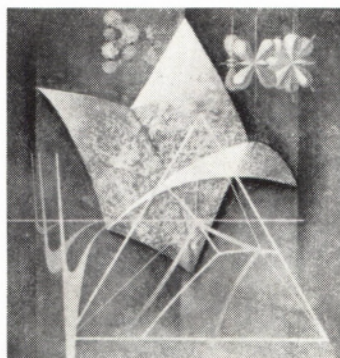




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. VII, N.º 3, Pag. 129/192 — 1965





*Química-Física.*  
*Ilustração de Luís Filipe de Abreu.*

---

## índice

---

	<b>129</b>	PROFESSOR F. BURRIEL MARTÍ
F. Burriel Martí Carmen Alvarez Herrero	<b>130</b>	SEPARACIÓN DE Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn y Bi-Fe por CAMBIO IÓNICO. XIII
J. J. R. Fraústo da Silva M. Lourdes Sadler Simões	<b>137</b>	STUDIES ON URANYL COMPLEXES. I. URANYL COMPLEXES OF E.G.T.A.
F. Barreira J. J. Amaral Mendes	<b>145</b>	DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DA CONCENTRAÇÃO DE $^{90}\text{Sr}$ EM OSSOS DE CARNEIRO
M. Joaquina Gomes Silvério	<b>154</b>	DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DA VITAMINA C. ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DA GLUTATIONA. APLICAÇÃO A FRUTOS E VEGETAIS
J. J. R. Fraústo da Silva	<b>163</b>	ESTUDOS COM COMPLEXONAS
		<i>Actualidades</i>
Kurt Jacobsohn	<b>183</b>	PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1965
	<b>184</b>	NOMENCLATURA DE ESPECTROMETRIA
	<b>185</b>	GLOSSÁRIO PARA RELATÓRIOS DE INVESTIGAÇÃO
		<i>Noticiário e Informações</i>
	<b>186</b>	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
	<b>186</b>	COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
	<b>187</b>	INSTITUTO DE ALTA CULTURA
	<b>188</b>	CURSO DE INTRODUÇÃO À CROMATOGRAFIA DE FASE GASOSA
	<b>188</b>	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	<b>191</b>	PUBLICAÇÕES

---

# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

---

<i>Director</i>	A. HERCULANO DE CARVALHO
<i>Editor</i>	C. M. PULIDO
<i>Comissão redactorial</i>	F. CARVALHO BARREIRA 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

---

BARREIRA, F. MENDES, J. J. Amaral

*Rev. Port. Quím.*, 7, 145, (1965) (em português)

*Determinou-se a concentração de  $^{90}\text{Sr}$  em ossos de ovinos provenientes de diferentes pontos do País. As amostras foram agrupadas por concelhos, tendo-se estudado, a distribuição geográfica dos resultados.*

*Verificou-se haver correlação entre o teor em  $^{90}\text{Sr}$  nos ossos e os valores normais da quantidade de precipitação. Os resultados mostram ainda que este não é o único factor que deve ser considerado na previsão da contaminação pelo  $^{90}\text{Sr}$ .*

## SEPARAÇÃO DE Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn e Bi-Fe, POR PERMUTA IÓNICA. XIII.

MARTÍ, F. Buffriol, HERRERO, C. Alvarez

*Rev. Port. Quím.*, 7, 130, (1965) (em espanhol)

*Aplica-se a técnica da permuta iónica à separação quantitativa de Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn e Bi-Fe empregando resina permutadora de catiões, Zerolit 225. A coluna de vidro contém 15 cm de leito de resina, previamente tratada com solução de ácido clorídrico 0,2 N. O diâmetro interno da coluna é 2,50 cm. O eluente do Bi é HCl 0,5 N; Ca, Ni, Cu e Fe eluem-se com solução 2,0 N do mesmo ácido; Co, Mg, Mn e Zn eluem-se com solução 4,0 N do mesmo ácido. Apresentam-se as curvas de eluição dos 8 pares de elementos. Efectua-se o cálculo da altura ideal da coluna.*

## ESTUDOS SOBRE COMPLEXOS DE URANILO I. COMPLEXOS DE URANILO COM E. G. T. A.

SILVA, J. J. R. Fraústo da, SIMÕES, M. Lourdes Sadler

*Rev. Port. Quím.*, 7, 137, (1965) (em inglês)

*Os complexos formados pelo catião  $\text{UO}_2^{2+}$  com o ácido etileno-glicol-bis-(aminoetiléter)-tetracético foram estudados por técnicas potenciométricas e absorciométricas. Os resultados obtidos demonstram que podem existir em solução as espécies  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HY}^-$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$ ,  $(\text{UO}_2)(\text{HO})\text{HY}^{2-}$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})\text{Y}^-$  e  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}^{2-}$ ; as constantes de formação destas espécies foram determinadas potenciometricamente. Isolaram-se compostos no estado sólido correspondendo às fórmulas  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$  e  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$ ; os espectros no infravermelho destes compostos dão considerável apoio à formulação com moléculas de água coordenadas e grupos carboxilato livres e sugerem que as ligações urânio-oxigénio possuem um carácter covalente pronunciado.*

## DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DA VITAMINA C. ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DA GLUTATIONA. APLICAÇÃO A FRUTOS E VEGETAIS

SILVÉRIO, M. Joaquina Gomes

*Rev. Port. Quím.*, 7, 154, (1965) (em português)

*Estuda-se a determinação polarográfica do ácido ascórbico e interferência da glutatona, em ácido oxálico 0,01 M e tampão biftalato, a pH 4,5 entre 3 e 100  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico/ $\text{cm}^3$ . Faz-se a aplicação do método a frutos e vegetais, concluindo-se ser possível a determinação de ácido ascórbico, com um erro < 5%, em soluções com teores inferiores a 50  $\mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ , podendo dosear-se esta simultaneamente.*

## ESTUDOS COM COMPLEXONAS

SILVA, J. J. R. Fraústo da

*Rev. Port. Quím.*, 7, 163, (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-hidroxfeniliminodiacético, o-metoxifeniliminodiacético, o-mercaptufeniliminodiacético, o-carboxifeniliminodiacético e ciclo-hexiliminodiacético).*

BARREIRA, F., MENDES, J. J. Amaral

Rev. Port. Quím., 7, 145, (1965) (en portugais)

*Nous avons mesuré la concentration de  $^{90}\text{Sr}$  dans les os de moutons de différentes régions du Pays qui ont été groupées selon la division administrative. On a pu constater des différences d'une région à l'autre et une bonne corrélation avec les précipitations moyennes. L'analyse des résultats montre que d'autres facteurs doivent être encore considérés pour la prévision de la contamination par le  $^{90}\text{Sr}$ .*

## SEPARATION DE Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn ET Bi-Fe PAR ECHANGE IONIQUE. XIII.

MARTÍ, F. Burriel, HERRERO, C. Alvarez

Rev. Port. Quím., 7, 130, (1955) (en espagnol)

*On a appliqué la technique des échanges ioniques à la séparation quantitative de Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn et Bi-Fe en utilisant la résine changeuse de cations Zérolit 225. La colonne de verre contenait un lit de 15 cm de résine, traitée préalablement avec une solution 0,2 N d'acide chlorhydrique. Le diamètre intérieur de la colonne était de 2,50 cm. On a utilisé une solution 0,5 N d'acide chlorhydrique comme éluante de Bi; quatre autres éléments, Ca, Ni, Cu et Fe furent élués avec une solution 0,2 N du même acide, enfin les quatre derniers éléments, Co, Mg, Mn et Zn avec une solution 4,0 N. On a obtenu les courbes d'éluion des 8 paires d'éléments. La hauteur idéale de la colonne a été calculée.*

## ETUDES SUR DES COMPLEXES D'URANYLE I. COMPLEXES D'URANYLE AVEC E. G. T. A.

SILVA, J. J. R. Fraústo da, SIMÕES, M. Lourdes Sadler

Rev. Port. Quím., 7, 137, (1965) (en anglais)

*Les complexes constitués par les cations  $\text{UO}_2^{2+}$  avec l'acide éthylèneglycol-bis-(aminoéthyléther)-tétra acétique ont été étudiés par des techniques potentiométriques et absorptiométriques. Les résultats obtenus montrent que peuvent exister, en solution, les composés  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HY}^-$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}^-$ ,  $(\text{UO}_2)(\text{HO})\text{HY}^{2-}$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})\text{Y}^-$  et  $(\text{UO}_2)_2(\text{HO})_2\text{Y}^{2-}$ ; les constantes de formation en furent déterminées potentiométriquement. Des composés solides furent isolés, correspondants aux formules  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$  et  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$ ; leurs spectres dans l'infra-rouge confirment l'hypothèse des formules constitutives avec des molécules d'eau coordonnées et des groupes carboxyles libres et font supposer que les liaisons uranium-oxygène possèdent un caractère covalent prononcé.*

Rev. Port. Quím., 7, (1965)

## DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE DE LA VITAMINE C. ETUDE DE L'INTERFERENCE DE LA GLUTATHIONE. APPLICATION A DES FRUITS ET DES VEGETAUX

SILVÉRIO, M. Joaquina Gomes

Rev. Port. Quím., 7, 154, (1965) (en portugais)

*On étudie le dosage polarographique de l'acide ascorbique et l'interférence de la glutathione, dans des solutions 0,01 M d'acide oxalique et tampon biphtalate, à pH 4,5, entre 3 e 100  $\mu\text{g}$  d'acide ascorbique/cm<sup>3</sup>. On fait l'application de la méthode étudiée à des fruits et des végétaux et on a conclu qu'il est possible de déterminer l'acide ascorbique avec une précision de  $\pm 5\%$  dans des solutions contenant moins de 50  $\mu\text{g}$  de glutathione/cm<sup>3</sup>, en déterminant celle-ci simultanément.*

## ETUDES AVEC DES COMPLEXONES

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 7, 163, (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, méthylimino-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-mercaptop-hénylimino-diacétique, o-carboxy-phénylimino-diacétique et ciclo-héxylimino-diacétique).*

# summaries

## GEOGRAPHIC DISTRIBUTION OF $^{90}\text{Sr}$ CONCENTRATION IN SHEEP BONES

BARREIRA, F., MENDES, J. J. Amaral

*Rev. Port. Quím.*, 7, 145, (1965) (in Portuguese)

The concentration of  $^{90}\text{Sr}$  on sheep bones was evaluated, the animals having been selected from different regions of the country and grouped in accordance with the administrative division. Differences were detected among the various regions. The results exhibit a correlation with the mean rainfall but the analysis also shows that this is not the sole factor to be considered when foreseeing  $^{90}\text{Sr}$  contamination.

## ION-EXCHANGE SEPARATION OF Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn AND Bi-Fe. XIII.

MARTÍ, F. Burriel, HERRERO, C. Alvarez

*Rev. Port. Quím.*, 7, 130, (1965) (in Spanish)

We have applied the ion-exchange technique for the quantitative separation of: Bi-Ni; Bi-Ca; Bi-Cu; Bi-Co; Bi-Mg; Bi-Mn; Bi-Zn and Bi-Fe, using cation exchange resin, Zerolit 225. The glass column supports 15 cm bed of resin, which is previously treated with 0,2 N hydrochloric acid solution. The internal diameter of the column is 2,50 cm. We have used as eluting agent of Bi, 0,5 N hydrochloric acid solution. Ca, Ni, Cu and Fe are eluted with 2,0 N solution of this acid, and the other four elements: Co, Mg, Mn and Zn are eluted with 4,0 N solution. We have obtained elution curves of the eight pairs of elements and we have calculated the ideal height of the column.

## STUDIES ON URANYL COMPLEXES

### I. URANYL COMPLEXES OF E G T A

SILVA, J. J. R. Fraústo da, SIMÕES, M. Lourdes Sadler

*Rev. Port. Quím.*, 7, 137, (1965) (in English)

The uranyl complexes of EGTA — (ethyleneglycol-bis-aminoethyl-ether) tetracetic acid — were studied by potentiometric and absorptometric methods. Evidence is presented for the formation in solution of the species  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HY}^-$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$ ,  $(\text{UO}_2)(\text{HO})\text{HY}^{2-}$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{HO})(\text{H}_2\text{O})\text{Y}^-$  and  $(\text{UO}_2)_2(\text{HO})_2\text{Y}^{2-}$ ; their respective formation constants were determined by potentiometric measurements. The species  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$  and  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$  were isolated in solid form: IR spectra give evidence for considerable covalent character in uranium-oxygen bonds and support the formulation of the complexes with coordinated water and free carboxylate groups.

## POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF VITAMIN C. ESSAY ON THE INTERFERENCE OF GLUTATHIONE. TECHNIQUE FOR FRUITS AND VEGETABLES

SILVÉRIO, M. Joaquina Gomes

*Rev. Port. Quím.*, 7, 154, (1965) (in Portuguese)

Polarographic determination of ascorbic acid in concentrations from 3 to 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  as well as glutathione interference on this determination is studied in 0,01 M solutions of oxalic acid with diphthalate buffer at pH 4,5. The method is applied to fruit and vegetables, and it is concluded that the ascorbic acid can be determined within an error of approximately 5% in solutions having less than 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  of glutathione; it is possible to determine the latter at the same time.

## STUDIES WITH COMPLEXONES

SILVA, J. J. R. Fraústo da

*Rev. Port. Quím.*, 7, 163, (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.)

# 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.

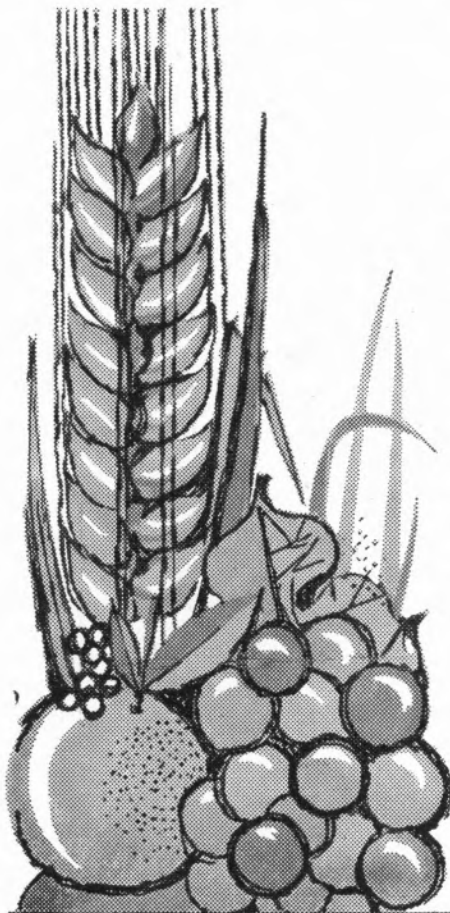
**NITRAPOR** — complexo binário com 20 % de azoto  
e 18 % de potássio.

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.

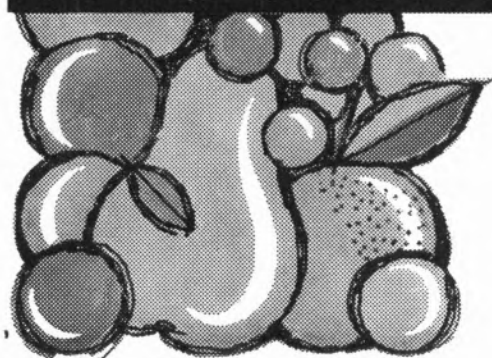
Após diversos ensaios industriais e agrícolas, vão ser  
lançados no mercado:

**NITRAFÓS** — complexo binário.

**NITRATRÉS** — 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!**

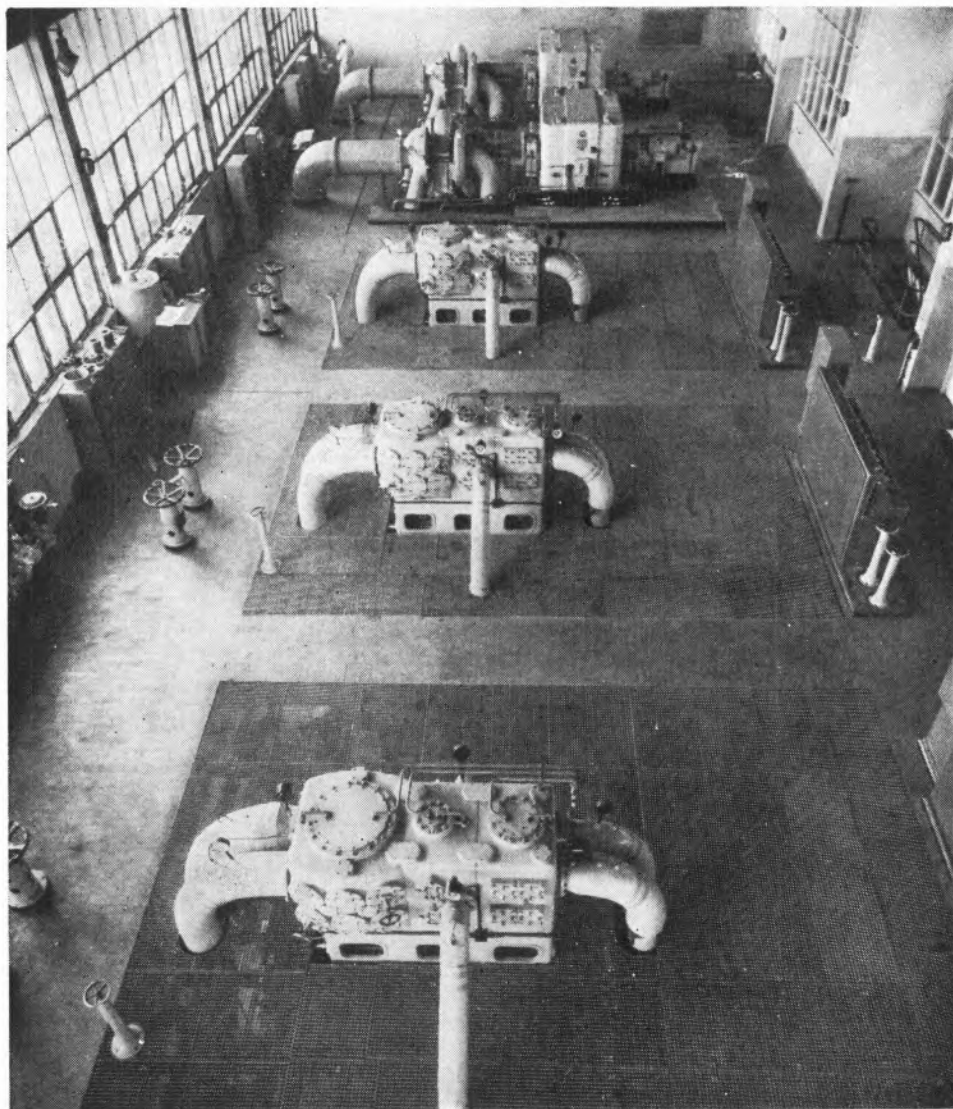
# SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

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 Nm<sup>3</sup>/h e  
3 compressores de oxigénio de 2 500 Nm<sup>3</sup>/h)



Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco;  
300 000 m<sup>3</sup>/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m<sup>3</sup>/dia de Oxigénio;  
40 000 m<sup>3</sup>/dia de Hidrogénio e 10 000 m<sup>3</sup>/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.



---

# MINAS E METALURGIA S. A. R. L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **CARBONETO DE TUNGSTÊNIO e todas as suas aplicações**

produtos

**pábit**

*um sinónimo de alta qualidade*

---

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

---

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA** S.A.R.L.

FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

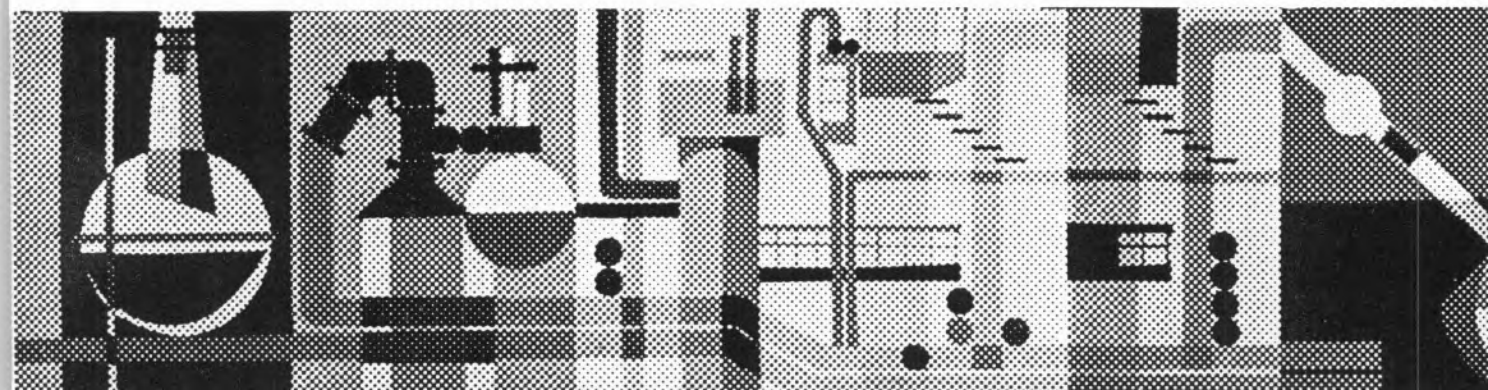
- **Ácido clorídrico**
- **Bicarbonato de sódio**
- **Carbonato de sódio**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de sódio**
- **Soda cáustica**
- **Silicato de sódio**
- **Tricloreto de etileno**

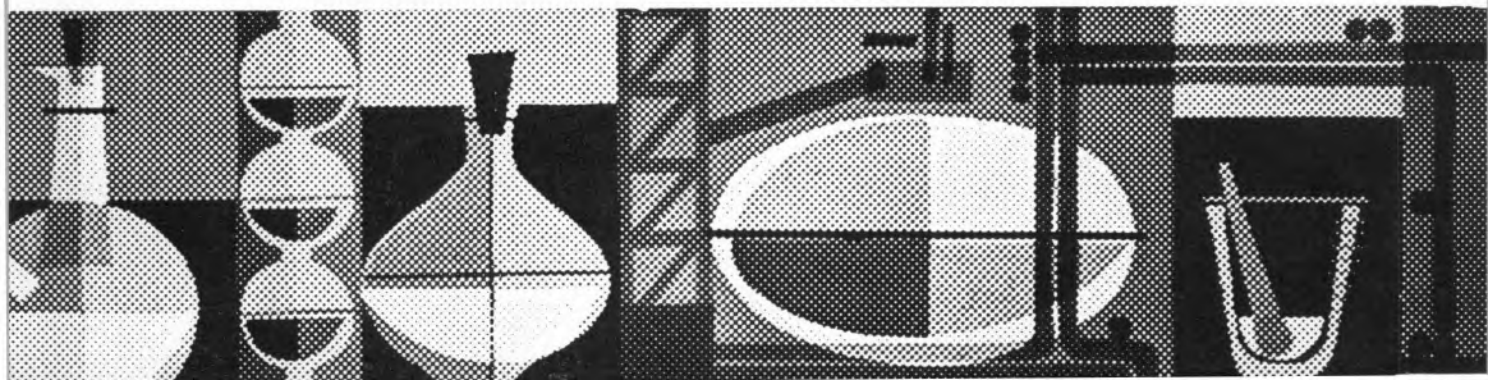
A SUA GAMA DE FABRICOS SERÁ BREVEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

— **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





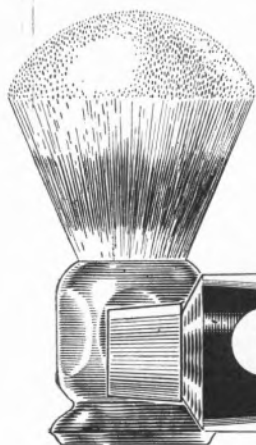
# Especial para a barba dura



creme de barbear

# Gibbs

COM G-11



**Gibbs** amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

**Gibbs** permite-lhe escanhoar perfeitamente. Tão perfeitamente que fica bem barbeado durante todo o dia.

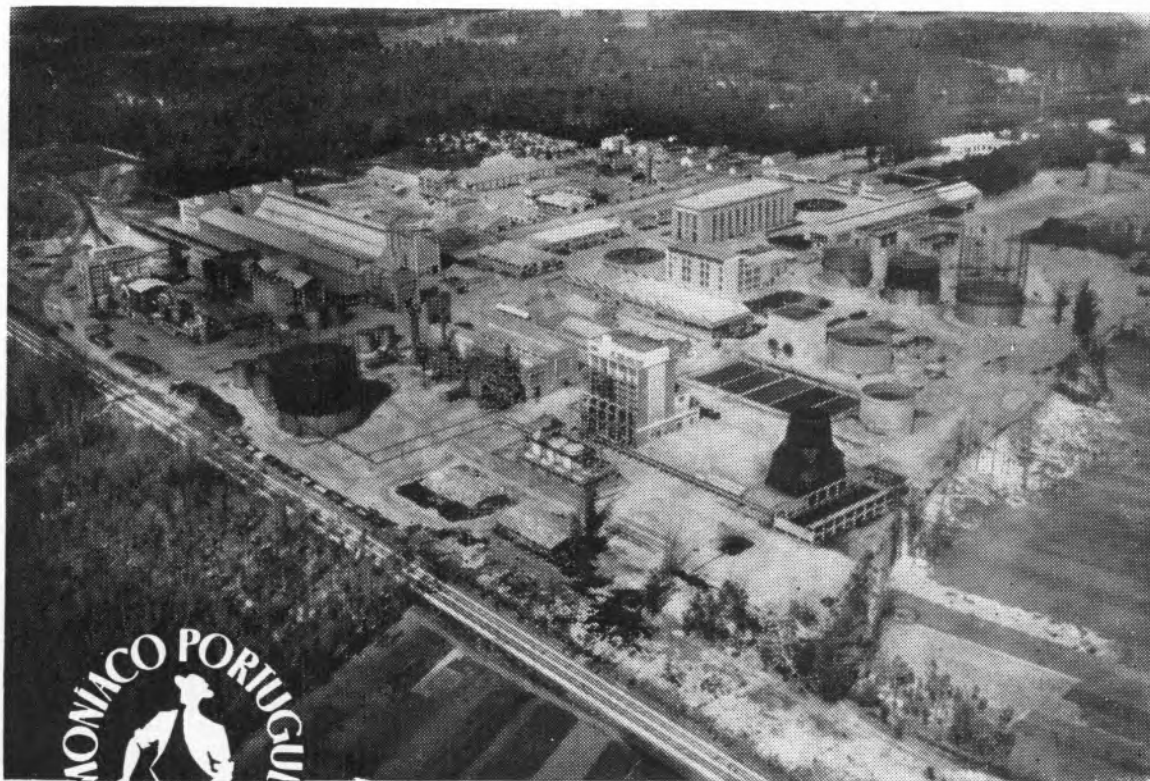
**Gibbs** contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.

**Gibbs**

PREÇO 15\$00

LEVER 63-GS-04

# "AMONIAÇO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

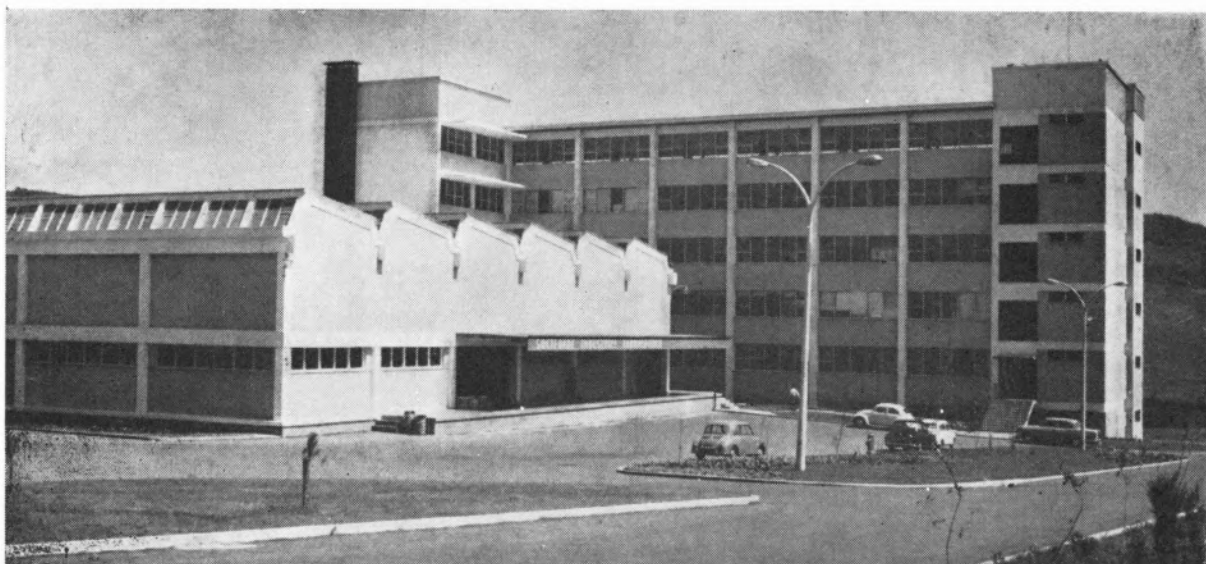
Capital realizado	Esc. : 110 000 000900
Investimentos	Esc. : 528 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

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

# 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**

---

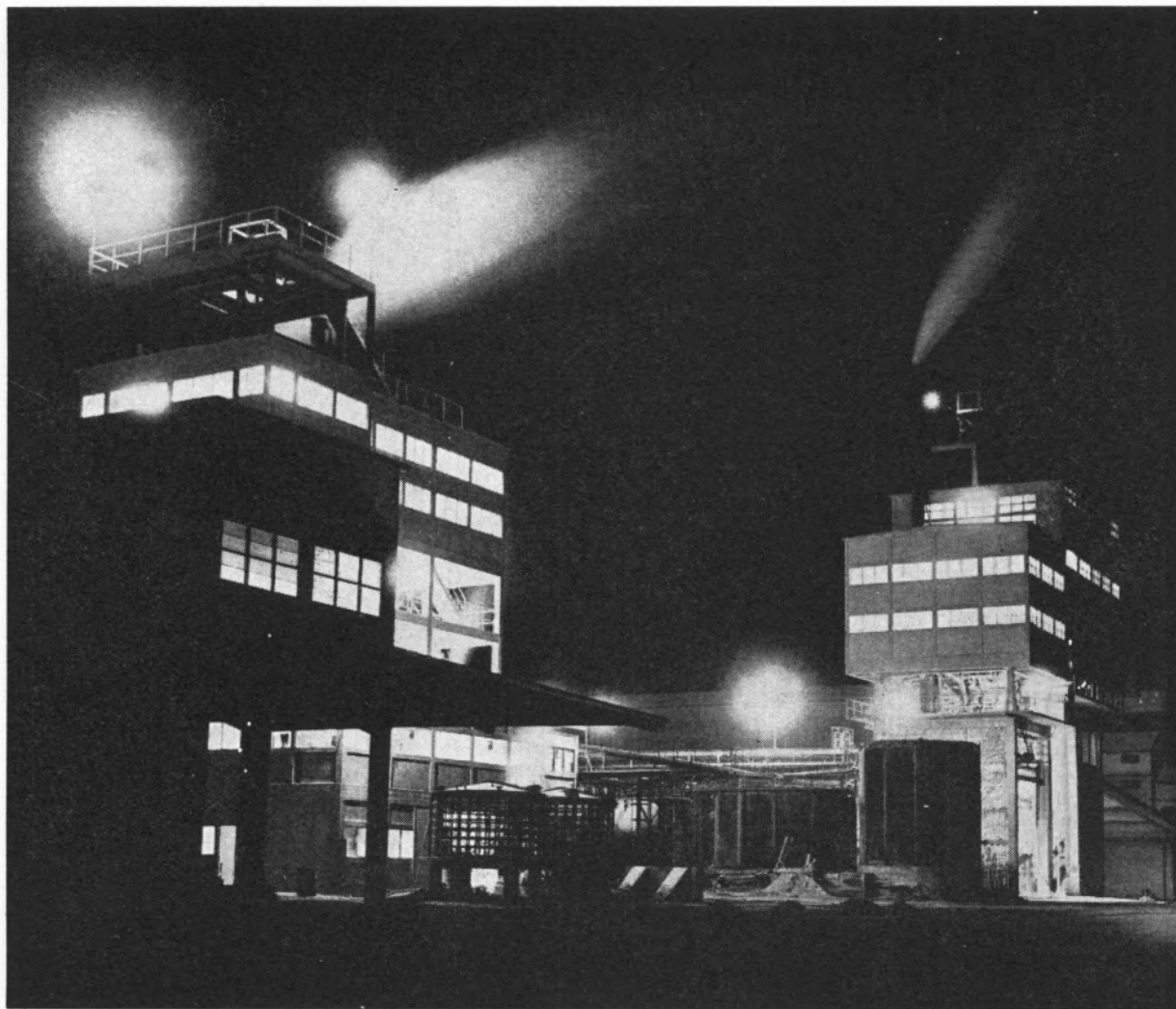
SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589  
**VISEU** — Rua Formosa, 111  
**TORRES NOVAS** — R. Nova de Dentro, 17  
**COIMBRA** — R. Ferreira Borges, 5, 2.º  
**C. DA RAINHA** — R. Duarte Pacheco, 11  
**C. BRANCO** — Av. Marechal Carmona  
**ÉVORA** — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º  
**FARO**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

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

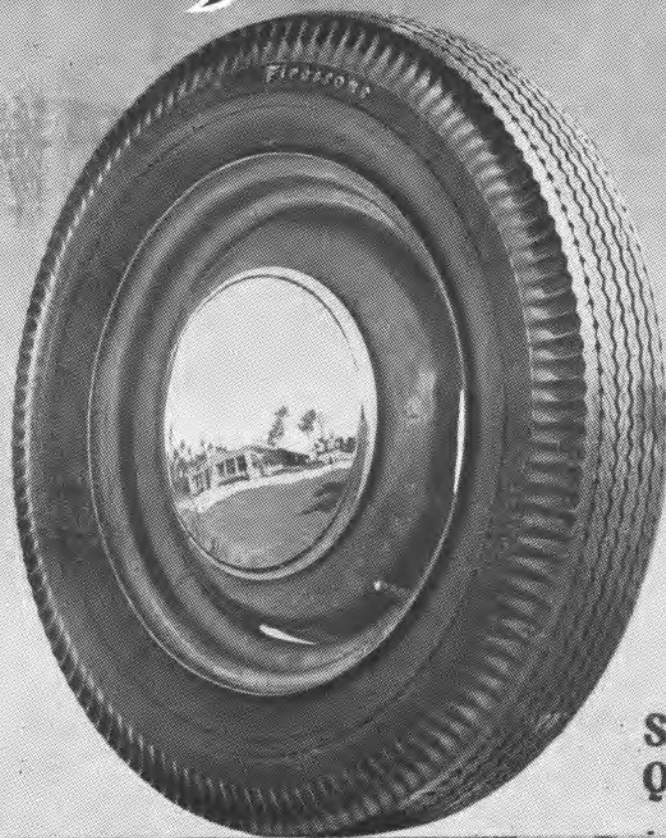


# "SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL



pneus **Firestone**



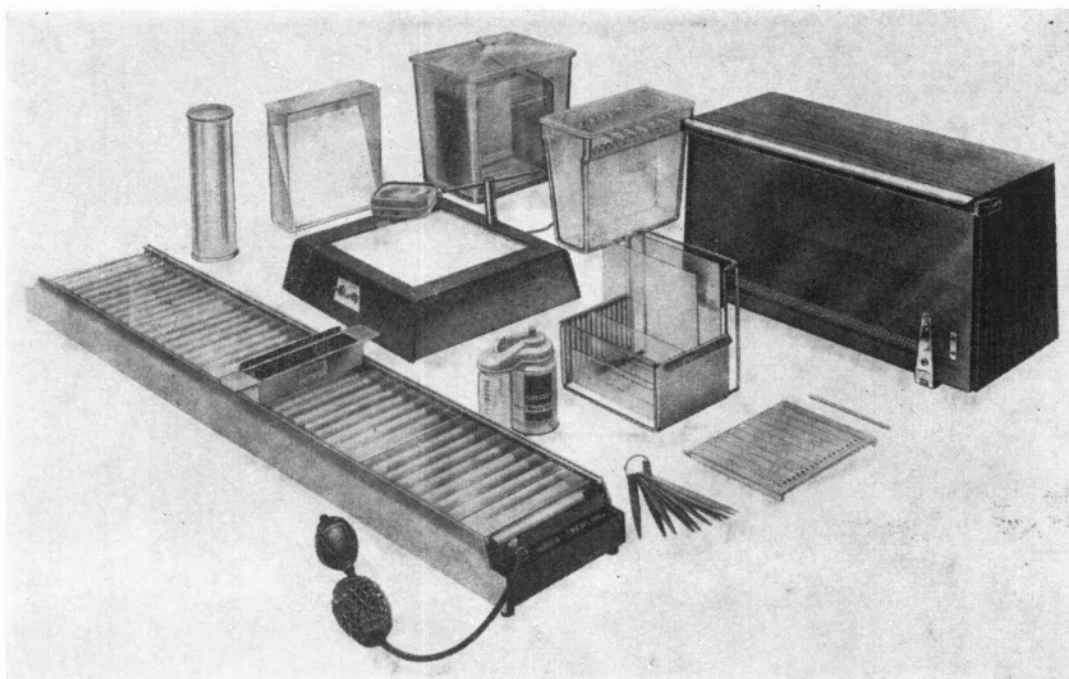
**SÍMBOLO DE  
QUALIDADE**

**FABRICADOS EM ALCOCHETE**



Equipamento completo para:

# CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA



FABRICANTES:

