalmente,

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Fig. 1 — Metais da classe (b).

o ródio, o paládio, a prata, o irídio, a platina, o ouro e o mercúrio; diversos outros elementos, tais como o cobre, o ruténio, o cádmio, o ósmio, o tálio, etc., apresentam um carácter intermédio.

SCHWARZENBACH propõe uma divisão baseada num critério mais geral: a configuração electrónica apresentada pelo ião do elemento que se considera. Distingue assim três grupos, em que as características principais apontadas são as seguintes:

1.º grupo A — Catiões que possuem a estrutura de um gás inerte: $1s^2$ ou ns^2np^6

É constituído pelos iões dos metais alcalinos e dos metais alcalino-terrosos, pelos iões Al^{3+} , Sc^{3+} , etc. A estabilidade dos complexos destes iões é principalmente determinada por atracções electrostáticas. Os seus aquocomplexos são mais estáveis que os aminocomplexos por ter a água um momento dipolar permanente mais elevado que o amoníaco.

2.º grupo B — Catiões com subníveis d completamente preenchidos: $(n-1)d^{10}$

Fazem parte deste grupo iões como Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Ga(III)$, $In(III)$, $Tl(III)$, etc. A estabilidade dos complexos destes iões é principalmente determinada por diferenças de electronegatividade entre os ligantes e o metal, sendo tanto mais estáveis quanto mais nobre for o metal e menos electronegativo for o átomo doador do ligante. Devido ao elevado poder deformante dos iões, os seus aminocomplexos são mais estáveis que os aquocomplexos, pois o momento dipolar total na molécula de amoníaco (momento permanente + momento induzido) é superior ao da água.

3.º grupo C — Catiões com subníveis incompletamente preenchidos: $(n-1)d^{1-9}$ e $(n-2)f^{1-13}$

É o grupo dos metais de transição e transição interna para os quais se observam propriedades dos dois grupos anteriores. O predomínio de um ou outro tipo de características depende fundamentalmente da carga, raio iónico e potencial de ionização do ião em causa.

O próprio estabelecimento destas classes ou grupos evidencia a possibilidade de boas correlações entre valores das constantes de estabilidade dos diversos complexos que se possam formar dentro de cada tipo de iões e certas propriedades do elemento central, tais como valores do raio iónico, potenciais de ionização e electronegatividades, entre as mais frequentemente utilizadas.

A comparação de valores para iões de grupos diferentes é, no entanto, difícil, pois o número de factores determinantes da estabilidade varia de caso para caso. Para fundamentar esta afirmação bastará relembrar que para os iões dos metais de transição as diferenças de

energia de estabilização do campo dos ligantes (11, 12) e a possibilidade de ocorrência de ligações π ligante-metal ou metal-ligante (13) podem sobrepor-se a outros efeitos e invalidar correlações que seriam de esperar na base de um comportamento «normal» desses iões. Apesar dos numerosos e excelentes estudos existentes sobre a influência do tipo de elemento central na estabilidade dos complexos com ele formados, o problema continua longe de estar completamente esclarecido, principalmente porque alguns grupos de metais foram apenas superficialmente examinados e só muito recentemente se tomou consciência da importância de alguns factores. Encontra-se no primeiro caso a maioria dos iões monopositivos e no segundo a mencionada possibilidade de ocorrência de ligações π dativas metal-ligante.

1.2 — ÂMBITO DA PRESENTE INVESTIGAÇÃO

Os nossos trabalhos têm visado sobretudo o esclarecimento da influência da estrutura dos ligantes e do tipo de elemento central na estabilidade dos complexos. Este é mais uma contribuição nesse sentido, sendo apresentados e discutidos os resultados de estudos realizados com um grupo de iões monopositivos dos grupos Ia, Ib e IIIb do Quadro Periódico: Li^+ , Na^+ e K^+ (com estrutura de gás inerte), Tl^+ (com estrutura do tipo $(n-1) d^{10} ns^2$, não considerada até aqui) e Ag^+ (com estrutura do tipo $(n-1) d^{10}$). Foram também considerados em certo pormenor os complexos dos metais alcalino-terrosos e do zinco.

Os ligantes escolhidos para este trabalho foram, pelo seu interesse analítico e industrial, as «complexonas», e destas, especialmente, as derivadas do ácido iminodiacético.

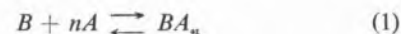
Determinaram-se constantes de estabilidade para os complexos formados pelos iões seleccionados com vários produtos comerciais (ácidos iminodiacético, metiliminodiacético, nitrilotriacético, etilenodiaminotetracético, 1,2-diaminopropanotetracético e 2-hidroxíciclohexiliminodiacético) e com uma série de novas complexonas que sintetizámos para o efeito (ácidos uramildiacético, 1-metiluramildiacético, 1,3-dimetiluramildiacético, *o*-hidroxifeniliminodiacético, *o*-metoxifeniliminodiacético, *o*-mercaptifeniliminodiacético, ciclohexiliminodiacético e *o*-carboxifeniliminodiacético).

A análise da influência da estrutura dos novos ligantes na estabilidade dos complexos por eles formados e a discussão das relações observadas nos complexos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos constituem os pontos centrais da presente dissertação.

1.3 — DEFINIÇÕES. BASES TEÓRICAS DA TÉCNICA EXPERIMENTAL

Pode definir-se «complexo» como uma entidade formada pela associação de espécies mais simples capazes de existência independente.

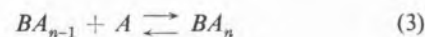
Segundo esta definição, poderão formar-se «complexos» pela associação de partículas neutras ou carregadas, positivas ou negativas. Esta associação pode caracterizar-se termodinamicamente por uma «constante de estabilidade», que é a constante de equilíbrio da reacção.



Será, pois, por definição,

$${}^T\beta_n = (BA_n) / (A)^n \cdot (B) \quad (2)$$

onde os valores entre parêntesis representam «actividades»; ${}^T\beta_n$ designa-se neste caso por «constante de estabilidade termodinâmica *global*» do complexo BA_n . Na verdade, está já perfeitamente estabelecido que a formação de um complexo do tipo BA_n não é instantânea; tem lugar através de uma série de fases e, consoante as actividades dos reagentes e as variações de energia livre de GIBBS, pode acontecer que para determinadas condições coexistam em equilíbrio vários dos sucessivos complexos BA , BA_2 , ..., BA_n . A formação destas espécies pode ser também convenientemente caracterizada termodinamicamente por «constantes de estabilidade *parciais*», TK_n , definidas para a reacção



Será então

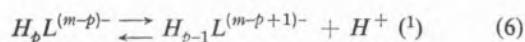
$${}^TK_n = (BA_n) / (BA_{n-1}) (A) \quad (4)$$

A constante global é, evidentemente, o produto das constantes parciais:

$${}^T\beta_n = {}^TK_1 \cdot {}^TK_2 \cdot \dots \cdot {}^TK_n = \prod_n {}^TK_n \quad (5)$$

De acordo com as definições anteriores, os ácidos polibásicos são também «complexos» e podem determinar-se constantes de estabilidade (formação) das várias espécies protonadas. O hábito consagrou, porém, o uso

de «constantes de dissociação», que são constantes de equilíbrio para reacções do tipo de

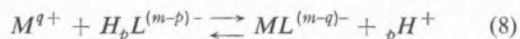


ou seja

$$K_{(m-p+1)}^H = (H_{p-1} L) (H) / (H_p L) \quad (7)$$

Definem-se também neste caso constantes de dissociação parciais e globais, facilmente calculáveis a partir de valores obtidos na titulação dos ácidos respectivos com uma solução-padrão de base forte. Da curva de titulação obtém-se a concentração molar do ácido, a fracção neutralizada e a correspondente concentração hidrogeniônica da solução; será necessário conhecer ainda os «coeficientes de actividade» das diversas espécies para determinar as constantes «termodinâmicas», mas, como mais tarde se verá com maior pormenor, é preferível trabalhar num meio contendo grande excesso de um electrólito neutro que actua como «suporte». Definem-se então constantes «estequiométricas» que dependem apenas da concentração das espécies reaccionais, sendo válidas para o meio em que foram determinadas. Para os complexos formados com iões metálicos o processo poderá ser análogo, pois os ligantes estudados no presente trabalho são bases conjugadas de ácidos no sentido de BRØNSTED.

Na presença do ião metálico estabelece-se o seguinte equilíbrio:



Este tipo de reacção pode ser rigorosamente estudado por potenciometria, utilizando eléctrodos de hidrogénio, quinidrona ou vidro, para medir a concentração hidrogeniônica. Este valor é uma medida da estabilidade relativa dos complexos formados com o metal e com o hidrogenião e, se forem conhecidos os valores das constantes de dissociação do ligante como ácido, facilmente se calculam as constantes de estabilidade dos complexos com o ião metálico.

No caso das complexonas não se formam em geral espécies de complexidade superior a ML_2 ; definindo o «grau de formação» \bar{n} como o número médio de moléculas do ligante coordenadas a cada ião metálico, será (14):

$$\bar{n} = \frac{\text{concentração total de ligante coordenado}}{\text{concentração total do metal}} =$$

$$= \frac{[ML] + 2[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2]} = \frac{[L] \{K_1 + 2K_1K_2[L]\}}{1 + [L] \{K_1 + K_1K_2[L]\}}$$

ou

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)K_1[L] + (\bar{n} - 2)K_1K_2[L]^2 = 0 \quad (9)$$

onde K_1 e K_2 são constantes de estabilidade estequiométricas parciais das espécies ML e ML_2 e os valores entre colchetes representam concentrações molares.

Analizando esta equação, é evidente que se poderão determinar os valores das constantes K_1 e K_2 se se conhecerem pelo menos dois pares de valores para \bar{n} e $[L]$. Em casos mais complicados poderão formar-se complexos protonados ou hidroxocomplexos e será necessário um tratamento matemático mais elaborado, mas, sob o ponto de vista experimental, o problema é idêntico. O cálculo de valores de \bar{n} e $[L]$ pode fazer-se conhecendo as constantes de dissociação ácida do ligante e a concentração hidrogeniônica das soluções em várias fases da neutralização, na presença de uma concentração total conhecida de um dado metal. Neste trabalho utilizou-se a técnica de CALVIN e WILSON (15), onde as várias fases de neutralização são conseguidas por titulação com uma solução-padrão de base forte. Este método fornece grande número de pontos experimentais, o que permite a obtenção de valores óptimos para as constantes e uma estimativa rigorosa dos erros. Os resultados são apresentados no capítulo respectivo à medida que o desenvolvimento da discussão os exige. Seguem-se secções dedicadas à síntese de complexonas, à técnica utilizada e aos métodos de cálculo. Os valores experimentais são dados no texto na forma de curvas de titulação.

2 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 — ESTUDOS COM O ÁCIDO URAMILDIACÉTICO E SEUS HOMÓLOGOS

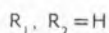
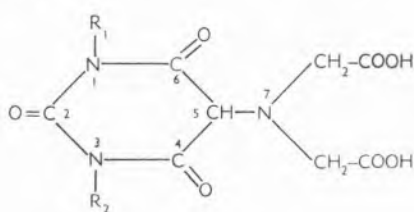
É lícito afirmar que foram os metais alcalino-terrosos os responsáveis directos pelo enorme interesse suscitado

(1) Por uma questão de simplicidade utilizou-se neste trabalho o símbolo H^+ para a espécie H_3O^+ .

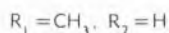
pela introdução das complexonas na rotina analítica. Com efeito, foi com vista à determinação da dureza das águas que SCHWARZENBACH sugeriu pela primeira vez, em 1945, o emprego daquelas substâncias.

Foram, no entanto, ainda necessários alguns anos para que esta sugestão produzisse os devidos efeitos. Nos numerosos estudos que se seguiram, os metais alcalino-terrosos continuaram com lugar de primazia, acompanhados de perto pelos metais de transição da primeira série e por alguns outros elementos isolados, devido a interesses específicos de diversa ordem. Outros elementos foram, porém, quase completamente esquecidos, entre eles os metais alcalinos e, de uma maneira geral, os que existem em solução no estado de catiões monopositivos, como o tálio, a prata e outros. Este desinteresse foi, naturalmente, motivado pela reduzida estabilidade dos complexos formados por aqueles iões, mas o escasso número de valores existentes originou uma lacuna que tem de ser preenchida antes de procurar generalizações e formular leis.

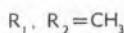
Com este fim iniciámos uma investigação sistemática sobre a estabilidade das espécies formadas pelas complexonas com diversos tipos de iões, em especial com os monopositivos. Como base deste estudo foi escolhido o ácido 5-aminobarbitúrico-7,7-diacético (uramildiacético)-I, uma das primeiras complexonas propostas por SCHWARZENBACH (16), que verificou possuir esta substância uma afinidade invulgar para os iões Na^+ e Li^+ , formando com eles complexos de estabilidade apreciável.



I



II



III

Por não ser um produto comercial, teve de ser encarada a respectiva síntese e, para permitir comparações e esclarecer a influência da estrutura dos ligantes na estabilidade dos complexos, foram igualmente sintetizados dois análogos daquela complexona: os ácidos 1-metil-5-aminobarbitúrico-7,7-diacético (1-metiluramildiacético)-II e 1,3-dimetil-5-aminobarbitúrico-7,7-diacético (1,3 dimetiluramildiacético)-III.

A primeira amostra de ácido uramildiacético, preparado segundo as instruções de SCHWARZENBACH (16), apresentou um comportamento estranho, dando curvas de titulação anómalas, quer quando só, quer na presença de iões metálicos. Estas curvas eram reprodutíveis após sucessivas recristalizações do produto com água desionizada.

Por calcinação obteve-se, porém, um resíduo alcalino, e, finalmente, uma análise elementar mostrou que a substância preparada era realmente um sal ácido, correspondendo à fórmula $H_3Ur.NaH_2Ur.H_2O$ (onde $Ur = C_8H_6O_7N_3$); trata-se, pois, de um caso análogo ao do tetroxalato de potássio $H_2Ox.KHOx.H_2O$ ($Ox = C_2O_4$). Este resultado verificou-se estar de acordo com as curvas de titulação obtidas, consistentes com as calculadas para uma mistura equimolecular dum ácido tribásico H_3Ur com um ácido dibásico hidratado $NaH_2Ur.H_2O$, ou, melhor, para a espécie $NaH_2Ur.(H_2O)H_2Ur$.

A tendência para formar sais ácidos de sódio pouco solúveis e de composição definida foi também notada com os outros dois homólogos sintetizados, e é de crer que esta seja a razão de algumas dificuldades experimentadas por outros autores na síntese destas substâncias (16, 17). No entanto, foi por nós verificado que os ácidos livres podiam ser obtidos com facilidade por recristalizações sucessivas dos sais ácidos com ácido perclórico diluído, e, no caso do ácido uramildiacético, este podia mesmo ser obtido directamente pelo método de SCHWARZENBACH, usando um grande excesso de ácido mineral na precipitação da complexona (vd. secção preparativa).

Os resultados da análise elementar do produto preparado por SCHWARZENBACH correspondem, segundo este autor, a um mono-hidrato — $H_3Ur.H_2O$ — que seria extremamente estável, uma vez que não se notou perda de peso após aquecimento durante 8 horas numa estufa de vácuo a $100^\circ C$ e à pressão de 0,005 mm de mercúrio. Para a nossa amostra, porém, os resultados da análise elementar correspondem ao produto anidro H_3Ur . Também o ácido 1-metiluramildiacético foi obtido na forma anidra e só o ácido 1,3-dimetiluramildiacético, preparado pela primeira vez, se obteve no estado de mono-hidrato, perdendo, no entanto, toda a água após 10 horas de aquecimento a 100° , à pressão de 25 mm de mercúrio. Tem ainda interesse mencionar que algumas tentativas infrutíferas para preparar o ácido tiouramildiacético conduziram à formação de ácido uramildiacético, sempre na forma anidra.

As discordâncias apontadas parecem indicar a possibilidade da existência de duas formas, uma hidratada e outra anidra, para as substâncias preparadas, o que não é anormal; no entanto, deve notar-se que os resultados da análise elementar para o produto obtido por SCHWARZENBACH correspondem melhor aos calculados para o sal ácido $H_3Ur.NaH_2Ur.H_2O$ do que aos calculados para a espécie $H_3Ur.H_2O$ postulada (tabela II.1).

Tabela II.1

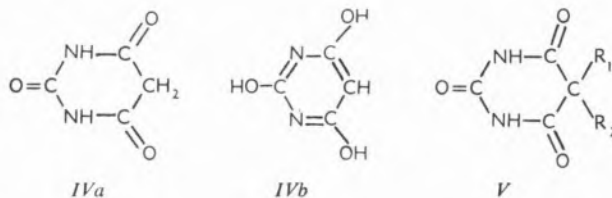
	C	H	N
Presente trabalho	37,1	3,6	16,0
Produto preparado por SCHWARZENBACH	34,35	3,69	15,02
Calculado para H_3Ur	37,1	3,5	16,2
Calculado para $H_3Ur.H_2O$	34,6	4,0	15,2
Calculado para $H_3Ur.NaH_2Ur.H_2O$	34,4	3,4	15,0

Sem se desejar forçar uma conclusão, parece provável que algumas disparidades nos resultados obtidos em pontos comuns do presente trabalho e no de outros autores (16) possam ser explicadas nesta base.

Os valores das constantes de dissociação dos três ligantes foram determinados a partir das respectivas curvas de titulação potenciométrica, tal como se descreve na secção dedicada aos métodos de computação. Para a determinação da primeira e segunda constantes utilizou-se como titulante uma solução-padrão de hidróxido de potássio isenta de carbonato; como electrólito de suporte utilizou-se nitrato de potássio, mantendo a força iónica constante a 0,100 M. Sendo de esperar a formação de complexos com o ião potássio, houve que utilizar para a determinação de pK_3 outro titulante e outro electrólito de suporte, respectivamente hidróxido de tetrametilamónio e nitrato de tetrametila-

mónio. Os valores obtidos apresentam-se na tabela II.2. Estes resultados estão de acordo com as ideias de SCHWARZENBACH acerca da localização dos protões na molécula do ácido uramildiacético; na verdade, os valores de pK_1 e pK_2 correspondem à ionização de grupos carboxílicos, enquanto que pK_3 corresponde à ionização de um radical amónio. A disparidade entre os valores obtidos neste trabalho, calculados para uma força iónica nula usando a equação de DAVIES, e os valores obtidos anteriormente (16), era já de esperar na base das considerações feitas acerca dos produtos utilizados. Para pK_3 , no entanto, a concordância é satisfatória.

O aumento progressivo nos valores de pK_1 e pK_3 verificado na série I, II, III estudada deve-se certamente ao efeito indutivo dos grupos metilo substituintes; o valor de pK_2 mantém-se constante e deve pois corresponder à ionização de um dos carboxilos, menos afectados pelos grupos metilo. O primeiro protão, porém, não pode ser concretamente localizado na molécula das complexonas, como se verá recordando o caso dos barbituratos.



NOLLER (18) afirma que o ácido barbitúrico (IVa) pode ser estabilizado na forma enólica por ressonância no ciclo pirimidínico (IVb) e que as propriedades electrófilas dos dois átomos de azoto aumentam o carácter

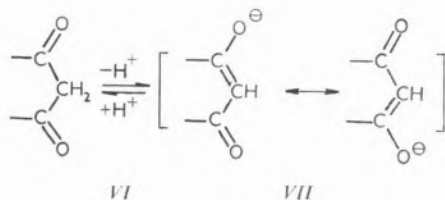
Tabela II.2

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO URAMILDIACÉTICO E SEUS HOMÓLOGOS
($T = 20,0^\circ\text{C}$)

Composto	pK_1	pK_2	pK_3	Ref.:
Ácido uramildiacético (I)	$1,7 \pm 0,3$	$2,67 \pm 0,02$	$9,63 \pm 0,03$	Presente trabalho ($\mu = 0,1$) Presente trabalho ($\mu = 0$, calculado) Valores de SCHWARZENBACH (1)
	1,9	3,1	10,33	
	2,86	3,76	10,44	
Ácido 1-metiluramildiacético (II)	$1,85 \pm 0,05$	$2,67 \pm 0,02$	$9,81 \pm 0,01$	Presente trabalho ($\mu = 0,1$)
Ácido 1,3-dimetiluramildiacético (III)	$2,05 \pm 0,05$	$2,67 \pm 0,02$	$10,12 \pm 0,01$	Presente trabalho ($\mu = 0,1$)

(1) Ref. (16). Valores obtidos a partir de titulações com hidróxido de tetrametilamónio, sem electrólito de suporte, e calculados para uma força iónica $\mu = 0$.

ácido do grupo $\geq C-OH$ situado entre eles, pelo que este ácido ($pK = 4,0$) é ainda mais forte que o ácido acético ($pK = 4,7$). Em favor da sua teoria, NOLLER aponta que a inserção de dois alquilo na posição 5 impede a ressonância na molécula destes derivados do ácido barbitúrico (V), e, uma vez que os grupos imino situados entre dois carbonilos são bastante menos ácidos, serão de esperar valores de pK mais elevados. É nossa opinião, porém, que nem a teoria exposta nem a sua confirmação são satisfatórias, o que se torna evidente examinando os valores das primeiras constantes de dissociação dos ácidos 1-metilbarbitúrico e 1,3-dimetilbarbitúrico, para os quais a ressonância no anel pirimidínico é também impossível (tabela II.3). Parece-nos, portanto, mais provável que o carácter ácido pronunciado de algumas das espécies indicadas esteja antes ligado à possibilidade de ressonância na base conjugada da 4,6-dicetona, que constitui parte das respectivas moléculas (VI e VII).



Na verdade, a estabilização adquirida por ressonância deste anião não será influenciada por substituições simples nas posições 1, 3 e 5, ou por substituição simultânea nas posições 1 e 3. Pelo contrário, a substituição dupla na posição 5 impede completamente a ressonância. Sendo assim, o primeiro protão ionizável nos 5,5-barbituratos (V) não pode ser o mesmo dos restantes casos; é mesmo surpreendente que, nestas con-

dições, o ácido barbitúrico não seja tribásico, uma vez que os barbituratos são dibásicos (19), mas é natural

Tabela II.3

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO BARBITÚRICO E ALGUNS DOS SEUS DERIVADOS ⁽¹⁾

($T = 25^{\circ}C$, $\mu = 0$)

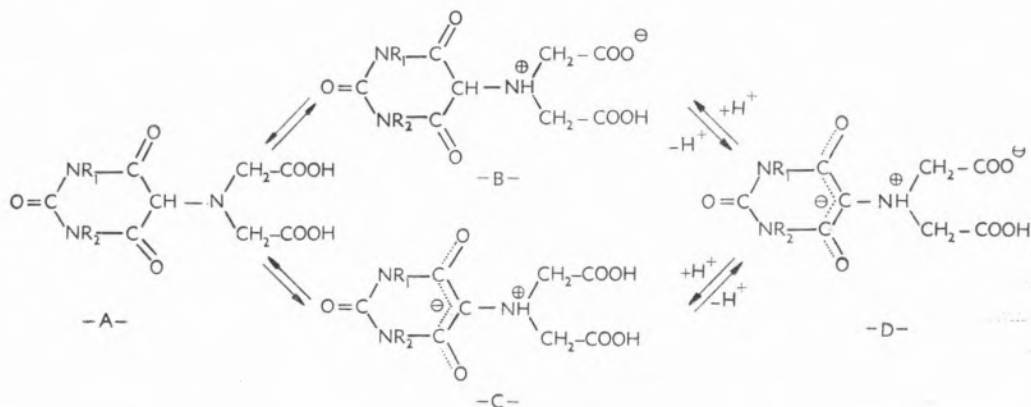
Composto	pK_1
Ácido barbitúrico	4,035
Ácido 1-metilbarbitúrico	4,348
Ácido 1,3-dimetilbarbitúrico	4,679
Ácido 5-isopropilbarbitúrico	4,94
Ácido 5,5-dietilbarbitúrico	7,97
Ácido 5-metil 5-fenilbarbitúrico	7,73
Ácido 5-etil 5-fenilbarbitúrico	7,45

⁽¹⁾ Ref. (69)

que a carga formal negativa no híbrido VII obrigue a que a terceira ionização tenha lugar a um pH inacessível na prática.

Estas conclusões podem aplicar-se aos casos do ácido uramildiacético e seus homólogos, que são, no entanto, mais complexos, porque a introdução do grupo iminodiacetato facilita muito a ionização do protão residual na posição 5. Então, a estrutura da molécula não ionizada deve ser uma das abaixo representadas (A, B ou C) ou um correspondente equilíbrio tautomérico. Por ionização do primeiro protão obtém-se em qualquer dos casos a estrutura D. A linha pontuada representa uma insaturação parcial das ligações, correspondendo pois a um híbrido de ressonância.

As fases de dissociação que se seguem são, evidentemente, a ionização do grupo carboxilo e a do radical amónio.