**SHANDON SCIENTIFIC, Co. — LONDON**

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

**SANITAS**



TRAV. DO CARMO, 11 - 1.º - TELEF. 36 11 82 - LISBOA

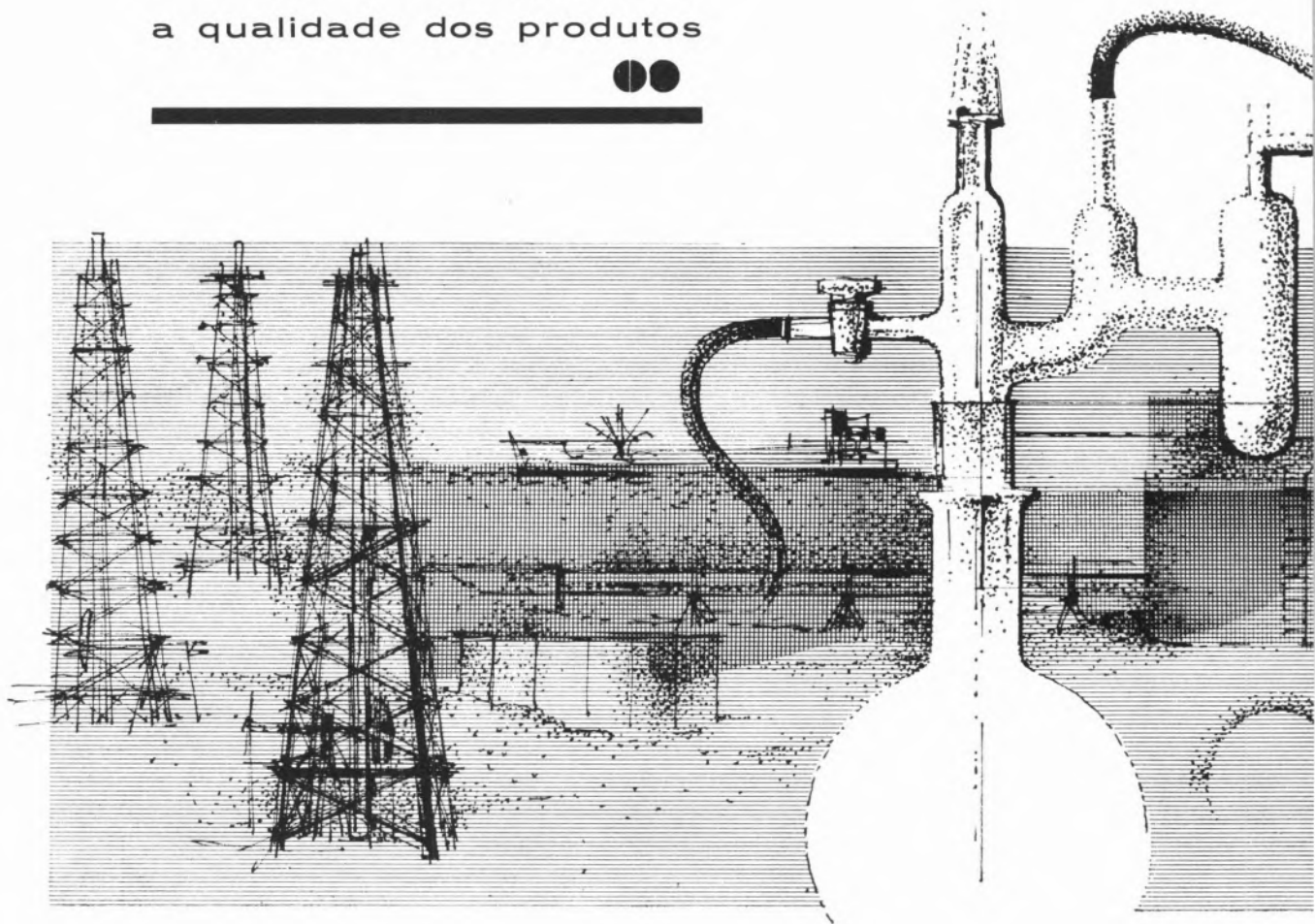
---

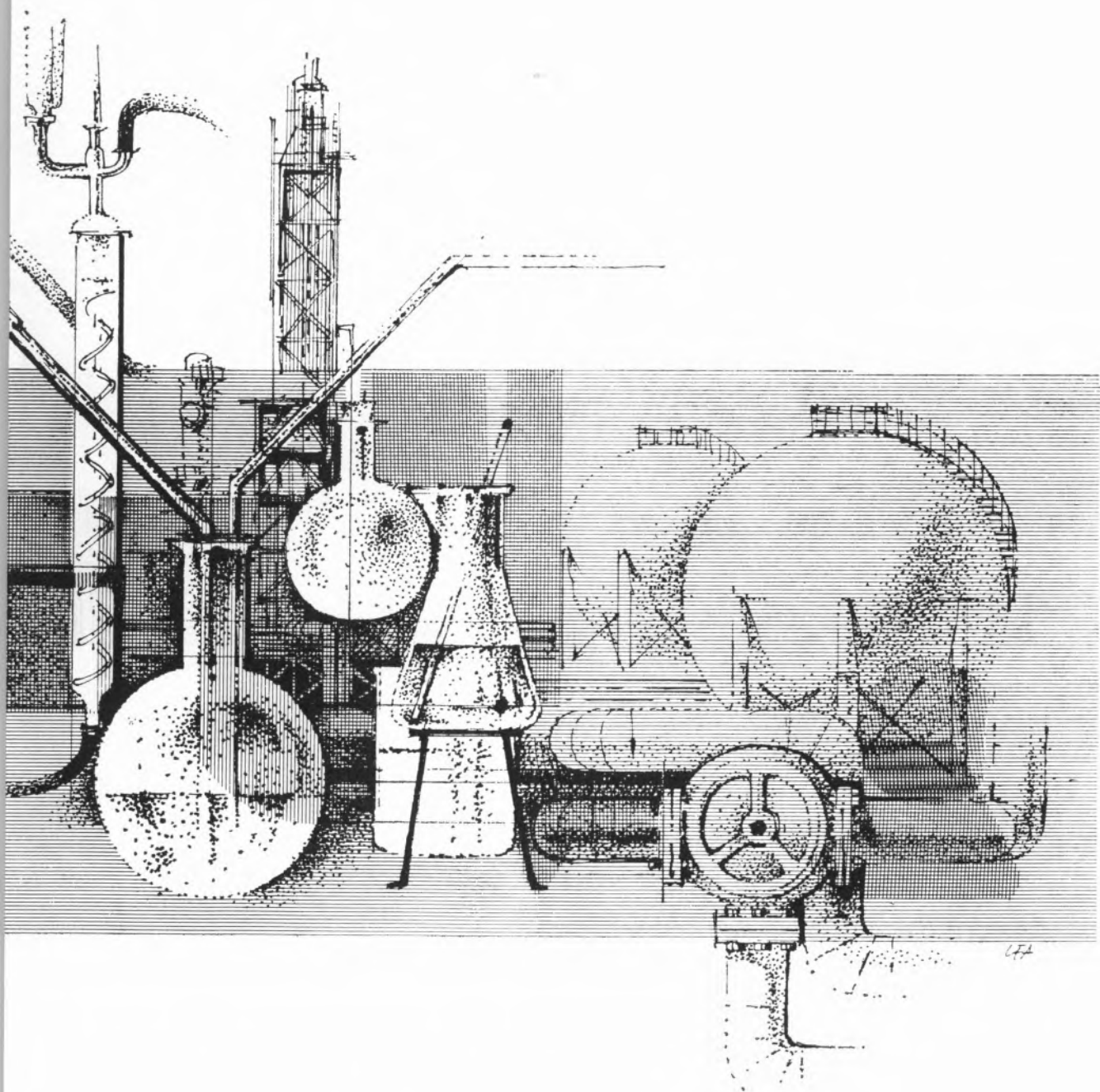
●●

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

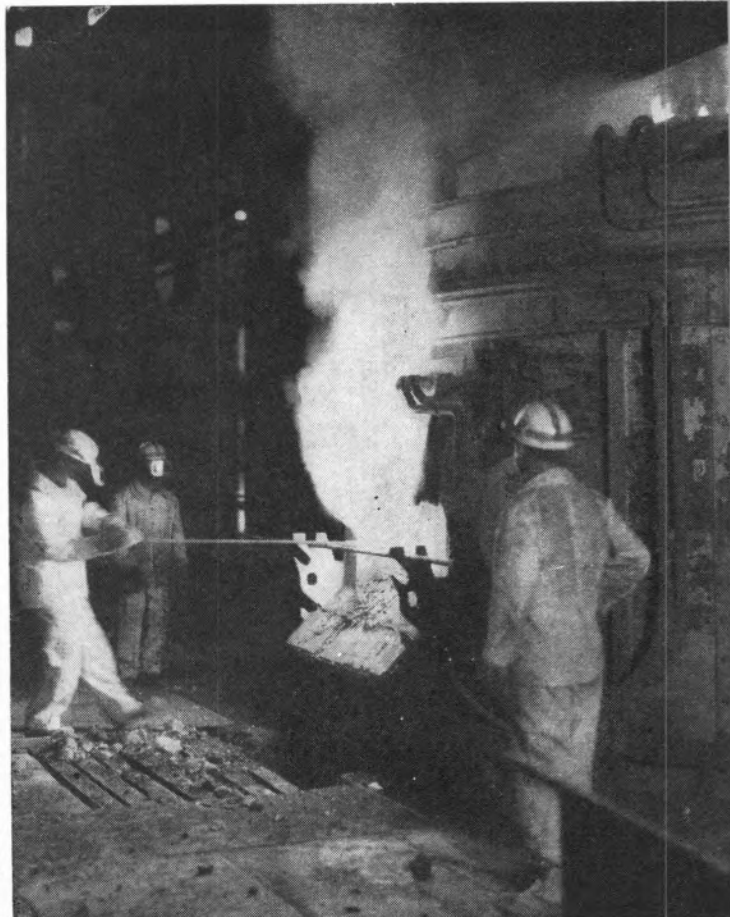
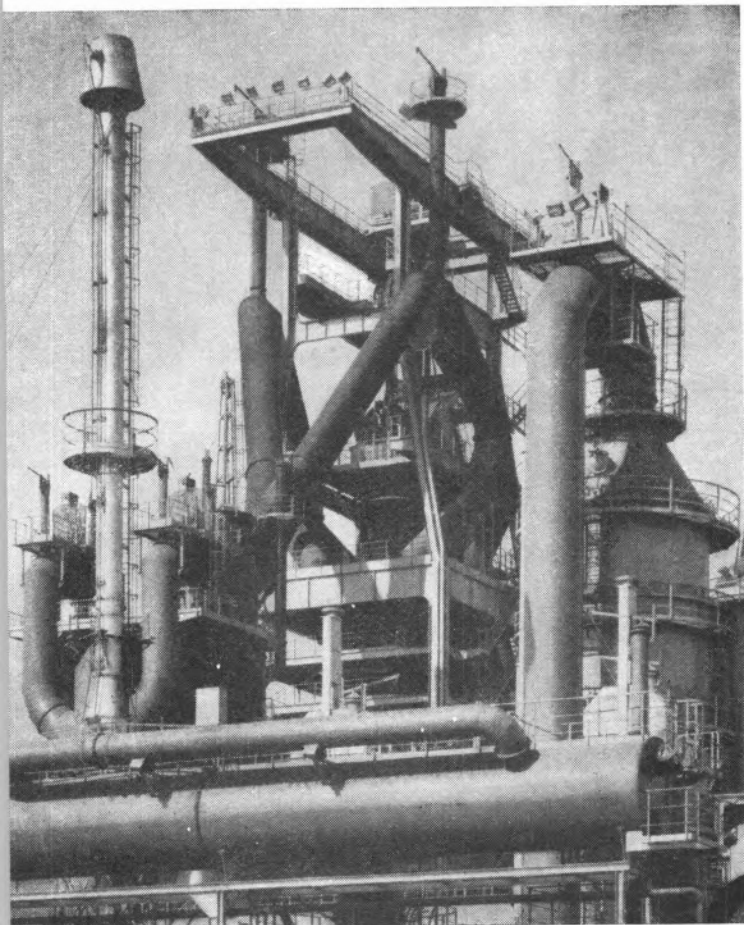
●●

---



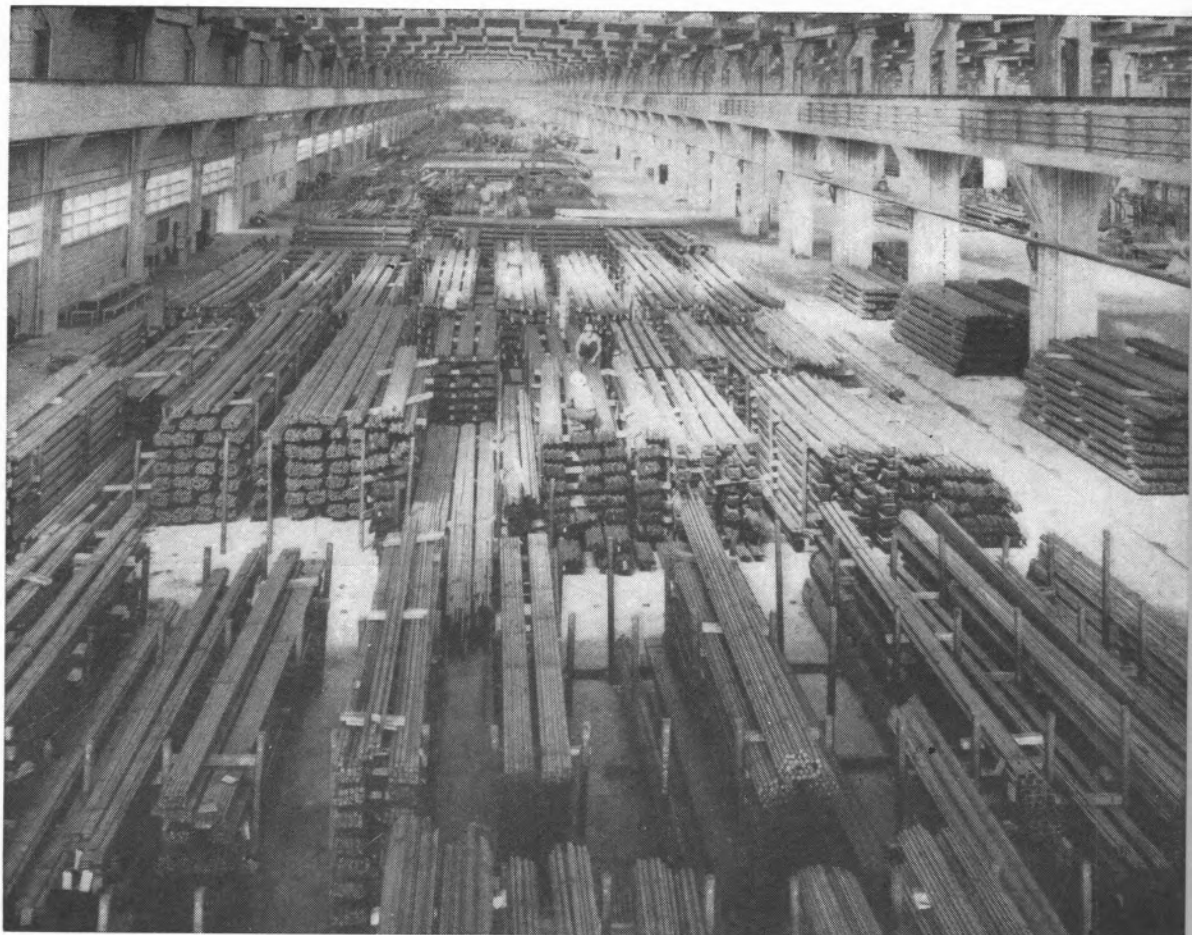


# SACOR



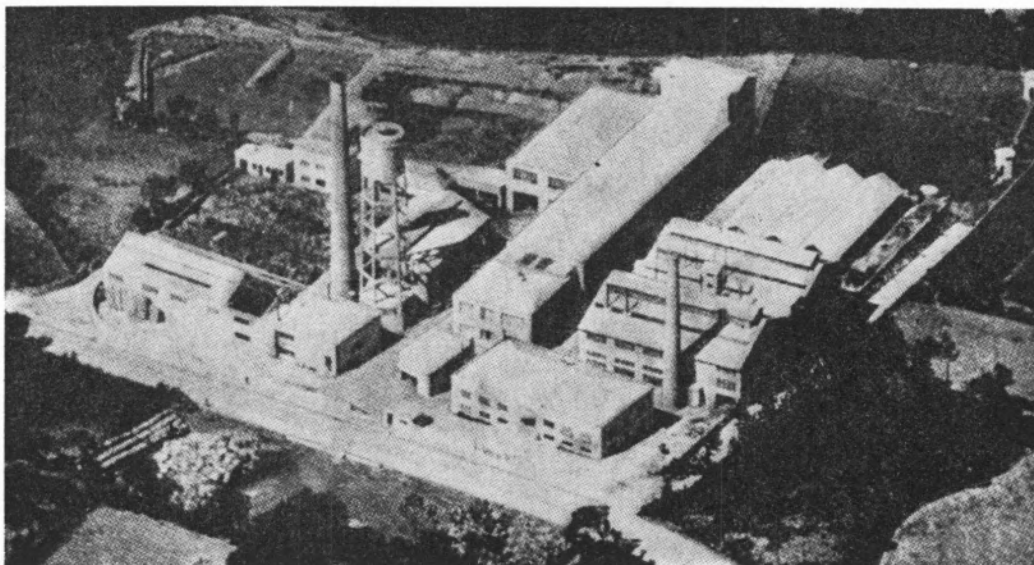
**aço português  
produtos siderúrgicos**





# **SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.**

**RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA**



## INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



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

*A grande expansão alcançada pela Revista Portuguesa de Química coloca-a hoje em posição única para propaganda de produtos, aparelhos ou serviços com interesse para o sector químico. O nosso serviço de publicidade pode contribuir para aumentar a expansão de um sector que de outro modo só à custa de grande esforço poderia ser conseguida.*







Professor F. BURRIEL MARTÍ

O Prof. FERNANDO BURRIEL MARTÍ é doutor em Ciências Químicas pela Universidade de Madrid (prémio extraordinário) e pela Universidade de Bruxelas («grande distinction»). É professor catedrático de Química Analítica na Faculdade de Ciências da Universidade de Madrid e de Química Tecnológica e Análises Físico-

-químicas na Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación.

Foi vice-reitor da Faculdade de Ciências da Universidade de Madrid.

É director do departamento de Química Analítica do Consejo Superior de Investigaciones Científicas e vogal-conselheiro do mesmo Conselho.

O Prof. BURRIEL MARTÍ foi eleito membro da União Internacional de Química Pura e Aplicada, Secção de Química Analítica, durante dez anos, tendo sido presidente da Comissão Internacional de Nomenclatura da Secção de Química Analítica da IUPAC.

É membro da Real Sociedad Española de Física y Química, do Instituto del Hierro y del Acero e do Instituto de Racionalización del Trabajo.

É assistente-editor da revista *Analytica Chimica Acta*. O Prof. BURRIEL MARTÍ foi nomeado membro de honra da Midland Society de Química Analítica, de Birmingham (Inglaterra), e da Society of the Analysts, de Londres. É representante do IAESTE junto das Faculdades de Ciências de Espanha e delegado da Comissão Hispano-Americana de Normalizações, de Lima (Peru).

Mais de 50 teses de doutoramento foram feitas sob direcção do Prof. BURRIEL MARTÍ, sendo alguns dos doutores (oito, até este momento) catedráticos de Universidades espanholas e hispano-americanas.

É autor, só ou em colaboração, de mais de 250 trabalhos de investigação publicados em revistas espanholas e estrangeiras. Alguns destes trabalhos vêm já referidos em livros modernos de Química Analítica (textos e monografias), em diferentes idiomas.

Foi delegado de Espanha em múltiplos congressos internacionais, especialmente no congresso da IUPAC em Lisboa, em 1965, onde proferiu uma conferência plenária. Tem proferido conferências sobre a sua especialidade em diversos centros de investigação nacionais e estrangeiros [Paris (duas vezes), Graz, Birmingham, Lisboa, Buenos Aires, Nova Iorque, etc.].

É autor da obra *Química Analítica Qualitativa* (em colaboração) e da obra, em inglês, *Flame Photometry*, (Amesterdão, Londres, Nova Iorque), em colaboração com o Dr. RAMÍREZ-MUÑOZ.

Traduziu em espanhol várias obras de Química em francês, inglês e alemão.

O Prof. BURRIEL MARTÍ é ainda vice-presidente do grupo espectroquímico da Real Sociedad Española de Física y Química, membro de honra do Instituto de Investigaciones de Piritas Españolas e presidente da Secção de Químicas da Faculdade de Ciências de Madrid.



## SEPARACIÓN DE Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn y Bi-Fe POR CAMBIO IÓNICO. XIII.

FERNANDO BURRIEL MARTÍ  
CARMEN ALVAREZ HERRERO

Departamento de Química analítica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Madrid

*Se aplica la técnica de cambio iónico a la separación cuantitativa de: Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn y Bi-Fe, empleando resina cambiadora de cationes, Zerolit 225. La columna de vidrio soporta 15 cm de lecho de resina, la cual es previamente tratada con solución 0,2 N de ácido clorhídrico. El diámetro interno de la columna es de 2,50 cm.*

*Se emplea solución 0,5 N de ácido clorhídrico como agente eluyente del Bi; de los otros elementos, cuatro: Ca, Ni, Cu y Fe se eluyen con solución 2,0 N de este mismo ácido y los otros cuatro: Co, Mg, Mn y Zn con solución 4,0 N.*

*Se han obtenido las curvas de elución de los ocho pares de elementos. Se ha calculado la altura ideal de la columna.*

## 1 — INTRODUCCIÓN

En la presente comunicación se propone la separación cuantitativa de Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn y Bi-Fe por cambio iónico. Consultada la bibliografía, son escasos los métodos de separación de  $\text{Bi}^{+3}$  de otros elementos.

El empleo de resinas de cambio aniónico del tipo amonio cuaternario para separar  $\text{U}^{+6}$  de los iones que interfieren en su determinación, entre ellos el bismuto fué descrito por primera vez en la Conferencia Internacional para la Aplicación de la Energía Atómica a Usos Pacíficos, celebrada en E. E. U. U. (New York) en 1956 (1).

MILNER y colaboradores proponen la separación de mezclas binarias de U y Th que contienen bismuto, empleando resina cambiadora de aniones Deacidite FF (2), (3). Estos autores emplean soluciones clorhídricas de las muestras de tal modo que al pasar por la columna el bismuto es retenido, eluyéndose el U y el Th.

También FISHER y KUNIN emplean resinas de cambio aniónico Amberlita XE-117, tipo 2, para la separación de U de Bi y otros (4).

BANARJEE separa igualmente U de Bi empleando resinas cambiadoras de aniones. Trabajando a pH 1,0-1,5 el complejo sulfato de  $\text{U}^{+6}$  es cuantitativamente retenido por la resina de tipo aniónico cuaternario mientras el Bi pasa a través de la columna (5).

Asimismo también se aplica para estas separaciones (6) la cromatografía sobre papel impregnado de cambiadores de iones: resinas IRA-400, ( $\text{Cl}^-$ ) y IR-45. ( $\text{OH}^-$ ). La precipitación de oxiclورو de bismuto en columnas de cambio iónico ha sido también sugerida para la separación de U y Bi cuando el último elemento está como macroconstituyente (7).

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — Aparatos y reactivos

2.1.1 — *Columna de cambio iónico.* La columna empleada consta de un tubo de vidrio pirex de unos 20 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro, al que se acopla un embudo de separación de unos 125 ml, desde el que se añaden a la resina las soluciones empleadas. El lecho de resina tiene una altura de 15 cm.

Para evitar remover las partículas de la resina en la superficie límite de la misma, se prolonga el vástago del embudo de separación en un tubo acodado y cortado a bisel, de tal modo que al quedar perfectamente adaptado a la pared de la columna la gota resbale sobre ésta. Esta porción extrema del vástago del embudo de separación atraviesa el tapón de la columna, que es también atravesado por un tubo de vidrio provisto de una llave para regular la velocidad de paso de la solución en la resina.

2.2.2 — *Resina*. Se emplea resina cambiadora de cationes, Zerolit 225. Es una resina de poliestireno sulfonado cuya capacidad de cambio es aproximadamente de 4,2 meq/g ó 1,8 meq/dm<sup>3</sup>. Se suministra en forma sódica, en esferas amarillo-pardo. Solamente contiene un grupo iónico activo, el -SO<sub>3</sub>H, siendo muy estable tanto a agentes oxidantes como reductores fuertes. Es insoluble en todos los disolventes orgánicos, puede usarse tanto en forma ácida como en forma sódica, incluso hasta una temperatura de 100°C. En esta experiencia se ha empleado un peso de resina de 54 ± 0,1 g (en seco), lo que supone un volumen de 73,50 dm<sup>3</sup>, y se trabaja en fase ácida y a temperatura ambiente.

La Zerolit 225 que suministra el comercio suele contener iones férricos que disminuyen su capacidad de cambio, por lo que debe ser tratada, previamente a su empleo, con solución 6,0 N de ácido clorhídrico en caliente.

2.2.3 — *Soluciones de elución empleadas*. La resina de cambio se trata previamente con solución 0,2 N de ácido clorhídrico. Para eluir el bismuto de la mezcla contenida en la resina se emplea solución 0,5 N de este mismo ácido. Los otros iones en estudio se eluyen como sigue: el Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> empleando solución 2,0 N de ácido clorhídrico; los otros cuatro elementos en estudio: Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> se eluyen empleando solución 4,0 N de ácido clorhídrico.

Es interesante tener en cuenta que cuando se efectúa el cambio de eluyente debe evitarse la entrada de aire en la columna.

En todas las experiencias de este estudio la velocidad de flujo de las soluciones a través de la columna es de unos 2,0 cm<sup>3</sup> por minuto.

2.2.4 — *Análisis de mezclas binarias*. Seleccionadas las condiciones experimentales de trabajo, se han aplicado a la separación de mezclas binarias formadas por

Bi<sup>3+</sup> y otro de los ocho elementos en estudio, obteniéndose experimentalmente las curvas de elución correspondientes a estas mezclas.

El contenido aproximado en moles de cada uno de los elementos que se pasan a través de la columna es dado en la tabla I.

Tabla I

0,97	mmoles. de Ni
0,67	» » Ca
0,99	» » Cu
0,95	» » Co
1,00	» » Mg
0,84	» » Mn
0,99	» » Zn
1,86	» » Fe
1,06	» » Bi

El volumen empleado de cada pareja de elementos es de unos 20 cm<sup>3</sup>, que se vierten cuidadosamente sobre la columna de resina previamente equilibrada con solución 0,2 N de ácido clorhídrico y lixiviada hasta unos pocos milímetros por encima del nivel superior

Tabla II

## MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS PARA DETERMINAR LOS DIFERENTES CATIONES ESTUDIADOS

Catión	Método analítico
Bi	Complexometría con AEDT, empleando violeta de pirocatequina como indicador.
Ca	Complexometría con AEDT, empleando murexida como indicador.
Ni	Gravimetría como complejo de dimetilgloxima, ó complexometría con AEDT, empleando murexida como indicador.
Cu	Iodometría, ó complexometría con AEDT, empleando murexida como indicador.
Co	Complexometría con AEDT, empleando murexida como indicador.
Fe	Complexometría con AEDT, empleando ácido sulfosalicílico como indicador.
Zn	Complexometría con AEDT, empleando negro de eriocromo T como indicador.
Mg	Complexometría con AEDT, empleando negro de eriocromo T como indicador.
Mn	Volumetría como permanganato después de la oxidación con periodato, ó complexometría con AEDT por retroceso con sulfato de zinc, en presencia de ácido ascórbico.

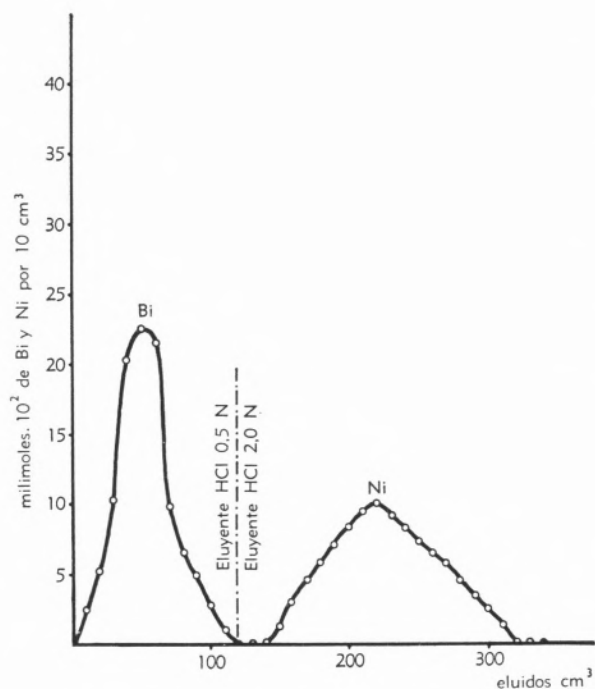


FIG. 1 — Curvas de elución de Bi y Ni, obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Ni 0,0571 g.

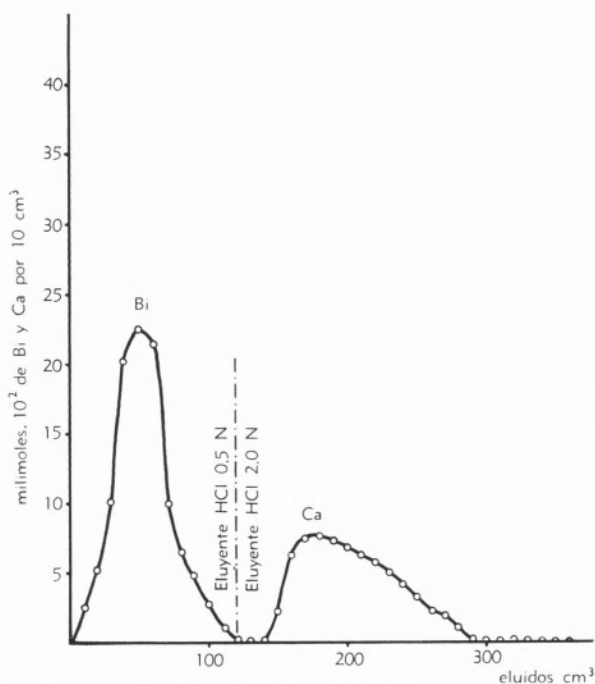


FIG. 2 — Curvas de elución de Bi y Ca, obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Ca 0,0270 g.

de la resina. Se añaden unos pocos centímetros cúbicos de solución 0,2 N de ácido clorhídrico para que la solución de la «muestra problema» pase dentro de la resina. La llave de paso colocada en la parte inferior de la columna se abre para lixiviar el líquido casi a nivel de la resina. Después se añade solución 0,5 N de ácido clorhídrico; un total de 120 cm<sup>3</sup> de este eluyente se recoge de 10 cm<sup>3</sup> en 10 cm<sup>3</sup>, en graduados de 10 cm<sup>3</sup>, determinando cuantitativamente según la tabla II la cantidad de Bi<sup>3+</sup> eluido.

A la misma velocidad de flujo 2,0 cm<sup>3</sup> por minuto, se pasa a través de la columna solución 2,0 N de ácido clorhídrico. Los eluidos parciales se recogen también en volúmenes de 10 cm<sup>3</sup> en 10 cm<sup>3</sup>, realizando las determinaciones analíticas según los métodos señalados en la tabla II.

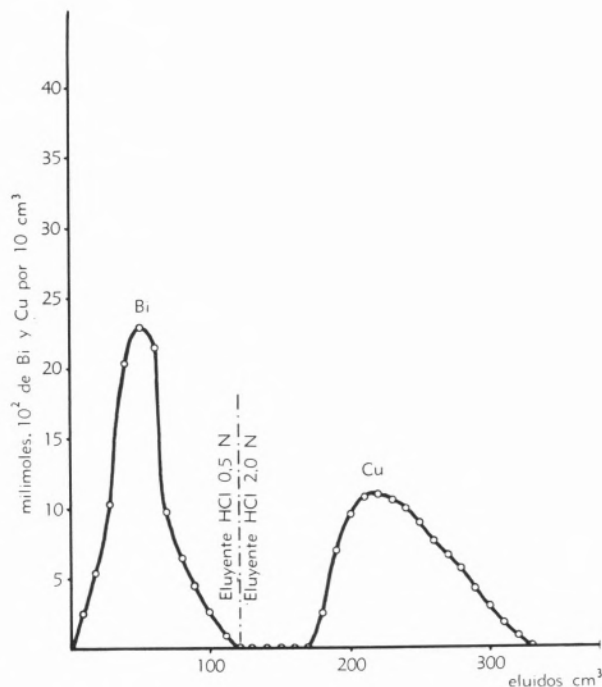


FIG. 3 — Curvas de elución de Bi y Cu, obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Cu 0,0631 g.

La elución de Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> se hace con solución de ácido clorhídrico 4,0 N. Terminada la elución se lava la columna y se pasan a continuación unos 100 cm<sup>3</sup> de solución 0,2 N de ácido clorhídrico, quedando así preparada para ulteriores separaciones. En los gráficos del 1 al 8 se presentan las curvas de

elución de Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn y Bi-Fe. Para el trazado de estas curvas se toman en abscisas  $\text{cm}^3$  del eluido y en ordenadas  $\text{mmoles} \cdot 10^2$  de los elementos eluidos.

La curva del bismuto es la más simétrica y las correspondientes a los otros elementos presentan, en general, una primera rama brusca, siendo la segunda más suave.

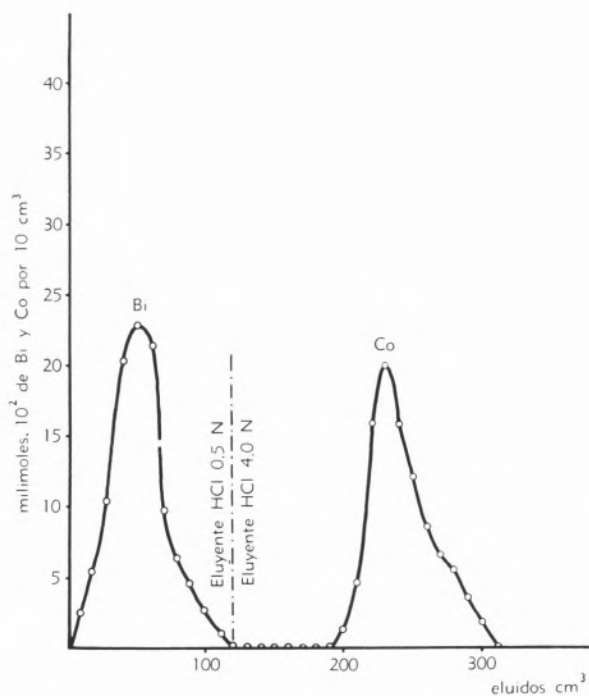


FIG. 4 — Curvas de elución de Bi y Co, obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit, 225 — Bi 0,2225 g; Co 0,0559 g.

Las cantidades empleadas de cada uno de estos elementos en la preparación de estas curvas figuran en los gráficos correspondientes.

### 2.2.5 — Interpretación de las curvas de elución

*Bi-Ni* (fig. 1). — Eluido el Bi con ácido clorhídrico 0,5 N, al cambiar de eluyente, se requieren unos 20  $\text{cm}^3$  de solución 2,0 N de ácido clorhídrico hasta que se inicia la elución del Ni, requiriéndose unos 180  $\text{cm}^3$  de este eluyente hasta la total elución de los 0,0571 g de Ni.

*Bi-Ca* (fig. 2). — Son necesarios, en nuestras condiciones de trabajo, unos 20  $\text{cm}^3$  de solución 2,0 N de ácido clorhídrico antes de iniciarse la elución del Ca. La completa elución de los 0,0270 g de Ca empleados requiere un volumen de eluyente de unos 150  $\text{cm}^3$ .

*Bi-Cu* (fig. 3). — Con unos 120  $\text{cm}^3$  de solución 0,5 N de ácido clorhídrico se eluye el Bi de la mezcla, 0,2215 g.

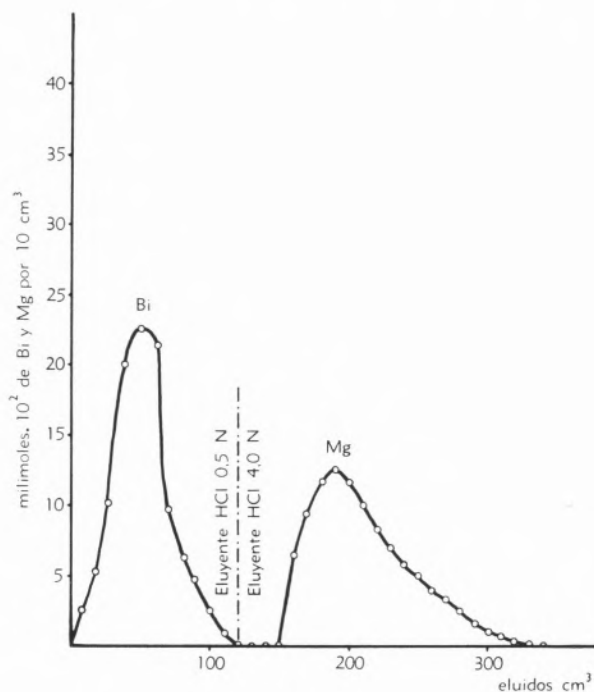


FIG. 5 — Curvas de elución de Bi y Mg obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Mg 0,0245 g.

Después de cambiar de eluyente empleando solución 2,0 N de ácido clorhídrico, se precisan unos 50  $\text{cm}^3$  del mismo antes de que aparezca cobre en el eluido. Para la elución total de los 0,0631 g de Cu son necesarios unos 160  $\text{cm}^3$  de solución eluctora.