Este mecanismo parece razoável, mas alguns pontos ficam ainda duvidosos; um deles é o elevado valor de pK_3 para qualquer das complexonas, quando o valor correspondente de pK_2 para o ácido feniliminodiacético é apenas 4,96 em condições análogas; cremos que a diferença se deve ao efeito da carga formal negativa na zona adjacente do anel dos primeiros compostos, mas esta afirmação, evidentemente, não se pode comprovar.

A formação de complexos com as novas substâncias é evidenciada pelas respectivas curvas de titulação potenciométrica, das quais se dá um exemplo (fig. 2). Pode verificar-se que se formam na verdade complexos de estabilidade apreciável, mesmo com os iões K^+ e Be^{2+} , o que não tinha sido notado até ao presente. Na tabela II.4 apresentam-se os valores das constantes de estabilidade calculadas para os complexos das três substâncias estudadas. Em alguns casos formam-se complexos ácidos *MHL* e noutros foi possível determinar os valores para os complexos ML_2 . Incluem-se nesta tabela, para comparação, resultados também por nós obtidos com duas complexonas comerciais, os ácidos nitri-otriacético (NITA) e etilenodiaminotetracético (EDTA), juntamente com outros valores já conhecidos para estas substâncias.

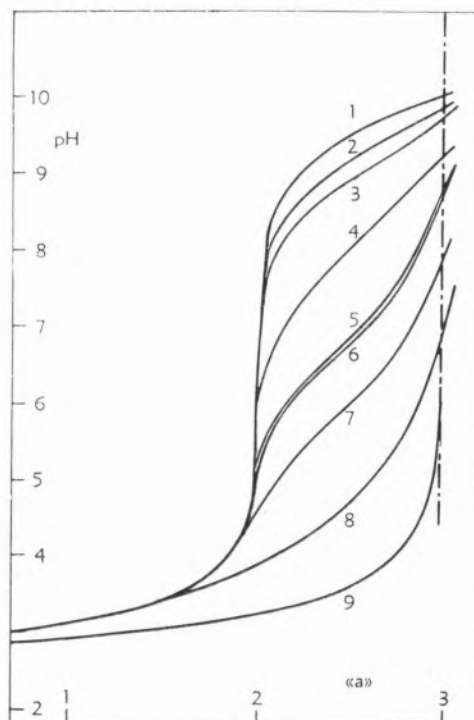


Fig. 2 — Curvas de titulação do ácido uramildiacético na presença de diversos iões.

1. NMe_4^+ (100:1)
2. K^+ (100:1)
3. Na^+ (10:1)
4. Li^+ (1:1)
5. Tl^+ (1:1)
6. Ba^{2+} (1:1)
7. Sr^{2+} (1:1)
8. Ca^{2+} , Mg^{2+} (1:1)
9. Be^{2+} (1:1)

Tabela II.4

VALORES DE LOG *K* PARA AS ESPÉCIES *ML*, *MHL* e ML_2 , COMPLEXOS DE METAIS COM OS ÁCIDOS URAMILDIAÉTICO (I), 1-METILURAMILDIAÉTICO (II), 1,3-DIMETILURAMILDIAÉTICO (III), NITA E EDTA. RESULTADOS VÁLIDOS PARA $T = 20,0^\circ C$ e $\mu = 0,1 M$

Ião	Espécie	I	II	III	NITA	EDTA
Li^+	<i>ML</i>	$4,90 \pm 0,02$	$4,86 \pm 0,01$	$4,91 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,01$	$2,79 (b)$
Na^+	<i>ML</i>	$2,72 \pm 0,01$	$2,67 \pm 0,01$	$2,53 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,02$	$1,66 (b)$
K^+	<i>ML</i>	$1,23 \pm 0,03$	$1,11 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,01$	—	—
Tl^+	<i>ML</i>	$5,99 \pm 0,02$	$5,79 \pm 0,01$	$5,73 \pm 0,01$	$4,74 \pm 0,01$	$6,55 \pm 0,01$
	<i>MHL</i>	—	—	—	—	$2,06 \pm 0,02$
Be^{2+}	<i>ML</i>	$10,36 \pm 0,02$	$10,42 \pm 0,02$	$10,54 \pm 0,02$	$7,11 (a)$	$9,27 (a)$
	<i>MHL</i>	3,44	3,32	3,54		
Mg^{2+}	<i>ML</i>	$8,19 \pm 0,02$	$8,23 \pm 0,01$	$8,29 \pm 0,01$	$5,41 (b)$	$8,69 (b)$
	ML_2	$3,62 \pm 0,05$	$3,72 \pm 0,06$	$3,78 \pm 0,02$		
Ca^{2+}	<i>ML</i>	$8,31 \pm 0,01$	$8,22 \pm 0,01$	$8,13 \pm 0,01$	$6,41 (b)$	$10,70 (b)$
	ML_2	$5,27 \pm 0,02$	$5,38 \pm 0,01$	$5,40 \pm 0,02$		
Sr^{2+}	<i>ML</i>	$6,93 \pm 0,02$	$6,83 \pm 0,02$	$6,82 \pm 0,02$	$4,98 (b)$	$8,63 (b)$
	ML_2	$4,06 \pm 0,10$	$4,19 \pm 0,02$	$4,27 \pm 0,10$		
Ba^{2+}	<i>ML</i>	$6,13 \pm 0,02$	$6,06 \pm 0,01$	$6,00 \pm 0,01$	$4,82 (b)$	$7,76 (b)$
	ML_2	$3,68 \pm 0,10$	$3,85 \pm 0,05$	$3,88 \pm 0,10$		

Todos os valores foram obtidos no presente trabalho, excepto (a) ref.^a 20 e (b) ref.^a 21. Valores para Li^+ , Na^+ e K^+ obtidos num meio com $\mu = 0,1 M ((CH_3)_4 N.NO_3)$; todos os restantes num meio com $\mu = 0,1 M (KNO_3)$.

Os resultados mostram que a ordem de estabilidades dos complexos normais ML é $K^+ < Na^+ < Li^+ < Tl^+$ para os catiões univalentes, e $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}, Mg^{2+} < Be^{2+}$ para os catiões bivalentes.

A substituição sucessiva nas posições 1- e 1,3- não tem influência na estabilidade dos complexos do lítio mas produz um ligeiro abaixamento de estabilidade nos complexos dos outros catiões univalentes, do cálcio, do estrôncio e do bário. Com o magnésio e com o berílio observa-se o efeito contrário e a ordem de estabilidades $Mg^{2+} < Ca^{2+}$, verificada para os complexos do ácido uramildiacético, é invertida para o seu homólogo dissustituído. Quanto à ordem de estabilidades dos complexos ML_2 é sempre $Mg^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$ e os valores das constantes aumentam na série $I < II < III$, de acordo com o aumento de basicidade do átomo de azoto respectivo; na formação destes complexos devem pois estar envolvidos apenas os grupos iminodiacetato de cada ligante.

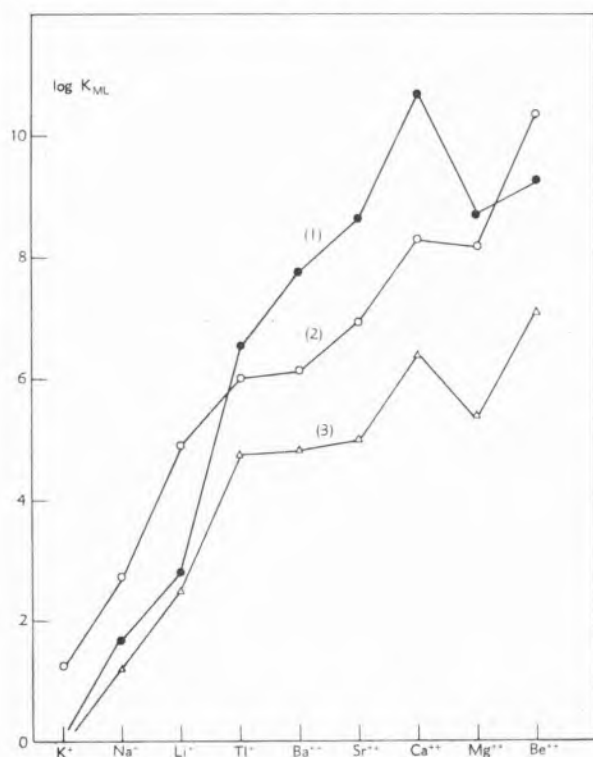


Fig. 3 — Comparação das constantes de estabilidade dos complexos dos ácidos etilenodiaminotetracético (1), uramildiacético (2) e nitrilotriacético (3).

A comparação entre as estabilidades dos complexos dos ligantes sintetizados e dos ligantes comerciais NITA e EDTA pode apreciar-se melhor sob uma forma gráfica.

É o que se faz na fig. 3, escolhendo para representante do primeiro grupo o ácido uramildiacético.

Nesta figura vê-se que, exceptuando o caso do berílio, os complexos do ácido uramildiacético com os metais bivalentes são menos estáveis do que os complexos do EDTA. Isto não constitui surpresa, uma vez que este último ligante é potencialmente hexadentado, enquanto que o primeiro poderá, quando muito, ser pentadentado, se os átomos de oxigénio nas posições 4 e 6- puderem coordenar-se simultaneamente aos metais. O estudo de modelos moleculares mostra, porém, que o plano do anel pirimidínico acomoda-se em relação ao grupo iminodiacetato $-N(CH_2COO^-)_2$ de um modo tal que apenas um dos átomos de oxigénio, na posição 4- ou 6-, pode participar na coordenação. Isto é, o ácido uramildiacético só pode actuar como tetradentado, tal como acontece com o ácido nitrilotriacético. É, pois, tanto mais digno de nota quanto inesperado o facto de serem os complexos do ácido uramildiacético bastante mais estáveis que os do ácido nitrilotriacético e, com os metais alcalinos e berílio, mais estáveis do que com qualquer dos outros ligantes.

Desde logo, a sugestão de SCHWARZENBACH (16) de que o ácido uramildiacético deveria actuar como tridentado e que o efeito indutivo do anel pirimidínico seria responsável pelas invulgares estabilidades observadas é totalmente inaceitável; um tal efeito influenciaria também as constantes de dissociação do ligante na forma ácida e os valores obtidos para as constantes de estabilidade dos complexos não deveriam exceder, por exemplo, os correspondentes ao ácido metiliminodiacético, cujo pK_2 é da ordem de grandeza de pK_3 para a primeira complexona. A explicação para o comportamento desta família de substâncias terá, pois, de apoiar-se noutro ou noutros factores. O exame das constantes apresentadas na tabela II.4 mostra que ao longo da série ácido uramildiacético (I), ácido 1-metiluramildiacético (II), ácido 1,3-dimetiluramildiacético (III) há um aumento de estabilidade para os complexos dos iões de menores dimensões, Mg^{2+} e Be^{2+} , que contrasta com a diminuição de estabilidade verificada nos complexos dos iões de maiores dimensões, como Tl^+ e K^+ ; as variações são pequenas, sugerindo um efeito indirecto de obstrução por parte dos grupos metilo substituintes em II e III. Estes resultados são coerentes, por um lado, com o papel pouco relevante da possibilidade de ressonância completa do ciclo pirimidínico na estabilidade dos complexos formados, e por outro, com uma provável estrutura em «gaiola»⁽¹⁾

(1) Do inglês *cage*.

resultante da orientação do grupo iminodiacetato em relação aos átomos de oxigénio 4- ou 6-, provocada pela coplanaridade dos átomos de carbono C-4, C-5 e C-6. A fig. 4 — fotografia do modelo molecular do ácido 1,3-dimetiluramildiacético — ilustra este ponto. Poderá acontecer que a estrutura indicada seja especialmente favorável à complexação de iões pequenos e, em especial, certamente, daqueles que têm tendência a uma coordenação tetraédrica; daqui resultariam as tendências observadas nos valores das constantes de estabilidade. Compreender-se-ia também a razão pela qual o berílio forma com o ácido uramildiacético e os seus homólogos complexos mais estáveis do que com o EDTA: devido às suas reduzidas dimensões, o ião Be^{2+} «ajusta-se» bem à estrutura favorável dos primeiros compostos, enquanto que a molécula do EDTA tem dificuldade em tomar uma configuração propícia à sua «acomodação». Isto é, as repulsões entre os grupos carboxilato carregados negativamente e a perda de entropia configuracional, resultante da dis-



Fig. 4 — Fotografia do modelo molecular do ácido 1,3-dimetiluramildiacético.

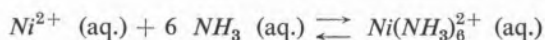
torção necessária para permitir uma interacção efectiva entre os ligantes e o ião Be^{2+} , diminuem consideravelmente a estabilidade do complexo que se possa formar com o EDTA.

Quanto aos complexos dos iões dos metais alcalinos e do tálio, terá de admitir-se outra explicação, sendo provável que as anomalias resultem não de qualquer peculiaridade dos derivados do uramil, mas apenas de uma impotência do EDTA para exercer todas as suas

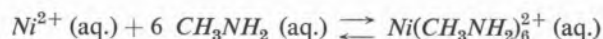
possibilidades coordenativas em relação a estes iões; de facto, é conhecida a reduzida afinidade dos ligantes azotados pelos metais com estrutura de gás inerte (10), e é natural que no EDTA só o átomo de azoto mais fortemente básico (cf. valores de pK para este ácido) possa efectivamente ligar-se com iões dos metais alcalinos. Assim, este ligante seria bastante menos poderoso que o que se poderia esperar em face do seu comportamento habitual, talvez mesmo menos poderoso que o ácido uramildiacético, que possui um só átomo de azoto mas com força básica relativamente elevada e, como se viu, uma estrutura propícia à complexação. Esta hipótese é, porém, bastante discutível, e, de qualquer modo, permanece inexplicado o aspecto mais enigmático do problema: a razão por que o ácido uramildiacético e os seus homólogos, que só podem actuar como ligantes tetradentados, dão complexos mais estáveis do que as outras complexonas tetradentadas típicas, como se evidencia na fig. 2 com a mais poderosa destas — o ácido nitrilotriacético.

Para tentar esclarecer esta anomalia poderemos encarar o problema sob dois ângulos: ou as elevadas estabilidades verificadas são devidas a uma favorável variação de entalpia na reacção de complexação (entalpia ligacional) — e portanto originadas por particularidades estruturais do ligante influenciando na energia de ligação —, ou são devidas a favoráveis variações de entropia (entropia ligacional), frequentemente originadas pela «libertação» de moléculas de água das camadas de hidratação do catião ou do próprio ligante, com o concomitante aumento da energia translacional do sistema.

Para avaliar a influência deste último efeito poderá recordar-se o exemplo clássico das reacções do Ni^{2+} com a amónia e com a metilamina, estudadas por BJERRUM (22)



$$\Delta H^\circ = -19 \text{ Kcal} \quad \Delta S^\circ = -22 \text{ u.e.}$$



$$\Delta H^\circ = +9,7 \text{ Kcal} \quad \Delta S^\circ = +73 \text{ u.e.}$$

Os complexos formados têm uma estabilidade da mesma ordem de grandeza, mas devida, como se vê, a causas diferentes. No primeiro caso, a influência preponderante é a energia de ligação; no segundo,

é a favorável variação de entropia, que resulta, certamente, da libertação de moléculas de água da camada de hidratação do ligante.

Nos complexos do ácido uramildiacético e homólogos poderia admitir-se uma situação semelhante e decidimos portanto determinar as variações de entalpia e entropia em algumas reacções de formação de complexos daquelas substâncias. Como exemplos escolheram-se as reacções entre o ácido uramildiacético e os iões monovalentes Li^+ , Na^+ , K^+ e Tl^+ . Não foi possível estudar a reacção com o ião Ag^+ devido a efeitos secundários não esclarecidos (decomposição do ligante). As variações de entalpia e entropia — ΔH^0 e ΔS^0 — podem obter-se a partir de valores de constantes de estabilidade dos complexos a várias temperaturas. Este método não é tão preciso como o de calorimetria directa, mas é suficiente para o fim em vista. Na tabela II.5 apresentam-se os valores obtidos.

Tabela II.5

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO E DE ESTABILIDADE (pK e $\log K$) PARA OS COMPLEXOS DO ÁCIDO URAMILDIACÉTICO COM PROTÕES E OUTROS IÕES MONOVALENTES. $\mu = 0,1 M ((CH_3)_4 N . NO_3)$

Temperatura (°C)	20°	27°	34°	39°
Hidrogénio, pK_1	1,7	1,82	1,90	2,21
pK_2	2,67	2,83	2,88	2,90
pK_3	9,63	9,47	9,38	9,31
Lítio	4,90	4,70	4,57	4,60
Sódio	2,72	2,54	2,42	—
Potássio	1,23	1,00	0,81	0,70
Tálio	5,99	5,76	5,41	5,33

A variação de entalpia nas reacções calculou-se a partir do coeficiente angular da recta obtida ao representar os valores de $\log K_{ML}$ em função de $\frac{1}{T} ^\circ K^{-1}$; a variação

de entropia calculou-se pela relação $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, verificando-se ser constante na zona de temperaturas considerada. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela II.6 juntamente com valores da variação de energia livre $\Delta G^0 = -RT \ln K$, valores da entropia padrão dos iões em solução $S^0 (M)$ e valores de soma $\Delta S^0 + S^0 (M)$.

Uma vez que a formação dos complexos é favorecida por variações negativas de entalpia e por variações positivas de entropia, a primeira conclusão a tirar em

face dos valores da tabela anterior é que os complexos dos iões estudados são principalmente estabilizados pela entalpia ligacional. No entanto, é curioso notar que os valores de ΔH^0 para os complexos dos metais alcalinos se tornam progressivamente mais negativos na ordem Li^+ , Na^+ , K^+ , enquanto que as variações de energia livre seguem a ordem inversa, que é a de estabilidades crescentes. Deve pois concluir-se que embora os complexos sejam estabilizados pela variação de entalpia na reacção de complexação, é a variação de entropia que efectivamente controla a ordem de estabilidades.

Os valores de ΔS^0 são especialmente desfavoráveis para os catiões de maiores dimensões — K^+ e Tl^+ —; este resultado é compatível com o menor grau de hidratação destas espécies. Realmente, as variações de entropia parecem estar estreitamente relacionadas com as energias de hidratação dos iões metálicos e é possível

Tabela II.6

VALORES DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS PARA AS REACÇÕES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DO ÁCIDO URAMILDIACÉTICO

Ião	$-\Delta G^0(20^\circ C)$	ΔH^0	ΔS^0	$S^0 (M)^*$	$\Delta S^0 + S^0 (M)$
Hidrogénio (HL^-)	12,89	- 6,9	+19 ± 1	0	19 ± 1
Lítio	6,55	- 7,0	- 1 ± 5	+ 3,4	2 ± 5
Sódio	3,64	- 8,7	-18 ± 1	+14,4	- 4 ± 1
Potássio	1,65	-11,8	-35 ± 1	+24,5	-10 ± 1
Tálio	8,02	-15,4	-25 ± 4	+30,4	5 ± 4

Valores de ΔG^0 e ΔH^0 em Kcal/ião-grama; valores de ΔS^0 e $S^0 (M)$ em cal/ião-grama \times grau (u. e. — unidades de entropia).

* Ref.^a (23).

obter boas relações lineares com os valores apresentados por LATIMER (23,24). Mais directamente, porém, poderemos relacionar ΔS^0 com uma função do raio iónico dos catiões; na fig. 5 apresenta-se uma corre-

lação deste tipo, sendo a função $f(r) = \frac{1}{r}$.

Incluem-se na figura alguns valores para os complexos de metais bivalentes com o EDTA, obtidos por STAVELEY e RANDALL (25). A semelhança de comportamento dos diversos grupos de metais é evidente, mostrando que em todos os casos a entropia ligacional depende essencialmente dos mesmos factores.

Estes resultados demonstram que as elevadas estabilidades encontradas para os complexos do ácido uramil-

diacético e seus homólogos não derivam de excepcionais variações de entropia favoráveis, presumivelmente atribuíveis a um estado de hidratação pouco usual daqueles ligantes.

Por exclusão, será a energia de ligação a responsável por tais estabilidades, e é nas particularidades estruturais daqueles compostos que deverá procurar-se uma explicação.

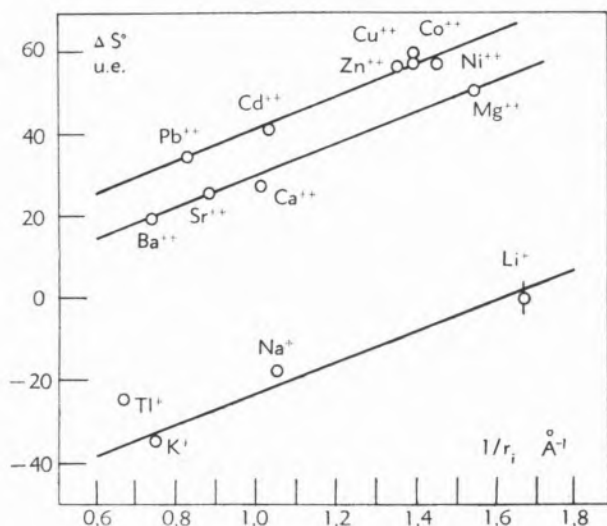


Fig. 5 — Valores da variação de entropia padrão nas reacções de formação de complexos em função do inverso do raio iônico dos metais.

Iões monovalentes — ácido uramildiacético

Iões bivalentes — ácido etilenodiaminotetracético.

Se a nossa hipótese de estruturas em «gaiola» for válida, é de esperar que os complexos formados tenham aproximadamente a mesma forma e difiram pouco no seu volume. Uma vez que em tais condições a sua acção sobre as moléculas de água na vizinhança será análoga, a entropia dos complexos em solução deverá ser quase igual ou variará gradualmente com o raio do ião metálico no complexo. Ora a soma $\Delta S^\circ + S^\circ(M)$ é exactamente uma medida da entropia padrão dos complexos em solução $S^\circ(\text{ML})$, diferindo desta apenas pelo valor, constante em cada caso, da entropia em solução do ião L. Na verdade

$$\Delta S^\circ (\text{reacção}) = S^\circ(\text{ML}) - S^\circ(\text{M}) - S^\circ(\text{L})$$

Então, segundo a nossa teoria, será de esperar uma relação entre os valores de $\Delta S^\circ + S^\circ(M)$ e os valores dos raios iônicos dos catiões estudados. Na fig. 6 poderá verificar-se que existe na verdade uma relação para os

iões dos metais alcalinos e para o ião H^+ (cuja posição não pode ser exactamente fixada), mas o comportamento do Tl^+ é anómalo, embora este ião tenha aproximadamente as dimensões do K^+ . Um caso semelhante foi encontrado por CARE e STAVELEY (26) nos complexos de Pb^{2+} e Sr^{2+} com o EDTA.

É claro que não se trata realmente de uma anomalia, pois as propriedades termodinâmicas dos complexos não são determinadas exclusivamente por factores de forma; devem também depender da natureza da interacção entre o ião metálico e os átomos coordenantes.

No nosso caso, esta interacção é com certeza diferente com o Tl^+ , que é um ião do tipo $d^{10}s^2$, e que, não obstante a presença de par inerte $6s^2$, deverá comportar-se como se possuísse uma carga positiva mais elevada, uma vez que os electrões d têm um poder de «blindagem» relativamente baixo. Então, não só os valores de ΔH° serão desproporcionalmente mais negativos (o que de facto se verifica), mas também a interacção dos complexos do Tl^+ com as moléculas de água na sua vizinhança será diferente da dos com-

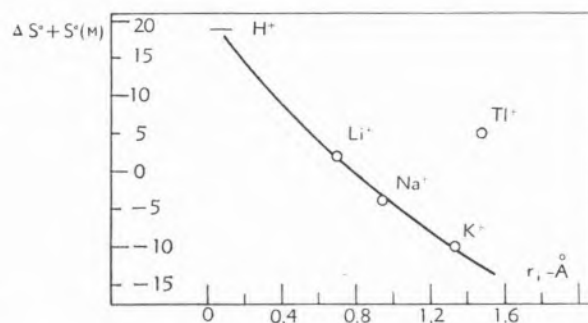


Fig. 6 — Valores de $\Delta S^\circ + S^\circ(M)$ em função do raio iônico dos metais.

plexos dos metais alcalinos e não se poderão estabelecer correlações gerais tão simples como a da figura anterior.

O poder «neutralizante» ou de «blindagem» das várias classes de electrões é, porém, tomado em linha de conta na escala de electronegatividades «absolutas» de ALLRED e ROCHOW (27). A electronegatividade é definida por estes autores como a razão Z_{ef}/r_0^2 , onde Z_{ef} é a carga nuclear efectiva e r_0 é o raio covalente do átomo no estado de valência considerado; é, portanto, proporcional à intensidade do campo eléctrico a uma distância igual ao raio covalente. A fig. 7 mostra que o valor dos logaritmos das constantes de estabilidade

(e portanto a «energia livre ligacional») dos complexos formados pelo ácido uramildiacético com os iões monovalentes considerados é uma função linear da electronegatividade absoluta destes. A electronegatividade absoluta foi calculada por NYHOLM para os metais alcalinos (28) e por nós, segundo o seu método, para o Tl^+ , usando também um valor de Z_{ef} calculado experimentalmente, mas, como aquele autor, o raio metálico de Pauling para r_0 .

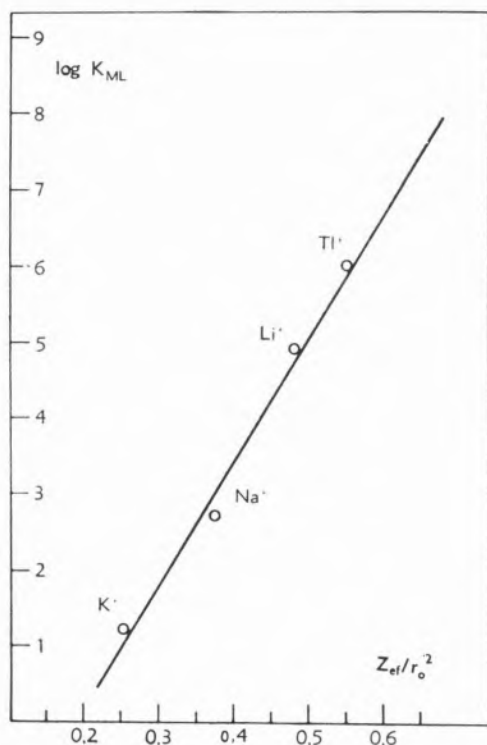


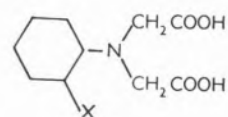
Fig. 7 — Valores dos logaritmos das constantes de estabilidade dos complexos do ácido uramildiacético em função da electronegatividade absoluta dos metais.

Embora o método não seja estritamente válido para este ião, a relação é bastante satisfatória e mostra que a estabilidade dos complexos formados pelo ácido uramildiacético e seus homólogos depende, de um modo regular, dos mesmos factores.

Nestas condições não há qualquer anormalidade no comportamento destas substâncias, como sugeria a fig. 3, e a nossa hipótese de um menor número de coordenação operativo nos complexos do EDTA com o Tl^+ e com os metais alcalinos recebe um apoio considerável. Nos complexos deste ligante há, portanto, a possibilidade de números de coordenação variáveis, o que, com toda

a probabilidade, não acontece com o ácido uramildiacético e seus homólogos. Ora como os complexos formados por esta família de ligantes são *uniformemente* mais estáveis que os complexos formados por outros ligantes tetradentados típicos, a conclusão a tirar é que nos primeiros, por qualquer razão ainda não identificada, o número de coordenação efectivo é superior a quatro.

Para esclarecer este ponto, impõe-se uma comparação entre o comportamento destas complexonas e o de outras com estrutura análoga. Convirá pois estudar substâncias do tipo de VIII,



VIII

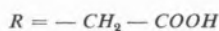
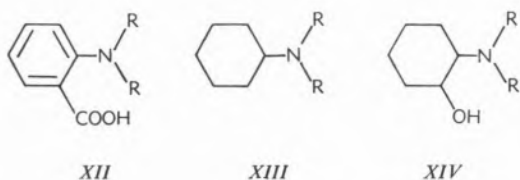
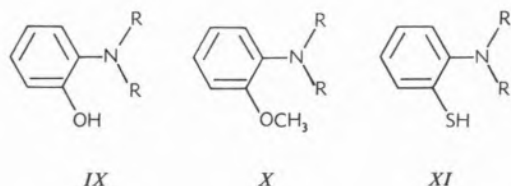
em que X é um doador potencial. O número reduzido destas torna necessário sintetizar novas complexonas, o que oferece oportunidade para estudos mais pormenorizados sobre esta classe de reagentes.

2.2 — ESTUDOS COM O ÁCIDO *o*-HIDROXIFENILIMINODIACÉTICO E OUTRAS COMPLEXONAS

Dos compostos com a estrutura indicada, o mais conveniente para comparação directa será, segundo as nossas hipóteses, o ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético (IX) — $X = OH$ —; esta substância foi por nós sintetizada e, para aprofundar tanto quanto possível o estudo deste tipo de reagentes, preparámos ainda os análogos: ácido *o*-metoxifeniliminodiacético (X) — $X = OCH_3$ —, ácido *o*-mercaptofeniliminodiacético (XI) — $X = SH$ —, ácido *o*-carboxifeniliminodiacético (XII) — $X = COOH$ — e ácido ciclohexiliminodiacético (XIII) — $X = H$, saturado —. Adquirimos também uma amostra de ácido 2-hidroxiclohexiliminodiacético (XIV) — $X = OH$, saturado — único explorado comercialmente (Geigy).

A comparação entre a estabilidade dos complexos formados por IX e X e por XIII e XIV deverá mostrar até que ponto o grupo hidroxilo em IX e XIV estará envolvido na coordenação; a comparação de IX e XI

permitirá verificar o efeito da substituição do átomo de oxigénio por enxofre.

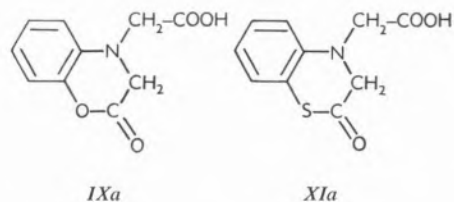


As complexonas XII e XIV foram já estudadas anteriormente (29, 30), mas apenas se calculou um reduzido número de constantes de estabilidade para os respectivos complexos. Também a complexona XIII foi examinada antes (31), mas nós verificámos que o produto utilizado não era suficientemente puro, pelo que os resultados publicados não são válidos, devendo ser substituídos pelos obtidos no presente trabalho. Na secção experimental são dados os pormenores de uma preparação melhorada desta substância.

A síntese do ácido *o*-metoxifeniliminodiacético foi conseguida por condensação da *o*-anisidina com o ácido cloroacético; a reacção dá-se facilmente até à formação de ácido *o*-metoxifeniliminomonoacético, mas a introdução do segundo equivalente de ácido requer condições drásticas, evidenciando o estereo-impedimento exercido pelo volumoso grupo metoxilo. Este impedimento faz-se também sentir posteriormente, provocando uma descarboxilação rápida do composto; todas as medidas foram, portanto, efectuadas em soluções recentes.

Outro aspecto da interacção fácil entre os grupos na posição «*orto*» e os substituintes no átomo de azoto foi verificado na preparação das complexonas IX e XI. Na verdade, estes compostos não puderam preparar-se no estado sólido, sendo obtidas em seu lugar as correspondentes δ -lactonas formadas por eliminação

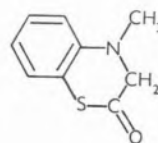
intramolecular de água: ácidos 3,4-dihidro-2-oxo-1,4-benzomorfolina-4-acético (IXa) e 3,4-dihidro-2-oxo-1,4-benzotiazina-4-acético (XIa).



Estas lactonas comportam-se como simples ácidos monobásicos, mas o anel lactónico abre com relativa facilidade e, após a adição de três equivalentes de base, a titulação por retorno corresponde ao sal dos ácidos tribásicos IX e XI. Deste modo, a formação das lactonas não impede o estudo das complexonas desejadas.

A preparação destas substâncias é descrita na secção respectiva e na presente limitar-nos-emos a uma breve menção de alguns pormenores curiosos.

A formação de um anel lactónico em IXa foi confirmada pela frequência de absorção no infravermelho a 1760 cm^{-1} (suspensão em Nujol); a identificação de uma frequência de absorção a 1715 cm^{-1} , correspondente a um grupo carboxílico, prova que IXa não tem, no estado sólido, a estrutura de betaina.



XV

A condensação de *o*-aminotiofenol com ácido cloroacético em meio alcalino deu origem a três produtos: o produto principal cristaliza por simples arrefecimento e foi identificado como 3,4-dihidro-4-metil-1,4-benzotiazina-2-ona (XV); a ausência de grupos carboxílicos livres foi evidenciada pelo espectro no infravermelho. Os outros dois produtos foram obtidos acidificando a mistura reaccional, e diversos ensaios permitiram estabelecer que se tratava da mesma substância — XIa — em duas formas polimórficas com pontos de fusão $69-71^\circ\text{C}$ e $143-5^\circ\text{C}$.

A banda de absorção no infravermelho correspondente ao anel lactónico aparece localizada a 1660 cm^{-1} , en-

quanto que a banda do grupo carboxílico livre se encontra a 1703 cm^{-1} nos dois casos. A forma de ponto de fusão mais elevado é a mais estável e a de ponto

A formação de complexos de IXa e XIa foi estudada após a abertura dos respectivos anéis lactónicos por fervura com a quantidade equivalente de álcali.

Tabela II.7

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE ALGUNS ÁCIDOS POLIAMINOCARBOXÍLICOS

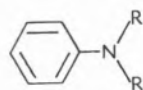
$T = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,1\text{ M}$ (KNO_3 ou KCl)

Ligantes	pK_1	pK_2	pK_3	Ref. ^a
Ácido uramildiacético (I)	$1,7 \pm 0,3$	$2,67 \pm 0,02$	$9,63 \pm 0,02$	(a)
Ácido <i>o</i> -hidroxifeniliminodiacético (IX)	$2,98 \pm 0,01$	$5,43 \pm 0,01$	$11,08 \pm 0,03$	(a)
Ácido <i>o</i> -metoxifeniliminodiacético (X)	$2,69 \pm 0,01$	$5,58 \pm 0,01$	—	(a)
Ácido <i>o</i> -mercaptifeniliminodiacético (XI)	$2,85 \pm 0,01$	$6,30 \pm 0,01$	$9,54 \pm 0,02$	(a)
Ácido <i>o</i> -carboxifeniliminodiacético (XII)	$2,33 \pm 0,02$	$2,98 \pm 0,01$	$7,75 \pm 0,01$	(a)
Ácido ciclo-hexiliminodiacético (XIII)	$2,15 \pm 0,02$	$10,81 \pm 0,01$	—	(a)
Ácido 2-hidroxiciclohexiliminodiacético (XIV)	$2,32 \pm 0,01$	$9,57 \pm 0,01$	—	(a)
Ácido feniliminodiacético (XVI)	2,40	4,96	—	(b)
Ácido 2-hidroxietiliminodiacético (XVII)	2,2	8,73	—	(b)
Ácido 2-metoxietiliminodiacético (XVIII)	2,2	8,96	—	(b)
Ácido 2-carboxietiliminodiacético (XIX)	2,06	3,69	9,66	(b)

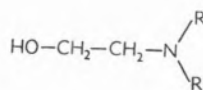
(a) Presente trabalho. Valores válidos para $\mu = 0,1$ (KNO_3).

(b) Ref.^a 21. Valores válidos para $\mu = 0,1$ (KCl).

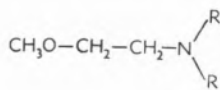
de fusão mais baixo transforma-se lentamente nesta, mesmo no estado sólido, o que requer cerca de dois meses. A substância XV resulta, evidentemente, da descarboxilação destas últimas. Todas estas substâncias



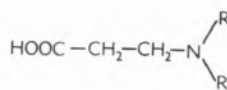
XVI



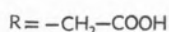
XVII



XVIII



XIX



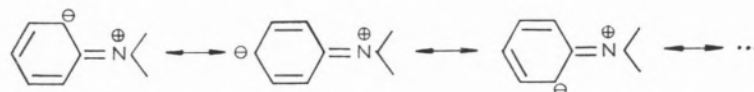
estão em estudo no que se refere a possíveis aplicações terapêuticas, pois conhecem-se produtos com estrutura semelhante que apresentam propriedades sedativas e analgésicas.

Titulações com ácido na presença e ausência de iões metálicos permitiram obter os valores necessários. Para os restantes ligantes seguiu-se o processo normal de titulação directa com uma solução de base forte. As constantes de dissociação das várias complexonas apresentam-se na tabela II.7, juntamente com os valores correspondentes de outros ligantes análogos: ácidos feniliminodiacético (XVI), 2-hidroxietiliminodiacético (XVII), 2-metoxietiliminodiacético (XVIII) e 2-carboxietiliminodiacético (XIX).

Os valores achados para pK_1 correspondem à ionização do protão de um grupo carboxílico, sendo mais baixos no caso das complexonas alifáticas do que no caso das aromáticas, devido ao efeito indutivo negativo dos grupos $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ e $-\text{COOH}$ nas primeiras. Os valores de pK_2 correspondem à ionização dos protões dos radicais amónio, excepto nos casos dos ácidos uramildiacético (I), *o*-carboxifeniliminodiacético (XII) e 2-carboxietiliminodiacético (XIX), para os quais corresponde à ionização do segundo grupo carboxílico. Os casos de IX, X e XI devem comparar-se com o do ácido feniliminodiacético (XVI), em que a participação do átomo de azoto no sistema ressonante do ciclo benzénico origina uma diminuição da respectiva basicidade. Este facto compreende-se facilmente atendendo

às formas canónicas mesómeras em que o átomo de azoto tem uma carga formal positiva (XX).

Os valores de pK_3 obtidos para as complexonas I, XII e XIX correspondem também à remoção do protão do respectivo radical amónio, mas o mesmo não sucede



XX

com as complexonas IX e XI, ácidos *o*-hidroxifeniliminodiacético e *o*-mercaptofeniliminodiacético, para as quais pK_3 corresponde à ionização do grupo funcional substituinte, evidenciando o aumento de carácter ácido

ligantes foi estudada por potenciometria, como habitualmente, e nas fig. 8, 9 e 10 apresentam-se algumas curvas de titulação. As constantes de estabilidade determinadas a partir dos dados destas titulações encontram-se agrupadas na

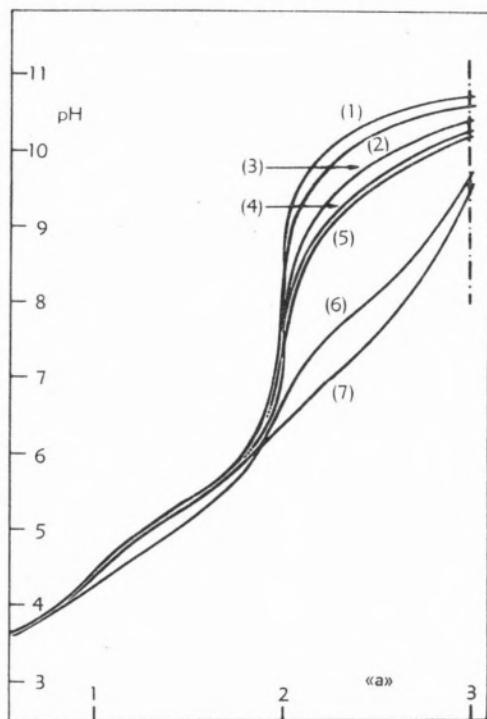


Fig. 8 — Curvas de titulação do ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético na presença de diversos iões.

- (1) K^+ (100:1) (2) Li^+ (1:1) (3) Ba^{2+} (1:1)
 (4) Sr^{2+} (1:1) (5) Tl^+ (1:1) (6) Ca^{2+} (1:1)
 (7) Mg^{2+} (1:1)

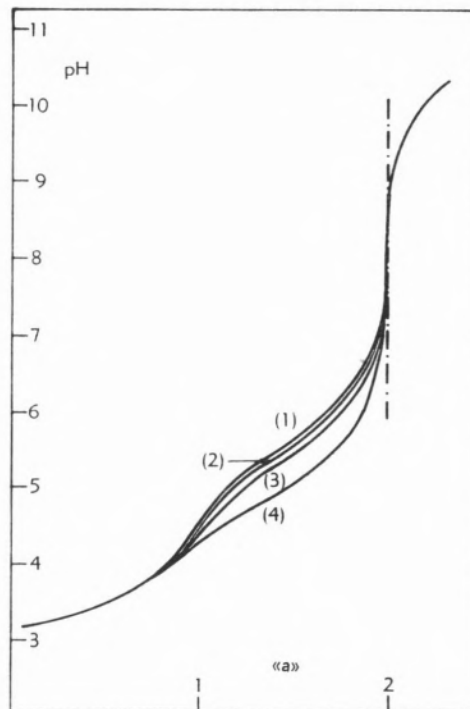


Fig. 9 — Curvas de titulação do ácido *o*-metoxifeniliminodiacético na presença de diversos iões.

- (1) K^+ (100:1) (2) Sr^{2+} e Ba^{2+} (1:1)
 (3) Ca^{2+} e Ag^+ (1:1) (4) Tl^+ (10:1)

dos fenóis e tiofenóis em relação aos álcoois e tióis, devido à interacção dos átomos de oxigénio e enxofre com o ciclo aromático.

A estabilidade dos complexos formados pelos novos

complexona IX intervém certamente na coordenação dos iões metálicos, pois os complexos desta substância são mais estáveis que os da complexona X, embora os átomos de azoto de ambas tenham aproximadamente

a mesma basicidade ($pK_2=5,43$ e $5,58$, respectivamente). A diferença de estabilidades aumenta à medida que os raios iónicos diminuem, dentro da mesma série, o que sugere que a estrutura de IX é geomêtricamente favorável para a complexação de iões pequenos, análogamente ao que acontecia com o ácido uramildiacético e seus homólogos.

No caso das complexonas XIII e XIV, a introdução de um grupo hidroxilo na posição 2- do ácido ciclohexiliminodiacético baixa o valor de pK_2 de 10,81 para 9,57; não obstante, os complexos formados pelo ácido 2-hidroxíciclohexiliminodiacético com os metais alcalino-terrosos são mais estáveis que os formados pelo primeiro ligante. Sendo XIII uma complexona tridentada típica, XIV deverá actuar como tetradentada, embora em certos casos, como possivelmente o dos

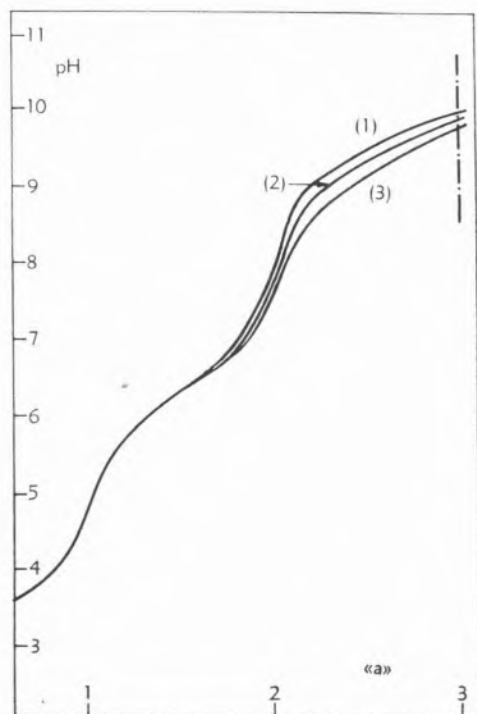


Fig. 10 — Curvas de titulação do ácido *o*-mercaptofeniliminodiacético na presença de diversos iões

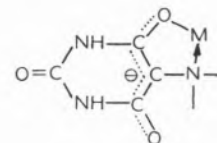
- (1) K^+ (100:1) (2) Ca^{2+} e Sr^{2+} (1:1)
(3) Mg^{2+} (10:1)

iões Tl^+ , Ag^+ e Na^+ , talvez se formem menos anéis de quelação.

Os valores publicados para o ácido feniliminodiacético, ligante obviamente tridentado, confirmam que, em prin-

cípio, IX e X deverão actuar também como tetradentados. De qualquer modo, é evidente pelos valores da tabela II.8 que os complexos formados pelo ácido uramildiacético (I) são bastante mais estáveis que os formados pelo ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético (IX) (cerca de 2-3 Kcal). À primeira vista este resultado é surpreendente, pois as duas complexonas são geomêtricamente equivalentes e a segunda é, aparentemente, bastante mais básica que a primeira. Numa segunda análise, porém, verifica-se que a comparação directa não é inteiramente válida, pois os valores de pK determinados referem-se a grupos diferentes: o ião amónio no caso de I e o grupo hidroxilo no caso de IX. O átomo de azoto desta última complexona é mesmo bastante pouco básico, pelas razões já comentadas anteriormente, e este facto poderia, em princípio, explicar a menor estabilidade dos complexos formados por esta substância. Acontece, porém, que em relação a outras complexonas com átomos de azoto igualmente bastante básicos (ácido nitrilotriacético, por exemplo) continuam a verificar-se diferenças de estabilidade da mesma ordem de grandeza, isto é, 2-3 Kcal, correspondentes aproximadamente à variação de energia livre por formação de mais um anel de quelação nos complexos do ácido uramildiacético. Ora como os átomos de oxigénio nas posições 4- e 6- desta complexona não podem estar simultaneamente envolvidos na coordenação, o que é contrário à teoria e à evidência fornecida pelos modelos moleculares, somos obrigados a ir mais longe e a concluir que a estabilidade anormal dos complexos do ácido uramildiacético se deve a uma afinidade especial dos metais por esta substância, conferindo-lhe um carácter de complexona potencialmente pentadentada.

A única explicação que poderemos propor para este facto é que a carga formal negativa distribuída no anel pirimidínico em toda a zona adjacente ao metal desempenha um papel cuja importância tem sido subestimada até aqui (vd. XXI).



XXI

A existência desta carga, que resulta da possibilidade de ionização do grupo metilénico — 5 no ácido ura-

mildiacético e seus homólogos e que constitui a única característica verdadeiramente distinta destas complexonas em relação a todas as outras estudadas, poderá contribuir substancialmente para a variação de entalpia na formação dos complexos, aumentando a energia de atracção electrostática entre o metal e o ligante e, em virtude da conformação estrutural propícia deste, levando à saturação da constante dieléctrica da água dentro da esfera de coordenação. Esta constante poderá

ocorrência é contrária à teoria e, a verificar-se, poria em xeque as ideias actuais sobre a estrutura molecular.

A solução definitiva deste problema terá pois de aguardar uma análise estrutural pormenorizada dos complexos destes ligantes, possivelmente por difracção dos raios X. Tal análise é, no entanto, extremamente difícil no estado actual de desenvolvimento desta técnica.

Tabela II.8

CONSTANTES DE ESTABILIDADE (log *K*) DOS COMPLEXOS DE DIVERSOS IÕES*T* = 20,0°C e $\mu = 0,1 M$ (*KNO*₃ ou *KCl*)

Ligante	Espécie	Ag ⁺	Tl ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ref.*
Ácido uramildiacético (I)	<i>ML</i>	red.	5,99	4,90	2,72	8,19	8,31	6,93	6,13	(a)
			±0,02	±0,02	±0,01	±0,02	±0,01	±0,02	±0,02	
Ácido <i>o</i> -hidroxifeniliminodiacético (IX)	<i>MHL</i>	red.	2,34			2,67	3,21	2,67	2,50	
			±0,02			±0,02	±0,01	±0,02	±0,04	(a)
Ácido <i>o</i> -metoxifeniliminodiacético (X)	<i>ML</i>	red.	4,79	2,20	1,0	6,86	6,27	4,65	4,27	
			±0,03	±0,02	±0,1	±0,01	±0,03	±0,01	±0,01	
Ácido <i>o</i> -mercaptofeniliminodiacético (XI)	<i>ML</i>	2,75	2,46	—	—	—	2,75	2,13	2,08	
		±0,02	±0,01				±0,01	±0,02	±0,02	(a)
Ácido <i>o</i> -carboxifeniliminodiacético (XII)	<i>ML</i>	pp.	—	—	—	1,84	2,79	2,6	pp.	(a)
						±0,03	±0,04			
Ácido <i>o</i> -carboxifeniliminodiacético (XII)	<i>ML</i>	3,54	2,93	2,05	0,89	3,91	5,06	3,91	3,57	(a), (b)
		±0,01	±0,01	±0,01	±0,01					
Ácido ciclohexiliminodiacético (XIII)	<i>ML</i>	4,94	3,40	1,74	0,90	3,46	3,34	2,55	2,37	(a)
		±0,02	±0,01	±0,02	±0,03	±0,02	±0,02	±0,01	±0,02	
Ácido 2-hidroxiciclohexiliminodiacético (XIV)	<i>ML</i>	3,83	3,07	2,19	0,76	4,27	5,19	3,81	3,26	
		±0,01	±0,01	±0,01	±0,01			±0,01	±0,01	(a), (b)
Ácido feniliminodiacético (XVI)	<i>ML</i>	~ 1	—	—	—	1,15	1,5	~ 1	~ 1	(b)
Ácido 2-hidroxietiliminodiacético (XVII)	<i>ML</i>	—	—	—	—	3,44	4,63	3,77	3,42	(b)
Ácido 2-metoxietiliminodiacético (XVIII)	<i>ML</i>	—	—	—	—	3,31	4,53	3,84	3,56	(b)
Ácido 2-carboxietiliminodiacético (XIX)	<i>ML</i>	—	—	—	—	5,28	5,04	3,87	3,40	(b)

(a) Presente trabalho. Valores válidos para $\mu = 0,1$ (*KNO*₃).(b) Ref.* 21. Valores válidos para $\mu = 0,1$ (*KCl*).

pois ter um valor bastante menor que o habitual valor macroscópico, e as atracções de natureza electrostática serão correspondentemente maiores, conforme se poderá prever pela expressão da lei de COULOMB.