*Bi-Co* (fig. 4). — Eluido el Bi solamente después de pasar unos 70  $\text{cm}^3$  de solución 4,0 N de ácido clorhídrico se eluyen los 0,0559 g de Co, empleando para ello unos 120  $\text{cm}^3$  de dicha solución eluctora.

*Bi-Mg* (fig. 5). — Después de eluido el Bi y cambiado de eluyente, son necesarios unos 30  $\text{cm}^3$  de solución

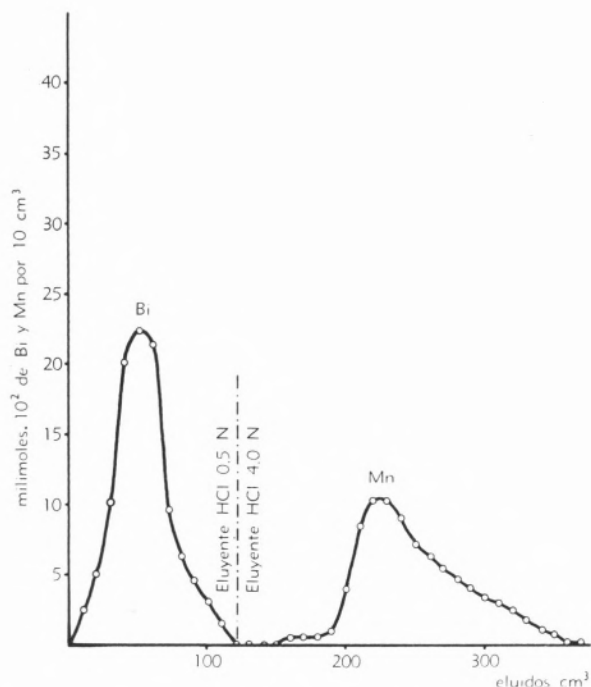


FIG. 6 — Curvas de elución de Bi y Mn obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Mn 0,0461 g.

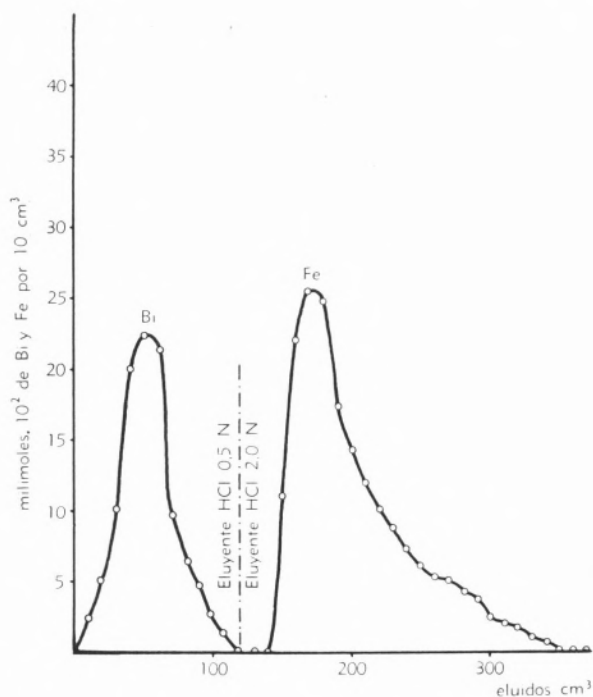


FIG. 8 — Curvas de elución de Bi y Fe, obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Fe 0,1035 g.

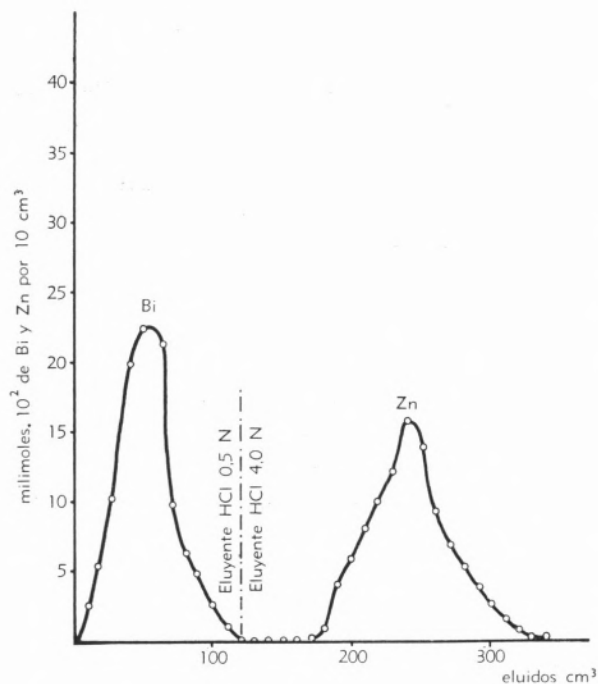


FIG. 7 — Curvas de elución de Bi y Zn obtenidas con resina cambiadora de cationes, Zerolit 225 — Bi 0,2215 g; Zn 0,0651 g.

4,0 N de ácido clorhídrico hasta que empieza a eluirse el Mg. Son necesarios unos 180 cm<sup>3</sup> de esta solución para eluir los 0,0245 g de Mg empleados.

*Bi-Mn* (fig. 6). — En nuestras condiciones de trabajo, después de eluir el Bi y antes de que comience la elución del Mn, se necesitan unos 30 cm<sup>3</sup> de solución 4,0 N de ácido clorhídrico. Para la completa elución de los 0,0461 g de Mn se necesitan unos 210 cm<sup>3</sup> de la citada solución eluctora.

*Bi-Zn* (fig. 7). — Con unos 120 cm<sup>3</sup> de solución 0,5 N de ácido clorhídrico se eluye el Bi. Antes de la elución de los 0,0651 g de Zn, se necesitan unos 50 cm<sup>3</sup> de solución 4,0 N de ácido clorhídrico. La cantidad de Zn empleada requiere para su elución unos 160 cm<sup>3</sup> de la solución eluctora citada.

*Bi-Fe* (fig. 8). — Eluido el Bi y antes de la elución de los 0,1035 g de Fe con unos 210 cm<sup>3</sup> de solución 2,0 N de ácido clorhídrico, son necesarios unos 20 cm<sup>3</sup> de este mismo ácido hasta que comienza la elución del Fe.

2.2.6 — Cálculo del número de platos de la columna de resina y altura ideal de la misma.

a) Cálculo del número de platos de la columna de resina.

Con los datos experimentales que proporcionan las curvas de elución y aplicando las ecuaciones de RIEMAN (8) se calcula la altura ideal de la columna de resina más adecuada para conseguir estas separaciones. Los cálculos se han efectuado para todos los pares de curvas de elución.

La ecuación general es  $U_1^* = V_i (C_1 + 1)$  en la que  $U_1^*$  es el volumen de eluyente correspondiente al máximo de la curva de elución considerada, y  $C_1$  la relación entre la concentración de iones de la mezcla en cualquier plato de la resina y la concentración de estos mismos en la solución intersticial del mismo plato, se deduce el valor de  $C_1$ . El volumen intersticial  $V_i$  está relacionado con el volumen de la resina, en este caso, por la ecuación  $V_i = 0,39 \cdot V_r$ . Otros datos necesarios son  $M_1^*/e$ , que da en el gráfico los valores de  $U_a$  y  $U'_a$ .  $M_1^*$  es el número de milimoles  $\cdot 10^2$  de iones correspondientes al máximo de la curva;  $e$  es la base de logaritmos neperianos y  $U_a$  y  $U'_a$  los volúmenes de eluato que corresponden a  $M_1^*/e$  en cada rama de la curva.

La ecuación que da el número de platos viene dada por la media aritmética de:

$$P_a = \frac{2 C_1}{C_1 + 1} (U_1^*/U_1^* - U_a)^2$$

para la primera rama de la curva, y

$$P'_a = \frac{2 C_1}{C_1 + 1} (U_1^*/U_1^* - U'_a)^2$$

para la segunda rama.

Los valores de estos datos para cada uno de los elementos considerados son los siguientes:

Bi : ( $C_1 = 0,74$ ;  $U_1^* = 50,00$ ;  $M_1^*/e = 8,27$ ;  $U_a = 25,00$ ;  $U'_a = 75,00$ ;  $P_a = 3,40$ ;  $P'_a = 3,40$ ) y el número de platos:  $(P_a + P'_a)/2 = 3,40$ .

Ni : ( $C_2 = 6,67$ ;  $U_2^* = 220,00$ ;  $M_2^*/e = 3,68$ ;  $U_b = 162,00$ ;  $U'_b = 285,00$ ;  $P_b = 25,00$ ;  $P'_b = 19,87$ ) y el número de platos:  $(P_b + P'_b)/2 = 22,43$ .

Ca : ( $C_3 = 5,28$ ;  $U_3^* = 180,00$ ;  $M_3^*/e = 2,75$ ;  $U_c = 150,00$ ;  $U'_c = 255,00$ ;  $P_c = 60,48$ ;  $P'_c = 9,68$ ) y el número de platos:  $(P_c + P'_c)/2 = 35,08$ .

Cu : ( $C_4 = 6,67$ ;  $U_4^* = 220,00$ ;  $M_4^*/e = 4,04$ ;  $U_d = 185,00$ ;  $U'_d = 290,00$ ;  $P_d = 185,00$ ;  $P'_d = 290,00$ ) y el número de platos:  $(P_d + P'_d)/2 = 42,89$ .

Co : ( $C_5 = 7,00$ ;  $U_5^* = 230,00$ ;  $M_5^*/e = 7,40$ ;  $U_f = 212,00$ ;  $U'_f = 265,00$ ;  $P_f = 285,83$ ;  $P'_f = 45,53$ ) y el número de platos:  $(P_f + P'_f)/2 = 165,68$ .

Mg : ( $C_6 = 5,62$ ;  $U_6^* = 190,00$ ;  $M_6^*/e = 4,60$ ;  $U_g = 155,00$ ;  $U'_g = 250,00$ ;  $P_g = 49,57$ ;  $P'_g = 17,41$ ) y el número de platos:  $(P_g + P'_g)/2 = 33,49$ .

Mn : ( $C_7 = 6,85$ ;  $U_7^* = 225,00$ ;  $M_7^*/e = 3,86$ ;  $U_h = 200,00$ ;  $U'_h = 290,00$ ;  $P_h = 141,00$ ;  $P'_h = 21,31$ ) y el número de platos:  $(P_h + P'_h)/2 = 81,15$ .

Zn : ( $C_8 = 7,37$ ;  $U_8^* = 240,00$ ;  $M_8^*/e = 5,88$ ;  $U_j = 200,00$ ;  $U'_j = 275,00$ ;  $P_j = 63,36$ ;  $P'_j = 81,38$ ) y el número de platos:  $(P_j + P'_j)/2 = 72,87$ .

Fe : ( $C_9 = 5,00$ ;  $U_9^* = 170,00$ ;  $M_9^*/e = 9,30$ ;  $U_k = 150,00$ ;  $U'_k = 225,00$ ;  $P_k = 122,82$ ;  $P'_k = 16,32$ ) y el número de platos:  $(P_k + P'_k)/2 = 69,57$ .

b) Cálculo de la altura ideal de la columna. — Para calcular este valor, es necesario conocer previamente el número de platos por centímetro de columna. Este valor para cada una de las ocho parejas consideradas es:

Bi — Ni	= 1,50
Bi — Ca	= 2,34
Bi — Cu	= 2,85
Bi — Co	= 11,04
Bi — Mg	= 2,23
Bi — Mn	= 5,40
Bi — Zn	= 4,85
Bi — Fe	= 4,64

La ecuación que da la altura ideal de la columna viene dada por:

$$\sqrt{H} = \frac{3,29}{C_2 - C_1} \left( \sqrt{\frac{C_1 (C_1 + 1)}{\text{N.º platos}} \frac{\text{cm}}{\text{cm}}} + \sqrt{\frac{C_2 (C_2 + 1)}{\text{N.º platos}'}} \frac{\text{cm}}{\text{cm}} \right)$$

de donde, sustituyendo los datos anteriores, se tiene:

- 1.º Bi — Ni = 20,00 cm
- 2.º Bi — Ca = 20,00 cm
- 3.º Bi — Cu = 15,20 cm
- 4.º Bi — Co = 9,00 cm
- 5.º Bi — Mg = 20,00 cm
- 6.º Bi — Mn = 11,00 cm
- 7.º Bi — Zn = 11,00 cm
- 8.º Bi — Fe = 18,00 cm

cuyo valor medio es 15,50 cm, prácticamente idéntica a la que se ha empleado en todas las separaciones.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Fisher, S. y Kunin, R., *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva*, **8**, 291 (1956).
2. Milner, C. W. C. y Nunn, S. H., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 494 (1957).
3. Milner, C. W. C. y Edwards, S. W., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 259 (1957).
4. Fisher, S. y Kunin, R., *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957).
5. Banarjee, G. y Arno, H. A., *Anal. Chem.*, **30**, 1795 (1958).
6. Harold, T. y Peterson, J. R., *Anal. Chem.*, **31**, 1279 (1959).
7. Samos, G. y Finston, H. L., «Brookhaven National Laboratory Upton L. I. N. Y.» y «Private Communication», 1957.
8. Rieman, W. y Breyer, A. C., in I. M. Kolthoff, «Treatise on Analytical Chemistry», vol. 3, part 1, Interscience, New York, 1961, capítulo 35.

#### SUMMARY

We have applied the ion-exchange technique for the quantitative separation of: Bi-Ni, Bi-Ca, Bi-Cu, Bi-Co, Bi-Mg, Bi-Mn, Bi-Zn y Bi-Fe, using cation exchange resin, Zerolit 225. The glass column supports 15 cm bed of resin, which is previously applied with 0,2 N chlorhydric acid solution. The internal diameter of the column is 2,50 cm. We have used as eluting agent of Bi, 0,5 N chlorhydric acid solution. Ca, Ni, Cu and Fe are eluted with 2,0 N solution of that one, and the other four elements: Co, Mg, Mn and Zn are eluted with 4,0 N solution. We have obtained elution curves of the eight pairs of elements and we have calculated the ideal height of the column.





## STUDIES ON URANYL COMPLEXES

## I. URANYL COMPLEXES OF E. G. T. A.

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA  
M. LOURDES SADLER SIMÕES

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

*The uranyl complexes of EGTA — (ethyleneglycol-bis-aminoethylether) tetracetic acid — were studied by potentiometric and absorptiometric methods. Evidence is presented for the formation in solution of the species  $UO_2(H_2O)HY^-$ ,  $(UO_2)_2(H_2O)_2Y$ ,  $(UO_2)(HO)HY^{2-}$ ,  $(UO_2)_2(HO)(H_2O)Y^-$  and  $(UO_2)_2(HO)_2Y^{2-}$ ; their respective formation constants were determined by potentiometric measurements. The species  $Na(UO_2)(H_2O)HY$  and  $(UO_2)_2(H_2O)_2Y$  were isolated in solid form; IR spectra give evidence for considerable covalent character in uranium-oxygen bonds and support the formulation of the complexes with coordinated water and free carboxylate groups.*

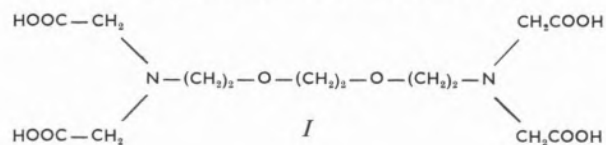
Although uranium compounds have been extensively investigated for several years, quantitative data on the solution chemistry of uranyl ion is still scarce.

This is especially true for the reactions with the polyaminocarboxylic acids («complexones»); yet, the complexes formed by these ligands may be of great interest for elucidating the behaviour of the uranyl ion. On one hand, the species formed are fairly stable at low values of pH, when hydrolysis and polymerization effects can be neglected; hence, the equilibria involved are not very complicated and can be accurately studied. On the other hand, some of the ligand atoms in the complexones can be changed, thus providing an indirect means of studying the effect of the donor on the stability of the complexes formed.

Up to the present only some commercial complexones were studied on quantitative grounds, namely iminodiacetic acid (1) (IMDA), nitrilotriacetic acid (2) (NITA), *N*-hydroxyethyliminodiacetic acid (1) (HIMDA), ethylenediaminetetracetic acid (3) (EDTA) and 1,2-diaminocyclohexane-*NN'*-tetracetic acid (2) (DCTA); however, not all were fully explored and, excepting HIMDA, the coordinating structure is the same in every case. This is, of course, useful to predict the influence of basicity on the stability of the uranyl complexes, but precludes more general conclusions on the behaviour of this ion towards different ligands of the same class.

An evaluation of these possibilities is the purpose of the present series of studies and measurements carried with ethyleneglycol-*bis*-(aminoethylether) tetracetic acid (EGTA) are now reported, in the sequence of our previous work with this complexone (4).

This particular investigation seemed worthwhile for one reason besides the necessity of extending the range of data available for both the complexone and the ion. Indeed, it was recently reported that EDTA forms a stable 2 : 1 complex in which both uranyl groups seem to be attached to the ligand with similar type of bonds (3); this should also occur with EGTA (1) and should be even more pronounced, since this complexone has two further oxygen atoms symmetrically located in the molecule and available for coordination



The occurrence of such 2 : 1 species raises serious questions concerning the tendency of the  $\text{UO}_2^{2+}$  ion for high coordination numbers in its complexes, a problem of considerable interest under the theoretical point of view and of practical importance for the understanding of many of the reactions of this group.

As a further point of interest, it was hoped that the system  $\text{UO}_2^{2+}$ -EGTA was amenable to rigorous mathematical treatment for determining the formation constant of all the species formed, since most of the previous results were obtained with too many and not always justified simplifying assumptions.

## 2 — EXPERIMENTAL

### 2.1 — Reagents

#### 1:2 - bis - [2-di(carboxymethyl) - aminoethoxy] ethane (EGTA)

The commercial G. Frederick Smith Chem. Co. product was purified by repeatedly dissolving the solid in the equivalent amount of NaOH 2.5 M and reprecipitating the acid with dilute HCl.

Purity of the final product was of the order of 99.6%, as determined by potentiometric titration.

#### Uranyl nitrate

The salt used was of analytical grade (Merck); solutions were standardized gravimetrically by ignition of suitable aliquots to  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

#### Carbonate-free KOH

A solution of carbonate-free KOH, whose concentration is denoted by  $C_B$ , was prepared according to the instructions of SCHWARZENBACH and BIEDERMAN (5). Its ionic strength was made up to 0.100 M with potassium nitrate taking into account the neutralization of the hydroxyl ion in the titrations.

#### Water

All the water used in this work was de-ionized, *e. g.* distilled water which was passed through a mixed-bed ion-exchange resin.

All other chemicals used were of analytical grade.

### 2.2 — Synthesis of the complexes

The species  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$  and  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$ , where Y stands for the completely ionised form of EGTA, were crystalized from aqueous-solution at pH ~ 4.

Both are sparingly soluble but some difficulty was experimented in obtaining pure sample of the first;  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$  formed easily as a vitreous like sheet on the surface of its solutions.

Analysis:

#### $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$

Calc.	C — 24.4	H — 3.3	$\text{U}_3\text{O}_8$ — 40.8 %
Found	C — 24.4	H — 3.3	$\text{U}_3\text{O}_8$ — 40.5 %

#### $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$

Calc.	C — 17.7	H — 2.5	N — 2.9	$\text{U}_3\text{O}_8$ — 59.0 %
Found	C — 17.8	H — 3.2	N — 3.0	$\text{U}_3\text{O}_8$ — 58.6 %

The uranium contents of the complexes were determined after decomposition of organic matter, precipitation of ammonium di-uranate and ignition to the oxide  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

### 2.3 — Instruments

pH measurements and titrations were made with the radiometer pHM4 instrument, using a radiometer type G2025B glass electrode and a saturated calomel reference.

IR spectra were obtained in a Perkin-Elmer model 21 recording spectrophotometer equipped with a sodium chloride prism. The solid chelates were pressed into KBr disks using about 1-2 mg of the chelate to 500 mg of the diluent.

### 2.4 — Technique

The technique used for the calibration of the pH meter and for the titration was described in a previous paper (4).

Measurements were now conducted at  $25.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$  and the value of  $K_W$  used was  $1.68 \times 10^{-14}$ .

The experimental data obtained in the titrations are

summarized below — tables 1, 2, 3. In these tables,  $C_M$  is the total concentration of metal, and  $C_L$  is the total concentration of ligand.

Table 1

Titration of EGTA alone.  $T = 25.0^\circ\text{C}$   $\mu = 0.100 \text{ M (KNO}_3\text{)}$   
 $C_L = 1.038 \times 10^{-3} \text{ M}$   $C_B = 0.100 \text{ M}$

KOH v ml	pH	v	pH	v	pH
0.00	2.906	2.00	4.400	3.10	9.018
0.20	2.948	2.20	7.680	3.20	9.093
0.40	3.003	2.30	7.992	3.30	9.170
0.60	3.061	2.40	8.239	3.40	9.249
0.80	3.118	2.50	8.410	3.50	9.328
1.00	3.199	2.60	8.546	3.60	9.409
1.20	3.292	2.70	8.662	3.70	9.488
1.40	3.422	2.80	8.764	3.80	9.575
1.60	3.576	2.90	8.854	3.90	9.670
1.80	3.810	3.00	8.940	4.00	9.761

3 — COMPUTATION OF THE STABILITY  
 CONSTANTS

The mass balances for the ligand and the metal are as follows:

$$C_L = [\text{H}_4\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{MHL}] \dots\dots\dots (1)$$

$$C_M = [\text{M}] + [\text{MHL}] \dots\dots\dots (2)$$

Charges are omitted for the sake of simplicity, except when necessary.

The electroneutrality condition gives

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] + 2[\text{M}^{2+}] = [\text{H}_3\text{L}^-] + 2[\text{H}_2\text{L}^{2-}] + 3[\text{HL}^{3-}] + [\text{MHL}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (3)$$

where  $[\text{K}^+]$  is the concentration of potassium ions introduced during the titration and  $[\text{NO}_3^-] = 2C_M$  is the concentration of nitrate ions added as uranyl nitrate. From equations 1, 2 and 3 it may be derived

$$(3 - a) C_L - [\text{H}] + [\text{OH}] = 3[\text{H}_4\text{L}] + 2[\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}] \dots\dots\dots (4)$$

and

$$[\text{M}] = C_M - C_L + \alpha_H [\text{HL}] \dots\dots\dots (5)$$

In these equation  $a$  is the «degree of neutralization», defined as the number of equivalents of base added per mole of ligand;

Hence

$$[\text{HL}] = \frac{(3 - a) C_L - [\text{H}] + [\text{OH}]}{\beta_H} \dots\dots\dots (6)$$

Table 2

Titration of EGTA in the presence of the uranyl ion

$T = 25.0^\circ\text{C}$   $\mu = 0.1 \text{ M (KNO}_3\text{)}$

$C_L = 1.038 \times 10^{-3} \text{ M}$   $C_B = 0.100 \text{ M}$

$C_M = 0,010 \text{ M (a) and } 0,020 \text{ M (b)}$

KOH v ml	(a)	pH	(b)
0.00	2.813		2.742
1.00	3.012		2.909
1.20	3.065		2.950
1.40	3.116		2.993
1.60	3.178		3.041
1.80	3.243		3.098
2.00	3.331		3.145
2.10	3.382		....
2.20	3.441		3.213
2.30	3.504		....
2.40	3.579		3.290
2.50	3.664		....
2.60	3.767		....
2.80	4.049		3.480
3.00	4.593		3.597
3.20	5.180		3.736
3.40	5.551		3.908
3.60	5.870		4.109
3.80	6.227		4.333
4.00	6.844		4.558

$\alpha_H$  and  $\beta_H$  are given by

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H]}{k_3} + \frac{[H]^2}{k_2 k_3} + \frac{[H]^3}{k_1 k_2 k_3} \dots\dots\dots (7)$$

$$\beta_H = \frac{[H]}{k_3} + 2 \frac{[H]^2}{k_2 k_3} + 3 \frac{[H]^3}{k_1 k_2 k_3}$$

where the  $k_i$  are the ionization constants of the complexone.

Table 3

Titration of the complex  $(UO_2)_2 (H_2O)_2 Y$   
 T = 25.0°C     $\mu = 0.1$  M (KNO<sub>3</sub>)  
 $C_L = 1.030 \times 10^{-3}$  M     $C_B = 0.100$  M

KOH v ml	pH	KOH v ml	pH
0.00	4.542	1.10	5.770
0.10	4.650	1.20	5.875
0.20	4.766	1.30	5.978
0.30	4.871	1.40	6.072
0.40	4.982	1.50	6.178
0.50	5.096	1.70	6.404
0.60	5.212	1.90	6.732
0.70	5.336	2.10	7.388
0.80	5.439	2.30	7.955
0.90	5.547	2.50	8.381
1.00	5.658	2.70	8.641

The stability constant of the complex  $(UO_2)_2 (H_2O)_2 HY$ , here denoted by MHL, is calculated from the definition:

$$K_{MHL} = \frac{C_M - [M]}{[M][HL]} \dots\dots\dots (8)$$

For the 2 : 1 complex  $(UO_2)_2 (H_2O)_2 Y$ , here denoted by  $M_2L$ , the following mass balances have to be considered

$$C_L = [H_4L] + [H_3L] + [H_2L] + [HL] + [L] + [MHL] + [M_2L] \dots\dots\dots (9)$$

$$C_M = [M] + [MHL] + 2[M_2L] \dots\dots\dots (10)$$

And the electroneutrality condition takes the form:

$$[K^+] + [H^+] + 2[M^{2+}] = [H_3L^-] + 2[H_2L^{2-}] + 3[HL^{3-}] + 4[L^{4-}] + [MHL^-] + [NO_3^-] + [OH^-] \dots\dots (11)$$

From equations 9, 10 and 11 it may be derived

$$[L] = \frac{(4 - a) C_L - [H] + [OH]}{\beta_H + K_{MHL} \cdot \frac{[H]}{k_4} [M]} \dots\dots\dots (12)$$

and

$$C_M - 2C_L = [M] - 2\alpha_H [L] - [MHL] \dots\dots\dots (13)$$

Hence

$$[M] = \frac{C_M - 2C_L + 2\alpha_H [L]}{1 - K_{MHL} \cdot \frac{[H]}{k_4} [L]} \dots\dots\dots (14)$$

Equations 12 and 14 are solved simultaneously by an iterative procedure; then  $\beta_{M_2L}$  may be calculated. From the definition

$$\beta_{M_2L} = \frac{[M_2L]}{[M]^2 [L]} = \frac{C_M - [M] - K_{MHL} \frac{[H]}{k_4} [M] [L]}{2[M]^2 [L]}$$

Or:

$$\beta_{M_2L} = \frac{C_M - [M] \left\{ 1 - K_{MHL} \cdot \frac{[H]}{k_4} [L] \right\}}{2[M]^2 [L]} \dots\dots (15)$$

#### 4 — RESULTS AND DISCUSSION

The titration curves of EGTA alone and in presence of the equivalent and twice the equivalent amount of uranyl ion are shown in fig. 1, corresponding to the data in tables 1 and 2.

The trend of the 1 : 1 titration curve is analogous to that of other cases when protonated complexes are formed; the branch of the curve between  $a = 3$  and

$a = 4$  should then correspond to the neutralization of the last proton of the complexone.

The values of the dissociation constants computed from data in table 1 ( $pK_1 = 1.85$ ,  $pK_2 = 2.86$ ,  $pK_3 = 8.73$  and  $pK_4 = 9.38$ ) were used to calculate the formation constant of the 1 : 1 complex formulated as  $UO_2 Y^{2-}$ , but no consistent results could be obtained.

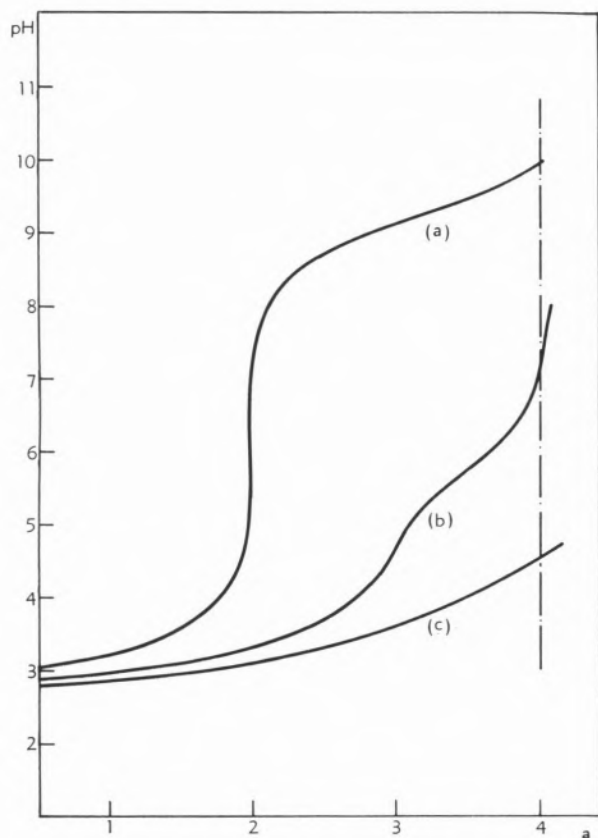


Fig. 1 — Titration curve of EGTA alone (a) and in the presence of the equivalent (b) and twice the equivalent (c) amount of  $UO_2^{2+}$  ions.

It was then assumed that only the species  $UO_2HY^-$  was present and that the branch of the curve between  $a = 3$  and  $a = 4$  was due to the ionization of a proton from a coordinated water molecule. This would give a value of  $pK_{a(H_2O)} = 5.74 \pm 0.02$ , which is exactly of the order found in other cases when a molecule of water coordinated to the uranyl ion ionizes at low pH (1, 3). The increased acidity of water is certainly due to the weakening of the O - H bond by the effect of the electron affinity of the uranyl group.

The calculation of the formation constant of the protonated complex gave also consistent results <sup>(1)</sup> —

table 4 — thus adding further support to our hypothesis. The first species is consequently formulated as  $(UO_2)(H_2O)HY^-$ ; by ionizing a proton from the water molecule the hydroxo-complex  $(UO_2)(HO)HY^{2-}$  is obtained.

Table 4

Formation constants of proton and uranyl complexes of EGTA

$T = 25.0^\circ C$   $\mu = 0.1 M (KNO_3)$

Species	Constant	Values
$H_1L$	$pK_1$	$1.85 \pm 0.05$
	$pK_2$	$2.86 \pm 0.02$
	$pK_3$	$8.73 \pm 0.02$
	$pK_4$	$9.38 \pm 0.03$
$(UO_2)(H_2O)HL^-$	$\log K_{MHL}^M$	$9.14 \pm 0.02$
	$pK_{MHL}^H$	$5.74 \pm 0.02$
$(HO_2)_2(H_2O)_2L$	$\log \beta_{M_2L}$	$17.66 \pm 0.03$
	$pK_{M_2L}^H (H_2O)_2L$	$5.21 \pm 0.02$
	$pK_{M_2L}^H (OH)(H_2O)L$	$6.13 \pm 0.02$

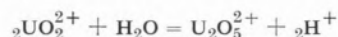
In this table the symbols have the following meaning:

$$K_{MHL}^M = \frac{[MHL]}{[M][HL]} \quad \beta_{M_2L} = \frac{[M_2L]}{[M]^2[L]} \quad K_{M_2(H_2O)(HO)L}^H = \frac{[H][M_2(OH)_2L]}{[M_2(H_2O)(OH)L]}$$

$$K_{MHL}^H = \frac{[H][ML]}{[MHL]} \quad K_{M_2(H_2O)_2L}^H = \frac{[H][M_2(H_2O)(HO)L]}{[M_2(H_2O)_2L]}$$

The 2 : 1 titration was used to calculate the formation constant of the species containing two uranyl groups *per* molecule of the complexone. The formation of this complex is now apparent from the trend of the 1 : 1 and 2 : 1 curves and, of course, from the results obtained above. Consistent values were obtained and other titrations repeated over a ten-fold range of concentration of the uranyl ion gave only small admissible

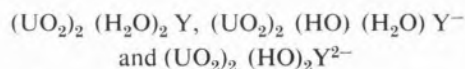
<sup>(1)</sup> The hydrolysis of the uranyl ion was taken into account; however, the correction based on a value (6) of  $K = 1.0 \times 10^{-6}$  for the reaction



was found to be negligible.

deviations, showing that no other polymeric forms exist in appreciable amounts, under the conditions of work.

The titration curve shows a tendency for an inflexion at  $a = 6$  which suggests again that two coordinated water molecules are loosing their protons, similarly to what happens with the 1 : 1 complex. The species formed in solution are accordingly formulated as



and their respective formation constant and dissociation constants are summarized in table 4.

Olation of these species does not seem likely as titrations at varied concentrations of the complexes gave only negligible deviations for the constants.

The results obtained allow some predictions to be made on the possible structure of all the species formed. Indeed, the 1 : 1 complex seems to involve only part of the EGTA skeleton and one of the nitrogen atoms of this ligand is certainly not coordinated; in the 2 : 1 complex both uranyl groups seem to be equivalent, since the free energy change in the formation of this complex almost doubles that of the 1 : 1 complex. It is also clear that in either case there exists a molecule of water coordinated to each uranium atom.

The doubts at this stage are whether the ether oxygen atoms of EGTA are also coordinated or whether there are free carboxylate groups. This will, of course, affect the distribution of the donor atoms in the equatorial plane of the cation.

Infra-red spectra could help in deciding some of these points, so we isolated in solid form the species  $\text{Na} (\text{UO}_2) (\text{H}_2\text{O}) \text{HY}$  and  $(\text{UO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Y}$ , as described under «Experimental»; analysis and titration both agreed well with the formulae above.

The IR spectra of these substances in KBr pellets were recorded (fig. 2); some of the peaks in the spectra are not very well defined, but several bands of interest can be assigned (table 5).

The bands at 1560 (shoulder) and  $1630 \text{ cm}^{-1}$  are of considerable interest; indeed they seem to correspond both to the carbonyl group in the carboxylate (7). This problem was discussed by several authors (7, 8, 9) who found that the antisymmetric stretching frequency of the carbonyl group in  $-\text{COOM}$  varies as  $M$  is changed and suggested that these variations could be due to the nature of the  $\text{O}-M$  bond.

Thus, if this bond is primarily ionic, the resonance in the carboxylate group is favoured and this decreases the double bond character of the  $\text{CO}$  group; its stretching frequency will then shift to lower values. If the  $\text{O}-M$  bond is primarily covalent, resonance is blocked and the opposite effect will be observed.

In addition, the frequency for the  $-\text{COOH}$  group is located at higher values and it is sometimes possible to differentiate a coordinated carboxylate, a free carboxyl and a free carboxylate. This will be likely to be found in complexes with primarily covalent  $\text{O}-M$  bonds; for ionic  $\text{O}-M$  bonds no distinction of free  $-\text{COO}^-$  groups is possible.

Table 5

Bands of interest in the IR spectra of uranyl complexes of EGTA		
$\text{Na} (\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$	$(\text{UO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2 \text{Y}$	Assignment
$908 \text{ cm}^{-1}$	$920 \text{ cm}^{-1}$	$\text{UO}_2^{2+}$
$1562 \text{ »}$	$1560 \text{ »}$	free $-\text{COO}^-$
$1630 \text{ »}$	$1630 \text{ »}$	covalently bound $-\text{COO}^-$
$2425 \text{ »}$		$-\text{N}^+ - \text{H}$
$2925 \text{ »}$	$2905 \text{ »}$	$-\text{CH}_2-$ in chelate rings
$3360 \text{ »}$	$3400 \text{ »}$	$-\text{O} - \text{H}$

Thus, in IR spectra of several complexes formed by EDTA and other complexones, peaks are observed in some characteristic regions and assigned as follows (7, 8, 9):

$1700 \text{ cm}^{-1}$ .....	free $-\text{COOH}$
$1590-1615 \text{ cm}^{-1}$ .....	free $-\text{COO}^-$ or ionic $-\text{COOM}$
$1625-1650 \text{ cm}^{-1}$ .....	covalent $-\text{COOM}$

Following these conclusions we may also assign the shoulder at  $1560 \text{ cm}^{-1}$  to free carboxylate groups in both the 1 : 1 and 2 : 1 uranyl complexes of EGTA; the band at  $1630 \text{ cm}^{-1}$  will then be due to coordinated carboxylate groups, and it may be inferred that the uranium-oxygen bonds have considerable covalent character.

The absence of bands near  $1740 \text{ cm}^{-1}$  and  $1220 \text{ cm}^{-1}$ ,

which correspond to the groupings  $\text{—COOH}$  and presumably to  $\text{—CH}_2\text{COOH}$  in the free ligand(7), confirms that the remaining proton in  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$  is bonded to an uncoordinated nitrogen atom.

The vibrations found at  $2905$  and  $2925\text{ cm}^{-1}$  are of the order of those found for  $\text{—CH}_2\text{—}$  when this group is part of a moderately strong chelate ring like those of the complexes of transition metals with EDTA (7).

The band at  $2740\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$  may be due to  $\text{—CH}_2\text{—}$  not included in chelate rings, and it is perhaps significant the fact that this band is much weaker in the spectrum of  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$  where less methylenic groups are free in this connection.

The band at  $2425\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the 1 : 1 complex may be due to the stretching vibration

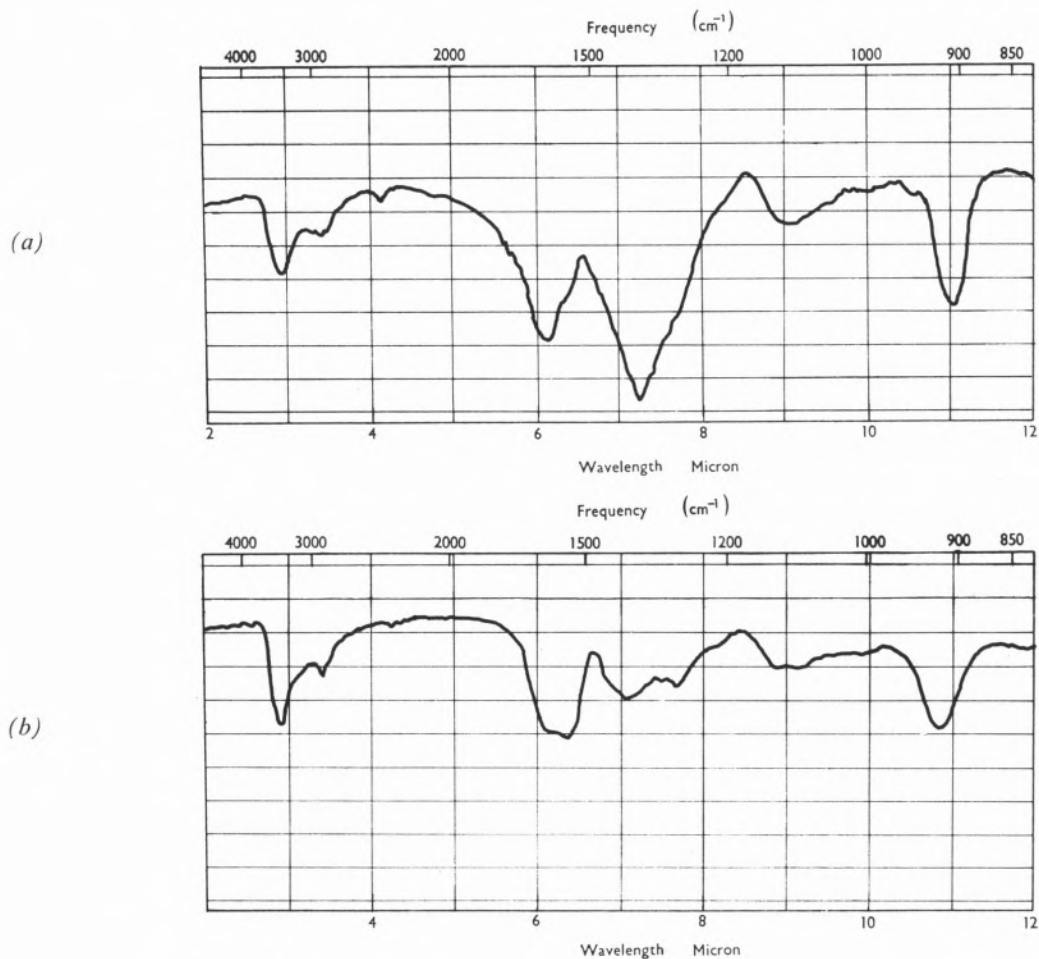


Fig. 2 — IR spectra of  
 (a)  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{HY}$   
 (b)  $(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}$   
 where Y stands for the completely ionised form of EGTA

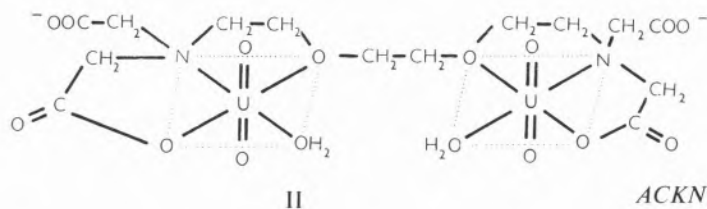
In weaker complexes (such as those of the alkaline-earth ions) the frequency is lower, of the order of  $2830\text{ cm}^{-1}$ , and even lower for the potassium and sodium salts ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ).

On the other hand, for strongly bound chelates, the frequency is of the order of  $3000\text{ cm}^{-1}$  (EDTA chelates of Co (III), Fe (III), Cr (III), etc.).

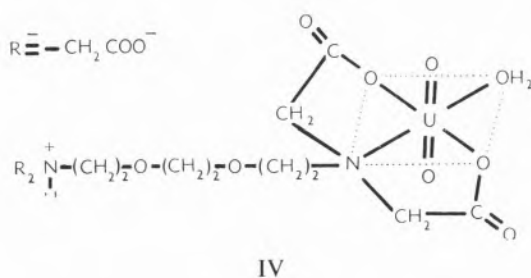
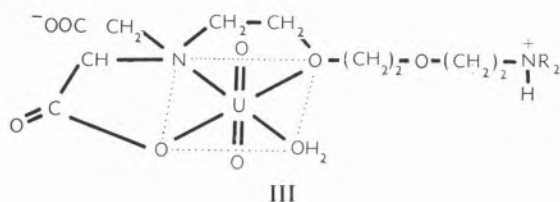
of  $\text{N—H}$ , which occurs in the range  $2425\text{--}2680\text{ cm}^{-1}$  in several trimethylamine hydrochlorides (10). This band is absent in the spectrum of the 2 : 1 complex as it should be if the assignment is correct.

The spectra and the constants determined in this work are of some interest for the understanding of the structures of the species studied.

For the 2 : 1 complex which has free carboxylate groups, few free methylenic groups, two coordinated water molecules and equivalent uranyl-complexone bonds, the structure proposed is as follows:



For the 1 : 1 complex either III or IV are possible:



The data available is not sufficiently conclusive to decide which of these structures is correct, but, in both cases, uranium has a coordination number (6).

This is not the general situation, since 4,5 or 6 single ligands may be bonded to the uranyl group, a total coordination number 8 being currently accepted for the uranium atom (11); however, in the present system, the existence of the 2 : 1 complex, analysis, symmetry and bonding considerations support the hypothesis of the existence of only four coordinating atoms in the equatorial plane of the uranyl group. The possibility of bidentate carboxylate, found to occur in some uranyl compounds (12), is not likely in this case since it does not agree with the spectra.

Comparison with complexes of similar ligands, like EDTA, HIMDA and others, may throw some more light on this problem, which will be discussed again in a future paper of the present series.

#### ACKNOWLEDGEMENTS:

One of us (M. L. S. S.) gratefully acknowledges a research studentship from the North Atlantic Treaty Organisation (N. A. T. O.). We are indebted to Eng. Magalhães Ramalho, Prof. Eugénio Tropa, Dr.<sup>a</sup> Inês Soares and Dr.<sup>a</sup> Sílvia Frazão, for IR facilities and C, H, N analyses in the Laboratório Nacional de Investigação Industrial — Lisbon.

#### REFERENCES

1. Ragan, K. S. and Martell, A. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 789 (1964).
2. Stary, J. and Pasilová, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 361 (1961).
3. Bhat, T. R. and Krishnamurthy, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 587 (1964).
4. Silva, J. J. R. F. da and Calado, J. G., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 121 (1963).
5. Schwarzenbach, G. and Biederman, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
6. Ahrlund, S., Hietanen, S. and Sillen, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1907 (1954).
7. Sawyer, D. T., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **88**, 307 (1960).
8. Sievers, R. E. and Bailar Jr., J. C., *Inorg. Chem.*, **1**, 174 (1962).
9. Morris, M. L. and Bush, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5178 (1956).
10. Stone, P. J., Craig, J. C. and Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 52 (1958).
11. Cotton, F. and Wilkinson, G., «Advanced Inorganic Chemistry», Interscience, London, 1962, p. 901.
12. Zachariassen, W. H. and Pettinger, H. A., *Acta Cryst.*, **12**, 526 (1959).

#### RESUMO

Os complexos formados pelo catião  $UO_2^{2+}$  com o ácido etileno-glicol-bis-(aminoetiléter)-tetracético foram estudados por técnicas potenciométricas e absorciométricas. Os resultados obtidos demonstram que podem existir em solução as espécies  $UO_2(H_2O)HY^-$ ,  $(UO_2)_2(H_2O)_2Y$ ,  $(UO_2)(HO)HY^{2-}$ ,  $(UO_2)_2(HO)(H_2O)Y^-$  e  $(UO_2)_2(HO)_2Y^{2-}$ ; as constantes de formação destas espécies foram determinadas potenciométricamente. Isolaram-se compostos no estado sólido correspondendo às fórmulas  $Na(UO_2)(H_2O)HY$  e  $(UO_2)_2(HO)_2Y$ ; os espectros no infravermelho destes compostos dão considerável apoio à formulação com moléculas de água coordenadas e grupos carboxilato livres e sugerem que as ligações urânio-oxigénio possuem um carácter covalente pronunciado.





## DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DA CONCENTRAÇÃO DE $^{90}\text{Sr}$ EM OSSOS DE CARNEIRO

F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I.A.C.)

J. J. AMARAL MENDES

Laboratório Nacional de Investigação Veterinária  
LISBOA

*Determinou-se a concentração de  $^{90}\text{Sr}$  em ossos de ovinos provenientes de diferentes pontos do País. As amostras foram agrupadas por concelhos, tendo-se estudado, com os resultados, a respectiva distribuição geográfica. Verificou-se haver correlação entre o teor em  $^{90}\text{Sr}$  nos ossos e os valores normais da quantidade de precipitação. Os resultados mostram ainda que este não é o único factor que deve ser considerado na previsão da contaminação pelo  $^{90}\text{Sr}$ .*

Entre os produtos radioactivos resultantes da cisão nuclear de átomos pesados, o  $^{90}\text{Sr}$  tem papel destacado, em virtude da importância biológica resultante da sua absorção. O longo período de desintegração deste radionúclido, a sua fácil absorção, acompanhando o cálcio, a lenta eliminação que o caracteriza e a localização próximo de células radiosensíveis tornam-no altamente perigoso para o homem. Daí o interesse de todos os estudos que permitam conhecer a sua concentração no organismo humano, bem assim como em todos os intermediários que constituem a cadeia que a ele conduz. São várias as vias segundo as quais pode chegar até ao homem (1): por inalação directa do ar atmosférico, através da água, para onde foi arrastado pelas precipitações, através dos vegetais que o receberam das precipitações e do solo, onde se acumulou e, finalmente, dos animais usados na alimentação, que, por seu lado, o receberam dos vegetais, do ar ou da água. Entre os produtos alimentares de origem animal, o leite constitui o principal veículo.

As determinações de  $^{90}\text{Sr}$  nos seres humanos fornecem informações sobre as quantidades absorvidas, as quais poderão ser relacionadas com explosões nucleares efectuadas anteriormente. Se se determinarem os teores em  $^{90}\text{Sr}$  nos diferentes passos das cadeias mencionadas, poder-se-á avaliar a importância relativa das diferentes vias, bem como a respectiva evolução (2).

A interpretação destes resultados é sobremaneira complicada, porquanto não se podem estabelecer facilmente relações directas e imediatas de causa e efeito, pois que, por exemplo, o  $^{90}\text{Sr}$  acumulado no solo, durante certo intervalo de tempo, em geral mal determinado, vai ser absorvido pelas plantas, simultaneamente com quantidades arrastadas recentemente pelas precipitações. Esta absorção pode ainda dar-se directamente por deposição sobre as folhas.

Os animais que utilizam estes vegetais na sua alimentação absorvem quantidades variáveis que, por fim, transmitem ao homem, em simultaneidade com as outras vias da cadeia.

Em períodos longos, em que na atmosfera não são injectadas novas quantidades de  $^{90}\text{Sr}$ , pode admitir-se o estabelecimento de um estado estacionário e, nessas condições, certas relações quantitativas podem ser estabelecidas (2). Quando haja injecções de novas quantidades de  $^{90}\text{Sr}$ , podem elas ser consideradas

como simples perturbações no estado estacionário e estudadas as alterações subsequentes em cada um dos elementos da cadeia, com o fim de se estabelecer a respectiva dinâmica.

Se nos colocarmos em condições mais restritas, ou seja, se nos preocuparmos com um sector limitado da cadeia do  $^{90}\text{Sr}$  e considerarmos uma absorção lenta, podemos procurar a influência de factores a longo prazo, obtendo assim uma informação relativa a uma parte do mecanismo global que, conjugada com outras análogas, poderá servir para o seu esclarecimento.

Neste trabalho propusemo-nos estudar a concentração do  $^{90}\text{Sr}$  em ossos de ovinos adultos colhidos em diferentes pontos do País, avaliar o grau de heterogeneidade da distribuição e tentar correlacioná-la com factores meteorológicos.

Por questões de simplicidade, considerou-se o País dividido segundo uma malha que coincide com a divisão administrativa.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — Amostragem

Tomou-se como base para a amostragem a divisão administrativa do País por concelhos. Isto por razões de ordem prática, por ser mais fácil obter as amostras de ossos nos matadouros municipais.

A malha assim definida tem o inconveniente de ser irregular, no respeitante à extensão dos elementos constituintes mas tem, por outro lado, a vantagem de cada um desses elementos corresponder a uma região sem grandes dissimelhanças de carácter geográfico ou meteorológico. Em certas regiões os concelhos são de pequena extensão e a malha é muito apertada, ao passo que noutras regiões, onde se encontram concelhos muito extensos, a malha é mais larga sem, no entanto, os elementos constituintes serem tão extensos que haja perda de significado. No caso da malha muito apertada, há um maior número de amostras. Se isso pode, em certa medida, alterar a uniformidade estatística dos resultados, conduz, no entanto, a uma melhor discriminação.

Não se verificam, em geral, grandes deslocações dos ovinos no que respeita ao local de alimentação e de abate, razão por que não corremos, com este método, o risco de, ao classificar os animais pelo local de abate,

introduzir erros quanto à origem. Esta foi, no entanto, verificada em cada caso.

O trabalho laboratorial envolvido na determinação do  $^{90}\text{Sr}$  nos ossos é laborioso e demorado, o que fez limitar a uma quantidade razoável o número de amostras a utilizar que, no entanto, foi ainda elevado para se conseguir significância.

Adoptou-se o critério de trabalhar com amostras médias, em vez de calcular as médias de resultados, o que nos daria uma informação quanto à dispersão local, mas fazia aumentar muito o número de amostras a analisar.

É sabido (3) que a absorção do  $^{90}\text{Sr}$  não se dá uniformemente nos ossos do carneiro, nem sequer de maneira uniforme nos mesmos ossos quando se trate de ossos longos (4), o que, aliás, não é uma particularidade do carneiro, pois foi também constatado nos bovinos (5) e em outros animais (6, 7) e até no homem (8). Assim, para que os resultados pudessem ser intercomparados geograficamente, havia que dar às amostras carácter de uniformidade em relação à variação verificada no esqueleto de cada animal. Seleccionou-se para amostra uma canela e uma vértebra de cada animal ensaiado.

Igualmente se tem verificado (5, 9) que a absorção do  $^{90}\text{Sr}$  se faz em ritmo diferente conforme a idade dos animais, variando fortemente até se atingir o estado adulto, durante o qual a absorção se passa a dar de maneira sensivelmente uniforme.

Como consequência, estipulou-se que as amostras fossem obtidas em ossos de animais adultos (mais de 18 meses). Para obter amostras médias de cada concelho procurou-se colectar as amostras de ossos de, pelo menos, três animais, as quais se calcinaram entre 700 e 800°C durante 12 horas; as cinzas foram pulverizadas e misturadas em almofariz.

A colheita não foi simultânea em todos os concelhos, mas foi feita num período suficientemente curto para poder ser considerada como tal.

Das amostras de cinzas assim obtidas fizeram-se tomas de 10 g, que serviram para a realização das análises.

### 2.2 — Determinação do $^{90}\text{Sr}$

O estrôncio acompanha o cálcio, que nas amostras se encontra em muito maior quantidade, e do qual deve ser separado para se poderem efectuar as determinações de actividade.

Para esta separação têm sido usadas técnicas que se

podem englobar em três grupos (10):

- (i) as que realizam uma separação do estrôncio e do cálcio por precipitação;
- (ii) as que efectuam a separação pelo uso das resinas trocadoras de iões;
- (iii) as que utilizam a extracção por solventes.

Os métodos do primeiro grupo são os mais frequentemente utilizados e de entre eles destacam-se os que envolvem uma separação com ácido nítrico fumante. Esta operação é incómoda de realizar mas, apesar disso, o método ainda continua a ter apreciável utilização. Tem sofrido várias modificações em relação ao processo inicial (11) com o objectivo de o tornar mais rápido e menos trabalhoso. Foi estudado quanto ao seu rendimento e pormenor por GOFFART (12).

As resinas trocadoras de iões têm sido empregadas, mas o isolamento não se consegue de forma muito completa, a menos que se trate de amostras contendo um teor baixo em cálcio, o que não é o caso das cinzas dos ossos (13, 14).

Neste trabalho fez-se a separação do estrôncio e cálcio precipitando o nitrato do primeiro com ácido azótico fumante, segundo a técnica proposta por BRYANT *et al.* (15). À amostra adicionou-se estrôncio estável para actuar como arrastador. Depois da separação dos nitratos de cálcio e estrôncio, baseada na diferente solubilidade em ácido azótico muito concentrado, o precipitado de nitrato de estrôncio é dissolvido e a possível contaminação com rádio eliminada pelo arrastamento deste radioelemento natural com precipitados de cromato de bário e hidróxido de ferro (III), formados na solução que contém o estrôncio. Este, depois da citada purificação, é adicionado de arrastador de ítrio e deixado em repouso durante 15 dias para que se estabeleça o equilíbrio com o seu descendente. O ítrio é depois separado sob a forma de hidróxido e contado na forma de oxalato. O estrôncio isento de ítrio é precipitado sob a forma de carbonato e medida a actividade que lhe é devida depois de se ter estabelecido o equilíbrio como descendente.

### 3 — RESULTADOS

Os resultados obtidos estão registados no quadro I e expressos em  $10^{-12}$ ci de <sup>90</sup>Sr por grama de cinzas. Não efectuámos sistematicamente a determinação do teor em cálcio das cinzas para exprimir os resultados

em S.U. ( $10^{-12}$  ci  $g^{-1}$  de cálcio) em virtude de o nosso objectivo ser essencialmente a obtenção de valores relativos que traduzam uma distribuição geográfica. MORGAN e WILKINS (4) verificaram que se pode tomar a concentração de 38% de cálcio nas cinzas de ossos de carneiro como valor médio e que as variações individuais são de pequena monta, inferiores à precisão com que o teor em <sup>90</sup>Sr é determinado. Algumas determinações efectuadas por nós confirmam este resultado. Podem pois os valores figurados no quadro I ser convertidos em S.U. pela simples multiplicação pelo factor 2,63, sem que se alterem as conclusões que dele se podem tirar.

## 4 — ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1 — Distribuição geográfica

No quadro I estão registadas as médias correspondentes a cada distrito. A representação gráfica dessas médias encontra-se na fig. 1, da qual se podem tirar já algumas conclusões de carácter geral, quanto à distribuição.

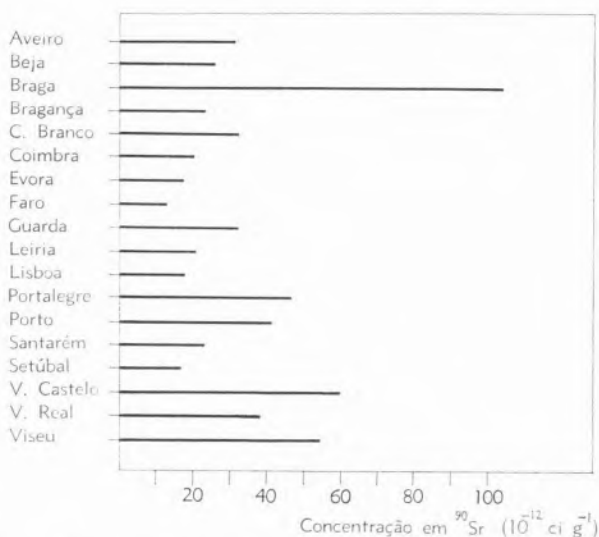


FIG. 1 — Valores médios, por distritos, da concentração em <sup>90</sup>Sr nos ossos de ovinos.

Para mais fácil análise do conjunto dos resultados, estes foram agrupados em onze classes, como se indica no quadro II, onde figuram as frequências correspondentes a cada classe. O histograma de frequências referente a esta distribuição está representado na fig. 2. O ligeiro aumento observado ao passar-se da penúltima para a última classe não é significativo, visto esta ser aberta

Quadro I

	Quantidade de precipitação (valor normal do ano) (mm)	Concentração do $^{90}\text{Sr}$ ( $10^{-12}$ ci $\text{g}^{-1}$ )		Quantidade de precipitação (valor normal do ano) (mm)	Concentração do $^{90}\text{Sr}$ ( $10^{-12}$ ci $\text{g}^{-1}$ )
<b>AVEIRO</b>					
Albergaria-a-Velha	1277	15,7	Mira	850	44,8
Arouca	1538	22,6	Montemor-o-Velho	840	5,5
Aveiro	858	29,7	Oliveira do Hospital	1077	9,5
Espinho	1200	30,3	Pampilhosa da Serra	1485	22,8
Ovar	1183	13,3	Penacova	1333	26,7
Sever do Vouga	1353	64,2	Penela	1227	11,3
Vale de Cambra	1855	15,7	Poiares	1100	11,5
Vila da Feira	1457	14,5	Soure	800	24,6
<i>Média</i> .....	1340 ± 103	25,7 ± 5,9	Tábua	980	15,7
			<i>Média</i> .....	1093 ± 55	17,4 ± 2,5
<b>BEJA</b>			<b>ÉVORA</b>		
Almodôvar	596	61,4	Alandroal	600	13,1
Alvito	695	0,0	Arraiolos	700	16,4
Beja	540	21,4	Borba	780	8,9
Castro Verde	500	28,1	Éstremoz	670	23,6
Cuba	619	0,0	Évora	669	29,3
Ferreira do Alentejo	500	0,0	Mora	600	14,9
Odemira	702	25,0	Mourão	500	14,3
Ourique	630	19,4	Portel	635	6,9
Serpa	541	16,6	Redondo	706	9,1
Vidigueira	530	43,0	Reguengos	515	5,5
<i>Média</i> .....	585 ± 24	21,5 ± 6,6	Viana do Castelo	762	20,8
			Vila Viçosa	675	7,3
			<i>Média</i> .....	651 ± 25	14,2 ± 2,2
<b>BRAGA</b>			<b>FARO</b>		
Barcelos	1520	95,7	Faro	488	0,0
Braga	1696	43,4	Lagos	485	14,7
Fafe	1432	14,7	Monchique	875	12,7
Guimarães	1534	66,9	Olhão	497	4,6
Póvoa do Lanhoso	1571	123,2	Portimão	543	18,9
Terras do Bouro	2614	143,2	Tavira	648	12,7
Vila Nova de Famalicão	1399	78,4	Vila Real de Santo António	510	11,1
Vila Verde	1901	164,8	<i>Média</i> .....	578 ± 57	10,7 ± 2,9
<i>Média</i> .....	1708 ± 141	91,3 ± 14,9			
<b>BRAGANÇA</b>			<b>GUARDA</b>		
Bragança	874	12,7	Almeida	602	21,2
Macedo de Cavaleiros	730	9,9	Celorico da Beira	865	11,9
Miranda do Douro	600	23,0	Figueira de Castelo Rodrigo	544	20,8
Mirandela	622	20,6	Guarda	855	21,2
Mogadouro	791	13,9	Manteigas	1490	90,4
Vimioso	672	34,7	Meda	622	23,6
Vinhais	1087	19,2	Pinhel	597	34,3
<i>Média</i> .....	768 ± 64	19,1 ± 3,1	Sabugal	872	23,6
			Seia	1407	54,3
			Trancoso	803	9,1
			Vila Nova de Foz Côa	498	7,7
			<i>Média</i> .....	832 ± 67	28,9 ± 7,3
<b>CASTELO BRANCO</b>			<b>LEIRIA</b>		
Belmonte	870	15,8	Alcobaça	903	33,7
Castelo Branco	868	19,6	Alvaiázere	1129	6,8
Covilhã	1588	56,9	Ancião	1305	10,7
Fundão	1105	22,4	Batalha	1180	6,8
Idanha-a-Nova	654	19,6	Bombarral	697	72,9
Penamacor	897	24,8	Caldas da Rainha	720	15,7
Proença-a-Nova	1005	56,9	Castanheira de Pera	1450	6,3
Oleiros	1271	9,7	Figueiró dos Vinhos	1352	5,8
Sertã	1157	29,7	Leiria	905	15,3
Vila de Rei	1049	30,7	Marinha Grande	800	10,7
Vila Velha de Ródão	797	15,7	Óbidos	615	28,0
<i>Média</i> .....	1024 ± 77	27,4 ± 4,7	Pedrógão Grande	1100	19,2
			Peniche	560	12,3
			Pombal	920	0,0
			Porto de Mós	1285	11,3
			<i>Média</i> .....	995 ± 74	17,0 ± 4,3
<b>COIMBRA</b>					
Arganil	1267	31,5			
Cantanhede	850	18,7			
Coimbra	1037	6,6			
Condeixa-a-Nova	971	6,5			
Figueira da Foz	800	13,7			
Góis	1451	19,2			
Lousã	1300	15,7			
Miranda do Douro	1219	11,5			

Quadro I (cont.)

	Quantidade de precipitação (valor normal do ano) (mm)	Concentração do <sup>90</sup> Sr (10 <sup>-12</sup> ci g <sup>-1</sup> )		Quantidade de precipitação (valor normal do ano) (mm)	Concentração do <sup>90</sup> Sr (10 <sup>-12</sup> ci g <sup>-1</sup> )
<b>LISBOA</b>			<b>SETÚBAL</b>		
Azambuja	718	70,5	Alcácer do Sal	574	6,7
Cadaval	849	9,9	Alcochete	520	12,3
Cascais	616	13,5	Almada	680	26,4
Loures	722	1,0	Barreiro	620	0,6
Lourinhã	621	24,4	Grândola	667	12,5
Mafra	693	24,6	Moita	580	1,8
Oeiras	650	5,0	Montijo	540	20,0
Sintra	770	7,3	Palmela	640	4,2
Torres Vedras	675	11,9	Santiago	704	24,4
Vila Franca de Xira	600	13,3	Seixal	650	8,5
<i>Média</i> .....	691 ± 22	18,1 ± 6,1	Sesimbra	630	7,7
			Setúbal	680	8,5
			Sines	670	33,3
			<i>Média</i> .....	627 ± 16	12,8 ± 2,7
<b>PORTALEGRE</b>			<b>VIANA DO CASTELO</b>		
Alter do Chão	626	16,6	Arcos de Valdevez	2122	216,9
Arronches	635	14,1	Melgaço	2024	33,5
Avis	650	47,7	Monção	1449	3,5
Campo Maior	520	28,1	Paredes de Coura	2033	17,3
Castelo de Vide	829	19,8	Ponte de Lima	2028	10,3
Crato	703	55,9	Valença	1633	93,9
Elvas	620	180,6	Viana do Castelo	1683	9,9
Fronteira	592	40,4	Vila Nova de Cerveira	1682	33,7
Gavião	740	30,7	<i>Média</i> .....	1832 ± 88	52,4 ± 25,6
Monforte	586	6,1			
Sousel	780	7,9			
<i>Média</i> .....	662 ± 27	40,7 ± 14,8			
			<b>VILA REAL</b>		
<b>PORTO</b>			Alijó	839	39,2
Amarante	1403	19,6	Chaves	779	29,9
Baião	1185	80,8	Mesão Frio	900	30,5
Gondomar	1307	15,5	Mondim de Basto	1493	21,6
Lousada	1354	55,6	Peso da Régua	700	22,8
Maia	1245	31,9	Sabrosa	810	73,9
Marco de Canaveses	1296	57,4	Santa Marta de Penaguião	889	55,5
Matosinhos	1150	25,5	Valpaços	631	25,8
Paços de Ferreira	1800	43,4	<i>Média</i> .....	880 ± 94	37,4 ± 6,5
Penafiel	1285	58,4			
Porto	1200	17,2	<b>UISEU</b>		
Póvoa do Varzim	1279	34,7	Armamar	700	73,1
Santo Tirso	1491	15,2	Castro d'Aire	1746	43,0
Valongo	1685	44,0	Cinfães	1514	46,9
Vila do Conde	1187	15,9	Lamego	940	54,5
Vila Nova de Gaia	1150	33,5	Moimenta da Beira	1032	81,8
<i>Média</i> .....	1334 ± 50	36,6 ± 4,9	Resende	1154	43,2
			S. João da Pesqueira	534	4,2
<b>SANTARÉM</b>			Sernancelhe	903	20,6
Abrantes	720	9,7	Tabuaço	613	42,8
Alcanena	973	7,1	Tarouca	1009	102,4
Almeirim	700	13,3	Vila Nova de Paiva	1419	33,1
Alpiarça	680	17,4	Viseu	1371	21,0
Cartaxo	700	13,9	<i>Média</i> .....	1078 ± 109	47,2 ± 8,3
Chamusca	734	14,7			
Coruche	640	52,3	<b>AÇORES</b>		
Ferreira do Zêzere	968	29,9	Angra do Heroísmo	1123	40,2
Mação	845	25,6	<b>MADEIRA</b>		
Rio Maior	900	12,1	Ribeira Brava	540	8,9
Salvaterra de Magos	610	11,1			
Santarém	798	9,3			
Tomar	807	45,4			
Vila Nova de Ourém	1053	25,8			
<i>Média</i> .....	795 ± 36	20,5 ± 3,7			

do lado dos grandes valores e conter todas as determinações acima de  $100 \times 10^{-12}$  ci  $g^{-1}$ .

Fácilmente se vê que os valores mais frequentes são os que correspondem às três primeiras classes que, em conjunto, englobam 71,2% dos resultados obtidos.

Se computarmos as determinações incluídas nas cinco primeiras classes, encontramos 85,3%. Não deverá estar fora da realidade a conclusão de que os valores devidos a causas de ordem geral se incluem até  $50 \times 10^{-12}$  ci  $g^{-1}$  e que os resultados mais elevados correspondem a acumulações motivadas por causas locais específicas.

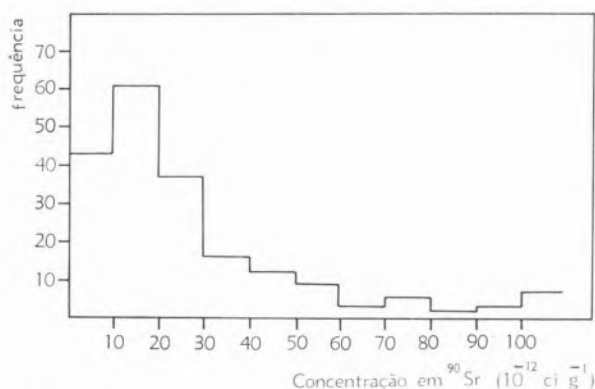


FIG. 2 — Histograma da distribuição das concentrações em  $^{90}\text{Sr}$  nos ossos de ovinos.

A classe de maior frequência é a de 10 a  $20 \times 10^{-12}$  ci  $g^{-1}$ , contendo, à sua parte, 30,9% dos resultados.

Na fig. 3 referenciam-se sobre um mapa de Portugal metropolitano, com intensidade de enegrecimento, os resultados correspondentes a cada concelho estudado. As zonas a branco correspondem aos concelhos de onde não foi possível obter amostras. Encontram-se certas regularidades que poderão ser justificadas em termos de características locais.

#### 4.2 — Influência das precipitações

Os factores que podem intervir na distribuição geográfica observada são certamente muito numerosos e, se alguns são de fácil previsão, outros há que são difíceis de detectar, até porque a sua presença se manifesta num número restrito de casos. A análise da interferência destes factores na distribuição torna-se difícil, porquanto não são muitos aqueles que podem ser traduzidos de forma numérica, a não ser por índices de significado muito discutível.

Dado que o  $^{90}\text{Sr}$ , seja qual for o trajecto percorrido

até chegar aos ossos dos ovinos, teve como primeira fase desse trajecto a precipitação sobre a superfície terrestre, é de admitir a hipótese de a concentração numa dada região estar ligada às precipitações que têm lugar nessa região.

Estudámos a correlação entre a concentração do  $^{90}\text{Sr}$  nos ossos dos ovinos e os valores normais no ano da quantidade de precipitação, para cada um dos concelhos do território metropolitano para os quais foi possível obter amostras. Isto corresponde a tomar a concentração nos ossos como um índice do nível geral

Quadro II

Classe	Varição	( $10^{-12}$ ci $g^{-1}$ )	Frequência
1		0 - 10	43
2		10 - 20	61
3		20 - 30	37
4		30 - 40	16
5		40 - 50	12
6		50 - 60	9
7		60 - 70	3
8		70 - 80	5
9		80 - 90	2
10		90 - 100	3
11		> 100	7

de contaminação pelo  $^{90}\text{Sr}$ , o que é aceitável, dado que a acumulação nos ossos é o resultado da convergência de uma série de trajectos que envolvem numerosos intermediários. Por outro lado, admite-se também que a precipitação está ligada a todos os trajectos no seu início.

Os resultados numéricos do estudo desta correlação permitem vir a aceitar ou rejeitar as hipóteses efectuadas. A escolha da variável independente (valor normal no ano da quantidade de precipitação) foi orientada pelo facto de ser esta a grandeza que melhor traduzia o fenómeno que pretendíamos estudar. É evidente que na época que próximamente antecedeu a colheita das amostras para determinação do  $^{90}\text{Sr}$  podem ter ocorrido em certos concelhos precipitações anormais. No entanto, o número de amostras ensaiadas constitui garantia de estes efeitos serem minimizados.

O cálculo do valor normal no ano da quantidade de precipitação por concelhos foi efectuado sobre dados fornecidos pelo Serviço Meteorológico Nacional, recorrendo ao método das isoietas, que pareceu ser o mais aconselhável (16). Utilizou-se uma carta da quanti-

dade de precipitação (valores normais no ano), à escala 1/1 000 000, obtida pela média dos anos de 1931 a 1960.

O método consiste em medir a área contida entre cada par de isoietas, multiplicar pelo valor médio dessas isoietas, somar os produtos e dividir pela área de cada concelho. O valor médio entre duas isoietas consecutivas não é a simples média aritmética dos valores correspondentes a cada uma delas, visto poderem ser muito diferentes os respectivos segmentos contidos dentro da área total considerada. O valor mais correcto é obtido pela seguinte expressão:

$$r = B + \frac{A - B}{3} \cdot \frac{(2a + b)}{(a + b)},$$

onde *a* e *b* são os comprimentos contidos na área interessada das isoietas de valor *A* e *B*. A isoieta de valor mais alto designou-se por *A* e por *B* identifica-se a de valor mais baixo.

Os resultados obtidos segundo este método estão registados no quadro 1, ao lado das respectivas concentrações em <sup>90</sup>Sr.

Na fig. 4 representou-se gráficamente a distribuição dos teores em <sup>90</sup>Sr em função dos valores normais no ano da quantidade de precipitação, para todos os concelhos metropolitanos donde foi possível obter amostras.

Os valores normais no ano da quantidade de precipitação vão até cerca de 2 000 mm e os teores em <sup>90</sup>Sr, como já vimos, estão quase todos contidos até cerca de  $50 \times 10^{-12}$  ci g<sup>-1</sup>. É, portanto, numa zona relativamente pequena que a grande maioria dos pontos figurativos se vão acumular. Esta circunstância prejudica em parte a análise proposta, na medida em que são restritos os intervalos em que as duas grandezas variam.

Os dados do quadro 1 foram trabalhados com o fim de se estudar numéricamente a correlação entre a concentração em <sup>90</sup>Sr nos ossos dos ovinos e a quantidade de precipitação na zona onde viveram. Apesar do número relativamente elevado de valores numéricos, não se recorreu ao método da classificação de dados. Com estes, usados directamente, calculou-se o coeficiente de correlação. O resultado obtido foi de 0,40. Este resultado, por si só, pouco significa. Se atendermos também ao número de graus de liberdade do sistema, já temos uma informação mais completa. Com estas duas quantidades pode ser calculado o parâmetro *t* de Student, que nos dá a medida em que

a correlação obtida seria de esperar para uma distribuição independente das duas variáveis. O resultado do cálculo de *t*, com recurso à expressão  $t = r \sqrt{(n-2)/(1-r^2)}$ , foi 6,1. Com este número de graus de liberdade

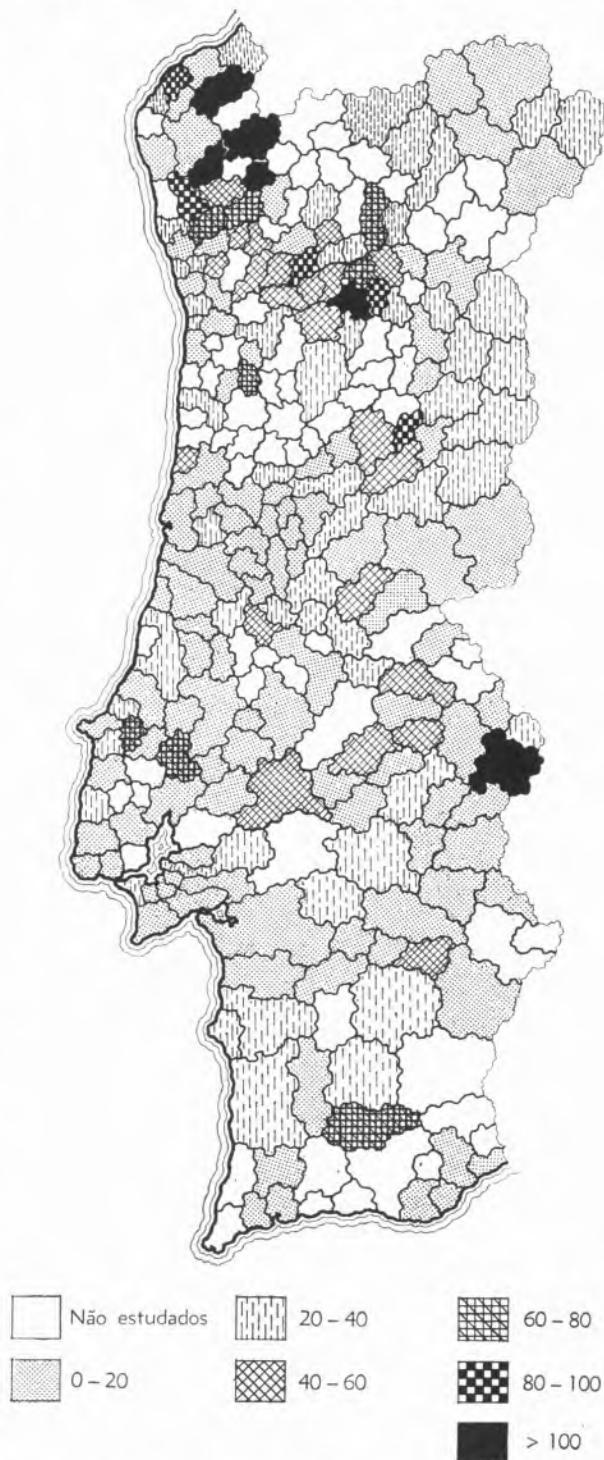


FIG. 3 — Distribuição geográfica das concentrações em <sup>90</sup>Sr nos ossos de ovinos.

os limites tabulados de  $t$  para a aceitação da hipótese nula são 1,96 e 2,62 aos níveis de probabilidade de 95 e 99%, respectivamente. O valor encontrado é muito mais alto.