Esta hipótese não é susceptível de demonstração inequívoca; é, no entanto, admissível, e parece fornecer a única explicação para o comportamento anormal do ácido uramildiacético e seus homólogos. Como alternativa só seria possível admitir que os dois átomos de oxigénio nas posições 4- e 6- intervêm simultaneamente na coordenação, mas, como foi já referido, tal

Em relação aos outros ligantes sintetizados há ainda algumas observações a fazer.

A complexona XI, ácido *o*-mercaptofeniliminodiacético, cuja síntese foi realizada para evidenciar diferenças entre os poderes coordenativos dos átomos de oxigénio e enxofre, forma complexos de reduzida estabilidade com os metais alcalino-terrosos e mostra uma tendência pronunciada para dar com eles precipitados pouco solúveis que não foram examinados em pormenor. Os valores determinados, em especial para o complexo de estrôncio, não são pois de inteira con-

Tabela II.9

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE DIVERSAS COMPLEXONAS (p*k*)T = 20,0°C μ = 0,1 M (KNO₃ e KCl)

Ligante	p <i>k</i> ₁	p <i>k</i> ₂	p <i>k</i> ₃	p <i>k</i> ₄	Ref. ^a
Ácido iminodiacético	2,65	9,38	—	—	(b)
Ácido metiliminodiacético	2,12	9,65	—	—	(b)
Ácido ciclo-hexiliminodiacético	2,15 ± 0,02	10,81 ± 0,01	—	—	(a)
Ácido nitrilotriacético	1,89	2,49	9,73	—	(b)
Ácido etilenodiaminotetracético	1,99	2,67	6,16	10,26	(b)
Ácido 1,2-diaminopropanotetracético	1,83	2,79	6,25	10,86 ± 0,02	(a), (c)

a) Presente trabalho.

b) Ref.^a 21.c) Ref.^a 36.

fiança, embora permitam conclusões qualitativas relativamente seguras. Estes valores não correspondem ao que seria de esperar de uma complexona potencialmente tetradentada, mesmo tomando em linha de conta a menor afinidade dos metais alcalino-terrosos por ligantes sulfurados em relação aos oxigenados. Possivelmente formam-se menos anéis de quelação, talvez devido às dimensões do átomo de enxofre que podem forçar excessivamente o anel de cinco membros em que participaria aquele átomo.

Os resultados obtidos com as outras complexonas confirmam esta hipótese; a comparação dos valores das constantes de estabilidade dos complexos dos ácidos 2-hidroxíciclohexiliminodiacético e 2-hidroxiutiliminodiacético sugere que a complexação dos iões de menor raio é favorecida pela posição do grupo hidroxilo no ciclohexano, e podem fazer-se comparações análogas para os valores obtidos com os pares de ácidos *o*-metoxifeniliminodiacético e 2-metoxietiliminodiacético e ácidos *o*-hidroxifeniliminodiacético e 2-hidroxiutiliminodiacético.

Tabela II.10

CONSTANTES DE ESTABILIDADE (log *K*) DOS COMPLEXOS DE DIVERSAS COMPLEXONAS

T = 20,0°C

Ião	Espécie	IMDA	MIMDA	HEXDA	NITA	EDTA	PRODTA
Li ⁺	ML	0,96 ± 0,02	1,20 ± 0,01	1,74 ± 0,02	2,51 ± 0,01	2,79	3,43 ± 0,01
Na ⁺	ML	0,36 ± 0,06	0,61 ± 0,02	0,90 ± 0,03	1,32 ± 0,01	1,66	2,24 ± 0,01
Tl ⁺	MHL	—	—	—	—	2,06 ± 0,02	2,47 ± 0,01
	ML	1,78 ± 0,01	3,05 ± 0,01	3,40 ± 0,01	4,74 ± 0,01	6,55 ± 0,01	7,02 ± 0,01
Ag ⁺	MHL	—	—	—	—	3,07	3,10 ± 0,01
	ML	3,38 ± 0,02	4,06 ± 0,01	4,94 ± 0,02	5,03 ± 0,01	7,32	8,05 ± 0,01
Mg ²⁺	MHL	—	—	—	—	2,28	—
	ML	2,94	3,44	3,46 ± 0,02	5,41	8,69	10,02 ± 0,01
Ca ²⁺	MHL	—	—	—	—	3,51	—
	ML	2,59	3,75	3,34 ± 0,02	6,41	10,70	11,40 ± 0,01
Sr ²⁺	MHL	—	—	—	—	2,30	—
	ML	1,81 ± 0,01	2,85	2,55 ± 0,01	4,98	8,63	9,67 ± 0,01
Ba ²⁺	MHL	—	—	—	—	2,07	—
	ML	1,67	2,59	8,37 ± 0,02	4,82	7,76	8,57 ± 0,01

Todos os valores apresentados com desvio-padrão pertencem ao presente trabalho e são válidos para μ = 0,1 M (KNO₃); os restantes foram coligidos na referência (21) e são válidos para μ = 0,1 M (KCl).

Deve pois concluir-se que a habitual asserção de especial estabilidade dos anéis de cinco membros não se pode aceitar sem outras considerações, pois o raio iónico do metal complexado é um factor crítico. Os valores das constantes de estabilidade dos complexos do ácido *o*-carboxifeniliminodiacético são apreciavelmente maiores que os que seriam de esperar teoricamente, sobretudo tendo em linha de conta a reduzida basicidade deste ligante; o mesmo acontece com o ácido *o*-sulfonofeniliminodiacético (21). Este facto foi já descrito por outros investigadores (32), tendo sido sugerido que a estrutura parcialmente plana destas complexonas poderia favorecer a interacção dos átomos doadores com o elemento central (argumento essencialmente entálpico) e que a diminuição da liberdade de rotação dos ligantes poderia também contribuir para uma sobrestabilização dos complexos (o que é, claramente, um argumento entrópico). No entanto, parece-nos que nenhuma destas explicações é satisfatória, pois não se aplicam ao ácido nitrilotriacético (p. 19) nem a outros casos evidenciados no presente trabalho. Cremos que dois outros efeitos diferentes poderão fornecer uma justificação mais aceitável para as estabilidades observadas: um, a elevada polarizabilidade dos grupos carboxilato e sulfonato (33); outro, a presumível elevada hidratação destes mesmos grupos, uma vez que se sabe existir uma forte interacção do ião acetato com as moléculas da água (34). No entanto, os valores da variação de entalpia na formação de pares iónicos com o ião acetato são, em geral, baixos e, às vezes, positivos, ao passo que os valores da variação de entropia são elevados e favoráveis, isto é, positivos (26).

MARTELL (35) observou mesmo, para um grupo de complexos de ácidos aminopolicarboxílicos, que os valores de ΔS° aumentavam com o número de grupos acetato que se poderiam coordenar, tendo obtido uma boa relação linear entre aqueles valores e Z/r_i , em que Z representa o número de grupos acetato e r_i o raio iónico dos metais. Todos estes resultados parecem apoiar a hipótese de que o «iceberg» de hidratação dos grupos carboxilato e sulfonato é desagregado pelos iões dos metais, dando origem a variações de entropia favoráveis nas reacções de complexação com os respectivos ligantes (22).

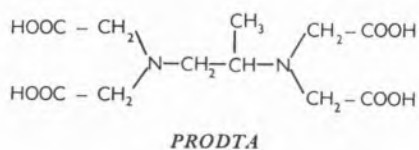
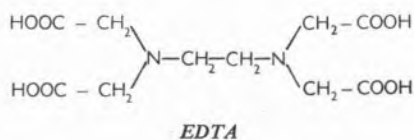
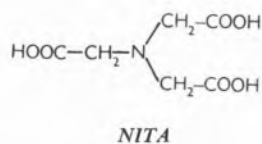
Estes efeitos têm um carácter mais geral que os anteriormente propostos e poderão explicar, pelo menos parcialmente, o comportamento anormal dos ligantes considerados. A existência de desvios em relação ao

comportamento «normal» será adiante demonstrada estatisticamente.

Resta-nos considerar o ácido ciclohexiliminodiacético (XIII). Este ligante foi, como dissemos, estudado anteriormente (31); porém, no processo de preparação utilizado, o isolamento do produto foi conseguido por intermédio do respectivo complexonato de bário, e, em virtude de a remoção deste metal não ter sido eficiente, a substância obtida não era suficientemente pura.

Um método em que a precipitação da complexona foi induzida por sementeira permitiu-nos obter um produto em boas condições, com o qual se conduziram novos estudos. Os resultados obtidos neste trabalho substituem, portanto, os obtidos anteriormente.

Nas tabelas II.9 e II.10 apresentam-se novos valores de constantes de dissociação e de estabilidade dos complexos deste ligante e também, para aumentar o número de constantes conhecidas e permitir comparações, valores determinados por nós e por outros autores para os complexos formados por diversas complexonas comerciais: ácidos iminodiacético (IMDA), metiliminodiacético (MIMDA), nitrilotriacético (NITA), etileno-diaminotetracético (EDTA) e 1,2-diaminopropanotetracético (PRODTA).



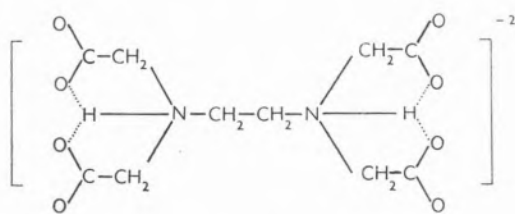
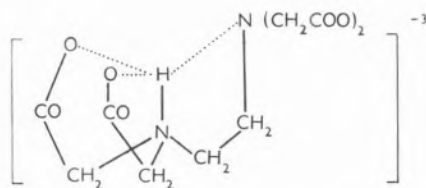
XXII

Os dois primeiros produtos são homólogos de XIII e constituem exemplos de ligantes potencialmente tridentados; NITA pode actuar como tetradentado em virtude de possuir mais um grupo carboxilo; os dois últimos ligantes poderão, em princípio, actuar como hexadentados, embora, como já foi sugerido (p. 96), nem sempre assim aconteça.

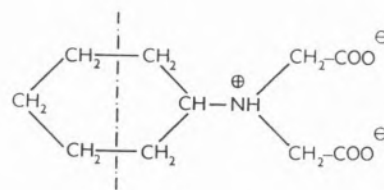
As constantes determinadas anteriormente foram discutidas por diversos autores, mas estes, em especial no caso dos valores de pK_3 para o EDTA e PRODTA, não estão inteiramente de acordo entre si (36, 37, 38, 39, 40).

CHAPMAN sugeriu recentemente (40) que as estruturas dos ácidos aminopolicarboxílicos em solução envolvem a formação de pontes de hidrogénio, e propôs as estruturas A e B (XXIII) para os iões H_2Y^{-2} e HY^{-3} do ácido etilendiaminotetracético.

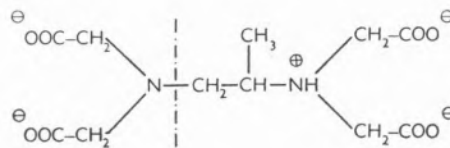
Esta sugestão, apoiada no estudo de espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, continua, porém, a manter dificilmente explicável a diferença de valores entre pK_3 e pK_4 para o EDTA e, uma vez que a estrutura proposta para o ião HL^{-} do ácido metiliminodiacético é semelhante a A, é incompreensível a disparidade dos valores de pK_2 para esta complexona e pK_3 para aquela.

A : H_2Y^{-2} B : HY^{-3}

XXIII



(HEXDA)



PRODTA

XXIV

Os novos valores não necessitam discussão; pK_1 e pK_2 do ácido ciclohexiliminodiacético correspondem à ioni-

zação de um dos carboxilos e do radical amónio residual, evidenciando o efeito indutivo positivo do grupo ciclohexilo, superior ao do grupo metilo e ao do hidrogénio. O valor de pK_4 para o ácido 1,2-diaminopropanotetracético foi por nós redeterminado, pois, devido a uma troca de sinal, foi calculado incorrectamente pelo investigador anterior (36); o novo valor — 10,86 — pode comparar-se directamente com o valor de pK_2 do ácido ciclohexiliminodiacético — 10,81 — e a concordância não surpreende, uma vez que em ambos os casos há que considerar principalmente a influência de um grupo isopropilo sobre o radical amónio que se ioniza (vd. XXIV).

Os valores de constantes de estabilidade obtidos requerem apenas um breve comentário: no caso do PRODTA são uniformemente mais elevados que no caso do EDTA, devido ao aumento da basicidade no primeiro ligante ($pK_4 = 10,86$, comparado com $pK_4 = 10,26$ para o EDTA). Os complexos do ácido ciclohexiliminodiacético são, porém, menos estáveis que os do ácido metiliminodiacético, não obstante o primeiro ligante ser mais básico que o segundo ($pK_2 = 10,81$ e 9,65 respectivamente). À primeira vista poder-se-ia pensar que este facto seria devido a um estereo-impedimento exer-

cido pelo grupo ciclohexilo de XIII, o que resultaria num efeito contrário ao do aumento de basicidade. No

entanto, o aumento da estabilidade dos complexos do ácido metiliminodiacético, em relação aos complexos do ácido iminodiacético, é bastante superior ao que seria de esperar de uma variação de apenas 0,27 unidade nos valores de pK_2 ; deverá, pois, existir nos complexos daquele ligante uma favorável contribuição entrópica, análogamente ao que acontece nos complexos da metilamina (p. 97).

Nestas condições, o ácido metiliminodiacético não pode ser tomado como referência, sendo natural, como veremos adiante, que o efeito do grupo ciclohexilo na complexona XIII seja puramente indutivo.

$G^\circ(X)$ ou G_X°	energia livre padrão de X , em solução, segundo GIBBS
$H^\circ(X)$ ou H_X°	entalpia padrão de X , em solução
$S^\circ(X)$ ou S_X°	entropia padrão de X , em solução
ΔG°	variação da energia livre padrão
ΔH°	variação da entalpia padrão (entalpia ligacional)
ΔS°	variação da entropia padrão (entropia ligacional)
C_a	concentração total do ligante
C_m	concentração total do metal
C_L	concentração da solução da complexona
C_M	concentração da solução do sal do metal
C_b	concentração do titulante
V_t	volume total inicial da solução
a	grau de neutralização
pX	$-\log [X]$
R	$a C_a + [H^+] - [OH^-] / C_a$
α_X	$1 + \sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i$
β_X	$\sum_{i=0}^n i \beta_i [X]^i$

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

M	ião do metal
L	ligante
r_i	raio iónico
z_i	carga do ião
Z_{ef}	carga nuclear efectiva
N	número de coordenação do complexo
\bar{n}	grau de formação do sistema
T	temperatura
μ	força iónica
$\mu = 0,1 M (X)$	força iónica acertada a 0,1 M por adição do sal X
$\mu \rightarrow 0$	força iónica extrapolada a diluição infinita
$[X]$	concentração livre de X
(X)	actividade de X
f_x	factor de actividade de X
K	constante de formação (estabilidade) parcial estequiométrica
T_K	constante de formação (estabilidade) parcial termodinâmica
β_n	constante de formação (estabilidade) global estequiométrica
$T\beta_n$	constante de formação (estabilidade) global termodinâmica
k	constante de dissociação parcial estequiométrica
T_k	constante de dissociação parcial termodinâmica
λ	constante de dissociação global estequiométrica
T_λ	constante de dissociação global termodinâmica

$M. M.$	Massa molecular
$p. f.$	Ponto de fusão
$dec.$	decomposição
$calc.$	análise elementar calculada
$anal.$	análise elementar experimental
\ln	logaritmo natural
\log	logaritmo decimal
IMDA	ácido iminodiacético
MIMDA	ácido metiliminodiacético
HEXDA	ácido ciclohexiliminodiacético
NITA	ácido nitrilotriacético
EDTA	ácido etilenodiaminotetracético
PRODTA	ácido 1,2-diaminopropanotetracético

BIBLIOGRAFIA

1. Brintzinger, H. e Hesse, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **249**, 133 (1942).
2. Brintzinger, H. e Hesse, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **249**, 299 (1942).
3. Pfeiffer, P. e Offermann, P., *Ber.*, **75B**, 1 (1942).
4. Schwarzenbach, G., Kampitsch, E. e Steiner, R., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 828 (1945).
5. Martell, A. e Bersworth, F., *Tech. Bull.*, n.º 2 (1950), Bersworth Chemical Co., Framingham, Mass.

5. Ringbom, A., «Complexation Reactions» in Kolthoff e Elving, «Treatise on Analytical Chemistry», Interscience, New York, 1959, p. 543.
6. Wanninen, E., «Thesis», Abo Akademi, Finlândia, 1960.
7. Chaberek, S. e Martell, A., «Organic Sequestering Agents», J. Wiley & Sons, New York, 1959.
8. Reilley, G., Schmid, R. e Sadek, I., *J. Chem. Educ.*, **36**, 555 (1959).
9. Ahrland, S., Chatt, J. e Davies, N. R., *Quart. Rev. (London)*, **12**, 265 (1958).
10. Schwarzenbach, G., *Experientia Suppl.*, n.º 5, 162 (1956).
11. Orgel, L., «Transition Metal Chemistry», Methuen & Co., London, 1961.
12. Ballhausen, C. J., «Introduction to Ligand Field Theory», J. Wiley & Sons, New York, 1963.
13. Coulson, C. A., «Valence», 2.^a ed., Oxford Press, 1961, p. 292.
14. Bjerrum, J., «Metal-ammine Formation in Aqueous Solution», P. Haase & Son, Copenhagen, 1957, p. 21.
15. Calvin, M. e Wilson, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945).
16. Schwarzenbach, G., Kampitsch, E. e Steiner, R., *Helv. Chim. Acta*, **29**, 364 (1946).
17. Stein, A., Gregor, H. e Spoerri, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6185 (1956).
18. Noller, C. R., «Chemistry of Organic Compounds», Saunders & Co., Philadelphia, 1955, p. 603.
19. Näsänen, R. e Heikkilä, *Suomen Kemistilehti*, **32B**, 163 (1959).
20. Stáry, J., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).
21. Bjerrum, J., Schwarzenbach, G. e Sillén, L., «Stability Constants», The Chemical Society Special Publication n.º 6, London, 1958.
22. cf. Frank, H. e Evans, M., *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).
23. Powell, R. e Latimer, W., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1139 (1951).
24. Latimer, W., «Oxidation Potentials», Prentice Hall, New York, 1952.
25. Staveley, L. e Randall, T., *Discussions Faraday Soc.*, n.º **26**, 157 (1958).
26. Care, R. e Staveley, L., *J. Chem. Soc.*, 4571 (1956).
27. Allred, A. e Rochow, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).
28. Nyholm, R. S., *Proc. Chem. Soc.*, 273 (1961).
29. Schwarzenbach, G., Willi, A. e Bach, R. O., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1303 (1947).
30. Anderegg, G. e Schwarzenbach, G., *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1940 (1955).
31. Irving, H. e Pettit, L., «Advances in Co-ordination Chemistry», McGraw-Hill, New York, 1961, p. 412.
32. Martell, A. e Calvin, M., «Chemistry of the Metal Chelate Compounds», Prentice Hall, New York, 1959, p. 278.
33. Syrkin, Y. e Dyatkyna, M., «Structure of Molecules», Butterworth's Scientific Publications, London, 1950, p. 200.
34. Robinson, R. e Stokes, R., «Electrolyte Solutions», Butterworth's Scientific Publications, London, 1959, p. 302.
35. Martell, A. E., *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 781 (1956).
36. Gillard, R., «Part II Thesis», Oxford, 1960.
37. Schwarzenbach, G. e Ackermann, A., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1798 (1947).
38. Tillotson, M., «B. Sc. Thesis», Oxford, 1957.
39. Chapman, D., *J. Chem. Soc.*, 1766 (1955).
40. Chapman, D., Lloyd, D. R. e Prince, R. H., *J. Chem. Soc.*, 3645 (1963).
41. Irving, H. e Rossotti, H., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 72 (1956).
42. Charles, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5854 (1954).

SUMMARY

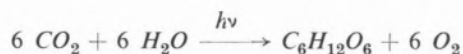
The present work is concerned with the stabilities of the complexes formed by several mono- and divalent ions with the polyaminocarboxylic acids («complexones»). It is a contribution to the study of the influence of the ligands and of the type of the central element on the stabilities of their complexes. Some of the ligands used were commercial products (iminodiacetic acid, methyliminodiacetic acid, 2-hydroxycyclohexyliminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetracetic acid and 1,2-diaminopropanetetracetic acid); others had to be synthesized, most of them for the first time (uramildiacetic acid, 1-methyluramildiacetic acid, 1,3-dimethyluramildiacetic acid, o-hydroxyphenyliminodiacetic acid, omethoxyphenyliminodiacetic acid, o-mercaptophenyliminodiacetic acid, o-carboxyphenyliminodiacetic acid and cyclohexyliminodiacetic acid).



ACTUALIDADES

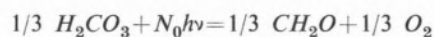
PROBLEMAS DA FOTOSSÍNTESE

A fotossíntese, cujo esquema global é o seguinte:



é o processo mais importante do nosso mundo sob o ponto de vista quantitativo, pois produz, além do oxigénio atmosférico, 10^{11} toneladas anuais de glúcidos, ou seja, o «pão» de todos os dias no seu sentido mais amplo. As matérias-primas são o anidrido carbónico e a água, mas o processo está longe de ser satisfatoriamente interpretado no que diz respeito ao seu mecanismo químico e energético. Sabem os leitores que é fonte energética do processo a luz «transmitida» ao sistema na planta verde pelas clorofilas e que a inversão do esquema acima mobiliza esta energia, a «força vital», pela oxidação dos glúcidos. É discutido sobretudo o balanço energético, ou seja, a razão entre o número de *quanta* de luz e o rendimento do processo, entre a escola americana de CALVIN e outros e a de OTTO WARBURG, na Alemanha.

Ignoramos igualmente a sucessão de reacções químicas intermediárias do esquema global acima, apesar de todos os êxitos obtidos pela aplicação do anidrido carbónico marcado com radiocarbono e da água marcada com ^{18}O . Ainda há poucos meses admitiu-se que esta «fotólise» se dá com formação do oxigénio e de um agente transmissor do hidrogénio que actua sobre derivados do anidrido carbónico fixado por uma cetopentose incluída num ciclo que já pode progredir às escuras. Não nos interessa, no entanto, considerar aqui este ciclo, que é bastante complexo; o que importa é a recente afirmação de WARBURG, segundo o qual a teoria dos *quanta* nos obriga a admitir que a luz actua sobre o anidrido carbónico, teoria esta que procura confirmar por experiências e conclusões interessantes. WARBURG afirma que a formação tão convincente do oxigénio marcado é devida à interpretação errada das respectivas experiências e que esse oxigénio não provém da água, mas sim do ácido carbónico numa forma «activada», segundo o esquema global de WARBURG:



corresponde CH_2O ao nível da oxidação dos glúcidos. Em conformidade com a teoria, *um quantum* de luz decompõe *uma* molécula de ácido carbónico em glúcido e oxigénio e de maneira alguma poderia chegar-se

ao mesmo quociente mediante a fotólise da água, que deveria assim ser abandonada por ser insuficiente um só *quantum* de luz para a cisão da molécula da água.

Não nos parece, todavia, que estas actualidades sejam lugar adequado para a análise profunda dum problema ainda a resolver. A discussão⁽¹⁾ renovada e cada vez mais acesa acerca da fotossíntese deve, contudo, fazer com que pensemos maduramente antes de aceitar uma hipótese como confirmada, com que nos convençamos da complexidade das vias da Natureza, que não se perscrutam tão facilmente como o admitem os ânimos simplificadores de certos cientistas demasiadamente convencidos da infalibilidade do nosso cérebro.

(¹) Durante as Jornadas Bioquímicas recentemente realizadas em Lisboa tive oportunidade de ouvir a respeito do problema em causa a opinião do ilustre bioquímico Prof. HANS KREBS, Prémio Nobel.

Acha este cientista que o caso está longe da sua solução e admite a possibilidade de terem razão os dois investigadores acima mencionados. Com efeito, a separação de enxofre que se observa com certos microrganismos na fotossíntese só parece explicável como proveniente do ácido sulfídrico presente, que sofreria fotólise.