Os coeficientes da equação de regressão  $y = a + b x$ , tomando como variável independente a quantidade de precipitação e variável dependente a concentração

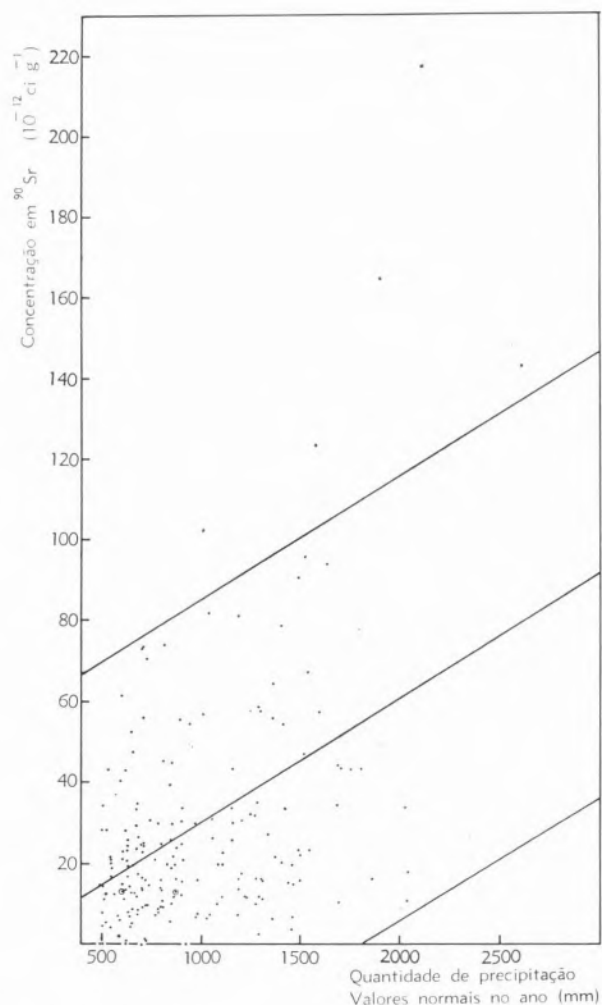


FIG. 4 — Valores individuais das concentrações em  $^{90}\text{Sr}$  representados em função dos valores normais no ano da quantidade de precipitação. Representa-se também a recta de regressão e duas rectas paralelas a esta, afastadas de duas vezes o valor do erro-padrão de regressão.

em  $^{90}\text{Sr}$ , são respectivamente  $a = -0,85$  e  $b = 0,031$ . Calculou-se também o erro-padrão da regressão. O valor encontrado foi 27,9.

Com estes dados traçou-se na fig. 4 a recta de regressão

dos  $yy$  sobre os  $xx$  e, paralelas a ela, duas rectas em que para cada abcissa a respectiva ordenada difere de duas vezes o erro-padrão da regressão.

## 5 — DISCUSSÃO

Os valores encontrados para o teor em  $^{90}\text{Sr}$  em cinzas de ossos de ovinos não são idênticos para as diferentes regiões do País. As diferenças, se bem que notórias, não são extremamente acentuadas, o que seria de esperar em virtude de as características dessas regiões não serem profundamente diferenciadas.

Mais importantes ainda são os resultados contidos na análise da correlação com as precipitações. O coeficiente de correlação tem um valor suficientemente elevado para se aceitar a influência das precipitações sobre os teores em  $^{90}\text{Sr}$  encontrados. O valor do coeficiente  $t$  é tal que, para este número de amostras, temos fortes razões para rejeitar a hipótese nula.

É de salientar, por outro lado, o valor relativamente elevado do erro-padrão da regressão. Isto corresponde a uma forte dispersão dos resultados, o que, combinado com o valor do coeficiente de correlação, pode ser interpretado como devido a uma influência marcada das precipitações no teor em  $^{90}\text{Sr}$ , existindo, no entanto, outros factores igualmente importantes que não foram considerados e são os responsáveis pela dispersão verificada.

O conhecimento dos valores normais das quantidades de precipitação não pode ser utilizado em previsões da contaminação pelo  $^{90}\text{Sr}$ , como mostram os resultados, pois outros factores deveriam também ser considerados.

Dentre outros factores cujas influências poderiam interessar determinar e que são susceptíveis de tratamento quantitativo, figura o teor médio em cálcio das águas das diferentes regiões, pois que é acompanhando este elemento que o estrôncio entra e se acumula nos organismos vivos. Não dispomos destes dados, razão por que este aspecto não foi considerado.

## 6 — AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível graças à cooperação dos veterinários municipais e dos intendentos de pecuária, ficando aqui expresso o agradecimento que por tal lhes é devido.



Ao Serviço Meteorológico Nacional agradecemos o fornecimento dos dados relativos às quantidades de precipitação e toda a assistência que nos foi prestada durante a realização dos cálculos. Aos Profs. J. Pinto Peixoto e J. Tiago de Oliveira agradecemos as utilíssimas discussões com que contribuíram para uma melhor análise dos resultados e aos Srs. João Casaca e Armando Fiúza e colaboração prestada durante a realização do trabalho.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Bryant, F. J. *et al.*, *J. Nucl. Energy*, **6**, 22 (1957).
2. Kulp, J. L. e Schulert, A. R., *Science*, **136**, 619 (1962).
3. Barreira, F., Mendes, J. A. e Neves, E. M., *Rev. Ciênc. Vet.*, **40**, 282 (1960).
4. Morgan, A. e Wilkins, J. E., *Biochem. J.*, **71**, 419 (1959).
5. Bohman, V. R., Wade, M. A. e Blincoe, C., *Science*, **136**, 1120 (1962).
6. Yusupov, A. A., *Uzbeksk. Biol. Zh.*, **7**, 35 (1963) [*Nucl. Sci. Abstr.*, **18**, 3455 (1964)].
7. Dubrovina, Z. V. *et al.*, *Radiobiologiya*, **3**, 773 (1963) [*Nucl. Sci. Abstr.*, **18**, 23224 (1964)].
8. Schulert, A. R. *et al.*, *Health Phys.*, **2**, 62 (1959).
9. Bryant, F. J. *et al.*, *Nature*, **193**, 188 (1962).
10. Jeanmaire, L. e Michon, G., *Bull. Soc. Chim. France*, **413**, (1963).
11. McDonald, J. F., «CRER 1134» (Canada), 1963 [*Nucl. Sci. Abstr.*, **17**, 19788 (1963)].
12. Goffart, J., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **42**, 251 (1960).
13. Wade, M. A. e Seim, H. J., *Anal. Chem.*, **33**, 793 (1961).
14. Milton, G. M. e Grummitt, W. E., *Can. J. Chem.*, **35**, 541 (1957).
15. Bryant, F. J. *et al.*, «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», HP/R 2056, 1958.
16. Whitmore, J. S., Van Eeden, F. J. e Harney, K. J., «Inter-African Conference on Hydrology», CCTA Publ. 66, Nairobi, 1961, p. 100.

#### SUMMARY

The concentration of <sup>90</sup>Sr on sheep bones was evaluated, the animals having been selected from different regions of the country and grouped in accordance with the administrative division. Differences were detected among the various regions. The results exhibit a correlation with the mean rainfall but the analysis also shows that this is not the sole factor to be considered when foreseeing <sup>90</sup>Sr contamination.



## DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DA VITAMINA C. ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DA GLUTATIONA. APLICAÇÃO A FRUTOS E VEGETAIS.

MARIA JOAQUINA GOMES SILVÉRIO

Laboratório de Química Física  
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia  
Instituto Nacional de Investigaçao Industrial  
Lisboa

*Estuda-se a determinação polarográfica do ácido ascórbico e interferência da glutatona, em ácido oxálico 0,01 M e tampão biftalato, a pH 4,5 entre 3 e 100  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico/ $\text{cm}^3$ . Faz-se a aplicação do método a frutos e vegetais, concluindo-se ser possível a determinação de ácido ascórbico, com um erro < 5% em soluções com teores inferiores a 50  $\mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ , podendo dosear-se esta simultaneamente.*

### 1 — INTRODUÇÃO

A determinação polarográfica da vitamina C tem sido estudada por diversos autores (1) a (5), estando os resultados obtidos de acordo com os da titulação visual e dosagem espectrofotométrica. A oxidação no eléctrodo de gotas de mercúrio tem sobre os dois últimos métodos a vantagem de ser específica, sensível para pequenas concentrações e não se verificar a interferência de soluções coradas.

GILLAM (6) e cols. estudaram o comportamento do ácido ascórbico em diferentes electrólitos-suporte, tendo em especial atenção a escolha de um tampão forte, cuja necessidade verificaram, dado que na reacção do eléctrodo tomam parte hidrogeniões. Entre vinte e quatro tampões comparados verificaram serem os tampões fosfato de pH 8 e biftalato de potássio-hidróxido de sódio de pH 6,2 os de maior eficiência. Com o primeiro tampão utilizaram solução de ácido metafosfórico a 1,5% na extracção da vitamina C. Com o segundo, solução de ácido oxálico a 0,25%, sendo o pH final de 4,5.

COULSON e cols. (7) fizeram o estudo da interferência da glutatona na determinação polarográfica do ácido ascórbico utilizando tampões fostato e acetato.

ZUMAN (8) fez estudo idêntico a pH 4,7, em tampão acetato, aplicando o método a frutos e vegetais.

No presente trabalho estuda-se o comportamento do ácido ascórbico em tampão de biftalato e ácido oxálico, trabalhando a pH 4,5.

As soluções de ácido oxálico podem guardar-se durante muito tempo e os extractos de frutos e vegetais neste ácido não se alteram pelo menos durante quarenta e oito horas.

Estudámos neste electrólito a interferência da glutatona na onda anódica do ácido ascórbico para concentrações deste de 5, 20 e 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , fazendo variar o teor em glutatona entre 5 e 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ .

Aplicou-se seguidamente o método a sumos de frutos e vegetais.

Embora na maior parte das amostras estudadas o teor em glutatona seja baixo, o estudo feito permite interpretar o deslocamento das ondas de oxidação de ácido ascórbico para valores mais positivos do potencial, dando-nos a indicação da existência ou não de interferência.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

## 2.1 — APARELHAGEM

Os polarogramas foram traçados num polarógrafo Radiometer PO 4.

Como eléctrodo indicador (ânodo) utilizou-se o eléctrodo gotejante de mercúrio com uma velocidade de gotejamento de 18 gotas/minuto. Como eléctrodo de referência, o eléctrodo de piscina de mercúrio.

Quadro I

Conc. vit C µg/cm <sup>3</sup>	i <sub>d</sub> (µA)	E <sub>1/2</sub> (volt)	pH
0	0	—	4,5
10	0,40	+ 0,060	4,5
20	0,72	+ 0,065	4,5
30	1,07	+ 0,070	4,5
40	1,48	+ 0,080	4,5
50	1,89	+ 0,080	4,5
60	2,25	+ 0,090	4,5
70	2,64	+ 0,090	4,5
80	3,11	+ 0,090	4,5
90	3,50	+ 0,090	4,5
100	3,96	+ 0,100	4,5

As soluções, mantidas a 25° C com o auxílio de um termóstato Tecam, foram desarejadas, durante 10 minutos, com corrente de azoto.

As medições de pH foram feitas num Beckman H2.

## 2.2 — REAGENTES

Utilizaram-se reagentes pró-análise, Merck, excepto o ftalato ácido de potássio, que foi BDH. Prepararam-se duas séries de padrões de glutatona, uma a partir de reagente Merck, outra BDH.

Na preparação de todas as soluções a água foi desionizada e bidestilada.

O material usado foi sempre material aferido lavado com ácido nítrico e água quentes.

As soluções-padrão de ácido ascórbico e glutatona foram preparadas em ácido oxálico a 0,25%, assim como as suas diluições.

a) solução de ácido oxálico a 0,25%

b) solução-padrão de ácido ascórbico 1 cm<sup>3</sup> <> 1 mg

c) solução-padrão de ácido ascórbico 1 cm<sup>3</sup> <> 100 µg—preparada por diluição da solução anterior com ácido oxálico a 0,25%

d) solução-padrão de glutatona 1 cm<sup>3</sup> <> 1 mg

e) solução-padrão de glutatona 1 cm<sup>3</sup> <> 100 µg—preparada por diluição da solução anterior com ácido oxálico a 0,25%

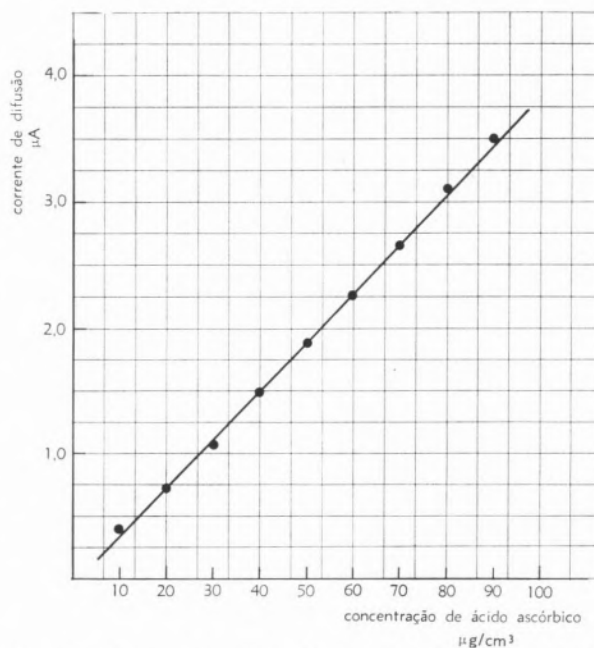
f) solução de ftalato ácido de potássio 0,1 M

g) solução de hidróxido de sódio 0,1 M

h) solução-tampão de biftalato de pH 6,2 — preparada misturando 500 cm<sup>3</sup> da solução f) com 470 cm<sup>3</sup> da solução g) e diluindo com água para 1 dm<sup>3</sup>.

Quadro II

Conc. vit C µg/cm <sup>3</sup>	i <sub>d</sub> (µA)	E <sub>1/2</sub> (volt)	pH
0	—	—	4,5
1	—	—	4,5
2	—	—	4,5
3	0,130	0	4,5
4	0,154	+ 0,025	4,5
5	0,188	+ 0,030	4,5
6	0,225	+ 0,035	4,5
7	0,240	+ 0,040	4,5
8	0,269	+ 0,045	4,5
9	0,300	+ 0,045	4,5
10	0,328	+ 0,045	4,5


 Fig. 1 — Curva-padrão do ácido ascórbico: 10 a 100 µg/cm<sup>3</sup>.

## 2.3 — TRAÇADO DE CURVAS-PADRÃO

Utilizou-se como electrólito-suporte ácido oxálico 0,01 M e tampão biftalato.

Trabalhou-se a pH 4,5.

Fez-se o traçado das curvas-padrão de ácido ascórbico naquele electrólito-suporte para as gamas 1 a 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  e 10 a 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ .

Prepararam-se os padrões em balões aferidos de 10 ml, tomando volumes variáveis de solução-padrão de vitamina C—0,1 a 1  $\text{cm}^3$  de soluções-padrão 1  $\text{cm}^3 \llcorner 1 \text{ mg}$  e 1  $\text{cm}^3 \llcorner 100 \mu\text{g}$  de ácido ascórbico.

Adicionaram-se 5  $\text{cm}^3$  de tampão biftalato de pH 6,2. Perfez-se o volume de 10  $\text{cm}^3$  com ácido oxálico a 0,25 %.

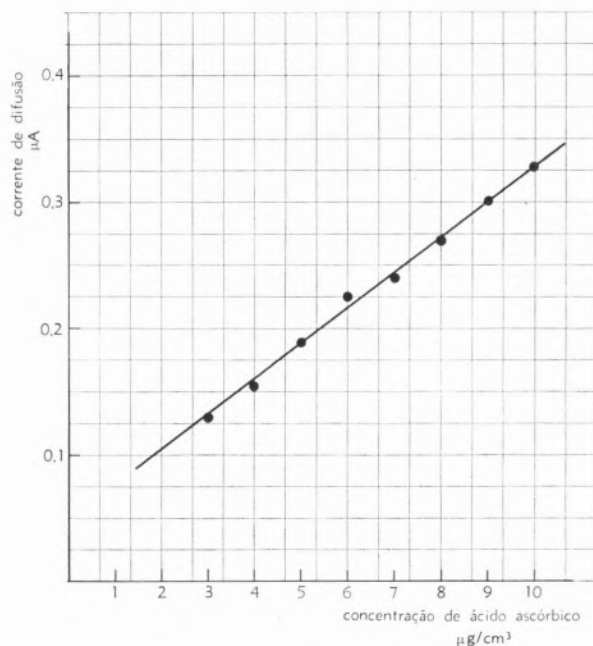


Fig. 2 — Curva-padrão do ácido ascórbico: 3 a 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ .

Os valores das correntes de difusão, potenciais de onda média e pH das soluções encontram-se nos quadros I e II; as curvas-padrão, nas figs. 1 e 2.

## 2.4 — INTERFERÊNCIA DA GLUTATIONA

Para o estudo da interferência da glutaciona na determinação polarográfica da vitamina C no electrólito-suporte em estudo, prepararam-se padrões contendo 5  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , 20  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  e 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C e quantidades crescentes de glutaciona.

## Quadro III

Conc. vit C $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Conc. glut. $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Vitamina C			Glutaciona		
		$i_d$ $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ volt	teor encontrado $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	$i_d$ $\mu\text{A}$	$E_{1/2}$ volt	teor encontrado $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
—	5	—	—	—	0,06	—	0,08
—	10	—	—	—	0,11	—	0,06
—	50	—	—	—	0,52	+	0,04
—	100	—	—	—	1,00	+	0,04
—	200	—	—	—	2,01	+	0,07
5	—	0,191	+ 0,07	5	—	—	—
5	10	0,191	+ 0,27	5	0,12	—	0,03 11
5	50	0,183	+ 0,31	4,8	0,52	+	0,01 50
5	100	(*)	(*)	(*)	0,98	+	0,05 98
5	200	(*)	(*)	(*)	2,10	+	0,07 209
20	—	0,77	+ 0,09	20,0	—	—	—
20	5	0,80	+ 0,26	20,7	(*)	(*)	(*)
20	10	0,80	+ 0,29	20,7	0,12	—	0,02 11
20	50	0,76	+ 0,32	19,7	0,56	+	0,01 54
20	100	0,66	+ 0,36	17,1	1,00	+	0,04 100
20	200	0,58	+ 0,37	15,1	2,04	+	0,04 203
20 (a)	—	0,76	+ 0,10	19,7	—	—	—
20 (a)	5	0,77	+ 0,08	20,0	(*)	—	0,16 (*)
20 (a)	10	0,75	+ 0,25	19,6	0,16	—	0,04 15
20 (a)	40	0,75	+ 0,33	19,6	0,42	+	0,02 41
20 (a)	50	0,73	+ 0,33	19,0	0,53	+	0,02 52
20 (a)	100	0,66	+ 0,34	17,1	0,92	+	0,01 92
50	—	1,86	+ 0,13	50,0	—	—	—
50	2	1,80	+ 0,09	48,4	(*)	(*)	(*)
50	10	1,84	+ 0,27	49,5	0,12	—	0,05 11
50	30	1,87	+ 0,31	50,3	0,31	+	0,01 30
50	50	1,78	+ 0,34	47,8	0,50	+	0,03 49
50	100	1,67	+ 0,36	44,9	1,00	+	0,05 100
50	200	1,53	+ 0,38	41,1	1,93	+	0,06 193

(a) Padrão de glutaciona BDH.

(\*) Ondas mal definidas, não permitindo uma medição correcta.

Traçou-se, ainda, a curva-padrão da glutaciona na ausência de vitamina C.

Para a concentração de  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C fizeram-se duas séries de ensaios com padrões de glutaciona de origens diferentes.

Os resultados obtidos encontram-se no quadro III. Estes resumem-se nas figs. 3, 4 e 5, que permitem uma comparação de resultados mais simplificada.

### 3 — DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A vitamina C oxida-se no eléctrodo gotejante de mercúrio, seguindo a lei de Ilkovic. Entre  $3 \mu\text{g}$  e  $100 \mu\text{g}$

O pH mantém-se constante e igual a 4,5, não se alterando quando se faz variar o teor em glutaciona nas soluções.

A glutaciona oxida-se também no eléctrodo gotejante de mercúrio a um potencial cerca de 0,3 volt inferior ao da vitamina C.

Os potenciais de meia onda de oxidação da glutaciona aumentam, isto é, deslocam-se no sentido dos potenciais positivos com a sua concentração e fazem deslocar, simultaneamente, a onda de oxidação do ácido ascórbico para valores superiores de potencial, mantendo-se, no entanto, constante e igual a 0,3 volt a distância entre as duas ondas.

Qualquer que seja a concentração em vitamina C na solução, a sua onda de oxidação desloca-se sempre

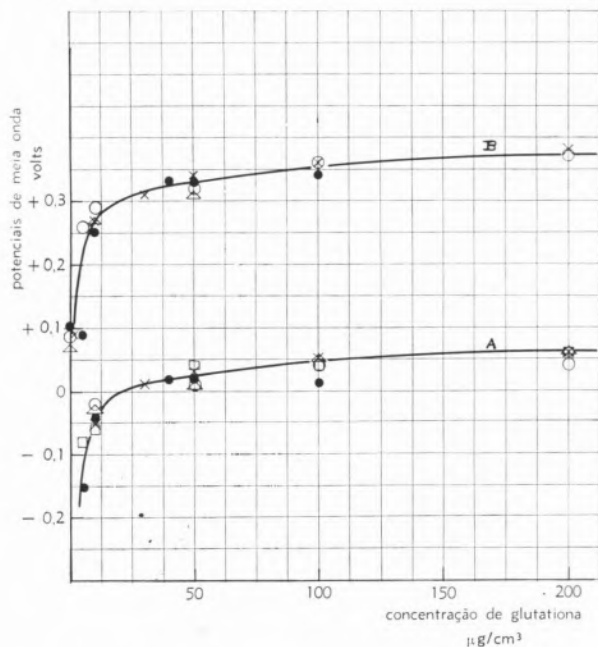


Fig. 3 — Variação dos potenciais de meia onda com os teores de glutaciona em solução: A — glutaciona; B — ácido ascórbico.

- — ausência de vitamina C
- △ —  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C
- —  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C (glutaciona Merck)
- —  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C (glutaciona BDH)
- × —  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C

de vitamina C/ $\text{cm}^3$  as correntes de difusão obtidas são proporcionais à concentração de ácido ascórbico em solução.

Na ausência de glutaciona e em relação ao cátodo de piscina de mercúrio, o potencial de meia onda de oxidação do ácido ascórbico mantém-se praticamente sem alteração (varia entre 0 e + 0,1 volt)

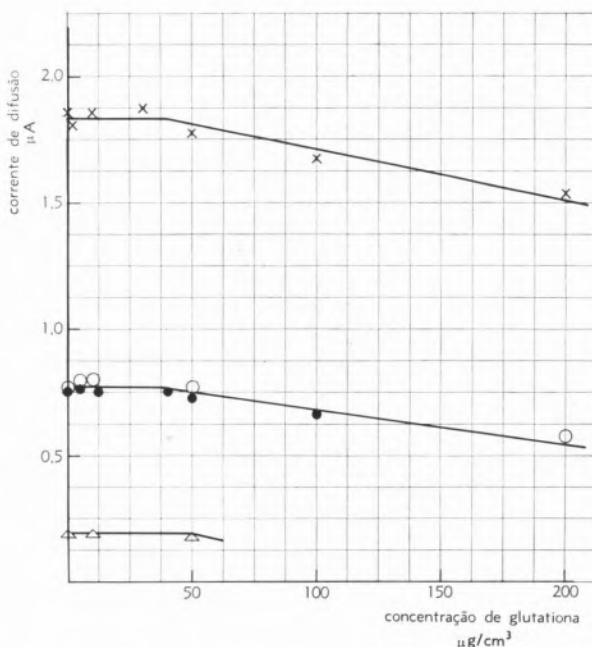


Fig. 4 — Variação da altura da onda de oxidação do ácido ascórbico com os teores de glutaciona em solução:

- △ —  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C
- —  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C (glutaciona Merck)
- —  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C (glutaciona BDH)
- × —  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C

da mesma maneira, dependendo os potenciais de onda média apenas da concentração em glutaciona.

A corrente de difusão da glutaciona não sofre qualquer alteração quando em presença de teores variáveis de vitamina C.

Por sua vez, a corrente de difusão do ácido ascórbico começa a ser influenciada pela presença de glutaciona

para concentrações superiores a  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Até  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  não se verifica interferência da glutatona na altura da onda de oxidação do ácido ascórbico, quer este esteja presente em concentração de  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  quer em  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Para concentrações superiores de glutatona começa a ser difícil a medição da altura da onda de ácido ascórbico, obtendo-se resultados inferiores aos teores de vitamina C em solução.

Pelo que ficou dito, conclui-se, a partir dos valores dos potenciais de meia onda e teores de glutatona, facilmente determinados, existência ou não existência de interferência na onda de oxidação da vitamina C.

Desde que o teor em glutatona seja inferior a  $40 \mu\text{g}/\text{ml}$ , a sua presença não introduz erro na determinação da vitamina C. Admitindo um erro até 5%, pode ir-se

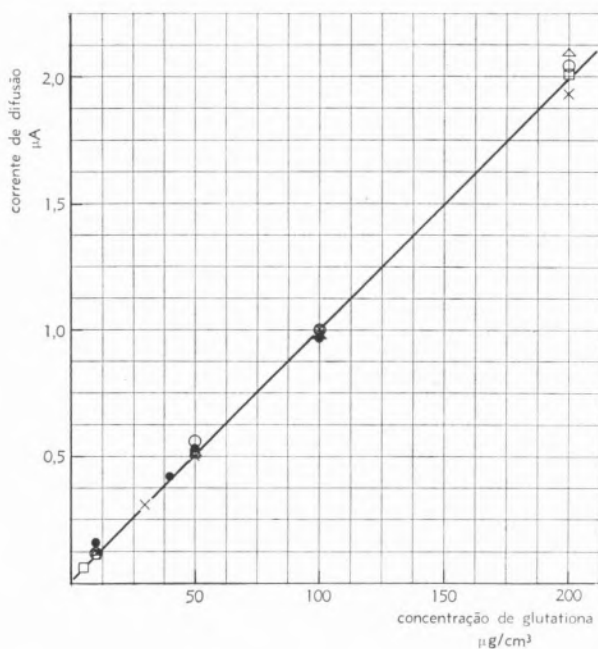


Fig. 5 — Curva-padrão da glutatona:

- — ausência de vitamina C
- △ —  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C
- —  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C (glutatona Merk)
- —  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C (glutatona BDH)
- × —  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C

até  $50 \mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ . A onda mede-se, então, como se indica na fig. 6.

Nos casos duvidosos, isto é, naqueles em que não houver correspondência entre os valores dos potenciais de meia onda e a altura da onda de glutatona, en-

contrados com a amostra e com padrões, dá-se preferência ao método das adições-padrão.

#### 4 — APLICAÇÃO A FRUTOS E VEGETAIS

Aplicou-se o método estudado a sumos de frutos, refrigerantes, frutos e vegetais, utilizando-se técnicas diferentes de extracção da vitamina C.

Para a determinação do teor em vitamina C utilizou-se o método de comparação directa, curva-padrão e método das adições *standard*, consoante a onda aparecia a potenciais próximos de zero ou a potenciais muito positivos.

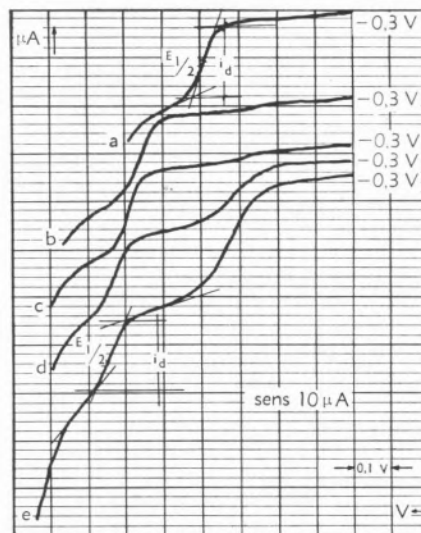


Fig. 6 (a)  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C; (b)  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C +  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de glutatona; (c)  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C +  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de glutatona; (d)  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C +  $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de glutatona; (e)  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de vitamina C +  $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de glutatona.

#### 4.1 — TÉCNICA

##### Sumos frescos e refrigerantes

Preparar o sumo pouco tempo antes do início dos ensaios.

Em balão aferido de  $10 \text{ cm}^3$ , pesar rigorosamente 1 a

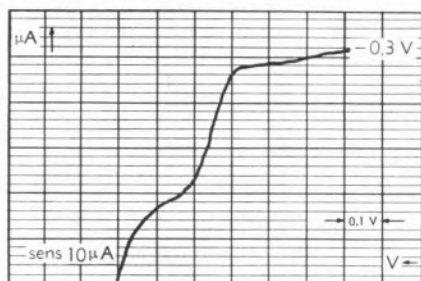


Fig. 7 — Laranja: 49,3 mg vitamina C/100 g (49,3 μg de vitamina C/cm<sup>3</sup>).

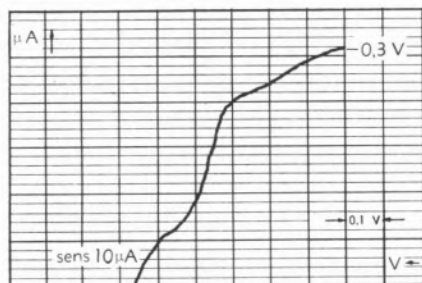


Fig. 8 — Tangerina: 33,2 mg vitamina C/100 g (33,2 μg de vitamina C/cm<sup>3</sup>).

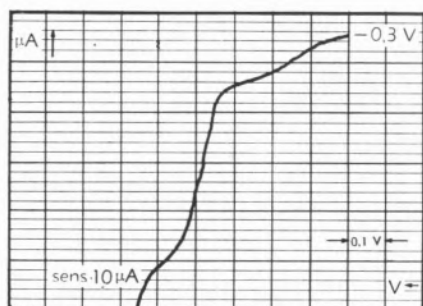


Fig. 9 — Limão: 45 mg vitamina C/100 g (45 μg de vitamina C/cm<sup>3</sup>).

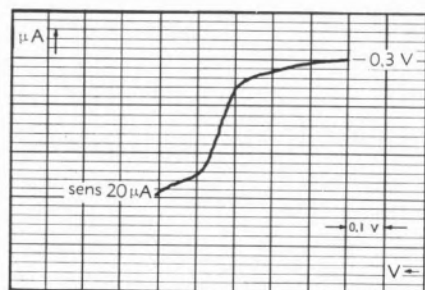


Fig. 10 — Refrigerante A: 12,7 mg vitamina C/100 g (12,7 μg de vitamina C/cm<sup>3</sup>).

2 g de sumo. Adicionar 5 cm<sup>3</sup> de tampão biftalato de pH 6,2. Perfazer o volume com ácido oxálico a 0,25 %. Filtrar, se necessário, desarejar com corrente de azoto durante dez minutos e polarografar a partir de -0,5 volt no sentido dos potenciais positivos. Calcular os teores em vitamina C a partir da curva-padrão ou comparar com dois padrões de concentrações próximas da da amostra.

*Casca ou polpa de frutos. Vegetais*

Num homogenizador-desintegrador, pesar 25 a 100 g de amostra e um dado volume de ácido oxálico a 0,25 %.

Homogenizar durante dois a três minutos a alta velocidade.

Fazer uma toma de cerca de 25 cm<sup>3</sup> da mistura bem homogenizada. Pesar e filtrar para balão de 50 cm<sup>3</sup>, lavando e perfazendo o volume com ácido oxálico a 0,25 %.

Em balão aferido de 10 cm<sup>3</sup>, fazer uma toma de 5 cm<sup>3</sup>, adicionar 5 cm<sup>3</sup> de tampão de pH 6,2 e homogenizar.

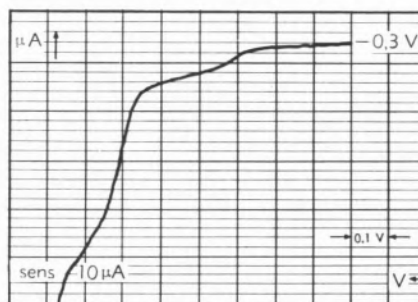


Fig. 11 — Tomate: 19 mg vitamina C/100 g (38,3 μg de vitamina C/cm<sup>3</sup>; 21 μg de glutatona/cm<sup>3</sup>).

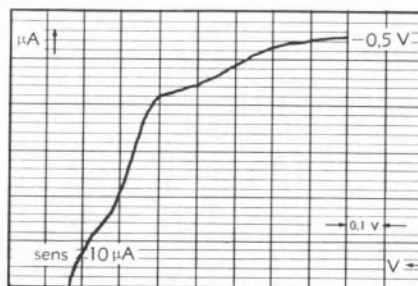


Fig. 12 — Salsa: 232 mg vitamina C/100 g (33,2 μg de vitamina C/cm<sup>3</sup>).

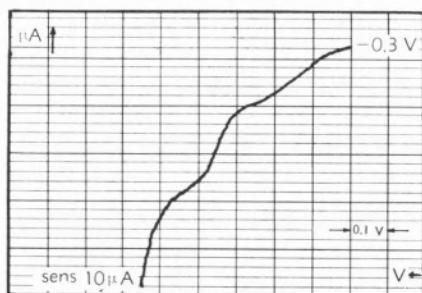


Fig. 13 — Agriões: 103 mg vitamina C/100 g (18,6  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$ ).

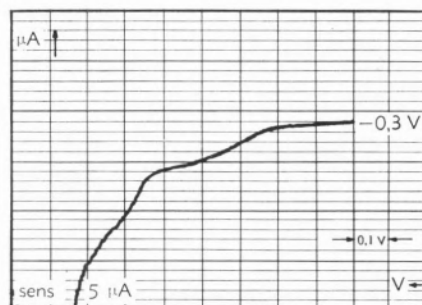


Fig. 17 — Batata sem casca: 7,5 mg vitamina C/100 g (6,2  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$ ; 17  $\mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ ).

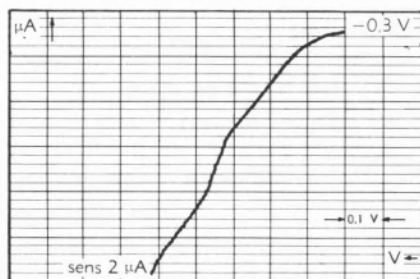


Fig. 14 — Cenoura: 2,96 mg vitamina C/100 g (4,0  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$ ).

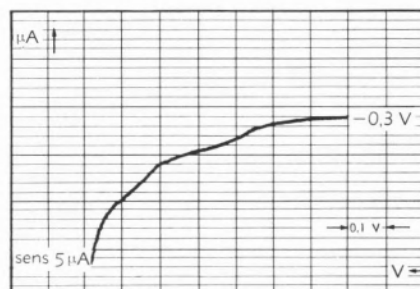


Fig. 18 — Batata com casca: 7,4 mg vitamina C/100 g (4,2  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$  + 12  $\mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ ).

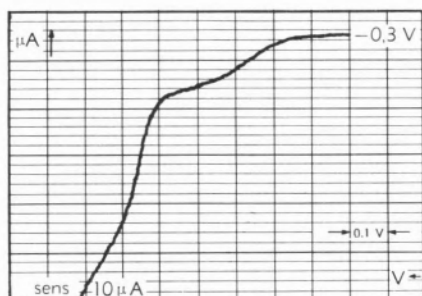


Fig. 15 — Nabo: 24 mg vitamina C/100 g (38  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$  + 28  $\mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ ).

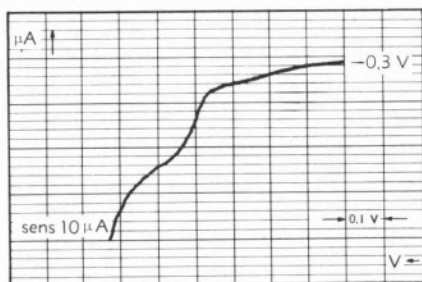


Fig. 16 — Pimento: 57 mg vitamina C/100 g (17,8  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$ ).

Quadro IV

Amostra	pH	$E_{1/2}$ (volt)	Teor em vit C mg/100 g
<i>Sumos frescos</i>			
Laranja	4,5	+ 0,08	49,3
Laranja	4,5	+ 0,09	54,0
Laranja	4,5	+ 0,10	54,3
Tangerina	4,5	+ 0,08	33,2
Limão	3,4	+ 0,08	45,0
Limão (a)	5,0	+ 0,06	45,0
Limão (b)	3,4	+ 0,24	44,5
Limão (c)	3,4	+ 0,33	42,6
<i>Refrigerantes</i>			
A	5,2	+ 0,05	12,7
B (d)	4,8	+ 0,03	2,9
B'	5,0	+ 0,03	3,1

(a) A amostra foi alcalinizada com NaOH.

(b) Adicionaram-se à solução 40  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de glutatona.

(c) Adicionaram-se à solução 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de glutatona.

(d) Os refrigerantes B e B' eram da mesma marca.



Desarejar e polarografar a partir de  $-0,5$  volt no sentido dos potenciais positivos.

Comparar com padrões ou utilizar o método das adições *standard*.

## 4.2 — RESULTADOS OBTIDOS

Os valores encontrados para os potenciais de onda média e teores de vitamina C e glutatona em diferentes

Quadro V

Amostra	pH	Glutaciona		Vitamina C		
		E <sub>1/2</sub> (volt)	Teor na sol. polarograf. ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	E <sub>1/2</sub> (volt)	Teor na sol. polarograf. ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	Teor na amostra mg/100 g
<i>Frutos</i>						
Laranja						
Polpa	4,6	—	—	+ 0,10	48,3	48,3
Casca	4,7	—	—	+ 0,11	70,3	119,0
Tomate						
Polpa	4,6	0	21	+ 0,29	38,3	19,0
Polpa	4,6	- 0,03	24	+ 0,26	42,3	22,0
<i>Vegetais</i>						
Salsa	4,6	—	—	+ 0,11	33,2	232,0
Agriões	4,6	—	—	+ 0,05	19,4	104,0
	4,5	—	—	+ 0,05	18,6	103,0
Cenoura	4,5	—	—	- 0,04	6,4	3,0
	4,5	—	—	- 0,08	5,8	2,9
	4,5	—	—	+ 0,06	4,0	3,0
Nabo	5,0	(*)	(*)	+ 0,20	36,4	19,4
	5,0	(*)	(*)	+ 0,21	36,5	19,5
		+ 0,04	28	+ 0,33	38,0	24,0
		+ 0,01	28	+ 0,31	42,0	23,0
Pimento	4,5	—	—	+ 0,13	17,8	57,0
Batata						
sem casca	4,7	+ 0,05	17	+ 0,33	6,2	7,5
com casca	4,7	+ 0,03	14	+ 0,30	3,9	6,7
	4,8	+ 0,03	12	+ 0,29	4,2	7,4
Couve-flor						
inflorescência	4,9	+ 0,02	20	+ 0,31	38,0	43,0
	4,9	+ 0,03	20	+ 0,32	36,7	42,0
folhas	5,0	(*)	(*)	+ 0,21	92,7	119,0

(\*) Ondas mal definidas, não permitindo medição correcta.

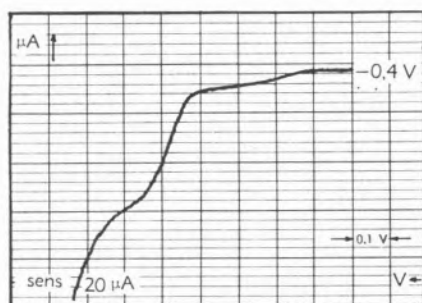


Fig. 19 — Couve-flor — inflorescência: 42 mg vitamina C/100 g (36,7  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$ ; 20  $\mu\text{g}$  de glutatona/ $\text{cm}^3$ ).

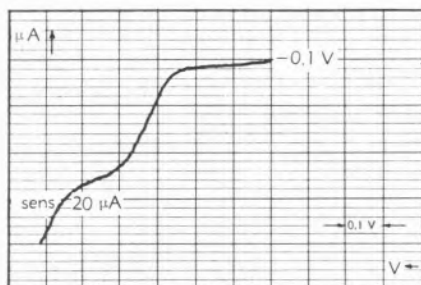


Fig. 20 — Couve-flor — folhas: 119 mg vitamina C/100 g (92,7  $\mu\text{g}$  de vitamina C/ $\text{cm}^3$ ).

amostras de sumos de frutos, refrigerantes, polpa e casca de frutos e vegetais encontram-se nos quadros IV e V.

Por a solução de limão polarografada ter um pH 3,4, logo, muito inferior ao dos padrões, repetiu-se o ensaio aumentando o pH com NaOH. Os valores obtidos para o teor em ácido ascórbico foram os mesmos a pH 3,4 e 5,0.

Ainda para o limão, adicionou-se glutatona à solução, em teores de 40  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  e 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , verificando-se, tal como seria de prever, que no primeiro caso não se observa interferência, enquanto que no segundo esta já é bastante acentuada.

## 5 — CONCLUSÕES

Foi possível a determinação de ácido ascórbico em diferentes produtos de origem vegetal em teores compreendidos entre 3 e 232 mg/100 g de amostra.

Nalguns frutos e vegetais a onda de oxidação do ácido ascórbico aparece entre 0 e + 0,1 volt, sem que se verifique o aparecimento de outra onda a potenciais mais negativos.

Nas restantes amostras o ácido ascórbico oxida-se a potenciais superiores, verificando-se, simultaneamente, o aparecimento de uma onda a um potencial 0,3 volt mais negativo, que atribuímos à presença de glutatona.

A partir da corrente de difusão desta, calculou-se o teor em solução, que se verificou estar de acordo com os valores dos potenciais de onda média, cuja variação foi estudada na parte experimental.

Os teores de glutatona encontrados em qualquer das amostras esteve dentro dos limites que não interferem na corrente de difusão do ácido ascórbico.

Conclui-se, portanto, que, admitindo um desvio até 5%, o método é aplicável a frutos e vegetais desde que o teor em glutatona seja inferior a 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , qualquer que seja a concentração em ácido ascórbico. Para cada caso, há que escolher a toma mais adequada, de forma que aquela condição se verifique, procurando, no entanto, que o teor em ácido ascórbico não seja demasiado baixo, para que seja pequeno o erro cometido na medição da altura da onda.

## BIBLIOGRAFIA

1. Råker, K. O., *Z. Anal. Chem.*, **173**, 102, (1960).
2. Diemair, W. e Koch, J., *Z. Anal. Chem.*, **178**, 330 (1961).
3. Gento, H. G., Daugherty, C. E. e Denton, A. E., *J. Agr. Food Chem.*, **11**, 22 (1963).
4. Page, J. C. e Waller, J. B., *Analyst*, **71**, 65 (1946).
5. Woggon, H., *J. Sci. Food Agr.*, **10**ii, 189 (1959).
6. Gillam, W. S., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition)*, **17**, 217 (1945).
7. Coulson, D. M., Crowell, W. R. e Friess, S. L., *Anal. Chem.*, **22**, 525 (1950).
8. Zuman, P., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **16**, 510 (1951).

## SUMMARY

*Polarographic determination of ascorbic acid in concentrations from 3 to 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  as well as glutathione interference on this determination is studied in 0,01 M solutions of oxalic acid with diphthalate buffer at pH 4,5. The method is applied to fruit and vegetables, and it is concluded that the ascorbic acid can be determined within an error of approximately 5% in solutions having less than 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  of glutathione; it is possible to determine the latter at the same time.*



Por conveniência de paginação, esta dissertação de doutoramento não vai publicada integralmente neste número, tendo sido iniciada no número anterior, págs. 88 a 110 e concluindo no próximo número. Na pág. 109 publicou-se um glossário dos símbolos mais frequentemente usados e a lista de bibliografia.

## ESTUDOS COM COMPLEXONAS

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, etilendiaminotetracético 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).*

## 2.3 — RELAÇÕES ENTRE A ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS E A BASICIDADE DAS COMPLEXONAS

Temo-nos referido até aqui a um «comportamento normal» das complexonas como base de previsão da estabilidade dos complexos formados, e comparámos frequentemente valores de constantes de estabilidade experimentais com os valores «teoricamente» expectáveis a partir da basicidade<sup>(1)</sup> das respectivas complexonas. Este modo de proceder é, naturalmente, limitado, e terá de se justificar para que as conclusões anteriores possam ser aceites.

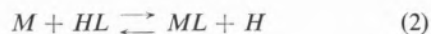
Interessa pois demonstrar a existência de uma dependência funcional entre constantes de estabilidade e constantes de dissociação, em especial do tipo

$$\log K_{ML} = a \text{ p}k_{HL} + b \quad (1)$$

isto é, uma relação linear entre os logaritmos das constantes de estabilidade dos complexos *de um mesmo metal* e os logaritmos das constantes de dissociação das diversas complexonas (41).

As entidades envolvidas no problema são *M*, ião do metal considerado, *H*, o hidrogénio e *L*, anião de uma complexona que, para simplificar e sem perda de generalidade, consideraremos monobásica. As cargas das diferentes espécies não serão representadas para não sobrecarregar excessivamente a impressão.

As reacções que vão ter lugar podem representar-se de um modo geral por



Ignoram-se, de momento, as interacções com o solvente — neste caso, a água — e considera-se a força iónica do meio controlada por adição de um electrólito de suporte inerte.

A constante de equilíbrio para a reacção (2) é

$$K = \frac{[ML] \cdot [H]}{[M] \cdot [HL]} = \frac{K_{ML}}{K_{HL}} \quad (3)$$

<sup>(1)</sup> Como medida de «basicidade» utilizamos, em geral, o valor de  $-\log k_n = \text{p}k_n$ , sendo  $k_n$  a última constante de dissociação da complexona considerada. Assim, a elevados valores de  $\text{p}k_n$  corresponde uma elevada «basicidade» da complexona.

sendo

$$K_{ML} = [ML] / [M][L] \quad \text{e} \quad K_{HL} = [HL] / [H][L]$$

Uma vez que

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ virá:}$$

$$\begin{aligned} \ln K_{ML} - \ln K_{HL} &= \\ &= \frac{1}{RT} (G_M^\circ - G_{ML}^\circ - G_H^\circ + G_{HL}^\circ) \end{aligned} \quad (4)$$

Visto que  $G_H^\circ = 0$ , por convenção, esta expressão pode simplificar-se; além disto pode efectuar-se uma separação conveniente, resultando

$$\ln K_{ML} = \ln K_{HL} + \frac{1}{RT} (G_{HL}^\circ - G_{ML}^\circ) + \frac{1}{RT} G_M^\circ \quad (5)$$

O último termo é independente da natureza do ligante e é constante para todos os complexos de um dado metal, desde que o solvente e a força iónica da solução sejam os mesmos.

Se o termo  $\frac{1}{RT} (G_{HL}^\circ - G_{ML}^\circ)$  for também constante,

é evidente que haverá uma relação linear, com coeficiente angular unitário, entre os valores de  $\ln K_{ML}$  e  $\ln K_{HL}$  ou, como é óbvio, entre  $\log K_{ML}$  e  $\log K_{HL}$ .

Se  $\frac{1}{RT} (G_{HL}^\circ - G_{ML}^\circ)$  não for constante, poderão obter-se

relações lineares com coeficientes angulares diferentes da unidade se este termo for uma função linear de  $\ln K_{HL}$ , ou não haverá qualquer espécie de relação se a diferença  $(G_{HL}^\circ - G_{ML}^\circ)$  variar de um modo irregular.

Ora a diferença  $(G_{HL}^\circ - G_{ML}^\circ)$  depende fundamentalmente da natureza do ligante e da interacção metal-ligante, podendo-se, para auxiliar a discussão, separar as respectivas contribuições entálpicas e entrópicas:

$$G_{HL}^\circ - G_{ML}^\circ = (H_{HL}^\circ - H_{ML}^\circ) - T (S_{HL}^\circ - S_{ML}^\circ) \quad (6)$$

A diferença de entropias-padrão em solução  $(S_{HL}^\circ - S_{ML}^\circ)$  é, a menos de um valor constante, igual à variação de entropia  $\Delta S$  na reacção de complexação; ora os

valores que têm sido obtidos até ao presente parecem indicar que:

- $\Delta S$  é uma função linear de  $S_M^\circ$ , com coeficiente angular unitário (42).
- Os valores de  $\Delta S$  dependem do número de grupos acetato coordenados no complexo (26, 35).

Poderemos pois inferir que nas reacções de formação de complexos de um dado metal com complexonas de igual potencialidade coordenativa as variações de entropia dependerão sobretudo das variações de hidratação das espécies, e serão aproximadamente idênticas desde que a variação no número de hidratação dos complexos e dos ligantes seja a mesma, hipótese não muito restritiva para uma família de complexantes tal como a que consideramos aqui.

Parece portanto que a linearidade da relação entre  $\log K_{ML}$  e  $\log K_{HL}$  depende fundamentalmente da diferença  $H_{HL}^\circ - H_{ML}^\circ$  e portanto da energia das ligações  $H-L$  e  $M-L$ .

Ora as energias de ligação metal-ligante podem dividir-se esquematicamente em três partes (43):

- Energia de interacção electrostática do tipo ião-ião ou ião-dipolo, dependendo das cargas das partículas, dos seus raios e dos seus momentos dipolares ( $W$ ).
- Energia de formação de ligações covalentes  $\sigma$  ou  $\pi$ , dependendo das diferenças de electronegatividade dos elementos centrais e dos ligantes e da disponibilidade de orbitais em cada um para aceitar pares electrónicos dos outros ( $C$ ).
- Energia de estabilização do campo dos ligantes, isto é, o ganho de energia obtido pelo desdobramento dos orbitais  $d$  do elemento central no campo dos ligantes, com novo arranjo dos electrões de modo a ocuparem os níveis de energia mais baixos ( $E$ ).

Deste modo, o efeito energético total pode exprimir-se pela soma das três contribuições especificadas, e como, em princípio, é de esperar uma proporcionalidade entre  $\Delta H$  e  $\ln K_{HL}$  quando a natureza da interacção metal-ligante for semelhante à da interacção protão-ligante, é evidente que terá de ser  $E$  nulo ou desprezável e inexistentes as ligações  $\pi$ .

Nestas condições, o valor de  $C$  é função, até certo ponto, das cargas e raios dos elementos centrais, tal como  $W$ , e para uma série de ligantes intimamente relacionados obtêm-se, com toda a probabilidade, relações lineares entre  $\log K_{ML}$  e  $\log K_{HL}$  (ou  $\text{pk}_{HL}$ ) do tipo (1):

$$\log K_{ML} = a \text{pk}_{HL} + b$$

Tabela II.11

CONSTANTES DE ESTABILIDADE (log K) DOS COMPLEXOS DE ALGUMAS COMPLEXONAS TETRADENTADAS

T = 20,0°C

Complexona	H	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Ref.*
Ácido <i>o</i> -metoxifeniliminodiacético (1)	5,58	< 0	2,75	2,13	2,08	—	(a)
Ácido sulfoetiliminodiacético (2)	8,16	3,48	4,15	3,26	3,01	7,05	(b)
Ácido hidroxietiliminodiacético (3)	8,73	3,44	4,63	3,77	3,42	8,33	(b)
Ácido metoxietiliminodiacético (4)	8,96	3,31	4,53	3,84	3,56	8,43	(b)
Ácido tetrahidropirano-2-metiliminodiacético (5)	9,04	3,70	4,86	3,97	3,61	9,06	(a)
Ácido 2-hidroxíciclohexiliminodiacético (6)	9,57	4,27	5,19	3,81	3,26	9,19	(a), (b)
Ácido carboxietiliminodiacético (7)	9,66	5,28	5,04	3,87	3,40	10,07	(b)
Ácido fosfonoetiliminodiacético (8)	10,46	6,33	5,44	4,10	3,64	11,24	(b)
Ácido <i>o</i> -hidroxifeniliminodiacético (9)	11,08	6,86	6,27	4,65	4,27	—	(a)
Ácido <i>o</i> -hidroxibenziliminodiacético (10)	11,79	7,28	6,74	4,99	4,40	—	(b)

a) Presente trabalho.  $\mu = 0,1$  M ( $KNO_3$ ).b) Ref.\* 21.  $\mu = 0,1$  M ( $KCl$ ).

Teoricamente, é pois de esperar uma relação deste tipo se determinadas condições forem obedecidas. Em alguns casos observam-se desvios que são principalmente devidos a efeitos da substituição causando estereo-impedimentos; se esse não for o caso, deverão ter-se infringido as condições de comparação.

Os elementos centrais com estrutura de gás inerte são os mais favoráveis para exemplificar a relação a que chegámos. Com efeito, nos seus complexos não se formam ligações  $\pi$  e a energia de estabilização do campo de ligantes é nula; por outro lado, a interacção metal-ligante é predominantemente electrostática e em-

bora possa haver um grau considerável de carácter covalente nas ligações, o valor de  $C$  é baixo, devido à reduzida electroafinidade daqueles elementos.

De entre os metais cujos iões apresentam estruturas de gás inerte, escolhemos primeiro, para exemplificar este tipo de relações, os alcalino-terrosos. Na tabela II.11 comparam-se os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados por estes metais com uma série de complexonas do tipo geral  $R-(C)_2-(COOH)_2$ , em que  $R$  contém um átomo de oxigénio doador adequadamente situado de modo que as complexonas possam actuar como tetradentadas. Incluem-se valores

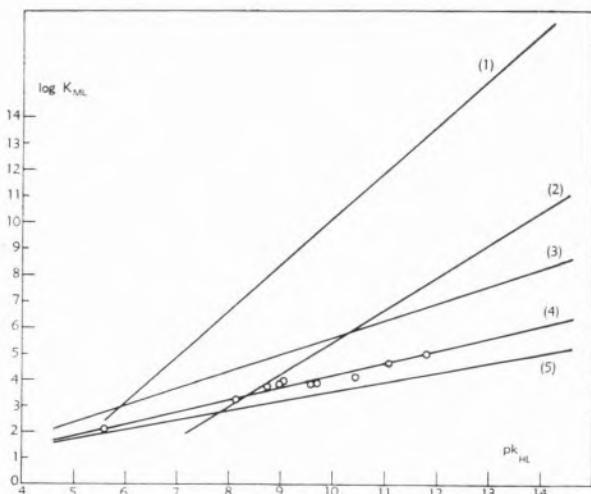


Fig. 11 — Variação do logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos de zinco (1), magnésio (2), cálcio (3), estrôncio (4) e bário (5) com o logaritmo da constante de formação da espécie HL para diversas complexonas (Tabela II.11).

Tabela II.12

RELAÇÃO ENTRE CONSTANTES DE ESTABILIDADE E CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO PARA COMPLEXOS DE DIVERSAS COMPLEXONAS TETRADENTADAS

Ião	r	a	b	$\sigma_r \cdot t$	Raio iónico $\text{Å}$	Electrone-gatividade	$E_1 + E_2$ eV
Mg	0,980	1,23	-7,05	$\pm 0,84$	0,65	1,23	22,67
Ca	0,989	0,64	-1,00	$\pm 0,35$	0,99	1,04	17,98
Sr	0,983	0,44	-0,25	$\pm 0,28$	1,13	0,99	16,73
Ba	0,953	0,36	+0,12	$\pm 0,38$	1,35	0,97	15,23
Zn	0,979	1,75	-7,10	$\pm 0,60$	0,74	1,66	27,36

para o zinco e a última constante de dissociação das complexonas.

Representando gráficamente os valores de  $\log K_{ML}$  em função dos valores de  $\log K_{HL}$  (ou  $pK_{HL}$ ) obtiveram-se as relações que constituem a fig. 11.

Como se vê, os valores de  $\log K_{ML}$  são, na verdade, funções lineares de  $pK_{HL}$ ; os coeficientes angulares das rectas foram calculados pelo método dos mínimos quadrados e a probabilidade daquelas relações foi verificada por intermédio dos respectivos coeficientes de correlação.

Estes coeficientes são definidos por

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\left\{ \sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2 \right\}^{1/2}}$$

onde  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são os valores médios de  $x$  e  $y$ . Se os valores de  $r$  calculados forem superiores aos teóricos para um determinado nível de probabilidade,  $y$  será uma função linear de  $x$ ; na hipótese contrária não haverá qualquer relação entre as variáveis (44).

Tomando como exemplo o caso do estrôncio, calculámos para os dez complexos da fig. 11 o valor

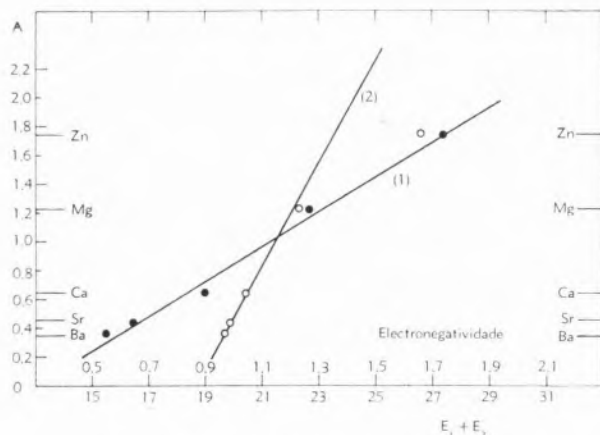


Fig. 12 — Coeficiente angular das rectas da Figura 11 em função da soma dos potenciais de ionização dos metais (1) e da electronegatividade destes (2).

$r = 0,983$ ; o valor teórico de  $r$  para  $10-2 = 8$  graus de liberdade, a um nível de probabilidade de 99,9%, é 0,872, significando a diferença que existe a certeza de uma relação linear entre  $\log K_{SrL}$  e  $pK_{HL}$ .

A equação que representa esta relação obtém-se calculando  $a$  e  $b$  por métodos estatísticos conhecidos (44); no caso dos complexos do estrôncio, determinámos

$$\log K_{SrL} = 0,44 \quad pK_{HL} - 0,25$$

Na tabela II.12 resumimos os resultados obtidos para os complexos dos diversos metais.

A primeira coluna dá o coeficiente de correlação  $r$ , a segunda dá os coeficientes angulares das rectas ( $a$ )

e a terceira dá as respectivas ordenadas na origem ( $b$ ). Na quarta coluna apresentam-se os valores  $\sigma$ ,  $t$  da variância residual em torno da linha de regressão para um limite de confiança de 90% (44). As últimas colunas dão o raio dos iões bivalentes (45), as electronegatividades segundo ALLRED e ROCHOW (27) e a soma do primeiro e segundo potenciais de ionização do metal (45). Foi em tempos sugerido por ACKERMANN que os coeficientes angulares das rectas representativas das relações  $\log K_{ML} - pK_{HL}$  seriam proporcionais à soma do primeiro e segundo potenciais de ionização do metal respectivo (46). Esta sugestão, baseada num grupo de valores muito escasso (apenas três), pode agora ser confirmada. Na fig. 12 verifica-se que existe, na verdade, uma relação linear entre os valores dos coeficientes angulares  $a$  e a soma dos potenciais de ionização  $E_1 + E_2$ .

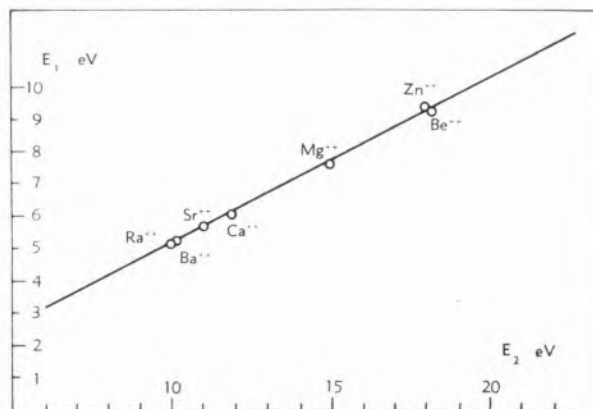


Fig. 13 — Relação entre o primeiro e o segundo potenciais de ionização dos metais do grupo IIA e do zinco.

Devemos porém salientar que não tem significado a utilização da soma  $E_1 + E_2$  ou de qualquer dos valores individuais  $E_1$  ou  $E_2$ , pois nós verificámos que estes valores, para o grupo de metais considerado, estão relacionados linearmente entre si (fig. 13) e todas as correlações serão equivalentes.

Para os metais alcalino-terrosos pode também verificar-se uma excelente relação entre  $a$  e as electronegatividades dos elementos considerados (fig. 12,) mas esta relação não é extensiva ao zinco, que é um metal de um subgrupo B no Quadro Periódico.

A fig. 11 permite ainda algumas conclusões interessantes: a ordem de estabilidade dos complexos dos metais estudados é  $Mg > Ca > Sr > Ba$ , ou seja a

ordem dos potenciais iónicos dos metais, para complexonas em que  $pK_{HL} > 10$ ; porém, à medida que o valor de  $pK_{HL}$  desce, dão-se inversões, especialmente com os complexos do magnésio. Parece evidente que esta inversão da ordem de estabilidades é uma consequência dos diferentes coeficientes angulares das rectas (e, portanto, do potencial de ionização dos metais), sendo de esperar que se dê uma inversão total para valores de  $pK_{HL}$  suficientemente baixos, isto é, para substâncias de força ácida relativamente elevada. Este efeito foi, na verdade, verificado nos complexos de ligantes monodentados, todos eles bases conjugadas de ácidos bastante fortes (tabela II.13).

Tabela II.13

CONSTANTES DE ESTABILIDADE (log  $K$ ) DE ALGUNS COMPLEXOS DOS METAIS ALCALINO-TERROSOS

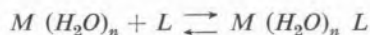
$T = 25^\circ\text{C}$   $\mu \rightarrow 0$

Ligante	H+	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Iodato	0,77	0,72	0,89	0,96	1,05
Sulfato	1,92	2,29	2,31		
Tiosulfato	1,72	1,84	1,92	2,04	2,33
Nitrato (*)	-1,3	cpx?	0,28	0,82	0,92
Ferricianeto	1	2,79	2,83	2,85	2,88

(\*)  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Valores obtidos na referência (47).

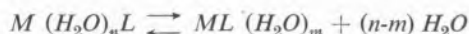
Para estes ligantes a ordem de estabilidades é  $Ba > Sr > Ca > Mg$ , e WILLIAMS (48) interpretou este resultado admitindo a possível formação de pares iónicos segundo reacções do tipo de



Se os catiões nos pares iónicos fossem igualmente hidratados, a estabilidade destes seguiria a ordem  $Mg > Ca > Sr > Ba$ , porque o diâmetro dos catiões hidratados diferiria do diâmetro dos catiões isolados apenas por uma constante. No entanto, é possível que as estabilidades determinadas se refiram a diferentes graus de hidratação dos catiões, o que origina uma ordem de estabilidades contrária à ordem dos potenciais iónicos dos metais visto que o ião bário isolado  $Ba^{2+}$  é menor que o ião magnésio hidratado  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ . Em resumo, os valores experimentais das constantes

de estabilidade diriam respeito a verdadeiros complexos no caso dos catiões de maiores dimensões e a pares-iónicos no caso dos de menores dimensões.

Parece-nos natural que, à medida que a força básica dos ligantes aumenta, se torna energeticamente mais favorável a competição destes com as moléculas de água do catião hidratado, que assim serão deslocadas segundo a equação



Este processo resulta, por um lado, na diminuição do calor de formação dos complexos (porque a interacção  $M-L$  será maior) e, por outro, numa variação de entropia, crescente em valor positivo, à medida que aumenta o número de partículas na solução. Se assim for, e dentro de certos limites, obter-se-á uma proporcionalidade entre as variações de entalpia e as variações de entropia na formação das espécies  $ML(H_2O)_m$ , até que a ocorrência de ligações covalentes e outros factores alterem o esquema simples proposto.

Esta hipótese poderá constituir uma explicação aceitável para a distinção, um tanto quanto arbitrária, de DUNCAN entre «pares-iónicos» e «complexos» (49). Tal distinção é baseada na proporcionalidade das variações de entalpia e entropia, que parece verificar-se nos «pares-iónicos» e não nos «complexos»; no esquema proposto, as formações de pares-iónicos e de complexos aparecem como extremos numa interacção gradualmente crescente entre o catião hidratado e os ligantes.

As observações anteriores ilustram com clareza o interesse das relações  $\log K_{ML} - pK_{HL}$  na interpretação de alguns factos experimentais. Fica também justificada a possibilidade da previsão teórica de constantes de estabilidade, desde que se obedeam às condições de comparação exigidas. Assim, na elaboração da fig. 11 alguns ligantes tetradentados não foram tomados em consideração, nomeadamente os ácidos uramildiacético, *o*-carboxifeniliminodiacético e *o*-sulfonofeniliminodiacético, cujo comportamento anormal já comentámos (p. 107); também não foram incluídos os ácidos nitrilotriacético e fosfonoiminodiacético, que não são geomètricamente comparáveis com os outros, e os ácidos em que o átomo doador no grupo R não é o oxigénio. Resta-nos demonstrar estatisticamente que estas omissões são justificáveis.

Para uma complexona tetradentada «normal», isto é, que se comporte como qualquer das dez mencionadas

na tabela II.11, haverá 90% de probabilidade de que a diferença entre os valores de  $K_{ML}$  experimentais e teóricos, calculados por  $\log K_{ML} = a \text{pk}_{HL} + b$ , caiam no intervalo  $[-\sigma_r \cdot t, +\sigma_r \cdot t]$  (tabela II.12). Qualquer desvio substancial deste intervalo indicará um comportamento anómalo.

Na tabela II.14 resumimos os resultados de comparações desta natureza para os complexos de algumas das complexonas mencionadas.

Verifica-se que todos os complexos do ácido uramildiacético são, na verdade, mais estáveis que o que seria de prever na base de um comportamento «normal» daquela complexona. Também os dois ligantes aromáticos que se seguem na tabela dão complexos de estabilidade excepcional, sendo de interesse notar que os acréscimos  $\Delta$  diminuem à medida que o raio iónico dos metais aumenta (comparar com p. 104).

acentua-se à medida que o raio iónico do metal decresce, atingindo o máximo para o magnésio. Para o zinco, porém, os valores de  $\Delta$  nos complexos dos ácidos etilenodiamina-NN-diacético e metiltioetiliminodiacético estão bem dentro da zona  $\sigma_r \cdot t = \pm 0,60$ , indicando que a força das ligações  $Zn-N$  e  $Zn-S$  é comparável à da ligação  $Zn-O$ . Já com o ácido mercaptoetiliminodiacético o desvio positivo é notável, evidenciando a tendência do ião  $S^-$  para formar uma ligação excepcionalmente forte com o zinco, provavelmente com um certo carácter  $\pi$ .

Deve salientar-se que em tudo o que se disse está implícita a hipótese de que os valores de  $\log K_{HL}$  utilizados na fig. 11 se referem a uma combinação entre o protão e o anião das complexonas com uma estrutura análoga à dos complexos dos metais. Aliás, um recente trabalho de CHAPMAN (40), já mencionado, dá um

Tabela II.14

DIFERENÇAS ENTRE VALORES DE  $K_{ML}$  EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

Ligantes	Log $K_{ML}$	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn
Ácido uramildiacético $\text{pk}_3 = 9,63$	exp.	8,19	8,31	6,93	6,73	—
	calc.	4,80	5,16	3,99	3,59	9,75
	$\Delta$	+ 3,39	+ 3,15	+ 2,94	+ 3,14	—
Ácido <i>o</i> -carboxifeniliminodiacético $\text{pk}_3 = 7,75$	exp.	3,91	5,06	3,91	3,57	—
	calc.	2,48	3,96	3,16	2,91	6,46
	$\Delta$	+ 1,43	+ 1,10	+ 0,75	+ 0,66	—
Ácido <i>o</i> -sulfonofeniliminodiacético $\text{pk}_3 = 6,29$	exp.	2,68	4,57	3,50	3,48	—
	calc.	0,68	3,03	2,52	2,38	3,91
	$\Delta$	+ 2,00	+ 1,54	+ 0,98	+ 1,10	—
Ácido etilenodiamina-NN-diacético $\text{pk}_2 = 11,05$	exp.	4,53	4,63	3,55	3,19	11,93
	calc.	6,54	6,07	4,61	4,04	12,24
	$\Delta$	— 2,01	— 1,44	— 1,06	— 0,85	— 0,31
Ácido metiltioetiliminodiacético $\text{pk}_2 = 8,91$	exp.	3,02	3,34	2,71	2,62	8,28
	calc.	3,91	4,70	3,67	3,33	8,49
	$\Delta$	— 0,89	— 1,36	— 0,96	— 0,71	— 0,21
Ácido mercaptoetiliminodiacético $\text{pk}_3 = 10,79$	exp.	4,32	4,88	3,62	3,55	15,92
	calc.	6,22	5,91	4,50	4,00	11,78
	$\Delta$	— 1,90	— 1,03	— 0,88	— 0,45	+ 4,14

Quando o átomo doador no grupo  $R$  das complexonas de fórmula geral  $R - (C)_2 - N (CH_2COOH)_2$  é o azoto ou o enxofre em vez do oxigénio, os complexos dos metais alcalino-terrosos são menos estáveis. Com  $-NH_2$  e  $-S^-$  como doadores a diminuição de estabilidade

apoio considerável a esta hipótese (v. p. 108).

Em relação a outros catiões com estrutura de gás inerte não tem sido até aqui possível discutir relações do tipo das exemplificadas por escassez dos valores necessários.



Tabela II.15

CONSTANTES DE ESTABILIDADE ( $\log K$ ) DE COMPLEXOS DOS METAIS ALCALINOS COM DIVERSAS COMPLEXONAS.  $T = 20,0^\circ\text{C}$

Ligante	H	Li	Na	K	Ref. <sup>a</sup>
Ácido iminodiacético	9,38	0,96	0,36	—	(a)
Ácido metiliminodiacético	9,65	1,20	0,61	—	(a)
Ácido ciclohexiliminodiacético	10,81	1,74	0,90	—	(a)
Ácido 2-hidroxiciclohexiliminodiacético	9,57	2,19	0,76	—	(a)
Ácido <i>o</i> -hidroxifeniliminodiacético	11,08	2,20	1,0	—	(a)
Ácido <i>o</i> -carboxifeniliminodiacético	7,75	2,05	0,89	—	(a)
Ácido nitrilotriacético	9,74	2,51	1,32	—	(a)
Ácido etilenodiaminotetracético	10,26	2,79	1,66	—	(b)
Ácido 1,2-diaminopropanotetracético	10,86	3,43	2,24	—	(a)
Ácido uramildiacético	9,63	4,90	2,72	1,23	(a)

(a) Presente trabalho.  $\mu = 0,1 M (KNO_3)$ .

(b) Ref.<sup>a</sup> (21).  $\mu = 0,1 M (KCl)$ .

O número substancial de constantes determinadas no presente trabalho permite já encarar a discussão quantitativa do comportamento dos metais alcalinos, em especial do sódio e do lítio, já que para o potássio

só foi possível obter valores mensuráveis com a série de derivados do ácido uramildiacético.

Reunimos na tabela II.15 os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados por estes

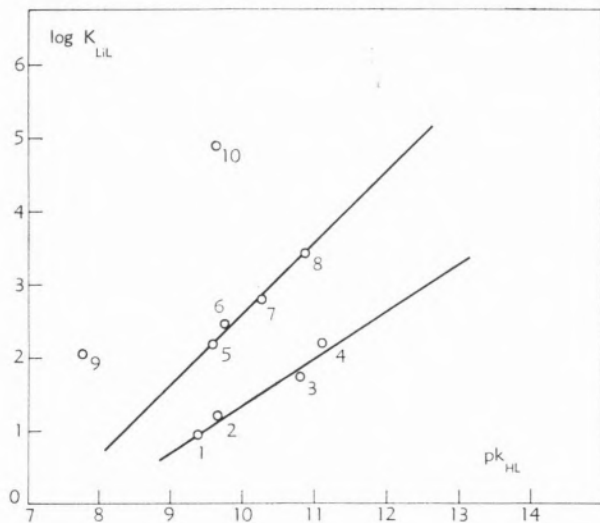


Fig. 14 — Valores de  $K_{ML}$  para complexos do lítio em função dos valores correspondentes de  $pK_{HL}$  (Tabela II.15). Complexonas representadas: (1) ácido iminodiacético; (2) ácido metiliminodiacético; (3) ácido ciclohexiliminodiacético; (4) ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético; (5) ácido 2-hidroxiciclohexiliminodiacético; (6) ácido nitrilotriacético; (7) ácido etilenodiaminotetracético; (8) ácido 1,2-diaminopropanotetracético; (9) ácido *o*-carboxifeniliminodiacético; (10) ácido uramildiacético.

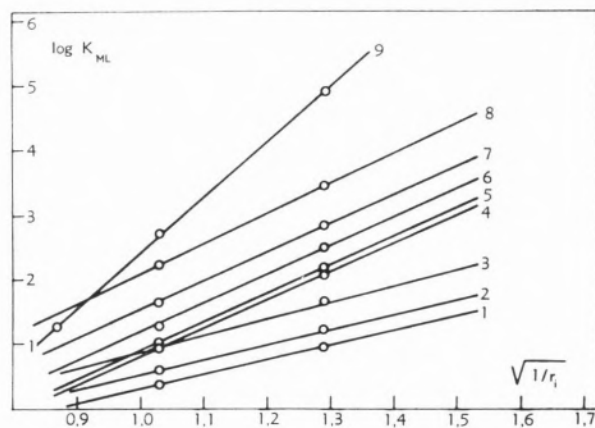


Fig. 15 — Logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos metais alcalinos com diversas complexonas em função da raiz quadrada do inverso dos respectivos raios iônicos.

Complexonas representadas: (1) ácido iminodiacético; (2) ácido metiliminodiacético; (3) ácido ciclohexiliminodiacético; (4) ácido *o*-carboxifeniliminodiacético; (5) ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético; (6) ácido nitrilotriacético; (7) ácido etilenodiaminotetracético; (8) ácido 1,2-diaminopropanotetracético; (9) ácido uramildiacético.

metais e pelo hidrogénio com diversas complexonas de todos os tipos.