KURT JACOBSON

CENTÍMETRO CÚBICO

A XII Conferência Geral de Pesos e Medidas, que se reuniu em Paris de 6 a 13 de Outubro de 1964 (Comptes Rendus des Séances de la Douzième Conférence Générale des Poids et Mesures, Gauthier-Villars, Paris, 1964), pela sua resolução sexta:
anulou a definição de litro dada em 1901 pela III Conferência Geral de Pesos e Medidas;
declarou que o termo litro pode ser usado como nome especial dado ao decímetro cúbico;
recomendou que o nome litro não seja utilizado para exprimir resultados de medidas de volume de alta precisão.

ENGINEERING

É problema comum a todas as línguas, especialmente nos domínios técnico e científico, a invasão de estrangeirismos, cujo emprego nem sempre é fácil evitar. Entre os de utilização mais generalizada, em muitas línguas, figura *engineering*.

Várias tentativas têm sido feitas para conseguir a sua tradução, mas o emprego cada vez mais generalizado deste termo, em língua inglesa, e o aumento de expansão desta língua como meio universal de comunicação não têm permitido grandes progressos no sentido da sua substituição por termos equivalentes.

O Comité d'Etude des Termes Techniques Français (23, r. Philibert Delorme, Paris 17^e) publica fichas com o estudo de termos estrangeiros de utilização corrente em França, com o fim precisamente de reduzir tanto quanto possível o seu emprego. No estudo publicado referente a *engineering* propõem-se várias traduções, correspondendo cada uma delas a uma aceção diferente.

Nesse estudo dividem-se as principais utilizações deste termo em cinco campos de aplicação diferentes: engenharia, organização, estudo, técnica e mecânica.

No campo da engenharia apresentam-se várias possibilidades de emprego, relativamente, por exemplo, a *engineering companies*, que são companhias de engenheiros, ou sociedades de estudos ou de engenharia. Mas fazer

o *engineering* de uma instalação é estudá-la sob o ponto de vista de engenharia. *Agricultural engineering*, *chemical engineering* e *nuclear engineering* são, respectivamente, engenharia agrónómica, química e nuclear. Mas *marine engineering* é mecânica naval, e não engenharia de construção naval. Quanto a *civil engineering industry*, é engenharia civil, excepto quando se trata de *building and civil industry*, que se refere especificamente a construções e obras públicas. Embora *civil engineering* diga apenas respeito à infra-estrutura de uma instalação, *mechanical engineering* refere-se ao equipamento em material. *Engineering sciences* são as ciências do engenheiro, *engineering consultant* é o engenheiro-consultor e *engineering data* são dados referentes a engenharia, química, nuclear, etc.

Relativamente a organização, *job engineering* é a organização do trabalho, *management engineering* é a organização da administração (de uma empresa) e *industrial engineering* é organização industrial. Mas um *industrial engineer* é um engenheiro de processo.

Aplicado a organizações de estudo, *engineering and design department* é o gabinete de estudos e projectos e *engineering department* é o serviço técnico, mas *methods engineering* é o estudo dos processos.

No campo da técnica é normalmente a técnicas diferentes que se aplica o termo *engineering*. Assim, *sales engineering* é a técnica de vendas, mas um *sales engineer* é um engenheiro comercial; *steam engineering*, *structural engineering*, *foundation engineering*, *production engineering* são, respectivamente, técnica de vapor, de construção, de fundações e de produção. Os *standards of road engineering* são as normas da técnica rodoviária, mas *electrical engineering industry* aplica-se à indústria do equipamento eléctrico. *Electrical engineering* e *electronic engineering* são electrotecnia e técnica electrónica, *sanitary engineering* é técnica sanitária, mas *engineering department* é o serviço técnico, enquanto que, como vimos acima, *engineering and design department* é o gabinete de estudos. *Engineering achievements* são as realizações técnicas e *engineering geology* é a geologia aplicada.

No domínio da mecânica encontramos as utilizações mais antigas do termo *engineering*. Assim, *engineering industry* é a indústria mecânica, *engineering and electrical industries* são as indústrias mecânica e eléctrica, *engineering and craft industries* é a mecânica e o artesanato. *Engineering films* são filmes técnicos sobre mecânica e, finalmente, *engineering shop* é a designação de oficina.



BENZENO, BENZOL OU BENZINA

F. BARREIRA

Faculdade de Ciências de Lisboa
e Centros de Estudos de Energia Nuclear

Nota do editor — A *paternal tendência* para modificar escritos que o autor deste artigo atribui aos editores das revistas científicas é antes comum aos comentadores científicos dos artigos (os chamados «*referees*»), que a exibem propondo modificações que são depois normalmente apadrinhadas pelas comissões redactoriais. Aos editores cabe então a espinhosa tarefa de procurar o equilíbrio entre o paternalismo de uns e o furor de outros.

A extensão e realce que qualquer texto de química orgânica dedica actualmente à «aromaticidade» do benzeno, que muito pouco vai tendo com o sentido do olfacto, quase nos fazem esquecer as características intrínsecas do composto, no sentido descritivo.

A visão dos electrões σ e π , dos complexos formados na substituição dos seus átomos de hidrogénio e tantos outros pormenores dos mecanismos das reacções que o envolvem ou aos seus derivados, seria propícia a convencer-nos que a Natureza criou este composto, com todas as suas características estruturais e mecánicas, para que sobre ele, seus derivados ou análogos, pudéssemos exercitar toda a nossa imaginação criadora e interpretativa!

Quão longe estamos daquele modesto hidrocarboneto líquido, não miscível com a água, menos denso que ela, fervendo a temperatura mais baixa, bom dissolvente da generalidade dos compostos orgânicos, que a química orgânica clássica descrevia, sem fôlego para mais do que acrescentar o seu comportamento em face dos reagentes habituais.

O benzeno foi descrito, pela primeira vez, por FARADAY, numa comunicação apresentada em 16 de Junho de 1825 à Royal Society. Dessa longa comunicação apareceu um extracto, ocupando 21 páginas, nos *Annales de Chimie et Physique* (tomo xxx, p. 269), no mesmo ano. Esta revista substituiu, a partir de 1816, os *Annales de Chimie* que se publicavam desde 1789. O artigo não trata só do benzeno. Ocupa-se, em geral, do líquido que se separa da fase gasosa, quando o gás obtido por destilação seca da hulha é comprimido à pressão de 30 atmosferas, para efeitos de transporte. O benzeno, designado por FARADAY como «bi-carbureto de hidrogénio», apareceu na fracção que destilou entre 80 e 87,7°C, que era, de resto, a fracção mais abundante. Foram necessárias numerosas separações por solidificação e destilação fraccionadas para isolar o composto. A descrição das propriedades do benzeno apresentada por FARADAY encontra-se reproduzida, na sua parte mais interessante, no fac-símile n.º 1. Com os conhecimentos da época, a análise elementar efectuada conduziu-o à fórmula C_6H_6 , que a seguir se reproduz do original:

Carbone ,	$6 \times 6 = 36 ;$
Hydrogène ,	$1 \times 6 = 6 ;$
	<hr/>
	36 ;

A comparação das propriedades descritas, com as que

Le bi-carbure d'hydrogène se présente, dans les circonstances ordinaires, comme un liquide transparent, sans couleur, d'une odeur semblable à celle du gaz de l'huile, et aussi à celle des amandes. Sa densité est d'environ 0,85 à 15°,5. Refroidi à 0°, il cristallise et présente sur les parois du vase des formes dendritiques. En mettant dans de l'eau à la glace des tubes contenant des filamens minces de bi-carbure, et en élevant lentement la température, on trouve son point de fusion à-peu-près à 5°,5; mais une fois liquéfié, il peut, comme l'eau et quelques solutions salines, être refroidi beaucoup au-dessous de cette température, sans devenir solide. Il éprouve une grande contraction en se congelant; car 9 parties en volume sont réduites à 8: d'après cela, sa densité, dans cet état, est d'environ 0,956. A la température de — 18°, il est transparent, fragile, pulvérulent et à-peu-près de la dureté du sucre en pain.

Le bi-carbure d'hydrogène s'évapore entièrement à l'air. Son point d'ébullition, en contact avec le verre, est 85°,5. La densité de sa vapeur est environ quarante fois plus grande que celle de l'hydrogène. Le bi-carbure ne conduit point l'électricité.

Cette substance est légèrement soluble dans l'eau, beaucoup dans les huiles fixes et volatiles, l'éther et l'alcool: la solution alcoolique est précipitée par l'eau. Il brûle avec une flamme brillante et beaucoup de fumée. Mis en contact avec l'oxygène, il donne une vapeur assez abondante pour produire un mélange très-détonant. En passant à travers un tube rouge, il dépose du carbone et donne du gaz hydrogène carburé.

Le chlore introduit dans une retorte avec le bi-carbure d'hydrogène n'exerce sur lui qu'une faible action, jusqu'au moment où le mélange est placé à la lumière solaire. Il se forme alors des fumées épaisses sans production de beaucoup de chaleur. On obtient finalement beaucoup d'acide hydrochlorique et deux autres substances, l'une solide et cristallisée, l'autre en un liquide épais et dense. Aucune des deux n'est soluble dans l'eau, mais elles le sont dans l'alcool; la substance liquide promptement, la solide plus difficilement. Elles paraissent être des composés triples de chlore, de carbone et d'hydrogène; mais je me réserve de les examiner plus particulièrement dans une autre occasion.

L'iode, le potassium, les solutions alcalines ou leurs carbonates n'exercent aucune action sur le bi-carbure.

L'acide nitrique l'attaque très-lentement; il paraît qu'il se forme de l'acide hydrocyanique. La matière lavée semblait n'avoir éprouvé que peu ou point de changement.

L'acide sulfurique mêlé avec le bi-carbure sur le mercure n'exerce sur lui qu'une action modérée; la chaleur dégagée n'est point sensible, le mélange ne noircit pas, et il ne se forme pas d'acide sulfureux; mais l'acide est devenu d'une légère couleur jaune, et on voyait surnager sur sa surface un liquide incolore qui paraissait être le résultat de l'action. Il n'était point affecté par l'eau ni par une plus grande quantité d'acide sulfurique, et se solidifiait à environ + 1°. Il était plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool, d'où il était précipité par un peu d'eau; mais une grande quantité le redissolvait entièrement (1).

fac-simile n.º 1

hoje conhecemos dá-nos motivo para admirar a sagacidade experimental de FARADAY, se pensarmos nos meios de que então dispunha.

No seu trabalho não aparece nada que nos leve à actual designação do composto.

Em 1834, E. MITSCHERLICH publica nos *Annalen der Pharmacie*, hoje *Annalen der Chimie* (vol. IX, p. 39) um trabalho em que relata a obtenção, a partir do ácido benzóico, de uma substância análoga à encontrada por FARADAY, não se referindo, no entanto, ao trabalho deste. Obteve-a por aquecimento do ácido benzóico em presença do dobro da quantidade da cal necessária para «saturar» o ácido.

Observações análogas haviam sido comunicadas, em 21 de Outubro do ano anterior, à Academia de Paris, por PELIGOT.

À luz das actuais concepções da originalidade científica, o trabalho de MITSCHERLICH dificilmente seria aceite para publicação em qualquer revista da especialidade. Devemos pensar, no entanto, que se tratava, ao tempo, de confirmar a analogia entre substâncias obtidas a partir de origens tão diferentes e de que não eram conhecidas relações comuns. A acumulação de provas independentes era altamente desejada.

FARADAY encontrou para o ponto de ebulição do seu «bi-carbureto de hidrogénio» 85,5°C; PELIGOT e MITSCHERLICH determinaram, respectivamente, 85°C e 86°C para a substância obtida a partir do ácido benzóico. É a MITSCHERLICH que devemos o nome actual do composto, como consequência da sua obtenção a partir do ácido benzóico; escrevia ele: «damos-lhe o nome de benzol visto o nome benzoína já ter sido utilizado

den, ohne daß die Sättigungscapazität der Säuren dadurch verändert wird. (4)

Einige glückliche Versuche, welche ich mit den Säuren, die aus den Talg- und Oelarten entstehen, und mit den Substanzen, welche mit diesen große Aehnlichkeit haben,

(4). Man muß diesen Satz auf folgende Art umkehren: „Die Entdeckung der Indigblauschwefelsäure gibt der Vermuthung Raum, daß, so wie hier die Schwefelsäure mit einer organischen Substanz verbunden ist, ohne daß ihre Sättigungscapazität verändert wird, manche organische Säuren auf eine ähnliche Art aus einer bekannten Säure und einer indifferenten Substanz zusammengesetzt seyn können. Diese Vermuthung wird wahrscheinlich, und der Weg, sie zu realisiren, wird angedeutet, wenn man das Verhalten der Essigsäure in dem essigsauren Baryt in Erwägung zieht; man weiß, daß dieses Salz, trocken erhitzt, sich zerlegt in Kohlensäure und Essiggeist (ein Versuch, den ich gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Mitscherlich in seinem Laboratorium zu wiederholen das Vergnügen hatte). In der That läßt sich die Essigsäure als kohlenaurer Essiggeist betrachten, als eine Verbindung, in welcher der letztere die indifferente Substanz repräsentirt und worin die Sättigungscapazität der Kohlensäure unverändert ist.

In den Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit Cyanmetallen sehen wir etwas ganz ähnliches, wir sehen hier die Säure mit einem indifferenten Körper verbunden, der sie nicht hindert, eine eben so große Menge irgend einer Base aufzunehmen, als vorher unverbunden; allein die Ursache davon ist eine andere. Die Cyanwasserstoffsäure kann ihre Eigenschaften als Säure nur durch ihre Zersetzung verlieren, nur dann, wenn sie mit einem Körper zusammen kommt, einem Oxyd z. B., dessen Sauerstoff ihren Wasserstoff in Beschlag nimmt; die Cyanmetalle zerlegen aber die Cyanwasserstoffsäure bekanntlich nicht, und das Oxyd, was der Verbindung beider zugesetzt wird, findet die Quantität Wasserstoff in der Säure unverkürzt vor, die es zu seiner Reduction, d. h. zur Neutralisation der Wasserstoffsäure bedarf. Aus diesem Grunde haben diese Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit der Indigblauschwefelsäure nur scheinbare Aehnlichkeit.

angestellt habe, scheinen diese Vermuthung zu bestätigen; die große Ausdehnung jedoch, welche eine solche Untersuchung nothwendig macht, erlaubt nur nach und nach die erkantenen Thatsachen bekannt zu machen. In dieser ersten Abhandlung will ich eine der schönsten Zerlegungen dieser Art, die der Benzoësäure nämlich, anführen.

Das Benzol (Benzin). (5)

Mengt man Benzoësäure mit einer starken Base, wovon man mehr nimmt als hinreichend ist um die doppelte Menge Benzoësäure zu sättigen, mengt man z. B. 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschter Kalkerde, und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Wasser und zuletzt eine dünnflüssige öartige Flüssigkeit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erwärmt, so ist der Rückstand in der Retorte vollkommen farblos, und läßt beim Auflösen in Säure, wobei sich Kohlensäure entwickelt, keine Spur eines Rückstandes zurück; die Auflösung in der Säure ist farblos, und es wird keine Gasart bei der Destillation entwickelt. Die Benzoësäure zerlegt sich also in Kohlensäure und in die öartige Flüssigkeit. Die öartige Flüssigkeit kann man vom Wasser

(5). Wir haben den Namen *Benzin*, womit Herr Professor Mitscherlich das brenzliche Oel bezeichnet hat, welches durch trockene Destillation von benzoesaurem Kalk gebildet wird, in *Benzol* verändert, weil die Endung auf *in* zu sehr an Strichnin, Chinin etc. erinnert, an Körper, mit denen es nicht die geringste Aehnlichkeit besitzt, und die Endung auf *ol* die Eigenschaften desselben und seine Entstehung viel schärfer bezeichnet. Am besten wäre es freilich gewesen, wenn diesem Körper der Name geblieben wäre, mit dem es der Entdecker desselben, Faraday, bezeichnet hat, da es mit der Benzoesäure und den Benzoylverbindungen in keiner näheren Beziehung steht, als mit Thran oder Steinkohlen, aus denen es ebenfalls erhalten werden kann.

fac-simile n.º 2

por WÖHLER para um isómero do óleo de amêndoas amargas».

Esta citação isolada levaria a crer que a utilização do nome benzol estava nas intenções de MITSCHERLICH, para designar o composto estudado. Não é assim. Já nesse tempo existia a paternal tendência dos editores das revistas científicas para introduzir nos escritos dos autores modificações que a eles aprazem. Foi J. LIEBIG quem, como editor da revista, se permitiu alterar o nome «benzin» que MITSCHERLICH propusera. Numa nota (fac-simile n.º 2) o editor fundamenta a alteração no facto de o sufixo *in* ser usado em compostos como estriçnicina, quinina, etc., com as quais a substância em causa não mostrava analogias. O sufixo *ol* estava, a seu ver, mais a carácter com as propriedades oleosas do composto (não miscibilidade com a água). Era tão

grande o prestígio de LIEBIG que a designação se manteve em língua alemã a despeito da reserva do seu uso para os álcoois.

Não é esta a única intromissão do editor da revista no artigo. As extensíssimas notas de pé de página, da autoria de LIEBIG, abundam, sendo iniciadas com afirmações tais como: «esta frase deve entender-se da seguinte maneira...» ou «esta frase significa...» ou ainda «esta frase deve modificar-se da seguinte forma...». Que pouco originais somos, cento e trinta anos depois!... O artigo é seguido de uma nota da redacção, quase tão extensa como ele, em que se põem em evidência as analogias entre os resultados de FARADAY, PELIGOT e MITSCHERLICH e que este não fizera realçar para os seus leitores.



UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA — IUPAC

O QUE É A IUPAC? O QUE FAZ?
COMO FUNCIONA? COMO É FINANCIADA?

O QUE É A IUPAC?

A IUPAC é um organismo internacional, de carácter voluntário, sem fins lucrativos, cujos objectivos são:

1. Encorajar a cooperação permanente entre os químicos dos países aderentes;
2. Estudar problemas de química pura e aplicada, com importância internacional e que necessitem de regulamentação, normalização ou codificação;
3. Cooperar com outros organismos internacionais que tratem de problemas de química;
4. Contribuir para o avanço da química pura e aplicada, sob todos os aspectos.

A administração da IUPAC está confiada ao Conselho, composto por delegados designados pelos organismos nacionais que se interessam pela química fundamental e aplicada. Estes organismos, representando os interesses da química nos respectivos países, são os Organismos Aderentes da IUPAC. Cerca de 43 países são actualmente membros da IUPAC.

Há muitos anos que é reconhecida a importância internacional da química. Após várias tentativas de associação, a IUPAC, tal como existe hoje, foi fundada em Londres em Novembro de 1918, graças ao esforço conjunto de Sir WILLIAM POPE, então presidente da Society of Chemical Industry, e de PAUL KESTNER, presidente da Société de Chimie Industrielle. A União Internacional de Química Pura e Aplicada constituiu-se oficialmente em Junho de 1920 em Roma.

O QUE FAZ A IUPAC?

A IUPAC interessa-se pelos aspectos académico e industrial da química, para os quais seja aconselhável acordo internacional ou regra uniforme, como, por exemplo, a nomenclatura, os pesos atómicos, os símbolos e a terminologia, as constantes físico-químicas, os métodos de análise e de ensaio. Nas conferências da IUPAC, reunidas cada dois anos, as diferentes divisões, secções e comissões apresentam os seus relatórios, que são discutidos e publicados, após aprovação. Deste modo, a IUPAC, graças às suas divisões, secções e comissões, é um centro internacional onde os mais eminentes especialistas se encontram e permutam as suas ideias e experiência, com o fim de conseguir acordos que favoreçam o progresso da química em todo o

mundo. A adopção desses acordos ou recomendações não é imposta aos Organismos Aderentes, sendo inteiramente facultativa. No entanto, os conhecimentos que informam essas recomendações e o cuidado havido no exame de todos os aspectos do problema em causa aconselham a sua aceitação geral.

A IUPAC patrocina também congressos e simpósios internacionais organizados pelas suas divisões ou comissões nos respectivos campos de acção.

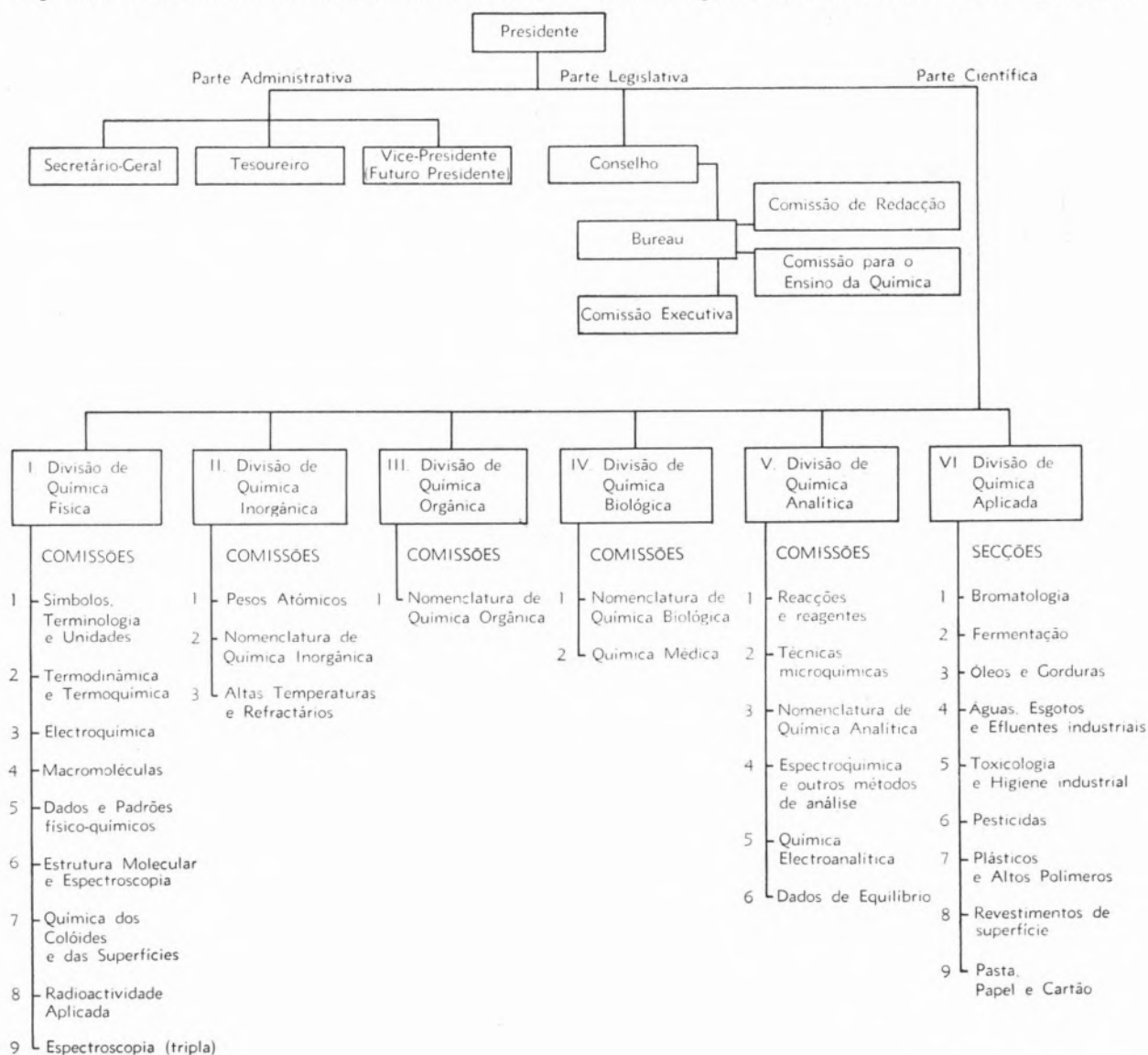
A *XVIII Conferência Internacional* e o *XV Congresso Internacional* realizaram-se em Lisboa em Setembro de 1956. O Congresso foi especialmente dedicado à Química Analítica, com dez secções: Métodos microquímicos, Métodos biológicos, Métodos eléctricos, Métodos ópticos, Métodos radioquímicos, Complexos orgânicos, Interpretação estatística de resultados, Métodos de adsor-

ção e de distribuição, Generalidades e Normalização de métodos e aplicações diversas.

Em 1965 a *XXIII Conferência Internacional* realizou-se em Paris, por convite da Academia das Ciências de Paris, e o *XX Congresso Internacional* realizou-se em Moscovo, por convite da Academia das Ciências da URSS.

COMO FUNCIONA A IUPAC?