Na fig. 14 representam-se gráficamente os valores de  $\log K_{LiL}$  em função dos correspondentes valores de  $pK_{HL}$ .

É evidente que se podem definir duas linhas rectas: uma onde se acham os pontos dos complexos dos ácidos iminodiacético, metiliminodiacético e ciclohexiliminodiacético, que actuam, no máximo, como ligantes tridentados; outra com os pontos dos complexos dos ácidos 2-hidroxiciclohexiliminodiacético e nitrilotriacético, que actuam, no máximo, como tetradentados. Para os complexos do sódio obtém-se um resultado idêntico, e as duas linhas correspondem, provavelmente, a complexos nos quais o número de coordenação é 3 e 4.

Notam-se algumas excepções, nomeadamente com os ácidos *o*-carboxifeniliminodiacético e uramildiacético, já anteriormente discutidas.

Resultados surpreendentes são, porém, os que se obtêm com os ácidos *o*-hidroxifeniliminodiacético, etilenodiaminotetracético e 1,2-diaminopropanotetracético, pois todos estes ligantes se comportam como se possuíssem menores possibilidades coordenativas.

Já anteriormente fizemos algumas observações a este respeito (p. 97) e cremos que as anomalias resultam da reduzida tendência que os ligantes azotados possuem para se combinarem com os iões dos metais alcalinos. Serão de esperar ligações fracas em todos os casos, e o número de ligações «efectivas», responsáveis pela estabilidade dos complexos, será menor que o número de ligações possíveis.

Ora já foi mencionado, a propósito do ácido uramildiacético, que as variações de entalpia e entropia na formação dos complexos daquele ácido com os iões dos metais alcalinos eram função dos respectivos raios iónicos; o mesmo deverá acontecer com as variações de energia livre de GIBBS e, portanto, com os valores de  $\log K_{ML}$ . DUNCAN (50) demonstrou que, na zona dos raios iónicos existentes, diversos tipos de função eram equivalentes; no caso presente a relação

$$\log K_{ML} = A \sqrt{\frac{1}{r_i}} + B \quad (7)$$

é a mais satisfatória. Esta relação está representada na fig. 15 para os complexos do lítio e do sódio; no caso do ácido uramildiacético incluiu-se também o valor

para o potássio. Excluiu-se o ácido 2-hidroxiciclohexiliminodiacético, que parece dar um valor anómalo para o complexo do sódio.

A maior parte dos ligantes divide-se em dois grupos, correspondendo a complexos nos quais o número de coordenação  $N$  é o mesmo.

Admitindo que o coeficiente angular das rectas da fig. 15 depende linearmente de  $N$ , facilmente se determina.

$$A = 2N - 3,35 \quad (8)$$

Combinando as equações (7) e (8) obtém-se

$$\log K_{ML} = (2N - 3,35) \sqrt{\frac{1}{r_i}} + B \quad (9)$$

Se a nossa hipótese for correcta, ao representar  $\log K_{ML}$  em função de  $(2N - 3,35) \sqrt{\frac{1}{r_i}}$  deverá obter-se uma família de rectas paralelas. A fig. 16 mostra que, na verdade, assim acontece.

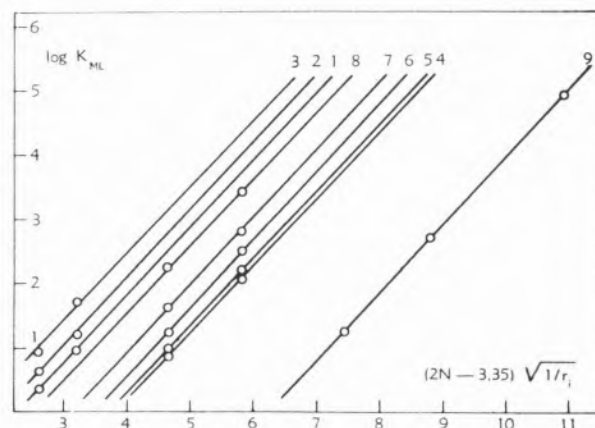


Fig. 16 — Logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos metais alcalinos com diversas complexonas em função do número de coordenação e da raiz quadrada do inverso dos raios iónicos dos metais.

Complexonas representadas: (1) ácido iminodiacético; (2) ácido metiliminodiacético; (3) ácido ciclohexiliminodiacético; (4) ácido *o*-carboxifeniliminodiacético; (5) ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético; (6) ácido nitrilotriacético; (7) ácido etilenodiaminotetracético; (8) ácido 1,2-diaminopropanotetracético; (9) ácido uramildiacético.

Por outro lado,  $B$  deve depender apenas de características do ligante, e, em casos simples, apenas do valor de  $pk_n$ . Representando gráficamente o valor das ordenadas na origem das rectas da fig. 16 em função dos valores de  $pk_n$  das complexonas respectivas, obtém-se para  $B$  a seguinte expressão, em termos de  $N$  e  $pk_n$ :

$$B = 0,45 pk_n - (N + 3,5) \quad (10)$$

E, combinando (9) e (10)

$$\log K_{ML} = (2N - 3,35) \sqrt{\frac{1}{r_i}} + 0,45 pk_n - (N + 3,5) \quad (11)$$

Esta equação pode, a despeito de algumas inconsistências, reproduzir com bastante fidelidade a maior parte dos resultados obtidos para os complexos dos metais alcalinos com os ácidos aminopolicarboxílicos; o mais notável, porém, é que pode tornar-se aplicável a todos os metais cujos iões possuam a estrutura de gás inerte, tomando apenas em consideração a respectiva carga iónica  $Z_i$ .

A equação geral será

$$\log K_{ML} = (2N - 3,35) Z_i \sqrt{\frac{1}{r_i}} + 0,45 pk_n - (N + 3,5) \quad (12)$$

As tabelas II.16 e 17 e a fig. 17 demonstram a excelente concordância verificada entre os valores calculados e os valores experimentais das constantes de estabilidade dos complexos do lítio, sódio, cálcio, estrôncio, bário, e mesmo os lantanídeos, com diversas complexonas de todos os tipos. Excluiu-se o magnésio porque as reduzidas dimensões do ião  $Mg^{2+}$  forçam os ângulos de valência na estrutura dos ligantes e provocam frequentemente valores anormais das constantes de estabilidade dos respectivos complexos.

Os pontos representados na fig. 17 (e outros não representados para não a sobrecarregar demasiado) podem ser considerados estatisticamente, evidenciando a forte probabilidade de uma relação linear com coeficiente angular unitário entre os valores de  $\log K_{ML}$  experimentais e os calculados pela equação empírica que propomos.

Esta é pois uma boa aproximação, com inegável utilidade na previsão teórica de constantes da estabilidade

dos complexos dos metais cujos iões apresentam a estrutura de gás inerte. Os maiores desvios verificam-se para complexos nos quais o número de coordenação «efectivo» é menor que o suposto  $N$ , o que acontece quando o ião do metal tem uma afinidade reduzida para um ou mais dos átomos ligantes na complexona. É o caso dos ligantes com azoto alifático, oxigénio-éter, álcoois, etc. Se fosse possível fazer uma estimativa realista do número de coordenação «efectivo», é provável que uma equação com a mesma forma de (12) pudesse reproduzir todos os valores experimentais com elevado grau de fidelidade.

A generalidade da equação obtida dá maior apoio à ideia de que nos complexos dos metais alcalinos com o EDTA o número de coordenação não excede 4, embora nos complexos dos metais alcalino-terrosos e lantani-

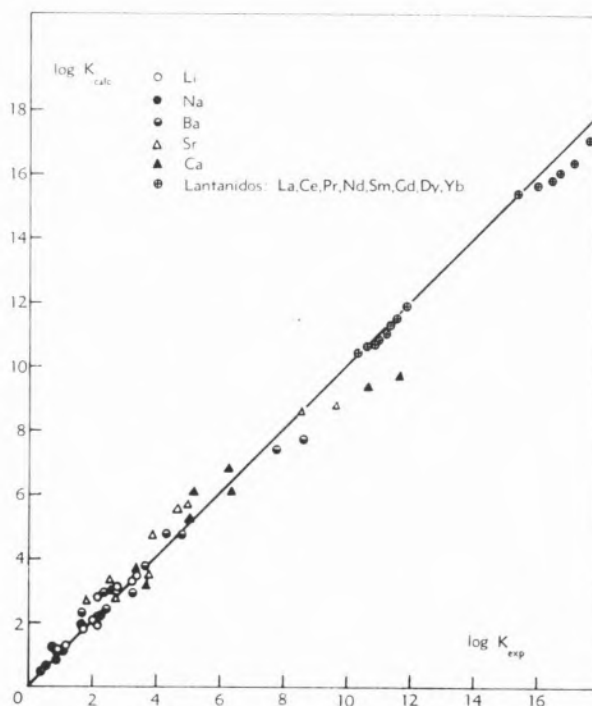


Fig. 17 — Comparação entre os valores calculados e os valores experimentais das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos iões com estrutura de gás-inerte com diversas complexonas (Tabelas II.16 e 17).

dos seja  $5 \leq N \leq 6$ , o que parece implicar que os seus seis átomos ligantes potenciais estão de facto coordenados.

Este resultado não serve, porém, como prova conclu-

Tabela II.16

COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE  $\log K_{ML}$  CALCULADOS E EXPERIMENTAIS

Ligante	N	Li+		Na+		Ca <sup>2+</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Ba <sup>2+</sup>	
		calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
Ácido iminodiacético	3	1,15	0,96	0,45	0,36	2,98	2,59	2,71	1,81	2,28	1,67
Ácido metiliminodiacético	3	1,27	1,20	0,58	0,61	3,13	3,75	2,84	2,85	2,41	2,59
Ácido ciclohexiliminodiacético	3	1,80	1,74	1,10	0,90	3,64	3,34	3,36	2,55	2,93	2,37
Ácido 2-hidroxiciclohexiliminodiacético	3 e 4	1,90(*)	2,20	1,17(*)	1,00	6,85	6,27	5,54	4,65	4,80	4,27
Ácido <i>o</i> -hidroxifeniliminodiacético	3 e 4	2,80	2,19	1,23(*)	0,76	6,08	5,19	3,49(*)	3,81	2,94(*)	3,29
Ácido <i>o</i> -carboxifeniliminodiacético	4	2,03	2,05	0,77	0,89	5,26	5,06	4,73	3,91	3,75	3,57
Ácido nitrilotriacético	4	2,88	2,51	1,67	1,32	6,12	6,41	5,72	4,98	4,75	4,82
Ácido etilenodiaminotetracético	5					9,40		8,62		7,44	
	4 e 6	3,10	2,79	1,91	1,66		10,70		8,63		7,76
	6					12,38		11,39		9,86	
Ácido 1,2-diaminopropanotetracético	5					9,68		8,89		7,72	
	4 e 6	3,41	3,43	2,19	2,24		11,70		9,67		8,57
	6					12,68		11,67		10,74	

(\*) Menor valor de *N*.

dente, uma vez que a equação geral foi estabelecida por raciocínio indutivo; por outro lado, no caso dos lantanídeos, há que contar ainda com a estabilização do campo dos ligantes, originada pelo preenchimento preferencial de orbitais *f*.

## 2.4 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Até ao presente não tinha ainda sido possível discutir a estabilidade dos complexos dos iões monovalentes por escassez de valores de constantes. Com os valores agora disponíveis podem fazer-se alguns comentários a este respeito.

O comportamento dos metais alcalinos foi largamente comentado nas alíneas anteriores, embora a discussão fosse limitada ao lítio e ao sódio por não ter sido possível, com a técnica potenciométrica utilizada, determinar mais valores para os complexos do potássio. Verificou-se, no entanto, que a ordem de estabilidades normal é  $Li^+ > Na^+ > K^+$  e, presumivelmente, será  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ . Com bases conju-

gadas de ácidos fortes como ligantes poderão dar-se inversões, o que se verifica com o  $NO_3^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $ClO_3^-$  e  $IO_3^-$ .

A natureza das ligações nos complexos dos metais alcalinos é, como se sabe, predominantemente electrostática; pode, porém, admitir-se um certo grau de covalência, em especial nos complexos do lítio (pois o

Tabela II.17

COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE  $\log K_{ML}$  CALCULADOS E EXPERIMENTAIS (TERRAS RARAS E ÍTRIO)

Metais	NITA ( <i>N</i> = 4)		EDTA ( <i>N</i> = 5)	
	calc.	exp.	calc.	exp.
<i>La</i>	10,40	10,37	15,46	15,40
<i>Ce</i>	10,56	10,71	15,67	15,80
<i>Pr</i>	10,70	10,89	15,87	16,16
<i>Nd</i>	10,81	11,09	16,03	16,47
<i>Sm</i>	10,95	11,39	16,43	16,90
<i>Gd</i>	11,29	11,43	16,72	17,20
<i>Dy</i>	11,49	11,62	17,12	17,75
<i>Yb</i>	11,91	12,09	17,67	18,70
<i>Y</i>	11,31	11,41	16,80	17,8

ião possui um poder deformante elevado devido às suas reduzidas dimensões); alguns complexos deste elemento serão pois um pouco beneficiados em relação aos complexos dos outros metais alcalinos e até mesmo aos do tálio, que possui um raio iónico demasiado grande.

No entanto, os complexos deste metal e os da prata são, em geral, mais estáveis que os dos metais alcalinos, e com as complexonas obtivemos em todos os casos a ordem  $Ag^+ > Tl^+ > Li^+ > Na^+ > K^+$ .

Esta constatação experimental está de acordo com o que seria de esperar teoricamente na base da força atractiva exercida pelos iões, dada por  $f = Z_{ej}/r_M^{\circ 3}$  (1) (28, 51). Para raios idênticos, esta força aumenta com o aumento da carga nuclear efectiva  $Z_{ej}$ , e, uma vez que esta depende da capacidade de blindagem dos electrões presentes nos átomos (que diminui na ordem  $s > p > d > f$ ), infere-se imediatamente que a estabilidade dos complexos de  $Ag^+$  deve ser, em princípio, superior à dos complexos dos outros iões. Ainda na mesma base devem colocar-se em segundo lugar os complexos do  $Tl^+$ , se bem que o baixo poder neutralizante das subcamadas  $4f^{14}$  e  $5d^{10}$  seja parcialmente compensado pela blindagem eficiente da subcamada  $6s^2$ . Na verdade, é por esta razão que o comportamento do ião  $Tl^+$  se assemelha frequentemente ao dos iões dos metais alcalinos, mas não se pode compensar totalmente o efeito dos electrões  $d$  e  $f$  e a força atractiva exercida por aquele ião terá de ser superior à exercida por estes. Finalmente, os valores de  $r_M^{\circ}$  determinam a ordem de estabilidades teórica, que será paralela à da força atractiva, isto é, será  $Ag^+ > Tl^+ > Li^+ > Na^+ > K^+$ .

Quando a interacção metal-ligante é predominantemente electrostática, a estabilidade dos complexos formados por estes iões variará de um modo regular com  $Z_{ej}/r_M^{\circ 3}$  e não serão de esperar grandes diferenças. Este é o caso das complexonas estudadas neste trabalho; a ordem de estabilidades observada é a teórica e os valores das constantes não são muito afastados entre si. É claro que se conhecem exemplos em que a estabilidade dos complexos dos iões  $Tl^+$  e  $Ag^+$  é muito semelhante e até mesmo a ordem poderá ser invertida; acontece isto com ligantes que são bases conjugadas de ácidos fortes, como o  $NO_3^-$  e o  $HSO_4^-$  (tabela II.18), e trata-se mais uma vez do efeito de diferenças de hidratação (p. 167).

Quando se torna possível a formação de ligações covalentes, a ordem de grandeza das estabilidades pode ser

consideravelmente alterada; se o ião do metal actua como receptor de electrões, a função  $Z_{ej}/r_M^{\circ 3}$  continua a ser uma medida da intensidade de tais ligações, pois representa o poder polarizante do ião à distância  $r_M^{\circ}$ . No entanto, a formação de ligações covalentes depende também da polarizabilidade dos ligantes e da disponibilidade de orbitais no metal, e neste particular os iões  $Tl^+$  e  $Ag^+$  são realmente muito diferentes. No  $Tl^+$  os dois electrões do subnível  $6s$  constituem um «par inerte» (52) e os orbitais utilizáveis para ligações covalentes são os  $6p$ . A energia necessária para desacoplar o par inerte e a necessária para provocar a promoção  $s \rightarrow p$  não são conhecidas mas são certamente muito elevadas (28); não é pois surpreendente que o tálio forme um número tão reduzido de compostos covalentes. Por outro lado, o ião  $Ag^+$  tem uma vasta gama

Tabela II.18

CONSTANTES DE ESTABILIDADE (log K) DE ALGUNS COMPLEXOS DOS IÕES  $Ag^+$  E  $Tl^+$ 

Ligantes	$Ag^+$	$Tl^+$	$\Delta \log K$
$NO_3^-$	-0,29	0,33	-0,62
$HSO_4^-$	1,3	1,33	0,0
$OH^-$	2,3	0,82	1,48
$Cl^-$	3,04	0,68	2,36
$NH_3$	3,32	-0,92	4,24
$Br^-$	4,38	1,05	3,33
$SCN^-$	4,75	0,80	3,95
$(H_2N-CH_2-)_2$	5,0	0,40	4,60
$I^-$	8,13	0,72	7,41
$CN^-$	21,4 (log $\beta_2$ )	cpx.?	21,4

Valores a temperatura e força iónica variáveis. Ref.<sup>a</sup> (21).

de possibilidades, e a formação de compostos deste tipo depende unicamente dos ligantes. Quando a formação de ligações covalentes for possível, devem portanto esperar-se diferenças de estabilidade consideráveis nos complexos do tálio e da prata. Como exemplos típicos apresentam-se os casos da amónia e da etilenodiamina (tabela II.18).

Diferenças ainda mais consideráveis resultarão quando o ligante possua orbitais  $p$  ou  $d$  disponíveis e possa aceitar pares de electrões  $d$  dos metais para formar ligações  $d_{\pi} - p_{\pi}$  ou  $d_{\pi} - d_{\pi}$ . Como o ião  $Tl^+$  não

(1) Utilizou-se o raio metálico, que é da ordem das distâncias metal-ligante verificadas nos complexos (28).

pode formar tais ligações (pois os seus electrões *d* estão «isolados» pelos electrões exteriores da subcamada 6 *s*) e, por outro lado, o ião  $Ag^+$  é um dos que maior tendência têm a formá-las, a estabilidade dos complexos destes catiões com ligantes que possam actuar como receptores  $\pi$  deve diferir notavelmente. Este efeito é ilustrado de modo espectacular com os valores das constantes de estabilidade dos iodo e ciano-complexos na tabela II.18.

Resumindo: quando as ligações entre o metal e o ligante têm um carácter covalente acentuado, a ordem de estabilidades dos complexos formados deverá ser  $Ag^+ \gg Tl^+, Li^+ > Na^+ > K^+$ .

O tálio assemelha-se, neste caso, aos metais alcalinos, e a prata aos restantes elementos do seu subgrupo, isto é, ao cobre e ao ouro. Outros iões pseudomonovalentes por nós estudados, tais como o catião  $C_2H_5Hg^+$  (53), assemelham-se também aos iões monovalentes dos elementos deste subgrupo.

O possível interesse prático de uma complexona possuindo um receptor potencial de electrões incorporado levou-nos já a sintetizar o ácido piridil-2,6-metilimidodiacético (54); os resultados obtidos com este ligante não provam sem ambiguidade a formação de ligações  $\pi$ , contrariamente ao que se esperava. Este é, todavia, um campo que aguarda futuras investigações.

### 3 — SECÇÃO EXPERIMENTAL

#### A — PREPARAÇÕES

##### 3.1 — SÍNTESE DAS COMPLEXONAS

###### Introdução

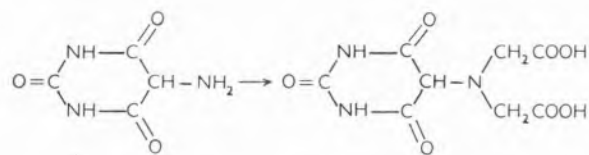
A síntese de complexonas muito puras é, na maioria dos casos, um problema bastante delicado. Algumas, tal como o EDTA, são muito pouco solúveis em água e precipitam em elevado estado de pureza quando soluções alcalinas dos seus sais de sódio são acidificadas com ácidos minerais. Outras, porém, são extremamente solúveis e não podem ser precipitadas nem recuperadas por outros processos usuais, como a extracção com solventes, visto que nenhum dos ácidos aminopolicarboxílicos é apreciavelmente solúvel em tais substâncias. Por outro lado, as complexonas, quando

razoavelmente puras, podem ser recristalizadas com água sem grandes dificuldades; a presença de impurezas, em especial outros aminoácidos, ácido glicólico ou sais inorgânicos, cria problemas dificilmente resolúveis.

Foram já descritas diversas sínteses de complexonas (55), embora nem todas aplicáveis à preparação de substâncias adequadas para estudos rigorosos. O método mais geral consiste na condensação de amins com cloroacetato de sódio em meio alcalino, normalmente a um pH mantido entre 8 e 10, de modo a impedir a formação de ácido glicólico por reacção com a água, o que levaria a uma mistura viscosa difícil de cristalizar. Este método é especialmente útil se a complexona é pouco solúvel em água e precipita por acidificação da solução alcalina do seu sal de sódio. O processo mais frequentemente usado para fins industriais consiste numa espécie de síntese de STRECKER, conduzindo à formação de nitrilos que em seguida se hidrolisam aos ácidos correspondentes. Neste trabalho utilizámos a primeira técnica em todos os casos, variando porém as condições experimentais e as particularidades de separação e purificação dos produtos. Por esta razão todas as preparações são descritas com certo pormenor.

Das complexonas cuja síntese se relata, três eram já conhecidas: os ácidos uramildiacético, *o*-carboxifeniliminodiacético e ciclohexiliminodiacético. Contudo, e tal como se disse anteriormente, estes produtos não foram antes obtidos em estado de pureza suficiente, pelo que foi necessário elaborar métodos mais perfeitos que ora se descrevem.

##### a. Síntese do ácido 5-aminobarbitúrico-7,7-diacético (uramildiacético)



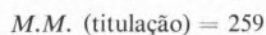
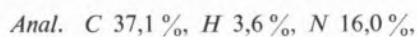
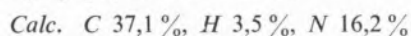
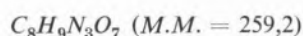
Uramil (*M. M.* = 143)      Ácido uramildiacético (*M. M.* = 259)

Suspenderam-se 10 g de uramil (0,07 moles) em 14 ml de  $NaOH$  5 M (0,07 moles); adicionaram-se 19 g de ácido cloroacético ( $\approx 0,2$  moles), previamente neutralizado com  $NaOH$ , agitando constantemente. Após a adição, a solução foi aquecida à ebulição e adicionaram-se 28 ml de  $NaOH$  5 M (0,14 moles) a uma velocidade tal que o pH da solução se manteve sempre

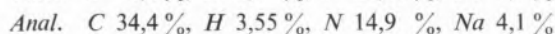
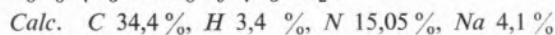
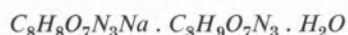
entre 8 e 10. Esta adição levou cerca de 30 minutos, após o que se obteve uma solução rósea que se ferveu durante mais dez minutos sem que se notasse variação de pH.

Arrefeceu-se em seguida num banho de gelo moído e adicionaram-se cerca de 40 ml de HCl concentrado, obtendo-se uma suspensão facilmente filtrável. Deixou-se esta repousar durante cerca de 1 hora, filtrou-se, e o sólido obtido recristalizou-se sucessivamente com HClO<sub>4</sub> 2M e água.

O produto secou-se a pressão reduzida sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtendo-se na forma de pequenas lamelas brancas fundindo com decomposição a 240°C.



Seguindo o método descrito por outros autores (16) obteve-se um sal ácido de sódio (p. 92) cuja composição foi estabelecida por titulação e análise.

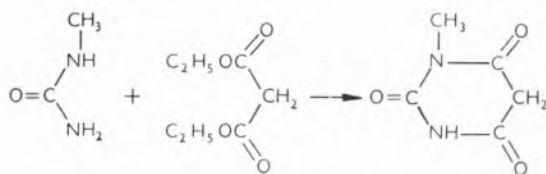


Obteve-se também ácido uramildiacético puro a partir deste sal ácido, por recristalizações sucessivas com HClO<sub>4</sub> 2 M e por eluição através de uma coluna de resina catiónica na forma ácida, seguida de concentração do eluído até à cristalização do produto. O primeiro método deu, porém, melhores resultados.

#### b. Síntese do ácido 1-metil-5-aminobarbitúrico-7,7-diacético (1-metiluramildiacético)

A síntese desta complexona foi realizada em três fases:

##### 1. Síntese do ácido 1-metilbarbitúrico



Metilureia  
(M. M. = 74)

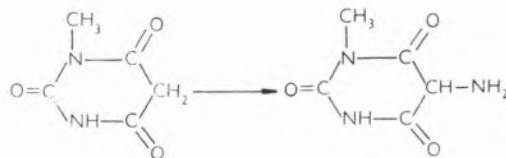
Malonato de dietilo  
(M. M. = 160)

Ácido 1-metilbarbitúrico  
(M. M. = 142)

Adicionaram-se 3 g de sódio metálico bem limpo ( $\approx 0,15$  átomos-grama) a 75 ml de álcool absoluto, previamente destilado sobre aparas de cálcio, num balão de três tubuladuras munido com agitador e condensador de refluxo. Depois da dissolução adicionaram-se, de uma só vez, 20 g de malonato de dietilo (0,125 moles) e em seguida, gota a gota e com forte agitação, uma solução de 9,3 g de metilureia (0,125 moles) em 50 ml de álcool absoluto. Após a adição manteve-se a mistura em refluxo durante 5 horas, precipitando, entretanto, o metilbarbiturato de sódio. Arrefeceu-se então a suspensão, filtrou-se, lavou-se com etanol e secou-se. Obtiveram-se 12 g do produto (rendimento 60%).

Dissolveram-se 8,2 g deste (0,05 moles) em 200 ml de água e adicionaram-se 2,6 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (0,05 moles). O ácido 1-metilbarbitúrico não precipitou imediatamente e a solução foi logo usada para a segunda fase de preparação.

##### 2. Síntese do ácido 1-metil-5-aminobarbitúrico (1-metiluramil)



Ácido 1-metilbarbitúrico  
(M. M. = 142)

Ácido 1-metil  
5-aminobarbitúrico  
(M. M. = 157)

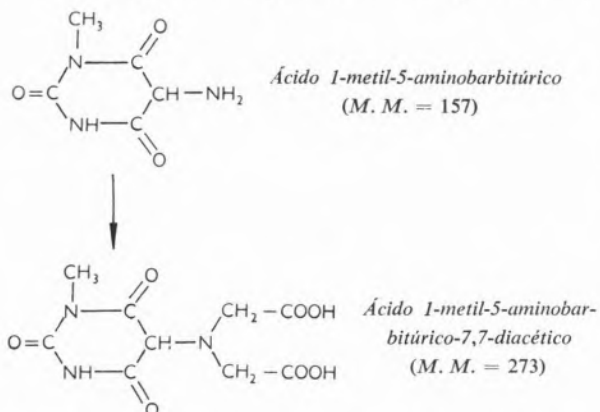
A solução obtida na fase anterior foi tratada com 3,8 g de nitrito de sódio (0,055 moles) desenvolvendo-se imediatamente a cor característica do derivado nitroso. Levou-se a solução à ebulição e adicionaram-se de uma só vez 30 g de ditonito de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) dissolvidos em 200 ml de amónia 1:3. A solução, que descorou em poucos segundos, foi fervida durante cerca de 1 hora até começo de precipitação. Por arrefecimento separou-se o 1-metiluramil, que foi filtrado, lavado com água e seco na estufa.

Obtiveram-se 4 g (rendimento 50%) de um pó branco com ponto de fusão 260-1°C dec. (literatura: 253-6°).

##### 3. Síntese do ácido 1-metil-5-aminobarbitúrico-7,7-diacético.

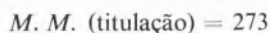
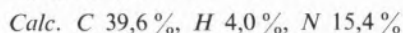
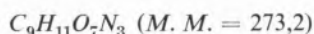
Condensaram-se 3,1 g de ácido 1-metil-5-aminobarbitúrico (0,02 moles) com 5,5 g de ácido cloroacético

( $\approx 0,06$  moles) usando a técnica já descrita na preparação do ácido uramildiacético. Depois de acidificar a mistura reaccional com 6 ml de *HCl* concentrado, a solução foi deixada repousar de um dia para o outro,



formando-se um precipitado branco que se filtrou. Devido à elevada solubilidade em água deste produto, o método de recristalização com ácido perclórico não era aconselhável. Obtiveram-se bons resultados passando uma solução aquosa da substância por uma coluna catiónica na forma ácida e concentrando o eluído até se verificar a cristalização (para pormenores ver p. 180). O ácido 1-metil-5-aminobarbiturico-7,7-diacético foi finalmente obtido sob a forma de um pó branco, *p. f.* =  $205-6^{\circ}\text{C dec.}$

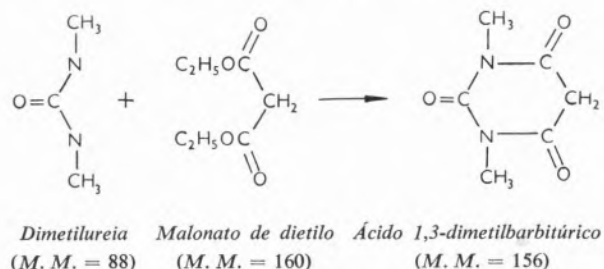
Rendimento: 2,7 g (50%).



### c. Síntese do ácido 1,3-dimetil-5-aminobarbitúrico-7,7-diacético (1,3-dimetiluramildiacético)

A síntese desta complexona foi também realizada em três fases:

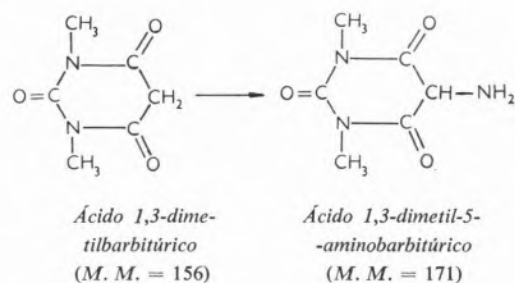
#### 1. Síntese do ácido 1,3-dimetilbarbitúrico



Seguindo a técnica descrita para a preparação do ácido 1-metilbarbitúrico, condensaram-se 40 g de malonato de dietilo (0,25 moles) com 22 g de dimetilureia (0,25 moles).

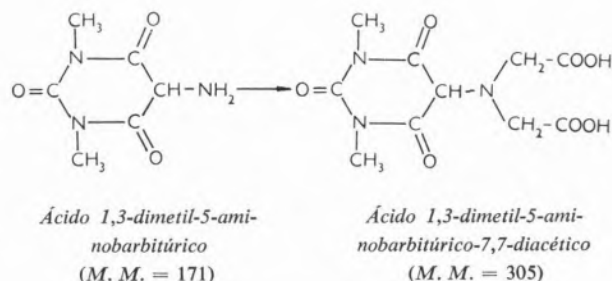
As quantidades de álcool absoluto e sódio foram duplicadas e o período de refluxo aumentado para 7 horas. O precipitado de 1,3-dimetilbarbiturato de sódio foi filtrado, lavado com etanol e seco na estufa. Dissolveram-se 8,9 g (0,05 moles) em 200 ml de água e adicionaram-se 2,6 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ( $\approx 0,05$  moles). O ácido 1,3-dimetilbarbitúrico precipitou imediatamente em agulhas incolores que se filtraram e secaram a pressão reduzida. O rendimento foi quantitativo e o produto apresentou um ponto de fusão nítido a  $124^{\circ}\text{C}$  (literatura:  $123^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2. Síntese do ácido 1,3-dimetil-5-aminobarbitúrico (1,3-dimetiluramil)



7,9 g de ácido 1,3-dimetilbarbitúrico (0,05 moles) foram dissolvidos em 350 ml de água e a solução tratada com 3,9 g de nitrito de sódio (0,055 moles). A solução tomou a cor púrpura devida à formação do derivado nitroso. Após a adição de ditonito de sódio, fervura e aquecimento, tal como foi descrito anteriormente, obteve-se o produto desejado em agregados cristalinos muito leves. Rendimento: 7 g (82%). *p. f.*  $\approx 200^{\circ}\text{C dec.}$  (literatura  $\approx 200^{\circ}\text{C dec.}$ ).

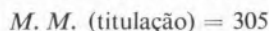
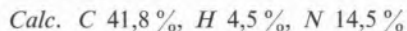
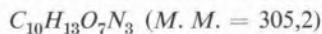
#### 3. Síntese do ácido 1,3-dimetil-5-aminobarbitúrico-7,7-diacético



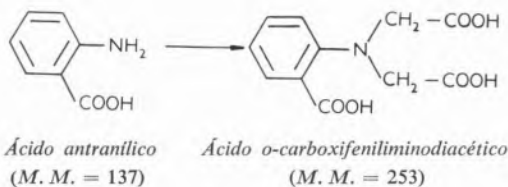


4,3 g de 1,3-dimetiluramil (0,025 moles) foram condensados com ácido cloroacético (6,5 g), seguindo a técnica habitual. Depois de acidificar a mistura com 7,5 ml de *HCl* concentrado a solução foi deixada repousar de um dia para o outro, obtendo-se uma substância que se recristalizou duas vezes com *HClO<sub>4</sub>* 2 M e, finalmente, com água. O produto cristalino obtido funde a 198°C *dec.* Rendimento: 4 g (53 %).

O peso molecular calculado por titulação correspondia ao da complexona desejada com uma molécula de água; após secagem a 100°C, sob pressão reduzida, durante cerca de 10 horas, o produto perdeu 5,85 % do seu peso, o que confirmou a presença de 1 mole de água de cristalização por mole da complexona (percentagem calculada: 5,90 %). O produto anidro foi analisado.



d. *Síntese do ácido o-carboxifeniliminodiacético (antranildiacético)*

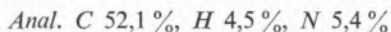
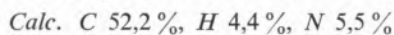


Dissolveram-se 13,7 g de ácido antranílico (0,1 moles) em 20 ml de *NaOH* 5 M (0,1 moles) e juntaram-se 30 g de ácido cloroacético ( $\approx 0,3$  moles), previamente neutralizado com soda cáustica. A solução foi aquecida à ebulição e adicionaram-se 40 ml de *NaOH* 5 M (0,2 moles) gota a gota, de modo que o pH da solução se mantivesse sempre entre 8 e 10. Esta operação foi facilmente controlada, pois a pH 9 a mistura toma uma cor verde-escura.

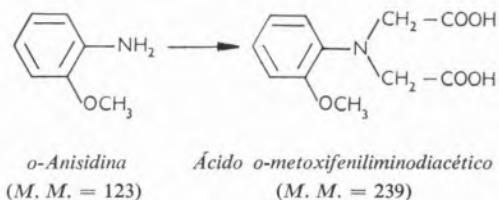
Após a adição, que levou cerca de 30 minutos, a solução foi fervida durante 10 minutos sem que se notasse variação de pH; em seguida arrefeceu-se com gelo e acidificou-se com 30 ml de *HCl* concentrado. Obteve-se um precipitado que se recristalizou com 200 ml de

água, obtendo-se um produto cristalino em palhetas brancas, *p. f.* = 212-4°C (literatura: 212°C).

Rendimento: 10 g (40 %)

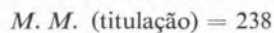
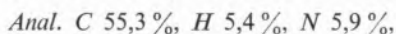
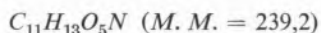


e. *Síntese do ácido o-metoxifeniliminodiacético*

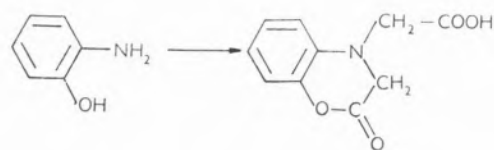
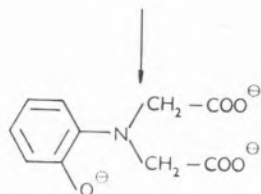


12,3 g de *o*-anisidina recentemente destilada (0,1 moles) foram emulsionadas com 25 ml de água e adicionaram-se 40 g de ácido cloroacético ( $\approx 0,4$  moles), previamente neutralizado com soda cáustica. A técnica habitual de adição de *NaOH* 5 M gota a gota, a uma temperatura próxima do ponto de ebulição, deu resultados satisfatórios apenas até à condensação com o primeiro equivalente de cloroacetato, levando à formação de ácido *o*-metoxifeniliminomonoacético; a condensação com o segundo equivalente exigiu adição com a mistura em refluxo e levou cerca de 6 horas. Por acidificação com 30 ml de *HCl* concentrado precipitou um óleo solúvel em excesso de ácido que solidificou rapidamente, sendo filtrado, lavado e recristalizado com água e gotas de etanol. Obteve-se finalmente um pó branco, *p. f.* = 104-5°C.