A estrutura da IUPAC está indicada no organigrama junto. O órgão executivo do Conselho é o *Bureau*, composto pelo presidente, antigo-presidente, vice-presidente, secretário-geral, tesoureiro, presidentes das seis divisões e pelo menos dez membros eleitos pelo Con-



selho. O número total dos membros do *Bureau* é, assim, de 21, pelo menos. A Comissão Executiva do *Bureau*, que actua em nome deste nos intervalos entre as reuniões, compreende oito membros: presidente, antigo-presidente, vice-presidente (o futuro presidente), secretário-geral, tesoureiro e três membros do *Bureau*.

A Comissão Executiva eleita durante a XXIII Conferência, para o período de 1965 a 1967, é a seguinte:

Prof. W. KLEMM (Alemanha) — presidente
 Lord TODD (Reino Unido) — antigo-presidente
 Prof. V. N. KONDRATIEV (URSS) — vice-presidente
 Dr. R. MORF (Suíça) — secretário-geral
 Prof. J. C. BAILAR JR. (USA) — tesoureiro
 Prof. J. LECOMTE (França)
 Dr. A. L. G. REES (Austrália)
 Prof. P. E. VERKADE (Holanda)

A actividade química corrente da IUPAC reparte-se entre as seis divisões mencionadas, praticamente autónomas, excepto no que se refere a problemas financeiros. As comissões e subcomissões são as unidades activas da IUPAC, compostas pelos mais eminentes peritos mundiais nos respectivos domínios. Cada comissão depende de uma divisão da IUPAC e é responsável perante ela. Grande parte do trabalho das comissões é efectuado por correspondência, havendo reuniões a intervalos regulares, se possível uma vez cada dois anos, pelo menos.

Nos últimos anos a IUPAC tem-se interessado especialmente no estabelecimento de Regras de Nomenclatura. A Divisão de Química Física publicou um manual de Símbolos e de Terminologia Físico-Químicos (em inglês e francês). A Divisão de Química Inorgânica publicou as Regras Definitivas de Nomenclatura de Química Inorgânica. A Comissão de Pesos Atómicos, de acordo com a União Internacional de Física Pura e Aplicada, calculou as novas tabelas de pesos atómicos relativos baseados na massa do ^{12}C .

As Divisões de Química Orgânica e Biológica publicaram diferentes regras de nomenclatura. A Comissão de Codificação, Enumeração e Classificação por Cartões Perfurados das Combinações Orgânicas, da Divisão de Química Orgânica, publicou as Regras de Notação para Compostos Orgânicos.

A Divisão de Química Aplicada, além de numerosos relatórios sobre métodos de análise aplicados à técnica industrial, publicou um importante tratado sobre a Reutilização da Água na Indústria e colaborou na elaboração

de resoluções referentes ao *contrôle* da vizinhança industrial.

Todas estas regras foram publicadas pelos editores oficiais da IUPAC, Butterworth's Ltd., de Londres.

A revista periódica oficial da IUPAC, *Pure and Applied Chemistry*, iniciou a sua publicação em 1960, incluindo, além de relatórios das comissões, as principais conferências apresentadas em congressos e simpósios. A lista de trabalhos publicados nesta revista vem transcrita neste número da *Revista Portuguesa de Química*, na Secção de Publicações.

A IUPAC interessa-se também por problemas que, sendo de importância vital para a química, estão normalmente fora dos domínios de investigação e de desenvolvimento. Assim, criou-se recentemente uma comissão autónoma para estudo de problemas do ensino de química, a qual deverá desenvolver a sua actividade em todos os níveis académicos.

Estão em estudo dois projectos, um sobre colaboração com outros organismos internacionais, outro relativo a cooperação com a indústria química.

COMO É FINANCIADA A IUPAC?

Nenhum dos dirigentes da IUPAC é remunerado. As despesas administrativas são reduzidas ao mínimo.

As receitas da IUPAC provêm de três origens: contribuições nacionais, subvenções da UNESCO (na qual a IUPAC está filiada através do Conselho Internacional das Uniões Científicas) e dotações governamentais, da indústria ou de particulares.

I U P A C

ORGANISMOS NACIONAIS ADERENTES

Alemanha	Deutscher Zentralausschuss für Chemie Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstrasse 40/42 Postschliessfach 9075, Francfort (Main)
Argentina	Asociación Química Argentina Sánchez de Bustamante 1749, Buenos Aires
Austrália	Australian Academy of Science Gordon Street, Canberra City A.C.T.
Áustria	Verein Osterreichischer Chemiker Eschenbachgasse 9, Wien I
Bélgica	Comité National de Chimie Palais des Académies, Bruxelles
Brasil	Associação Brasileira de Química Caixa Postal 550, Rio de Janeiro

Bulgária	Bulgarian Academy of Sciences Street of the 7th November, Sofia	Luxemburgo	Section des Sciences de l'Institut Grand-Ducal du Luxembourg Place Auguste-Laurent, Luxembourg
Canadá	National Research Council, Division of Chem- istry Ottawa	México	Sociedad Química de México Apdo. Postal 18875, Ciprés 176, México 4 D.F.
Colômbia	Ministerio de Minas y Petroleos, Laboratorio Químico Nacional Apartado 2577, Bogotá	Noruega	Norsk Kjemisk Selskap Dr. W. Holst, Forskningsveien 1, Oslo 3
Cuba	Comisión Nacional de la Academia de Cien- cias de la República de Cuba Capitolio Nacional, La Havana	Nova Zelândia	The Royal Society of New Zealand Victoria University Buildings, P.O. Box 196 Wellington
Dinamarca	Danske Kemiske Foreningers Foellesrad for internationalt Samarbejde, 83, Soelvgade, Copenhagen K	Polónia	Prof. T. Urbanski, Ecole Polytechnique 75, rue Koszykowa, Varsovie
Espanha	Consejo Superior de Investigaciones Científicas Instituto Alonso Barba de Química, Serrano 119 Madrid 6	Portugal	Sociedade Portuguesa de Química e Física, Faculdade de Ciências Rua da Escola Politécnica, Lisboa 2
E.U.A.	Division of Chemistry and Chemical Tecno- logy, National Research Council 2101 Constitution Avenue, Washington 20418 D.C.	Reino Unido	British National Committee for Chemistry The Royal Society, Burlington House Piccadilly, London W.1
Finlândia	Suomen Kemistien Valtuuskunta P.O.B. 58, Helsinki	R.A.U.	National Research Council Ministry of Education, Sh. al-Tahrir, Dokki Cairo
França	Comité National de la Chimie 28, rue St-Dominique, Paris 7 ^e	Rep. da China	Chinese Chemical Society P.O.B. 609, Taipei/Taiwan
Grécia	Union des Chimistes Hellènes 27, rue Kaningos, Athènes	Rep. da Coreia	Korean Chemical Society 199, Dongsung-Dong, Séoul
Holanda	Dr. W. F. Haak, Chemical Council of the Netherlands c/o Koninklijke Nederlandse Che- mische Vereniging Burnierstraat 1, La Haye	Rep. Sul-Afric.	Council for Scientific and Industrial Research The Head, Science Cooperation Division P.O.B. 395, Pretoria
Hungria	Prof. G. Schay, Polytechnical University Bu- dapest, Department of Physical Chemistry Budafoki Ut. 8, Budapest XI	Rep. Vietname	Vietnamese Chemical Society c/o Faculty of Science, Saïgon
Irlanda	The Secretary, The Irish National Committee for Chemistry Royal Irish Academy, 19 Dawson Street, Dublin 2	Roménia	Académie de la République Populaire Roumaine Calea Victoriei 125, Bucarest
Israel	The Israel Academy of Sciences and Huma- nities P.O.B. 7032, Jerusalem	Suécia	Svenska Nationalkommittén för Kemi c/o Svenska Kemistsamfundet Wenner-Gren Center, Stockholm V A
Itália	Consiglio Nazionale delle Ricerche, Comitato per la Chimica Piazzale delle Science 7, Rome	Suíça	Comité Suisse de la Chimie Ecole de Chimie, 22, bd des Philosophes Genève
Japão	Science Council of Japan Ueno Park, Tokyo	Turquia	Türkiye Kimya Cemiyeti Merkezi Istiklâl Cad- desi Imam Sodak, 22, Kat. I-Boyoglu, Is- tanbul 829
Jugoslávia	Union des Sociétés Chimiques de la RSFY Boite postale 494, Belgrade	U.R.S.S.	Academy of Sciences Leninskii Prospect 14, Moscou V-71
		União Indiana	Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs Government of India, New Delhi
		Venezuela	Sociedad Venezolana de Química, Edificio In- dustria 2.º Piso, Apdo. 3895, Caracas

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

NÚCLEO DE LISBOA — ASSEMBLEIA GERAL

Aos vinte dias do mês de Janeiro de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, a assembleia geral da Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), para a eleição da nova direcção do Núcleo, respeitante ao ano de mil novecentos e sessenta e cinco. Presidiu o Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia foram apresentadas pelo secretário do Núcleo as contas relativas à última gerência. Procedeu-se também à leitura dum relatório acerca das actividades científicas. A assembleia aprovou os respectivos relatórios.

Usou em seguida da palavra o Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, que começou por dizer que seria conveniente proceder de vez em quando à renovação dos membros da direcção e em particular do seu presidente, o que tornava indispensável a revisão urgente dos Estatutos da Sociedade, propondo algumas alterações, principalmente no que respeita à impossibilidade de outros membros, além dos vice-presidentes, poderem ser eleitos para a presidência da Sociedade, e insistiu na urgência da resolução do problema.

Passou-se em seguida aos trabalhos da ordem do dia, a fim de se proceder à eleição da nova direcção. A sessão foi interrompida por algum tempo, para que os senhores associados pudessem elaborar as suas listas. Reaberta a sessão, procedeu-se à verificação e contagem dos votos, ficando a nova direcção do Núcleo assim constituída:

Presidente: Prof. Doutor Kurt Jacobsohn (40 votos); *Vice-presidentes:* Prof. Doutor José Sarmento de Vasconcelos e Castro (28 votos) e Prof. Eng.º Luís Augusto de Almeida Alves (29 votos); *Secretários:* Doutor Renato da Silva Leal (39 votos) e Prof. Doutor José Francisco Vitorino Gomes Ferreira (35 votos); *Vogais:* Eng.º António José Silva Quintino de Barros

(39 votos), Eng.º Henrique João Pinto Carreira Pich (34 votos), Doutor Fernando Monteiro de Bragança Gil (41 votos), Eng.º João José Rodiles Fraústo da Silva (38 votos), Doutora Maria Teresa Bernardo Gonçalves (42 votos) e Dr. José Augusto Teixeira (41 votos).

Terminados os trabalhos da ordem do dia, o Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn propôs que a nova direcção intercedesse junto das entidades oficiais competentes, no sentido de se considerar o problema da concessão de um título profissional para os antigos licenciados em Ciências Físico-Químicas, em analogia com o preceituado na recente Reforma dos Estudos das Faculdades de Ciências, que confere aos licenciados em Física e em Química um título profissional.

Em seguida o secretário-geral da Sociedade, Prof. Eng.º António Herculano de Carvalho, fez algumas considerações sobre a necessidade de se proceder a um estudo da revisão dos Estatutos e sugeriu que se constituísse uma comissão para esse fim. Por proposta de vários sócios, essa comissão ficou assim constituída: Prof. Doutor Alberto José Nunes Correia Ralha, Prof. Doutor José Pinto Peixoto, Prof. Doutor Fernando Carvalho Barreira, Eng.º João José Rodiles Fraústo da Silva e Doutor Fernando Monteiro de Bragança Gil.

Seguidamente foi admitida como sócia a Sr.ª Eng.ª Maria Helena da Silva Blanqui Teixeira.

NÚCLEO DE LISBOA — REUNIÃO DE MARÇO

Aos vinte e quatro dias do mês de Março de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor José Sarmento de Vasconcelos e Castro.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes do período da ordem do dia, pediu a palavra o Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, que fez criteriosas considerações sobre Congressos e Reuniões Internacionais de Química Pura e Aplicada e manifestou o desejo de que a Sociedade seja sempre condignamente representada nesses Congressos.

Ainda neste período foram admitidos como sócios os seguintes senhores: José Rodrigues Pires de Almeida, Eng.º Rui Carnide Hasse Ferreira, Maria de Fátima Ribeiro da Costa Pereira, Dr. Manuel Ribaud Teixeira e Eng.ª Isabel Maria Meleças Gago. Entrou-se em seguida nos trabalhos da ordem do dia, tendo sido dada a palavra ao Sr. Prof. Doutor José Pinto Peixoto, que, antes de iniciar a sua comunicação, lamentou profundamente a morte do Sr. Prof. Doutor Manuel Telles Antunes, sócio da Sociedade, e propôs que fosse exarado em acta um voto de profundo pesar pelo seu falecimento. Em seguida apresentou uma comunicação intitulada: «Axiomatização da Termodinâmica».

NÚCLEO DE LISBOA PRIMEIRA REUNIÃO DE ABRIL

Aos cinco dias do mês de Abril de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt

Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Doutor Peter Sykes, da Universidade de Cambridge, intitulada: «Chemical action of vitamin B₁».

O sumário desta conferência, realizada sob o patrocínio do British Council, foi o seguinte:

A estrutura da vitamina B₁ foi estabelecida em 1937, tendo sido então propostas diversas sínteses desta substância.

Seguiu-se um grande número de trabalhos bioquímicos sobre reacções catalisadas *in vivo* pela vitamina, mas os resultados obtidos foram um pouco desanimadores.

O estudo químico da vitamina B₁ foi retomado mais tarde pelas companhias produtoras de medicamentos japonesas, que esperavam conseguir novas patentes de melhores sínteses, uma vez que as anteriores tinham já caducado. O objectivo foi atingido e o estudo desta substância recebeu um impulso considerável, tendo-se demonstrado que a vitamina também catalisava algumas reacções *in vitro*, embora mais lentamente que *in vivo*. Este facto permitiu a identificação do verdadeiro centro activo da vitamina, por intermédio do qual ela se combina com os seus substratos — a posição 2-tiazol.

As sugestões iniciais foram refutadas e substituídas pela nova hipótese, tendo-se realizado inúmeros esforços para a confirmar directamente, sobretudo por tentativas de síntese dos modelos dos supostos intermediários reactivos.

Citam-se como exemplo o piruvato activo, a acetoina activa, o glicolaldeído activo, etc.

Estabeleceu-se finalmente que, na verdade, a posição 2-tiazol era o centro activo da vitamina B-, justificando assim a rara ocorrência do tiazol em produtos naturais, e começou a pensar-se no significado do grupo 4-amino no seu núcleo pirimidínico. Terá este grupo uma acção directa no ataque aos substratos da vitamina?

Conseguiu-se um progresso considerável ao estudar a acção da vitamina *in vitro*, mas isto é apenas um começo e os resultados devem ser aplicados com precaução, tendo sempre em conta o processo de actuação da vitamina *in vivo*.

NÚCLEO DE LISBOA

SEGUNDA REUNIÃO DE ABRIL

Aos seis dias do mês de Abril de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química do Instituto Superior Técnico a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Doutor Peter Sykes, da Universidade de Cambridge, intitulada: «Aromatic electrophilic substitution».

Esta conferência foi patrocinada pelo British Council e o seu conteúdo foi já publicado nesta revista (*Rev. Port. Quím.*, 6, 156, 1964).

NÚCLEO DE LISBOA

PRIMEIRA REUNIÃO DE MAIO

Aos quatro dias do mês de Maio de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física

(Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Dr. A. L. Greenbaum, da Universidade de Londres, intitulada: «Biossíntese dos lípidos». Esta conferência teve o patrocínio do British Council.

NÚCLEO DE LISBOA

SEGUNDA REUNIÃO DE MAIO

Aos cinco dias do mês de Maio de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Dr. A. L. Greenbaum, da Universidade de Londres, intitulada: «Síntese do colesterol».

Esta conferência foi patrocinada pelo British Council.

NÚCLEO DE LISBOA

TERCEIRA REUNIÃO DE MAIO

Aos onze dias do mês de Maio de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Dr. Roger L. Gamble intitulada: «Activation analysis».

Esta conferência foi realizada com a colaboração da Comissão de Energia Atómica dos Estados Unidos, da Faculdade de Ciências de Lisboa e da Junta de Energia Nuclear.

NÚCLEO DE LISBOA

REUNIÃO DE JULHO

Aos dezanove dias do mês de Julho de mil novecentos e sessenta e cinco, reuniu no Anfiteatro de Mecânica Racional da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), para ouvir uma conferência do Prof. G. W. Brindley, da University Park, Pennsylvania (U.S.A.), intitulada: «Reaction processes in some oxide materials». Esta sessão foi presidida pelo Sr. Prof. Doutor Torre de Assunção e teve a colaboração da Sociedade Geológica de Portugal.

Em seguida foram admitidos como sócios os seguintes senhores: Eng.º Luís Joaquim Alcácer, Dr.ª Maria Emilia Luísa dos Santos Viegas Azinhais, Dr. Orlando Trindade da Ressurreição Ferreira Azinhais, Eng.º Luís Rocha São Miguel Bento, Eng.ª Sílvia Marília de Brito Costa, Dr.ª Maria Manuela Marques Fernandes, Dr. José Leal de Faria Franco, Dr.ª Maria Manuela da Cruz Godinho, Dr. Henrique Francisco Vieira de Almeida Machado Jorge, Dr.ª Maria Volterina Blanco Matos Machado Jorge, Eng.º Manuel Aboim Ascensão de Sande Lemos, Eng.º Nicolau de Sousa Lima, Eng.º Mário Nery Rodrigues Nina, Dr. João Tavares Maia de Quininha, Dr. Fernando Manuel Godinho Rodrigues, Eng.ª Maria Manuela Ribeiro Serra, Dr. Armando Amaral Soares, Dr. Karl Heinz Steinitz e Dr.ª Maria Estrela de Moraes Barroco Sousa Vieira.

NÚCLEO DE COIMBRA

No Laboratório Químico da Universidade de Coimbra realizaram-se as seguintes sessões da Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Coimbra):

No dia 22 de Fevereiro de 1965, pelas 17 horas, o Sr. Eng.^o João Manuel Peixoto Cabral, chefe de trabalhos de Radioquímica no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares da Junta de Energia Nuclear, fez uma conferência subordinada ao tema: «Efeitos químicos da transformação n, γ em complexos de irídio»;

Nos dias 7 e 8 de Abril de 1965, pelas 17 horas, o Sr. Prof. Dr. Peter Sykes, da Universidade de Cambridge, proferiu duas conferências com os seguintes títulos: «Aromatic electrophilic substitution» e «Chemical action of vitamin B₁₂»;

No dia 6 de Maio de 1965, pelas 16,30 horas, o Sr. Dr. Roger L. Gamble, cientista nuclear da Lockheed-Georgia Company, proferiu uma conferência subordinada ao seguinte título: «Activation analysis»;

No dia 14 de Maio de 1965, pelas 11 horas, o Sr. Prof. Enrique Otero Aenlle proferiu uma conferência sobre o seguinte tema: «Capas monomoleculares mistas»;

No dia 20 de Maio de 1965, pelas 17 horas, o Sr. Prof. Dr. Alberto Ralha proferiu uma conferência subordinada ao título: «Extracção líquido-líquido em contra-corrente».

NOMENCLATURA DE QUÍMICA INORGÂNICA

A *Revista Portuguesa de Química* solicitou ao secretário-geral da União Internacional de Química Pura e Aplicada alguns esclarecimentos sobre as regras de nomenclatura de química inorgânica de que se publicou uma versão portuguesa no número anterior desta revista.

A resposta, enviada pelo Prof. K. A. Jensen, presidente da Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica, informa que se terminou na reunião de Paris, em Julho de 1965, a revisão das citadas regras, tendo sido ampliada e redigida de novo a secção 7, além de outras alterações menores, noutras secções.

As alterações propostas ficam em discussão até a próxima conferência, em 1967, data em que serão de novo consideradas, para passarem a definitivas.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

XXIII CONFERÊNCIA

XXI CONGRESSO DE QUÍMICA PURA E APLICADA

A XXIII Conferência da I.U.P.A.C. reuniu-se em Paris de 2 a 9 de Julho de 1965, elegendo os novos membros para a direcção de 1965 a 1967, que será presidida pelo Prof. W. Klemm. Foram aprovados os novos estatutos, dos quais está em preparação uma tradução francesa, a cargo do Comité National de la Chimie.

A Comissão de Pesos Atómicos ajustou alguns valores, de acordo com os novos métodos utilizados: bromo, 79,904; prata, 107,868; e cobre, 63,546. Houve também algumas alterações relativas a elementos radioactivos (promécio, cúrio, berquélio e einstéinio).

A Divisão de Química-Física, em conjunto com outros organismos internacionais, estabeleceu a nova definição de mole: «Uma mole é uma quantidade de uma substância, com fórmula química determinada, que contém o mesmo número de unidades da fórmula (átomos, moléculas, iões, electrões, quanta ou outras entidades) que existem em 12 g (exactamente) de ¹²C puro».

Decidiu-se levar a efeito a XXIV Conferência e o XXI Congresso de Química Pura e Aplicada, em Praga, nos fins de Agosto ou princípios de Setembro de 1967. Os assuntos a tratar serão a Química Analítica e alguns aspectos da Química Orgânica.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

SYMPOSIUM ON THE DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTES INTO SEAS, OCEANS AND SURFACE WATERS

Organizado pela Agência Internacional de Energia Atómica, terá lugar em Viena, de 16 a 20 de Maio de 1966, um simpósio sobre o problema de lançamento de detritos radioactivos em oceanos e mares. Os trabalhos destinados a este simpósio devem ser entregues até 15 de Fevereiro de 1966.

Todas as informações podem ser pedidas ao secretário científico, Mr. P. J. Parsons, Division of Health, Safety and Waste Disposal, International Atomic Energy Agency, Kärntner Ring 11, Viena I, Áustria, ou ao secretário administrativo, Mr. P. Ghelardoni, Division of Scientific and Technical Information, International Atomic Energy Agency, Kärntner Ring 11, Viena I, Áustria.

APLICAÇÃO DE MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS EM ANÁLISE QUÍMICA

A Sociedade de Química Húngara, sob o patrocínio do Departamento de Ciências Químicas da Academia de Ciências da Hungria, organiza uma Conferência sobre Química Analítica de 20 a 23 de Abril de 1966, em Budapeste, sob o tópico indicado acima. Esta conferência terá as seguintes secções:

- Questões teóricas de análise química
- Electroanálise
- Análise térmica
- Cromatografia
- Espectrofotometria
- Radioquímica e análise por activação.

INTERPACK 1966

A Feira Internacional de Máquinas de Embalar, de Materiais de Embalagem e de Máquinas de Confeitos (Interpack) terá

lugar em Dusseldorf de 12 a 18 de Maio de 1966.

A Câmara de Comércio Alemã em Portugal (Avenida Elias Garcia, 123, 4.º, Lisboa 1, ou Avenida dos Aliados, 211, 5.º, esq., sala E, Porto) presta todas as informações.

SIMPÓSIO SOBRE DISSOLUÇÃO DE POLPAS

O Instituto Finlandês de Investigação sobre Polpa e Papel prepara um simpósio internacional, a realizar em Helsínquia de 24 a 27 de Maio de 1966, seguido de visitas a instalações fabris. Fornece informações o presidente executivo do simpósio: Dr. Hannes Sihtola, The Finnish Pulp and Paper Research Institute, P.O. Box 136, Helsinki, Finlândia.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH

Com o patrocínio dos United States Air Force Cambridge Research Laboratories e da Comissão do Estado Sólido da IUPAC, realizar-se-á em Boston (Massachusetts), de 20 a 24 de Junho de 1966 uma conferência internacional destinada a desenvolver a ciência e a arte do crescimento cristalino, incluindo:

Mecanismos moleculares e processos de transporte em cristalização;

Crescimento de cristais de metais e não-metais (incluindo substâncias orgânicas);

Técnicas de crescimento cristalino;

Propriedades físicas associadas com parâmetros de crescimento.

Será apresentado um número adequado de trabalhos, escolhido entre os enviados à comissão organizadora. As actas da conferência serão publicadas num suplemento especial do International Journal of the Physics and Chemistry of Solids, que deverá ser distribuído antes de 15 de Fevereiro de 1967. Devem ser enviados até 1 de Fevereiro de 1966 resumos, com o máximo de 1500 palavras, dos trabalhos destinados à conferência. O texto completo dos trabalhos aceites para apresentação durante a conferência deve ser recebido antes de 20 de Maio de 1966.

O número total de participantes é limitado a 700. A correspondência deve ser enviada directamente a: Conference Secretary, ICCG, 40 Acorn Park, Cambridge, Massachusetts 02140, E.U.A.

SIMPÓSIO SOBRE QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

O IV Simpósio Internacional sobre Química dos Produtos Naturais terá lugar em Estocolmo, de 26 de Junho a 2 de Julho de 1966, incluindo as seguintes secções:

1. Polysaccharides;
2. Structural elucidation of natural products other than macromolecular compounds;

3. Biosynthesis (excluding macromolecular substances);

4. Chemical taxonomy.

Foram recebidos já mais de quatrocentos trabalhos, que serão discutidos pelos participantes. Além disso, serão apresentadas as seguintes conferências principais:

G. O. Aspinall: The exudate gums and their structural relationship to other groups of plant polysaccharides;

A. R. Battersby: Aspects of biosynthesis;

E. J. Corey: New methods for the construction of complex molecules;

K. Folkers: The impact of natural product chemistry in medicine;

R. Hegnauer: Chemical characters in plant taxonomy; some possibilities and limitations;

R. W. Jeanloz: The chemical structure of the cell wall of gram positive bacteria;

P. Karlson: On the chemistry of insect hormones and insect pheromones;

F. Lynen: Biosynthetic pathways from acetate to natural products;

K. Nakanishi: Structure and chemistry of the ginkgolides;

B. L. Turner: chemosystematics and phylogeny.

As inscrições devem ser feitas até 1 de Fevereiro de 1966 em impressos que podem ser pedidos à Sociedade Portuguesa de Química e Física ou directamente a: Dr. (Mrs.) G. Aulin-Erdtman, General Secretary, Natural Product Symposium, Drottning Kristinas väg 53, Stockholm Ö, Sweden.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE RADICAIS LIVRES EM SOLUÇÃO

A Universidade de Michigan organiza este simpósio, comemorativo do centésimo aniversário do nascimento de Moses Gomberg, com o patrocínio da Divisão de Química Orgânica da I.U.P.A.C., a levar a efeito de 21 a 24 de Agosto de 1966 em Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

O Prof. Comberg, chefe do Departamento de Química da Universidade de Michigan, de 1927 a 1936, isolou o primeiro radical livre estável orgânico, o trifenilmetilo, cuja descoberta foi feita na Universidade de Michigan e comunicada em 1900. A maior parte do trabalho de investigação feito pelo Prof. Gomberg relacionou-se com radicais livres, não só do tipo do trifenilmetilo, mas também do perclorilo e dos cetilos.

O Simpósio Gomberg incluirá uma série de dez conferências plenárias seguidas de discussão. Após o simpósio haverá visitas à Dow Chemical Company (Midland), à linha de montagem da Ford Motor Company, ao Museu de Greenfield, aos laboratórios de investigação da companhia Parke-Davis, aos laboratórios de Upjohn e aos laboratórios de investigação de química das radiações e de química nuclear da Universidade de Michigan. A inscrição deve ser feita até 1 de Março de 1966. Toda a correspondência deve ser dirigida a: Prof. R. C. Elderfield, Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48104, U.S.A.

XXXVI CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Realizar-se-á em Bruxelas, de 10 a 21 de Setembro de 1966, o XXXVI Congresso Internacional de Química Industrial, organizado conjuntamente pela Federação das Indústrias Químicas da Bélgica e pela secção belga da Société de Chimie Industrielle. Nesta reunião, que será valorizada pela realização de uma série de conferências pronunciadas por personalidades de grande nomeada, serão apresentadas centenas de comunicações sobre assuntos relativos à indústria química e sectores relacionados. As comunicações poderão ser inscritas até 1 de Dezembro de 1965, encerrando-se a recepção dos manuscritos em 1 de Abril de 1966.

Todas as informações podem ser pedidas directamente a: Secrétariat Général du XXXVI.º Congrès International de Chimie Industrielle, 49 Square Marie-Louise, Bruxelles 4.

SEGUNDO COLÓQUIO EUROPEU SOBRE FRAGMENTAÇÃO

Organizado pela Secção de Tecnologia Química da Real Sociedade Química Holandesa e pela Secção de Química Industrial do Real Instituto de Engenheiros, terá lugar em Amsterdão, de 20 a 23 de Setembro de 1966, o II Colóquio Europeu sobre Fragmentação. Os temas gerais a discutir serão:

- a) Princípios físicos e teóricos da fragmentação;
- b) Investigações científicas e recentes aperfeiçoamentos da aparelhagem de fragmentação.

Podem obter-se informações mais pormenorizadas junto do secretariado da organização: 2nd European Symposium on Comminution, Congress Bureau, 4 Sint Agnietenstraat, Amsterdam-C, Holanda.

XVII CONGRESSO INTERNACIONAL «JORNADAS DE QUÍMICA 1966» II EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA

Este congresso e esta exposição realizar-se-ão em Milão, de 8 a 16 de Outubro de 1966, ambos organizados pela Secção Lombarda da Sociedade Italiana de Química e pela Associação Italiana de Engenharia Química.

O programa do congresso inclui os seguintes temas:

- 1.ª secção: Fertilizantes químicos.
- 2.ª secção: Condições limites de pressão e temperatura na indústria química.
- 3.ª secção: Conferências técnicas sobre diversos temas referentes a equipamento industrial e de laboratório, materiais, aparelhagem, técnica química, etc.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA MACROMOLECULAR

A Sociedade Científica Japonesa dos Polímeros organiza este simpósio, a levar a efeito em Tóquio e Quioto, de 28 de Setembro a 4 de Outubro de 1966, o qual abrangerá vasto campo das ciências macromoleculares, incluindo avanços em problemas de síntese, modificação, estrutura e propriedades de polímeros naturais e sintéticos.

As conferências e comunicações dividir-se-ão nos seguintes grupos:

1. Polymerization mechanism and chemical structure
2. New polymerization processes and new polymers
3. Photo- and radiation-induced polymerizations
4. Polymer reactions and graft polymerization
5. Thermally stable polymers and related problems
6. Physical characterization of polymers in solution
7. Structure of polymer molecules and polymer systems
8. Physical properties of solid polymers, polymer melts and concentrated polymer solutions
9. Polymer behaviour of biologically important substances
10. Natural polymers
11. Degradation of polymers
12. Scientific aspects of polymer technology

Toda a correspondência deve ser dirigida a: Organizing Committee, International Symposium on Macromolecular Chemistry, C. P. O. Box. No. 1966, Tokyo, Japan.

PUBLICAÇÕES

PURE AND APPLIED CHEMISTRY

A revista oficial da União Internacional de Química Pura e Aplicada, *Pure and Applied Chemistry*, publicou até agora o seguinte:

- Vol. 1, n.º 1 — Actas do Simpósio de Análise por Radioactivação, Viena, Junho de 1959.
- Vol. 1, n.ºs 2 e 3 — Constantes de Dissociação de Ácidos Orgânicos em Solução Aquosa.
- Vol. 1, n.º 4 — Comissão de Estrutura e Espectroscopia Moleculares — Tabelas de Números de Ondas para Calibração de Espectrómetros de Infravermelhos.
- Vol. 2, n.ºs 1 e 2 — Actas do Simpósio sobre Termodinâmica, Fritzens-Wattens (Áustria), Agosto de 1959.
- Vol. 2, n.ºs 3 e 4 — Conferências Especiais do Simpósio sobre Química dos Produtos Naturais, Austrália, Agosto de 1960.
- Vol. 3, n.ºs 1 e 2 — Actas do Simpósio Internacional sobre Concentrações Máximas Admissíveis de Substâncias Tóxicas na Indústria, Praga, Abril de 1959.
- Vol. 3, n.ºs 3 e 4 — Actas do II Simpósio Internacional sobre Enzimas em Química Médica, Gand (Bélgica), Abril de 1961.
- Vol. 4, n.º 1 — Conferências Gerais e de Apresentação do V Congresso Europeu sobre Espectroscopia Molecular, Amsterdão, Maio-Junho de 1961.

Vol. 4, n.ºs 2 a 4 — Conferências Especiais do Simpósio Internacional sobre Química Macromolecular, Montreal, Julho-Agosto de 1961.

Vol. 5, n.ºs 1 e 2 — Actas do Simpósio sobre Química da Madeira, Montreal, Agosto de 1961.

Vol. 5, n.ºs 3 e 4 — Conferências Especiais do XVIII Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada, Montreal, Agosto de 1961.

Vol. 6, n.º 1 — Conferências Plenárias da Sétima Conferência Internacional sobre Compostos de Coordenação, Suécia, Julho de 1962.

Vol. 6, n.º 2 — Constantes de Solubilidade de Óxidos Metálicos, Hidróxidos Metálicos e Sais Hidróxido-Metálicos em Soluções Aquosas.

Vol. 6, n.º 3 — Conferências Plenárias do Simpósio Internacional sobre Química Farmacêutica, Florença, Setembro de 1962.

Vol. 6, n.º 4 — Conferências Especiais e de Apresentação do II Simpósio Internacional sobre Química dos Produtos Naturais, Praga, Agosto-Setembro de 1962.

Vol. 7, n.º 1 — Conferências Especiais do Simpósio Internacional sobre Estrutura e Espectroscopia Molecular, Tóquio, Setembro de 1962.

Comissão sobre Caracterização e Avaliação de Fermento Seco — Trabalho realizado de 1957 a 1962.

Vol. 7, n.ºs 2 e 3 — Conferências do XIX Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada, Londres, Julho de 1963.

Vol. 7, n.º 4 — Actas do Simpósio sobre Química e Bioquímica de Fungos e Fermentos, Dublin, Julho de 1963.

Comissão sobre Técnicas Microquímicas — Reagentes Recomendados para Microdeterminação de Oxigénio em Compostos Orgânicos.

Vol. 8, n.º 1 — Comissão de Reacções Analíticas — Reagentes e Reacções para Análise Inorgânica Qualitativa.

Vol. 8, n.º 2 — Conferências Plenárias do Simpósio sobre Termodinâmica e Termoquímica, Lund (Suécia), Julho de 1963.

Vol. 8, n.ºs 3 e 4 — Actas do Simpósio sobre Efeitos da Massa dos Isótopos em Química e Biologia, Viena, Dezembro de 1963. Recomendações sobre Nomenclatura e Apresentação de Dados em Cromatografia Gasosa — Relatório da Divisão de Química Analítica.

Vol. 9, n.º 1 — Conferências Especiais do III Simpósio Internacional sobre Química dos Produtos Naturais, Quioto (Japão), Abril de 1964.

Vol. 9, n.º 2 — Conferências Especiais apresentadas no Simpósio sobre Compostos Organofosfóricos, Heidelberg, Maio de 1964.

Vol. 9, n.º 3 — Conferências Plenárias do Simpósio Internacional sobre Reactividade de Sólidos, Munique, Agosto de 1964.

Vol. 9, n.º 4 — Conferências Plenárias do Simpósio Internacional sobre Fotoquímica Orgânica, Estrasburgo, Julho de 1964.

Vol. 10, n.º 1 — Conferências Plenárias da VIII Conferência Internacional sobre Compostos de Coordenação, Viena, Setembro de 1964.

Suplementos Especiais:

Tabelas de Dados Espectrofotométricos de Compostos utilizados para Determinação Colorimétrica de Elementos.

Métodos Normalizados da Divisão de Óleos e Gorduras da I.U.P.A.C.

Tecnologia de Altas Temperaturas.

Constantes de Dissociação de Bases Orgânicas em Solução Aquosa.

RELATÓRIO ANUAL DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

A Federação Europeia de Engenharia Química publicou o seu relatório anual referente a 1964. Constituída pela associação livre de 42 agrupamentos técnico-científicos de interesse geral, esta Federação conta 11 anos de existência. O seu principal objectivo é encorajar o desenvolvimento de Engenharia Química de modo a corresponder às exigências da indústria.

Uma das tarefas essenciais da Federação é obter a colaboração de personalidades europeias qualificadas, quer no campo da Ciência, quer da Técnica, em domínios determinados e até então não suficientemente estudados. Esta tarefa tem sido realizada, até agora, por meio da organização de simpósios, de sessões de estudo e de congressos, assim como pela actividade dos oito grupos de trabalho constituídos: Engenharia das reacções químicas, Técnica de vácuo, Automação de processos químicos, Fragmentação, Produtos alimentares, Poluição do ar (tratamento dos gases efluentes na engenharia química), Água doce a partir da água do mar e Destilação. Há ainda mais dois grupos de trabalho em vias de preparação: Programas dos cálculos de rotina e Utilização de temperaturas baixas e muito baixas em indústria química.

O relatório anual de 1964 apresenta na sua primeira parte um relato pormenorizado do trabalho realizado nesse ano, com indicação das personalidades que colaboraram nos diferentes órgãos e grupos de trabalho da Federação. Sob o título Actividade técnico-científica, dá conta das manifestações levadas a efeito no domínio da Engenharia Química, no âmbito da Federação. Essas manifestações foram as seguintes: Reunião Europeia das Artes Químicas 1964, em Francfort, na qual tomaram parte 131 483 participantes, com 6 conferências plenárias e 171 comunicações apresentadas em 9 grupos de trabalho; Terceiro Simpósio Europeu «Engenharia das Reacções Químicas», organizado em Setembro, em Amsterdão, com 480 participantes; Encontro Anual 1964 dos Engenheiros de Processo, em Basileia, no qual tomaram parte 1200 participantes, e Jornadas Finlandesas de Química 1964, em Helsinquia, em Novembro, com participação internacional.

Em 1964 terminaram os preparativos para estabelecimento de um Serviço Europeu Rápido de Documentação no domínio da Engenharia Química, tendo sido editado um folheto informativo, em inglês, francês e alemão.

Estabeleceu-se também um esquema de classificação da documentação no domínio da Automação de Processos Químicos, preparado pelo grupo de trabalho do mesmo nome.

A segunda parte deste relatório anual contém os relatórios de trabalho das sociedades-membros e das sociedades correspondentes, nos quais se reflecte o trabalho realizado por estes agrupamentos no domínio da Engenharia Química.

Este relatório tem 335 páginas de formato A4 impressas em duplicador e foi editado pelo Secretariado-Geral da Federação Europeia de Engenharia Química, Secção de Francfort, Theodor Heuss-Allee 25, administrado honorificamente pela DECHEMA. Pode ser enviado em alemão, inglês ou francês, ao preço de 25 DM para membros dos agrupamentos associados e de 50 DM para não-membros.

PUBLICAÇÕES PERIÓDICAS DE THE CHEMICAL SOCIETY — 1966

Em 1966, a Chemical Society, de Londres, publicará os seguintes periódicos:

Chemistry in Britain, englobando *Proceedings of the Chemical Society* e *Journal of the Royal Institute of Chemistry*, cuja publicação começou em Janeiro de 1965 (assinatura anual £ 5). *Journal of the Chemical Society*, publicado a partir de Janeiro de 1966 em três secções separadas: *Journal of the Chemical Society — Inorganic, Physical and Theoretical* (12 números por ano, assinatura £ 12); *Journal of the Chemical Society — Physical Organic* (12 números por ano, assinatura £ 9); *Journal of the Chemical Society — Organic* (24 números por ano, assinatura £ 24). A assinatura conjunta de *Chemistry in Britain* e das três secções do *Journal* custa £ 46 por ano.

Chemical Communications, publicação quinzenal contendo notas prévias de carácter urgente, sobre investigação científica, de importância científica geral ou com interesse urgente para especialistas. Publicação iniciada em Janeiro de 1965 (assinatura anual £ 5).

Current Chemical Papers, mencionando títulos, autores, referências e língua dos trabalhos publicados em cerca de 600 revistas químicas, imediatamente após a sua aparição. Classificada em secções (assinatura anual da edição normal £ 7, da edição impressa só numa face do papel £ 10, da edição para via aérea £ 12).

Quarterly Reviews, contendo artigos de autores de reconhecida competência em determinados assuntos, como química geral, química-física, química inorgânica e química orgânica. Os artigos destinam-se a leitores químicos, de uma maneira geral, e não apenas a especialistas (assinatura anual £ 2).

Annual Reports on the Progress of Chemistry, 1965 (publicado em 1966), publicados desde 1904 e de há muito reconhecidos como relatório dos mais importantes progressos verificados em todos os ramos da química como ciência base (assinatura anual £ 2).

Traduções de periódicos russos, publicadas mensalmente pela Chemical Society, com o apoio do Department of Education and Science, sob forma de traduções integrais: *Russian Journal of Physical Chemistry* (vol. 39, custo £ 45), *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (vol. 10, custo £ 45), *Russian Chemical Reviews* (vol. 34, custo £ 18).

FILTRAÇÃO

O Serviço de Permuta de Experiência da DECHEMA (Dechema — Erfahrungsaustausch) publicou uma nova série de folhas, editadas por A. F. Orlicek, A. E. Hackl e P. E. Kindermann. Esta série compreende 100 folhas, de formato A4, tratando

da construção, do modo de funcionamento e da aplicação dos aparelhos de filtração utilizados na técnica química. Trata ainda de agentes de filtração e da teoria da filtração, com indicações sobre cálculo e exploração de instalações de filtração.

O preço de custo é de 32,50 DM para os participantes no Serviço de Permuta de Experiência e de 42,50 DM para os não-participantes.

OPTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA

O volume 50 das DECHEMA-Monographien apresenta oito estudos sobre a optimização e o ajustamento de reactores químicos, determinação das variáveis do processo, solução de sistemas de equações diferenciais da cinética química, métodos recentes de planeamento e instalação de calculadoras electrónicas. A introdução trata sucintamente da utilização de calculadoras electrónicas comandadas por programa, na indústria química.

Este volume, com 148 páginas de formato A5, com 51 figuras, é editado pela Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, e custa 16,70 DM para os membros da DECHEMA e 21,00 DM para os não-membros.

SISTEMAS DE ADESÃO E ADESIVIDADE

A Verlag Chemie, GmbH, de Weinheim (Bergstrasse), publicou o volume 51 das DECHEMA-Monographien, com 185 páginas de formato A5, contendo dez conferências, seguidas de discussões, feitas em Tutzing, em Abril de 1964, no simpósio da DECHEMA sobre sistemas de adesão e adesividade. Cada conferência é seguida de um resumo em alemão, inglês e francês. O preço de custo é de 18 DM para os membros da DECHEMA e de 22,50 DM para os não-membros.

ÁGUAS RESIDUAIS, ESGOTOS, GASES RESIDUAIS

As 17 conferências pronunciadas neste simpósio, por ocasião da Reunião Europeia de Artes Químicas e do Congresso AICHEM, em Francfort, em 1964, foram reunidas no volume 52 das DECHEMA-Monographien, publicado pela Verlag Chemie, GmbH, de Weinheim (Bergstrasse). Estas conferências tratam da manutenção das águas e do ar, sob o ponto de vista tecnológico, no tratamento de águas residuais e de esgotos, do tratamento de esgotos na indústria química, da permuta de iões como operação fundamental do tratamento de efluentes industriais, da detecção de contaminações por óleo em águas com auxílio do espectrofotómetro de infravermelhos, da purificação de águas residuais com emulsões de óleo, da obtenção de proteínas a partir de esgotos industriais, da destruição de detergentes por via biológica, da pós-combustão catalítica de gases residuais, do processo Bayer de duplo contacto, da eliminação de esgotos industriais por combustão e ainda da transformação, purificação e enriquecimento das soluções de sais metálicos por permuta iónica.

As conferências têm resumos em alemão, inglês e francês. O volume, com 275 páginas de formato A5, custa 28,80 DM para os membros da DECHEMA e 36 DM para os não-membros.

MEDIDAS, INTERPRETAÇÃO, REGULAÇÃO

Messwerterfassung, Messwertverarbeitung, Regelung (Medidas, interpretação, regulação) é o título do volume 54 das DEHEMA-Monographien, publicado pela Verlag Chemie, GmbH, de Weinheim (Bergstrasse), com 331 páginas de formato A5. Este volume contém 25 conferências pronunciadas por ocasião do Congresso ACHEMA 1964 em Francfort.

Estas conferências focam dois pontos de vista diferentes: trata-se, por um lado, de problemas de ordem geral, tais como se apresentam quando há que decidir como e até que ponto é necessário efectuar medidas e, por outro lado, de problemas específicos quanto à melhor maneira de efectuar tais medidas. Uma das conferências é em francês, todas as outras em alemão. Cada conferência é acompanhada de resumos em alemão, inglês e francês.

UTILIZAÇÃO DE CALCULADORES ELECTRÓNICOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Sob o título *Elektronische Rechenanlagen in der chemischen Technik*, a Verlag Chemie, de Weinheim (Bergstrasse), publicou o volume 53 das Dechema-Monographien, com 311 páginas de formato A5. O seu preço é de 29,25 DM para os membros da DEHEMA e de 36,80 DM para os não-membros.

Este volume contém os textos das 18 conferências pronunciadas por ocasião da Reunião Europeia das Artes Químicas, em Francfort, em 1964, sobre este método de trabalho da indústria química, em rápido desenvolvimento. Esta série de conferências foi preparada e levada a efeito em cooperação com a Division of Industrial and Engineering Chemistry da American Chemical Society.



CROMATÓGRAFOS EM FASE GASOSA

AEROGRAPH SERIE 1520

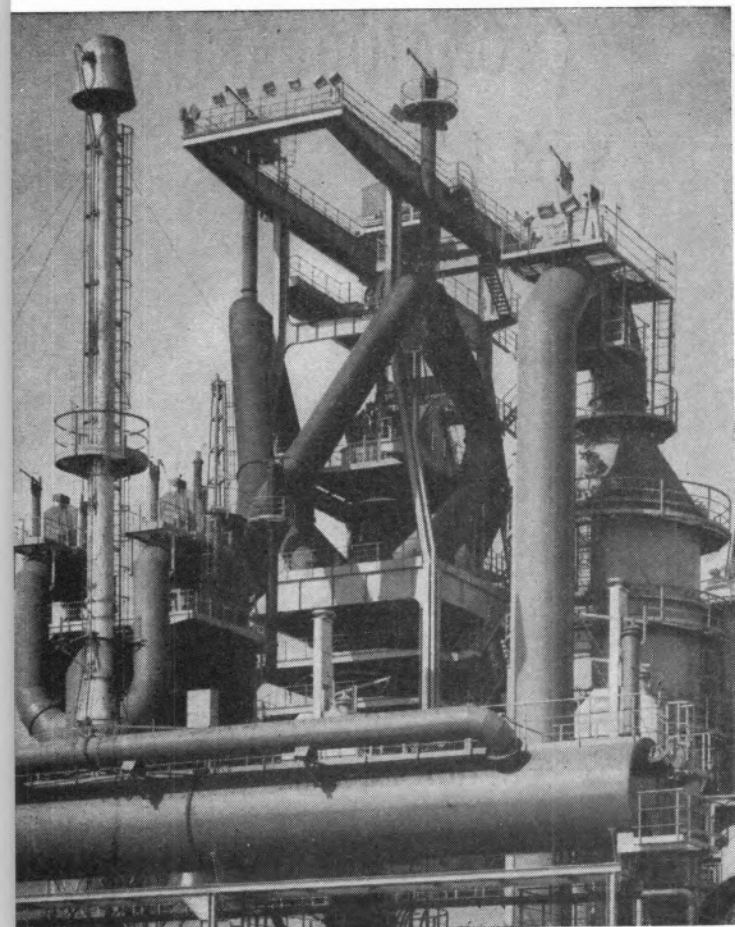
Os aparelhos da série 1520 são instrumentos de coluna dupla polivalentes por excelência, pois que estão equipados com dois detectores de ionização de chama e um detector duplo de condutibilidade térmica. Destinam-se principalmente aos laboratórios de pesquisa que têm de resolver problemas analíticos muito diversos, porque são extremamente sensíveis, muito maleáveis e dum manejo tornado particularmente fácil, graças aos seus dispositivos automáticos.

- | | | |
|----------------------|--------------|---|
| 1520 | DF - TC/MLTP | programação multi-linear estabelecida na Matrix |
| 1520 - 1 | DF - TC/LP | programação linear automática simples |
| 1521 - 1 | TC - LP | sòmente condutividade térmica/programação linear automática |
| 1522 - 1 | DF/LP | sòmente ionização de chama/programação linear automática |
| 1525 (1520/700/MLTP) | | com dispositivos automáticos de injeção e de colheita-painel Matrix |
-

Representantes para Portugal:

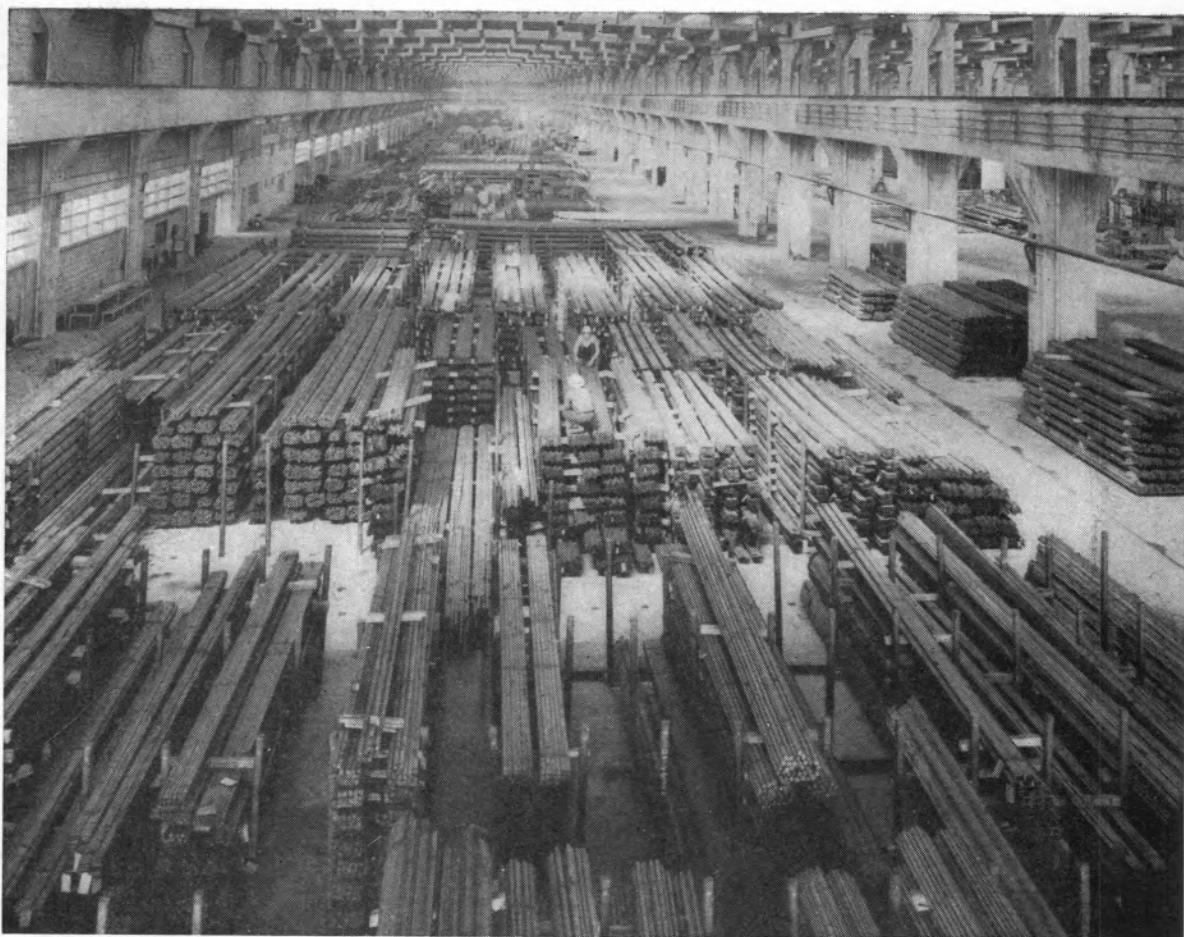
EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & CA., LDA.

RUA SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 — PORTO ● RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — LISBOA



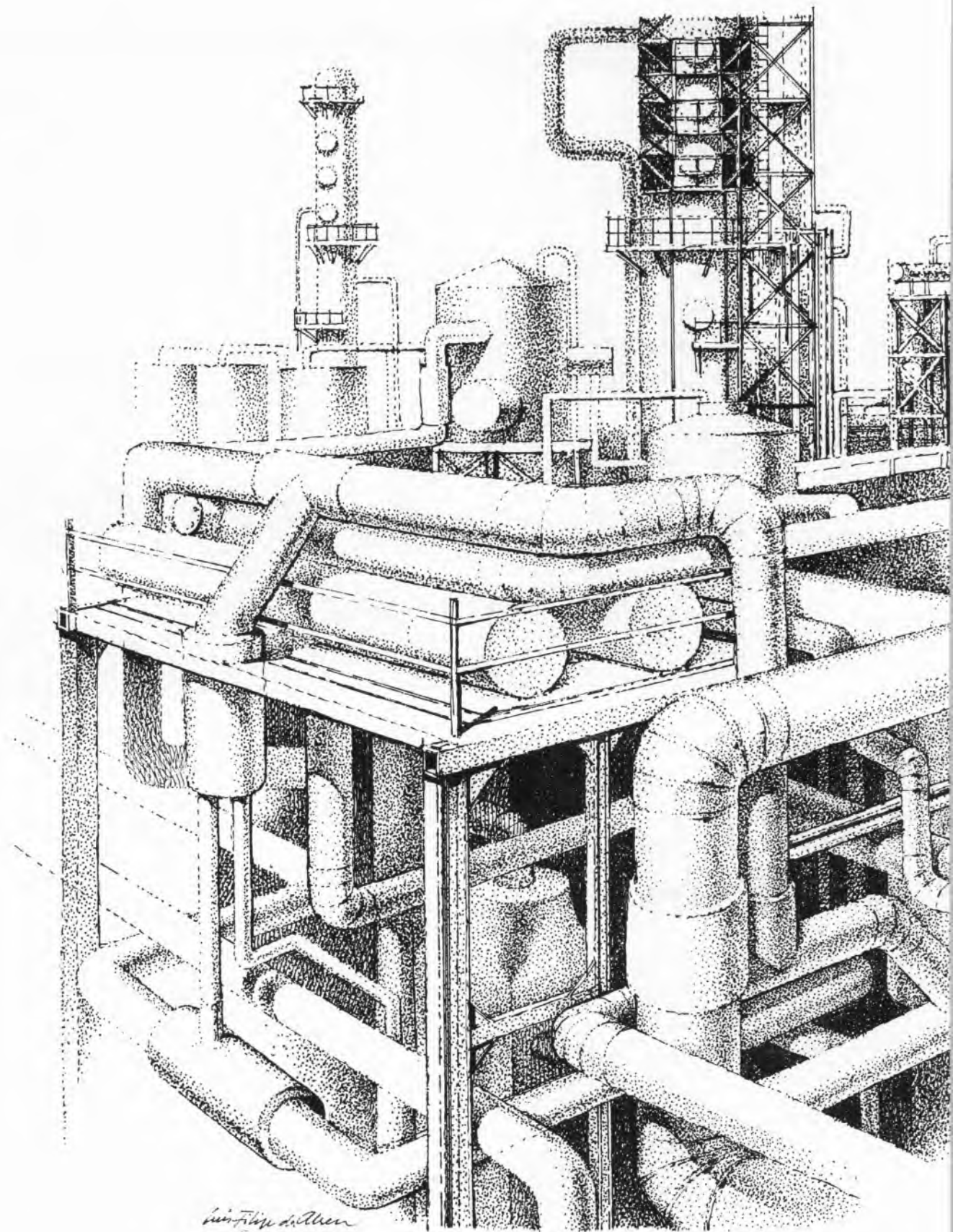
aço português
produtos siderúrgicos

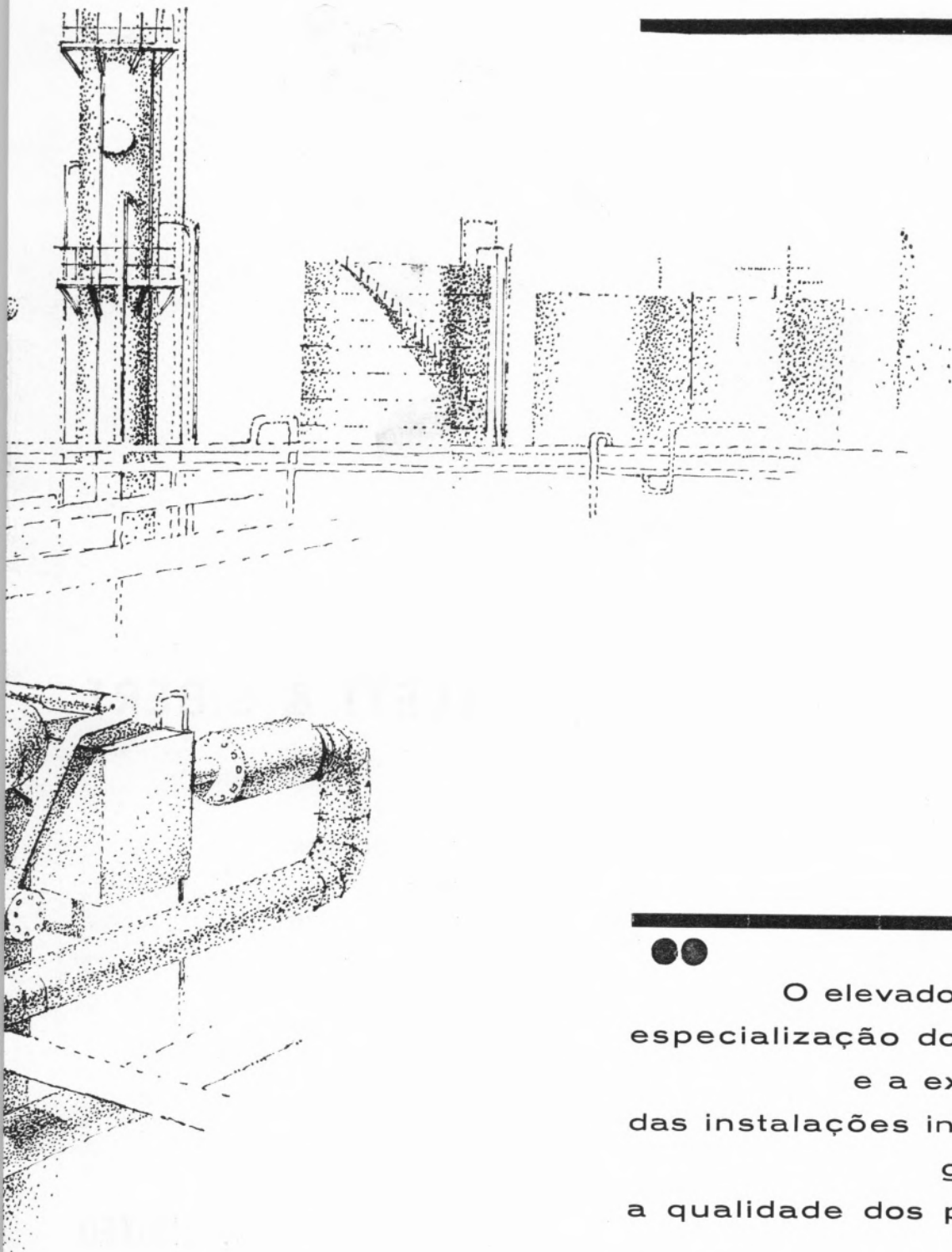




SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA





●●

O elevado grau de
especialização do pessoal
e a excelência
das instalações industriais,
garantem
a qualidade dos produtos

●●

SACOR



MICROSCÓPIOS **GILLETT & SIBERT**

NA INVESTIGAÇÃO
modelo **CONFERENCE**

NA ANÁLISE
modelo **LABLYNX**

NO ENSINO
modelo **LYNX**



GILLETT & SIBERT, LIMITED

LONDON

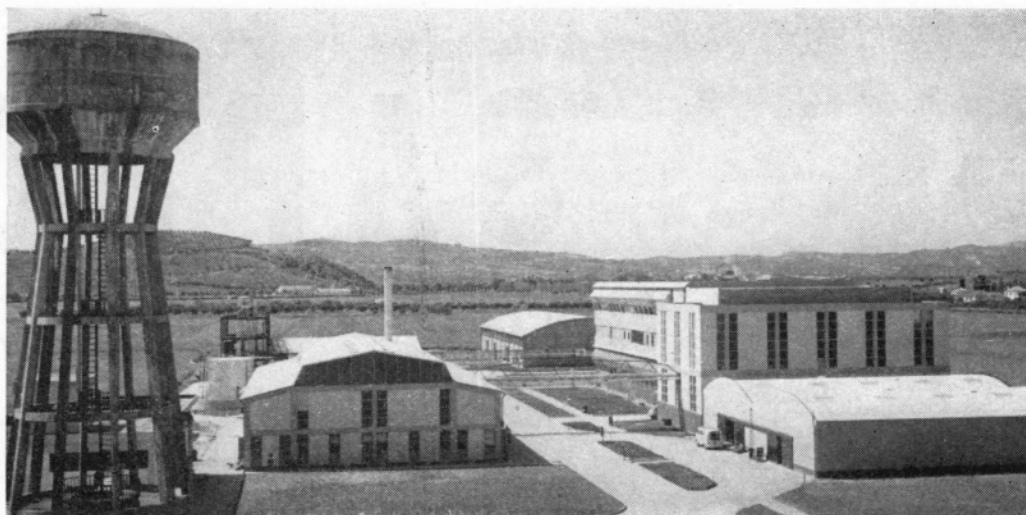
REPRESENTANTES EXCLUSIVOS



SECÇÃO DE MATERIAL DE LABORATÓRIO

TRAVESSA DO CARMO, 41, 1.º

TELEFONE 36 11 82



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

**Fabrico de Antibióticos
(Matéria-Prima)**

Produção de Especialidades Farmacêuticas

**Fornecimento de Sub-Produtos para
Alimentação Animal**

**INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO
ATRAL-CIPAN**

FÁBRICA — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 9 11 20/1

ESCRITÓRIOS — ESTRADA DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA 4 — TEL. PPC 70 01 81

END. TELEG. — CIPAN



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



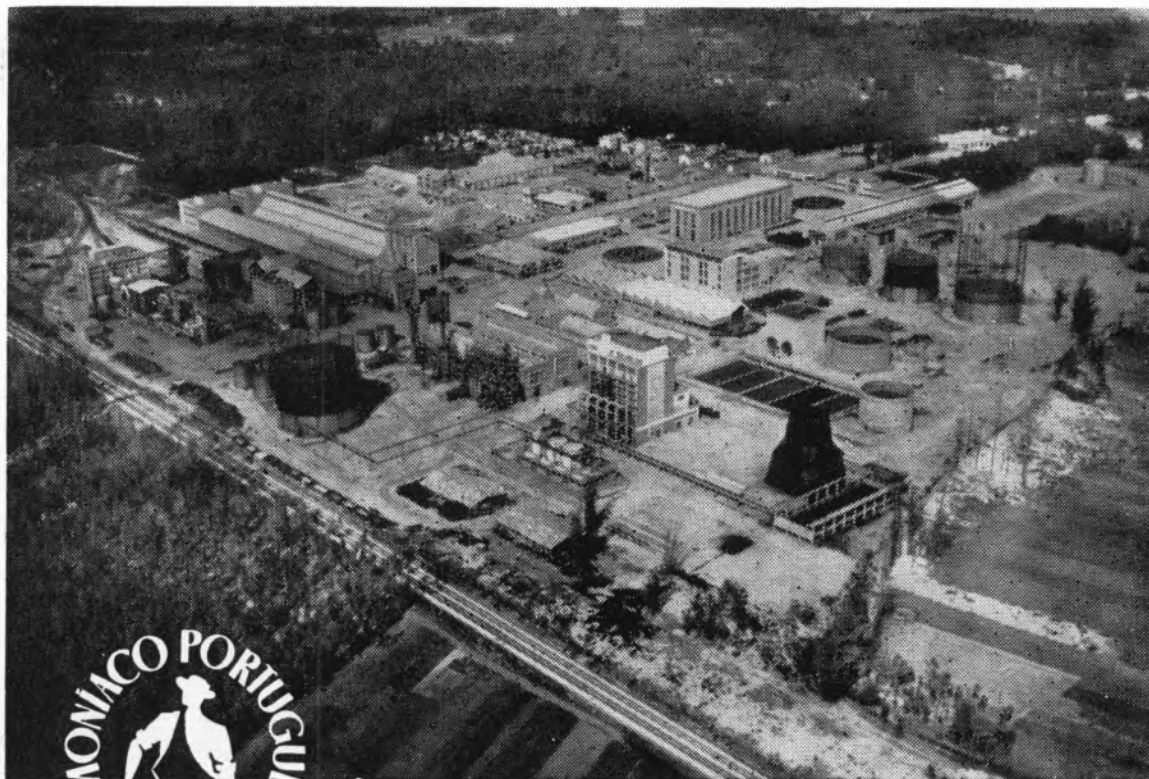
Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

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

"AMONÍACO PORTUGUÊS", S. A. R. L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

Capital realizados	Esc.: 110 000 000\$00
Investimentos	Esc.: 528 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que a
Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**

Elegância e distinção

ATKINSON

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

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 DAS SUAS FÁBRICAS

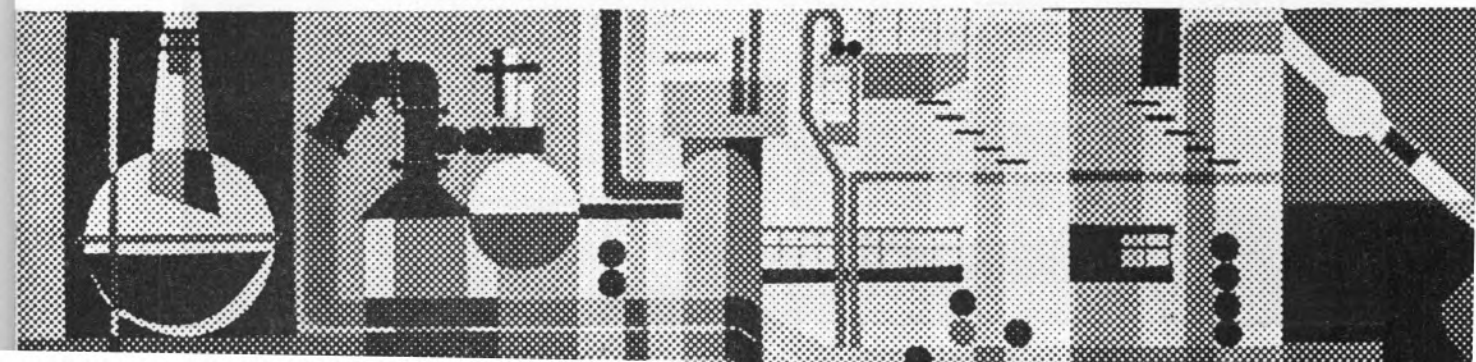
- **Ácido clorídrico**
- **Bicarbonato de sódio**
- **Carbonato de sódio**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de sódio**
- **Soda cáustica**
- **Silicato de sódio**
- **Tricloreto de etileno**

A SUA GAMA DE FABRICOS SERÁ BREVEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

— **Carbonato de sódio denso**

À QUAL SE SEGUIRÁ A DO **clorato de sódio**

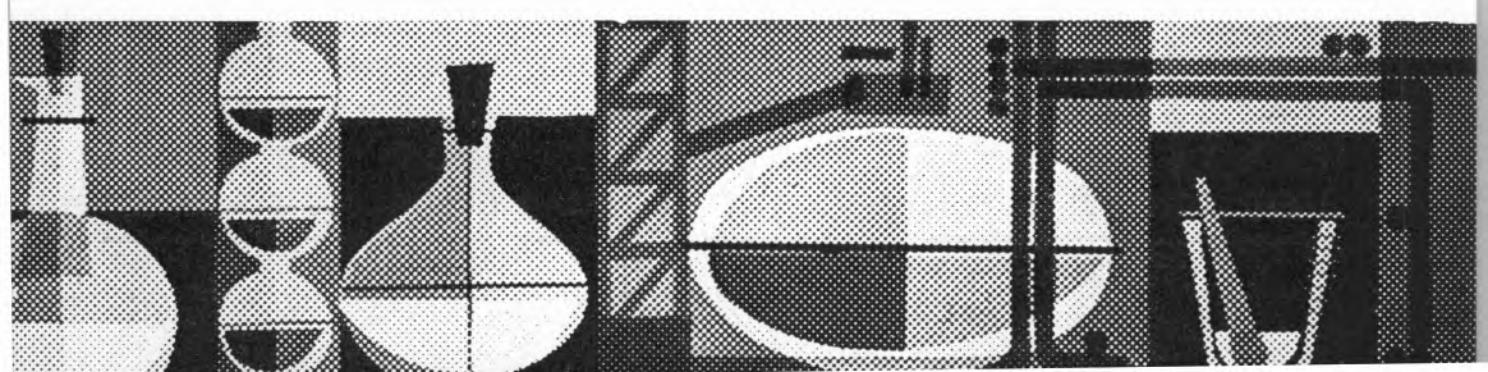
SEDE: PÓVOA DE STA. IRIA — TEL. 05 90 09 — ADMINISTRAÇÃO EM LISBOA: R. FIALHO DE ALMEIDA, 3 — TEL. 73 11 71





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

$$y = K_3 \frac{dx}{dt} + K_2 x + K_1 \int_{t_1}^{t_2} x \, dt$$



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

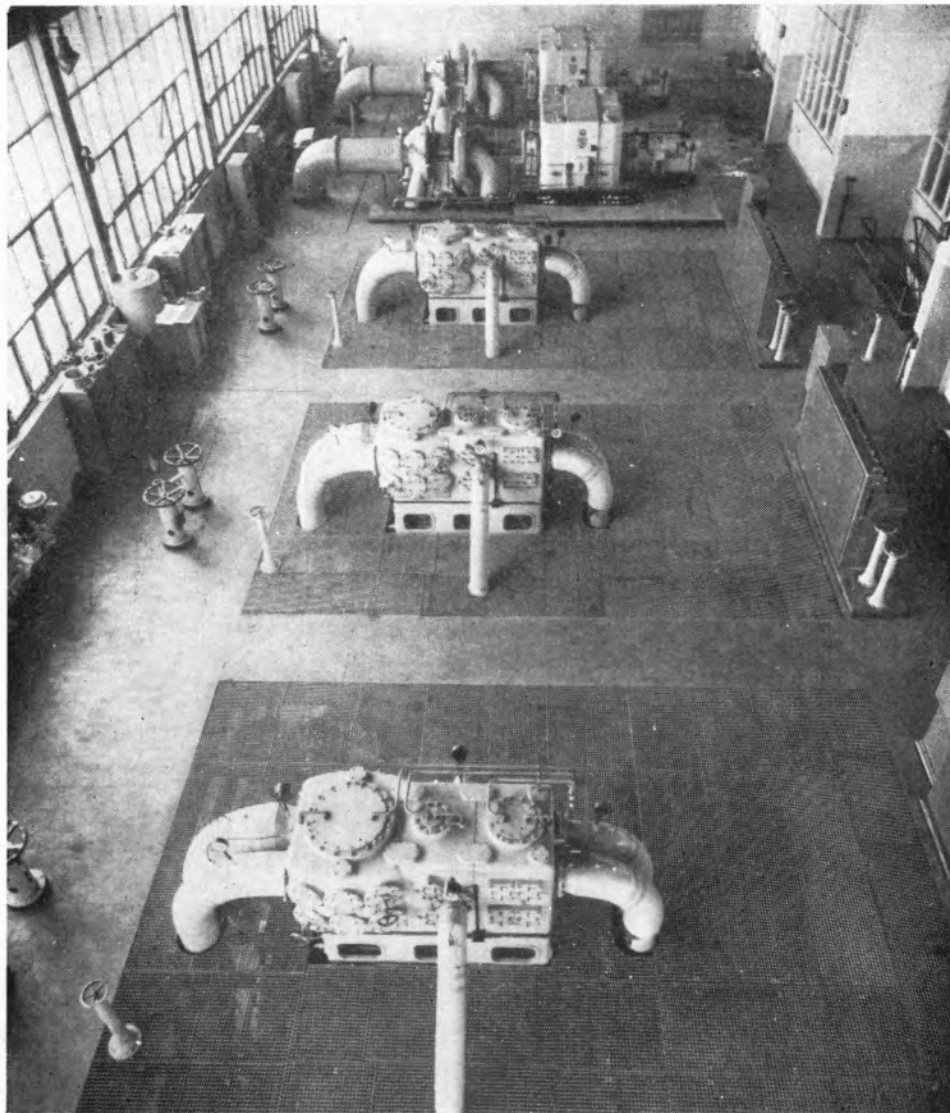
BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º



FRACCIONAMENTO
DE AR — SALA DOS
COMPRESSORES (2 tur-
bo-compressores de ar
de 23 500 Nm³/h e
3 compressores de oxigénio
de 2 500 Nm³/h)

Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco;
300 000 m³/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m³/dia de Oxigénio;
40 000 m³/dia de Hidrogénio e 10 000 m³/dia de Azoto.

produções principais:

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

matérias-primas:

AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

NITRATOS DE PORTUGAL

Rua dos Navegantes, 53 - 2.º
LISBOA

Produziram em dois anos
mais de 290 000 toneladas de:

NITROLUSAL com 20,5 % e 26 % de azoto, metade
nítrico, metade amoniacal.

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto nítrico.

NITRAPOR — complexo binário com 20 % de azoto
e 18 % de potássio.

Destes quantitativos foram exportados em dois anos
para Espanha, África do Sul, Roménia, Rodésias, Checos-
lováquia, Líbano, Síria, Austrália, Tailândia, Chipre e
Turquia muitas dezenas de milhares de toneladas que
corresponderam a mais de 160 000 contos de divisas
entradas no País.

Após diversos ensaios industriais e agrícolas, vão ser
lançados no mercado:

NITRAFÓS — complexo binário.

NITRATRES — complexo ternário.



NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.



Os adubos dos NNNN são, sem dúvida,
os ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS.

Prefira-os
NÃO POUPE NOS ADUBOS!