Rendimento: 2,4 g (10 %)



O baixo rendimento da preparação e as condições enérgicas exigidas evidenciam a obstrução exercida pelo grupo metoxilo à introdução do segundo radical acetato. Com menor tempo de reacção ou menor excesso de ácido cloroacético obtém-se uma mistura de mono- e di-derivados. O primeiro é facilmente sintetizado pelo método usual, sendo obtido em agulhas incolores, *p. f.* = 143-4°C (de etanol a 50 %).

f. Síntese do ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético*o*-Aminofenol  
(M. M. = 109)Ácido 3,4-dihidro-2-oxo  
1,4-benzomorfolina-4-acético  
(M. M. = 207)*o*-Hidroxifeniliminodiacetato  
(M. M. do ácido = 225)

Suspenderam-se 10,9 g de *o*-aminofenol recristalizado (0,1 moles) em 25 ml de água e adicionaram-se 30 g de ácido cloroacético ( $\approx 0,3$  moles) previamente neutralizado com soda cáustica.

A suspensão foi levada à ebulição e manteve-se 4 horas em refluxo, durante as quais se adicionaram 60 ml de NaOH 5 M (0,3 moles), conservando o pH da mistura entre 8 e 10, tanto quanto possível. O sólido dissolveu-se totalmente e o aquecimento foi interrompido quando deixou de se observar variação no pH.

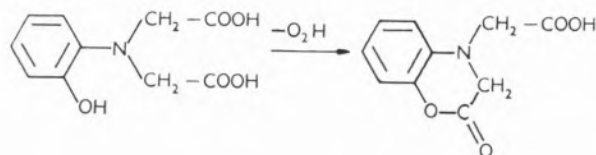
Por arrefecimento e acidificação com 30 ml de HCl concentrado precipitou uma substância que se filtrou e recristalizou duas vezes com etanol a 50%. Obteve-se um produto cristalino em lamelas incolores, *p.f.* = 178-9°C.

A titulação deste mostrou tratar-se de um ácido monobásico com peso molecular igual a cerca de 207; no entanto, o produto dava reacção positiva com o reagente cálcio-eriocromo T (ver p. 180) e, ao adicionar três equivalentes de base, titulando em seguida com um padrão ácido, obteve-se uma curva com três patamares de neutralização, correspondendo a um ácido tribásico com peso molecular igual a cerca de 225.

Estes factos sugerem a possível formação de uma  $\delta$ -lactona derivada do ácido *o*-hidroxifeniliminodiacético por eliminação intramolecular de água.

A presença do anel lactónico foi confirmada pelo espectro infravermelho, que apresenta uma banda de

absorção com  $\lambda_{max} = 1760 \text{ cm}^{-1}$  (emulsão em Nujol). A existência de outra banda a  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente a um grupo carboxilo normal, mostra ainda que a lactona não é dipolar no estado sólido.



A análise elementar apoia também a hipótese sugerida.

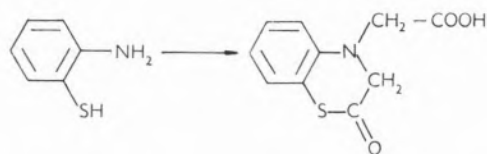
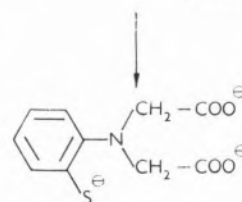
$C_{10}H_9O_4N$  (M. M. = 207,2)

Calc. C 58,0%, H 4,3%, N 6,8%

Anal. C 58,0%, H 4,4%, N 6,6%

M. M. (titulação) = 207

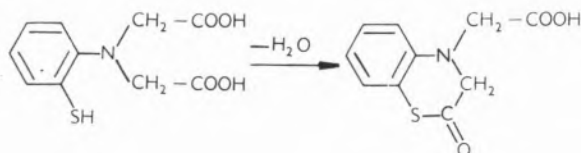
A preparação eventual do ácido 3,4-dihidro-2-oxo-1,4-benzomorfolina-4-acético, *p.f.* = 180-2°C, foi descrita anteriormente (56). As nossas conclusões estão de acordo com os resultados dos investigadores anteriores, que apontam uma frequência de absorção máxima a  $1769 \text{ cm}^{-1}$ ; os dados analíticos apresentados por estes estão, no entanto, errados, pois correspondem a uma substância de fórmula  $C_{16}H_{14}O_4N_2$ , que precede a referida lactona no texto do artigo (*loc. cit.*, p. 1297).

g. Síntese do ácido *o*-mercaptofeniliminodiacético*o*-Aminotiofenol  
(M. M. = 125)Ácido 3,4-dihidro-2-oxo  
1,4-benzotiazina-4-acético  
(M. M. = 223)*o*-Mercaptofeniliminodiacetato  
(M. M. do ácido = 241)

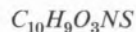
12,5 g de *o*-aminotiofenol (0,1 moles) foram emulsionados com 25 ml de água e adicionaram-se 30 g de

ácido cloroacético (~ 0,3 moles) previamente neutralizado com soda cáustica.

A mistura foi aquecida a 50-60° e adicionaram-se 60 ml de NaOH 5 M (0,3 moles) mantendo o pH da solução entre 8 e 10, o que levou cerca de 24 horas. Arrefeceu-se em seguida com gelo e o precipitado obtido foi filtrado (produto **C**). Acidificou-se o filtrado com 30 ml de HCl concentrado e deixou-se repousar de um dia para o outro; obteve-se um precipitado branco que se filtrou e recristalizou com etanol a 50 %; separou-se primeiro um óleo que solidificou rapidamente e foi filtrado (produto **A**) e das águas-mães obtiveram-se ainda cristais incolores após repouso prolongado (produto **B**). A titulação dos produtos **A** e **B** mostrou tratarem-se de ácidos monobásicos, ambos com peso molecular igual a cerca de 223; após adição de três equivalentes de base e fervura prolongada, a titulação com ácido deu uma curva idêntica com três patamares de neutralização. Por analogia com o caso anterior pensou-se que se teria formado uma  $\delta$ -tiolactona derivada do ácido pretendido por eliminação intramolecular de água:



A análise e os espectros no infravermelho confirmaram esta hipótese.



Calc. C 53,8 %, H 4,0 %, N 6,3 %

**A** : C 53,7 %, H 4,1 %, N 6,0 %

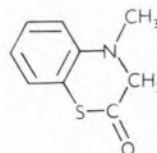
Anal.

**B** : C 53,8 %, H 4,0 %, N 6,5 %

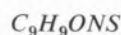
Acontece, porém, que os pontos de fusão dos produtos **A** e **B** são muito diferentes ( $p.f._A = 69-71^\circ C$  e  $p.f._B = 143-5^\circ C$ ), o que sugere que o produto **A** deveria estar contaminado com qualquer impureza. No entanto, notou-se que a hidrólise alcalina de **A** à temperatura de ebulição era completa em 30 minutos, enquanto que **B** necessitava pelo menos de 90 minutos; por outro lado, o ponto de fusão de **A** variou com

o tempo e, após cerca de dois meses, era praticamente o mesmo de **B**. Estes factos parecem compatíveis com a existência da  $\delta$ -tiolactona em duas formas poliméricas, mas o problema não foi profundado por estar fora do âmbito do presente trabalho.

O produto **C** formou-se em quantidades variáveis, aumentando com a temperatura da reacção, e sendo mesmo o produto principal quando se seguiu a técnica habitual. É uma substância extremamente estável, que pode ser recristalizada sem decomposição com ácido acético glacial ou ácido clorídrico concentrado, formando longas agulhas incolores com  $p.f. = 174-5^\circ C$ . O seu comportamento e modo de formação levaram a supor que poderia tratar-se de um produto da descarboxilação de **A** e **B**, correspondendo à estrutura



A análise elementar confirmou esta hipótese



Calc. C 60,3 %, H 5,0 %, N 7,3 %

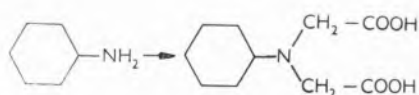
Anal. C 60,3 %, H 5,1 %, N 7,3 %

No espectro infravermelho, por outro lado, verifica-se o desaparecimento da banda correspondente ao grupo carboxilo livre que se notava nos espectros dos produtos **A** e **B**.

Produto	Frequência de absorção máxima: $cm^{-1}$	
<b>A</b> e <b>B</b> (ácido 3,4-dihidro-2-oxo-1,4-benzotiazina-4-acético)	1660 1703	Anel lactónico Grupo carboxilo livre
<b>C</b> (4-metil-3,4-dihidro-2-oxo-1,4-benzotiazina)	1640	Anel lactónico

Estas substâncias não parece terem sido sintetizadas anteriormente e encontram-se em estudo sob o ponto de vista das suas propriedades farmacológicas.

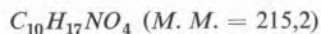
## h. Síntese do ácido ciclohexiliminodiacético



Ciclohexilamina      Ácido ciclohexiliminodiacético  
(M. M. = 99)              (M. M. = 215)

5 g de ciclohexilamina (0,05 moles) foram condensadas com ácido cloroacético da maneira habitual. A complexona não precipitou por acidificação, mesmo após repouso prolongado e tratamentos usuais. Tomou-se, portanto, uma parte alíquota da mistura reaccional e tratou-se com excesso de carbonato de bário; precipitou o complexonato de bário, que se filtrou e lavou, sendo em seguida tratado com um pequeno excesso de ácido sulfúrico diluído. O sulfato de bário formado aglomerou-se por fervura e, depois de repouso prolongado, filtrou-se por papel de filtro quantitativo. O filtrado foi levado à secura em banho-maria, obtendo-se a complexona impura em cristais incolores. Alguns destes foram então usados para induzir a precipitação no restante da mistura reaccional; a técnica deu resultado e o ácido ciclohexiliminodiacético precipitou lentamente em agulhas incolores. Após recristalização com etanol a 50 %, o produto foi seco a pressão reduzida e a 100°C até peso constante. Os cristais perderam a água de cristalização, transformando-se num pó branco, *p. f.* = 194-6°C.

Rendimento: 6 g (56 %)



Calc. C 55,8 %, H 8,0 %, N 6,5 %

Anál. C 55,9 %, H 8,2 %, N 6,8 %,

M. M. (titulação) = 215

## i. Purificação das complexonas com resinas permutadoras de catiões

Construiu-se uma coluna com um condensador vertical de LIEBIG, em cujo tubo interno se colocou a resina; deste modo foi possível, por circulação da água de um termostato, manter a temperatura da coluna a 60-70°C, de modo a evitar a precipitação das complexonas no seu interior.

A resina utilizada foi a Zeo-Carb 225, que se verificou ser a que possuía menos tendência para adsorver os ligantes a purificar. Antes de encher a coluna, a resina foi tratada com *HCl* 2 N para assegurar a remoção completa de todos os metais e, em seguida, lavada com água desionizada para remover o excesso de ácido, etanol para dissolver as impurezas orgânicas e, finalmente, água desionizada outra vez para remover todo o álcool. Estas operações foram sempre repetidas antes de cada purificação.

As complexonas a purificar dissolveram-se no mínimo volume de água a 60-70°C e as soluções foram passadas na coluna com o débito regulado a cerca de uma gota por segundo. Em seguida passou-se água desionizada até o eluído não dar reacção positiva com o reagente cálcio-ericrocromo *T*; em geral foi necessário cerca de 1 l de água por cada grama de complexona a tratar.

As complexonas recuperaram-se por evaporação do eluído até começo de cristalização ou até à secura, quando necessário.

j. Ensaio com o reagente cálcio-ericrocromo *T*

A reactividade das complexonas, que tem de se verificar em diversas circunstâncias (preparação, eluição de colunas de resinas, etc.), foi determinada por uma adaptação do método de SCHWARZENBACH e IRVING (57). Utiliza-se uma solução alcoólica de ericrocromo *T*, tamponizada a pH 10 com amónia e cloreto de amónio, que apresenta uma cor azul brilhante; adiciona-se uma gota de uma solução diluída de um sal de cálcio (água corrente é uma solução adequada), com o que o reagente toma a cor vermelha do complexo de cálcio. Se se adicionarem em seguida algumas gotas de solução de uma complexona, a cor do reagente reverte imediatamente ao azul inicial (ou passa a púrpura, se a complexona der complexos de cálcio pouco estáveis —  $\log K_{CaL} \leq 4$ ).

## 3.2 — SOLUÇÕES

## a) Material

Utilizou-se exclusivamente material de Pyrex, previamente desengordurado com mistura cromo-sulfúrica, lavado com uma solução concentrada e quente de EDTA para eliminar traços de metais e, finalmente, passado com água desionizada em abundância.

As soluções foram conservadas em frascos de polietileno, não mostrando qualquer sinal de alteração ou variações de concentração durante um período de vários meses.

#### b) Água

Toda a água utilizada neste trabalho é referida como «desionizada» e foi obtida por passagem de água destilada normal através de uma resina mista «Elgastat». O efluente sai com uma resistência superior a 4 megohms. cm e possíveis impurezas orgânicas são indetectáveis.

#### c) Complexonas

A pureza das complexonas foi cuidadosamente verificada em todos os casos; o carvão animal e o vegetal usados para a purificação e descoloração foram previamente tratados com uma solução concentrada de EDTA, lavados com água desionizada e secos na estufa ao abrigo de contaminações.

As soluções foram feitas com uma concentração da ordem dos  $10^{-3}$  M e aferidas por titulação com hidróxido de potássio-padrão, sendo os pontos de equivalência calculados pelo método de GRAN (58).

#### d) Catiões

As soluções dos catiões foram preparadas a partir dos respectivos nitratos, utilizando-se produtos pró-análise, quando possível; nos outros casos, os produtos foram purificados por recristalizações sucessivas.

As soluções foram feitas com uma concentração da ordem dos  $10^{-2}$  M e, em alguns casos,  $10^{-1}$  M e 1,2 M. Os títulos foram verificados periodicamente, em geral por titulações complexométricas.

#### e) Electrólitos de suporte

Utilizaram-se como electrólitos de suporte os nitratos de potássio e de tetrametilamónio; este último foi obtido por neutralização do hidróxido de tetrametilamónio comercial com ácido nítrico, evaporação da solução à secura e cristalizações repetidas do produto com etanol a 80%. A análise correspondeu à fórmula  $(CH_3)_4N.NO_3$ .

Prepararam-se soluções 1,200 M destas substâncias para ajustar a força iónica das tomas a titular e soluções 0,100 M para enchimento da ponte salina na montagem experimental.

#### f) Ácidos para calibrações

Para a calibração do aparelho de pH utilizaram-se soluções  $10^{-3}$  M de ácidos clorídrico e acético preparadas por diluição de produtos concentrados pró-análise. Preferiu-se o ácido clorídrico ao ácido perclórico porque com este não se poderia utilizar um electrólito

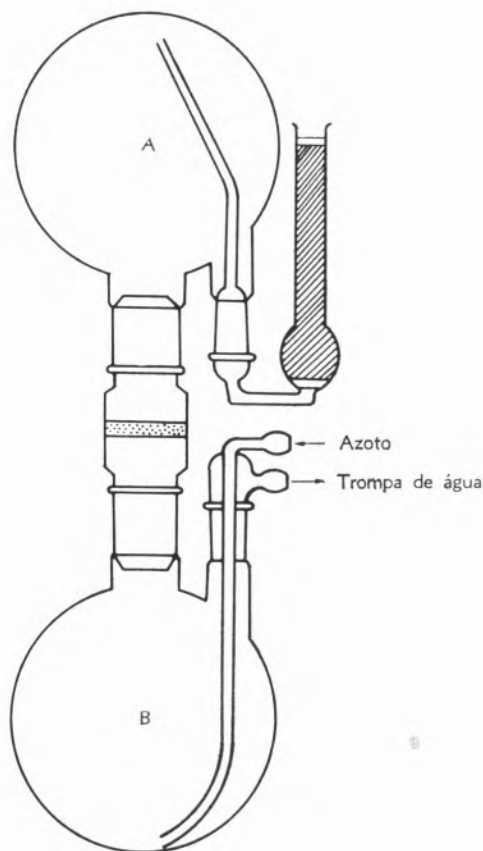


Fig. 18 — Esquema do aparelho utilizado para a preparação dos hidróxidos de potássio e de tetrametilamónio isentos de carbonato.

de suporte contendo potássio. No entanto usou-se este ácido em titulações por retorno, dado que a concentração final de  $KClO_4$  não excede a solubilidade deste sal.

g) *Tampões*

Para a aferição do aparelho de pH utilizaram-se tampões de ftalato de potássio 0,05 M e tetraborato de sódio 0,01 M, preparados com água previamente desionizada e fervida. As soluções foram renovadas mensalmente e tomaram-se precauções especiais para impedir o acesso do  $CO_2$  atmosférico ao tampão de bórax.

h) *Hidróxidos de tetrametilamónio e de potássio isentos de carbonato*

Para a preparação das soluções dos titulantes seguiu-se um método análogo ao recomendado por SCHWARZENBACH e BIEDERMAN (59). Utilizou-se o aparelho esquematizado na fig. 18, que é constituído essencialmente por dois balões de 1 l com duas tubuladuras ligados entre si por um tubo com cerca de 10 cm de comprimento, no interior do qual se soldou uma placa de vidro sinterizado. Um dos balões (**A**) é provido de um tubo com enchimento de cal-sodada; o outro (**B**) possui um sistema adequado para se poder passar azoto purificado através do conjunto e aplicar sucção, de modo a conseguir-se a filtração através da placa de vidro sinterizado. Descreve-se a seguir a técnica utilizada.

Dissolveram-se 16,987 g (0,100 moles) de nitrato de prata pró-análise em 100-200 ml de água desionizada e precipitou-se o  $Ag_2O$  no balão **A** com uma solução concentrada de soda cáustica, tanto quanto possível isenta de carbonato.

O sólido lavou-se diversas vezes, por decantação, com água fervente, até não se verificar alteração no pH das águas de lavagem. Na última lavagem ferveu-se a suspensão durante alguns minutos para converter em óxido todo o carbonato que pudesse existir. Decantou-se a última porção de água e adicionaram-se 14,910 g de cloreto de potássio (ou 20,106 g de iodeto de tetrametilamónio) dissolvidos em 500 ml de água desionizada e fervida recentemente. Fez-se borbulhar azoto

purificado no balão durante uma hora, após o que se tapou herméticamente, colocando-se num agitador durante 3 horas.

Cerca do fim da reacção fez-se passar azoto pelo balão **B** e tubo de ligação durante alguns minutos e, com o aparelho na posição invertida (isto é, com **B** em cima), adaptou-se rapidamente o balão **A**, interrompendo a passagem de azoto. Invertendo lentamente o conjunto, aplicou-se uma leve sucção em **B**. Obteve-se assim uma solução límpida de  $KOH$  ou  $(CH_3)_4NOH$ , que se transferiu por pressão de azoto para o reservatório do aparelho de titulação.

Diluiu-se em seguida a solução a cerca de 1 l, aferiu-se e ajustou-se a força iónica a 0,100 M por conveniente adição de nitratos de potássio ou tetrametilamónio, tendo em conta a neutralização dos iões hidroxilo que tem lugar nas reacções com as complexonas.

Com os cuidados referidos conseguiram-se soluções de titulante absolutamente isentas de carbonato.

## 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, o-methoxyphenyliminodiacetic acid, o-mercaptophenyliminodiacetic acid, o-carboxyphenyliminodiacetic acid and cyclohexyliminodiacetic acid).*



## ACTUALIDADES

### PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1965

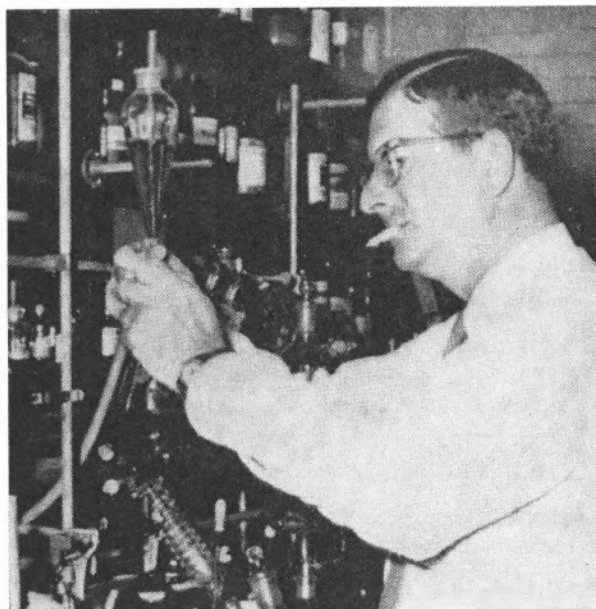
Foi atribuída esta distinção ímpar ao Prof. Robert Burns Woodward pelas suas contribuições sensacionais na síntese orgânica.

Este cientista nasceu em 1917 na cidade de Boston (Mass.), mostrando já como aluno grande interesse pela Química. Iniciou os seus estudos universitários no M. I. T., onde obteve, com 19 anos de idade, o

seu B. Sc. e, no ano seguinte, o Ph. D. Quase imediatamente entrou na Universidade de Harvard como assistente de investigação científica; desde 1963 que ocupa nessa Universidade a cadeira «Donner» das Ciências da Natureza.

Woodward dedicou-se nomeadamente ao estudo da estrutura e à síntese total de substâncias naturais particularmente interessantes. Em 1944 distinguiu-se com a primeira síntese da quinina. A seguir ocupou-se de modelos proteicos, mas já em 1951 sintetizou a cortisona e o colesterol, em 1954 a estricnina e em 1962 algumas tetraciclina. O seu êxito mais importante foi, contudo, a síntese total duma clorofila.

Fez sensação, em 1945, o seu estudo acerca da constituição duma penicilina e das vias biológicas que conduzem do esqualeno, poliprenóide acíclico, aos esteróides. Devem-se também a este cientista novos



conceitos sobre o mecanismo da reacção química: estabeleceu recentemente novas interpretações teóricas sobre pormenores espaciais dos deslocamentos electrónicos em determinados tipos de reacção.

O seu mérito consiste, em particular, no estilo do seu trabalho, que, graças a um elevado rendimento, permitiu, em tempo curto, a síntese de compostos muito complexos, segundo planificação racional, com bases teóricas.

Escreve normalmente os seus trabalhos em estilo elegante e inspirador, tendo criado uma nova escola de professores universitários.

KURT JACOBSON

---

## NOMENCLATURA DE ESPECTROMETRIA

---

Atendendo a dificuldades verificadas na utilização de termos correntes em trabalhos de espectrometria, submetemos a diferentes especialistas e filólogos a lista apresentada a seguir. Das suas sugestões e conclusões apurámos serem estes os termos mais correctos em português.

**ABSORTIVIDADE ( $a$ )** — Quociente da absorvência pelo produto da concentração da substância (em  $\text{g}/\text{dm}^3$ ) pelo percurso na amostra:  $a = A/bc$ .

**ABSORTIVIDADE MOLAR ( $c$ )** — Produto da adsortividade pela massa molecular da substância.

**ABSORVÊNCIA ( $A$ )** — Logaritmo decimal do recíproco da transmitência.

**ANGSTRÖM ( $\text{Å}$ )** — Unidade de comprimento igual a  $1/6438,4696$  do comprimento de onda da linha vermelha do cádmio. Na prática tomado como sendo igual a  $10^{-8}$  cm.

**COMPRIMENTO DE ONDA** — Distância, medida ao longo da linha de propagação, entre dois pontos em fase, em ondas adjacentes (dado geralmente em  $m\mu$ ,  $\text{Å}$  e  $\mu$ ).

**CONCENTRAÇÃO ( $c$ )** — Quantidade de substância contida na unidade de quantidade da amostra.

**ESPECTROFOTÓMETRO** — Espectrómetro equipado de modo a fornecer a relação entre a energia radiante de dois feixes, em função do comprimento de onda. Esses dois feixes podem ser separados quer no espaço, quer em tempo, quer mesmo em ambos.

**ESPECTRÓGRAFO** — Instrumento com uma fenda para entrada de luz, um dispositivo de dispersão e um sistema de registo fotográfico para registo do espectro. A energia radiante emergente do sistema óptico é integrada no tempo e a quantidade registada é uma função da energia radiante.

**ESPECTROMETRIA** — Ramo da física relativo à medida de espectros.

**ESPECTRÓMETRO ÓPTICO** — Instrumento com uma fenda para entrada de luz, um dispositivo de dispersão e uma ou mais fendas de saída, com o qual se podem efectuar medidas a determinados comprimentos de onda dentro da zona espectral ou percorrer essa zona. A quantidade detectada é função da energia radiante.

**FREQUÊNCIA** — Número de ciclos por unidade de tempo.

**INFRAVERMELHO** — Região do espectro electromagnético que se estende aproximadamente de 0,78 a 300  $\mu\text{m}$ .

**MÍCRON ( $\mu$ )** — Unidade de comprimento igual a  $10^{-6}$  m.

**MILIMÍCRON ( $m\mu$ )** — Unidade de comprimento igual a um milésimo de micron. Praticamente igual a 10  $\text{Å}$  (não exactamente).

**NÚMERO DE ONDAS** — Número de ondas por unidade de comprimento. A unidade corrente é o inverso do centímetro,  $\text{cm}^{-1}$ .

**PERCURSO NA AMOSTRA ( $b$ )** — Comprimento interior da tina (ou célula) que contém a amostra, dado normalmente em centímetros.

**TRANSMITÊNCIA ( $T$ )** — Relação entre a energia radiante transmitida pela amostra e a recebida por ela.

**ULTRAVIOLETA** — Região do espectro electromagnético que se estende aproximadamente de 10 a 380  $m\mu$ .

**VISÍVEL** — Designação corrente da região do espectro electromagnético visível ao olho humano e que se estende aproximadamente de 380 a 780  $m\mu$ .



## GLOSSÁRIO PARA RELATÓRIOS DE INVESTIGAÇÃO

A revista *Technology News-Letter* publicou um glossário para artigos e relatórios de investigação, de autor desconhecido, do qual se fez a adaptação resumida que a seguir se apresenta e se justifica pelo certo espírito de humor que evidencia. Nesta adaptação indica-se, para cada caso, em *itálico*, o que se supõe ser o verdadeiro significado das expressões utilizadas, ou, pelo menos, o que o respectivo autor teria em mente.



### INTRODUÇÃO

- É, de há muito, sabido que...  
*(Não tive pachorra de procurar a referência original)*
- de grande importância teórica e prática...  
*(interessa-me muito a mim)*
- Ainda que não tenha sido possível dar respostas concretas a estas questões...  
*(As experiências não satisfazem, mas sempre julguei que podia aproveitar isto para publicar um trabalho)...*

### PROCESSO EXPERIMENTAL

- Escolheu-se o sistema W-Ph como especialmente apto para mostrar o comportamento previsto...  
*(O tipo que trabalha no laboratório aqui ao lado já conseguiu assim alguma coisa)*
- Escolheram-se três das amostras para estudo pormenorizado  
*(Os resultados das outras não fazem sentido e desprezaram-se)*

### RESULTADOS

- Mostram-se resultados típicos  
*(Mostram-se os melhores resultados)*
- Se bem que alguns pormenores se tenham perdido na reprodução, é evidente, na microfotografia original, que...  
*(É impossível concluir alguma coisa da microfotografia)*
- É de presumir que, para períodos mais longos,...  
*(Não tive tempo para mais)*
- Estes resultados relatar-se-ão noutra oportunidade...  
*(Talvez eu possa voltar a isto em qualquer altura)*

- Os valores de mais confiança são os de Jones...  
*(Foi um discípulo meu)*

### DISCUSSÃO

- Julga-se que...  
*(Eu julgo)*
- Julga-se geralmente que...  
*(Há um par de sujeitos que pensam também assim)*
- Poder-se-ia objectar que...  
*(Tenho uma resposta tão boa para esta objecção, que eu mesmo vou levantá-la agora)*
- É claro que é necessário ainda muito trabalho adicional antes de se poder compreender perfeitamente...  
*(Não entendo isto)*
- Infelizmente, ainda não foi formulada uma teoria quantitativa que dê conta destes efeitos...  
*(Os outros também não entendem)*
- Correcto, dentro da ordem de grandeza...  
*(Errado)*
- Espera-se que este trabalho estimule novos trabalhos neste campo...  
*(Este artigo não é grande coisa, como também o não são os de outros tipos sobre este mísero assunto)*

### AGRADECIMENTOS

- São devidos agradecimentos a Joe Glotz pelo auxílio na parte experimental e a John Doe pelas valiosas discussões...  
*(Glotz fez o trabalho e Doe interpretou os resultados)*

---

# NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

---

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

---

## NÚCLEO DE LISBOA

Aos dez dias do mês de Novembro 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 JACOBSONH.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia, foram admitidos como sócios os seguintes senhores: Dr.<sup>ª</sup> RAQUEL LEONOR RAMOS DE AZEVEDO BATALHA, Eng.<sup>ª</sup> MARIA EDITE RIBEIRO COELHO, Dr.<sup>ª</sup> HELENA AUGUSTA DE OLIVEIRA LOPES, Dr.<sup>ª</sup> MARIA ELISA VIRIATO DE MATOS MAIA, estudante de Engenharia Químico-Industrial JOSÉ CARLOS PEREIRA MARQUES, Eng.<sup>ª</sup> AMÉLIA MARIA MORAIS FARIA MONTEIRO, Eng.<sup>ª</sup> MARIA TERESA ROSSI RUANO PERA, estudante de Engenharia Química ANTÓNIO FAUSTO LUCAS RODRIGUES PIRES, Dr.<sup>ª</sup> MARIA DA PAZ RESENDE LOPES RODRIGUES, Eng.<sup>º</sup> FRANCISCO JOSÉ DA SILVEIRA SARAGOÇA, Eng.<sup>ª</sup> ANA TELMA DOS REIS E SOUSA, Eng.<sup>º</sup> ANTÓNIO ILDEFONSO ANTUNES TOMÁS e Dr.<sup>ª</sup> MARIA ANTÓNIA MAIA E VALE.

Tomou em seguida a palavra o presidente, que fez um relatório da sua representação à reunião da União Internacional de Química Pura e Aplicada, realizada em Paris no mês de Julho, salientando a necessidade de uma colaboração mais regular com a IUPAC, de modo a que um representante português possa ser eleito para uma das comissões permanentes, o que permitiria resolver simultaneamente o problema financeiro, uma vez que este representante teria as deslocações pagas pela União.

Cumprimentou em seguida a comissão encarregada da revisão dos estatutos da Sociedade, por ter terminado o seu trabalho, tornando assim possível a sua discussão numa assembleia geral a reunir brevemente.

Foi em seguida projectado um filme colorido sobre Processos Analíticos, por amável deferência da Merck Portuguesa.

---

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

---

## INAUGURAÇÃO DAS INSTALAÇÕES FABRIS NO CARREGADO

A CIPAN — Companhia Industrial Produtora de Antibióticos, S. A. R. L., inaugurou no passado dia 14 de Outubro de 1965 as suas novas instalações fabris na Vala do Carregado, junto à estação de caminho-de-ferro Carregado-Alenquer. Esta empresa está integrada num grupo de empreendimentos portugueses que inclui os Laboratórios ATRAL, S. A. R. L., de Lisboa, Laboratórios ATRAL del Perú, S. A., de Lima, e Laboratórios ASLA, S. A., de Madrid.

As instalações industriais que agora entraram em actividade foram calculadas para produzir todos os antibióticos com valor terapêutico, de modo a satisfazer as exigências totais do mercado nacional e ainda mais cerca de 30 % para exportação. A área coberta é de 7000 m<sup>2</sup>, sendo o total da área coberta do grupo farmacêutico ATRAL-CIPAN, nestas instalações, de 32 000 m<sup>2</sup>. O investimento inicial total atinge o valor de cerca de 130 mil contos.

Sabendo-se que mais de metade dos medicamentos consumidos nos últimos anos são antibióticos, avalia-se bem do que representa para a indústria portuguesa a montagem desta unidade fabril. Em determinados casos os antibióticos poderão ainda ser utilizados para preservação de alimentos, permitindo a sua conservação durante largos períodos. Também o micélio resultante da filtração do caldo produtor dos antibióticos poderá ser utilizado, depois de tratado e enriquecido, em nutrição animal.

Os antibióticos são preparados principalmente por biossíntese, processo que consiste na cultura, em condições especiais, de um fungo que, como resultado do seu metabolismo, produz um ou mais antibióticos. O inóculo é a cultura primária de esporos seleccionados desse fungo, obtida em balões esterilizados, e que vai servir para a sementeira dos fermentadores. Da selecção e tratamento deste fungo depende o rendimento da fermentação e, conseqüentemente, da produção.

Estes trabalhos são realizados por pessoal altamente especializado, sob a direcção de micologistas experimentados, que, constantemente, procuram obter estirpes cada vez mais produtivas, mantendo-se, por isso, em permanente investigação. O conteúdo dos balões é lançado, nas mais rigorosas condições de assepsia, para os fermentadores mais pequenos, chamados «seeds», os quais contêm já um meio de cultura apropriado, devidamente esterilizado pelo vapor.

Depois de a fermentação ter atingido nestes fermentadores, de capacidade não superior a 350 l, um desenvolvimento julgado conveniente, o seu conteúdo é transferido, evitando toda e qualquer possibilidade de inquinação, para os fermentadores médios, de cerca de 3 500 l, onde a cultura se continua a desenvolver até estar em condições de passar para os maiores, de 30 000 l ou mesmo de 50 000 l.

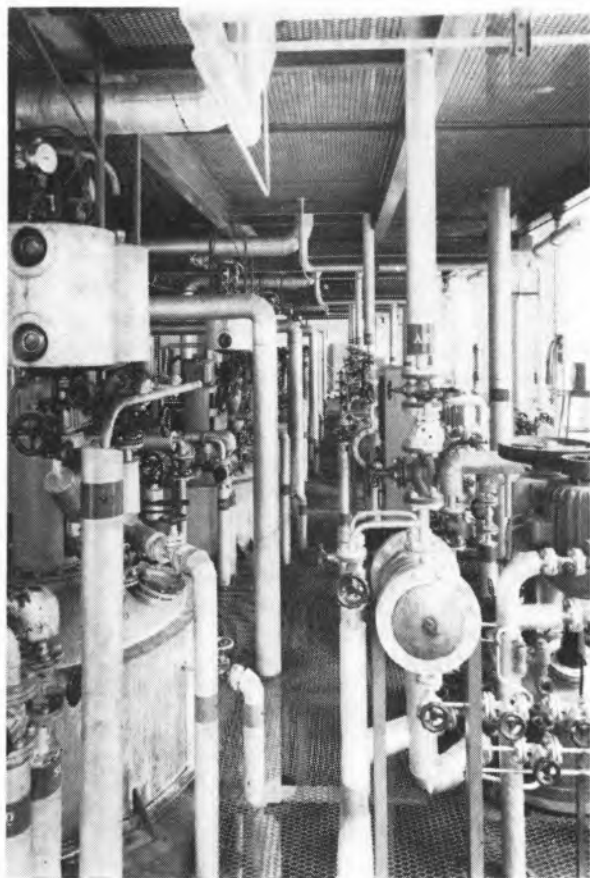
Nestes últimos, tem lugar o desenvolvimento da cultura até ser obtido um rendimento de produção de interesse industrial.

São necessárias as maiores precauções durante a fermentação, havendo que garantir fornecimento contínuo de vapor, salmoura, ar esterilizado, etc., assegurando-se à cultura a temperatura e o arejamento ideais, com uma agitação e um pH adequados, os quais têm de ser constantemente controlados.

Várias adições se fazem também, nomeadamente de precursores e antiespumantes, para que a fermentação resulte satisfatória. Deste modo se justifica que, para cada fermentador, haja aparelhagem de *contrôle* independente.

O caldo fermentado, obtido como resultado final desta fase de fabricação, é recebido em depósitos apropriados com a capacidade de 10 000 l cada um.

Dos depósitos, o caldo fermentado é bombado para o filtro



rotativo, de características especiais, que, por acção do vácuo e com o auxílio de substâncias auxiliares da filtração, faz separar, para um lado, o caldo rico em antibióticos e, para outro, o micélio, o qual, depois de seco, é usado modernamente na alimentação suplementar de animais, técnica hoje universalmente aceite.

O caldo rico em antibiótico é, em seguida, sujeito a uma série de tratamentos, variáveis consoante as circunstâncias e o antibiótico que se está obtendo, mas que têm em vista concentrar e purificar o produto.

Fundamentalmente, há que misturar o caldo com solventes, levando o produto a centrifugar para serem separadas duas partes: o caldo exausto e o solvente rico em antibiótico. Este

continua a ser sujeito a tratamentos, tendentes a purificá-lo cada vez mais. O caldo exausto vai à destilaria para ser recuperado o solvente que contém.

Ao produto, são em seguida adicionados reagentes para depuração e precipitantes, tendentes a purificá-lo até à sua cristalização final, último estado a atingir nesta fase de fabrico.

A secagem, efectuada logo a seguir, é feita por meio de estufas especiais, de maneira a serem eliminados os resíduos de humidade ou solventes que ainda existem. Procede-se então à embalagem, depois de o produto ter sido sujeito a todas as provas laboratoriais de *contrôle*, especificadas por todas as farmácias.

O produto é então armazenado, aguardando a oportunidade para ser transformado, de harmonia com a sua utilização futura.

Os antibióticos não estéreis (uso oral) são transformados pelos processos usuais em técnica farmacéutica.

Os antibióticos estéreis (uso injectável) sobem ao Bloco Estéril, sector que ocupa a maior parte do 3.º piso da fábrica, onde todos os cuidados de assepsia são mais rigorosos ainda do que nos mais modernos blocos operatórios hospitalares.

Um grupo de laboratórios de microbiologia, de química, de *contrôle* e de investigação efectua o apoio técnico e científico das instalações fabris.

Estes laboratórios ocupam um andar completo — o 2.º piso — e estão apetrechados com o mais moderno equipamento, a fim de garantir, também, a continuidade das investigações que há vários anos se têm vindo a realizar, no sentido de conseguir estirpes de microrganismos mais produtivas, assim como outras novas.

---

## INSTITUTO DE ALTA CULTURA

---

### «PRÉMIOS DE INVESTIGAÇÃO»

A fim de estimular a actividade científica dos bolseiros, permitindo, ao mesmo tempo, uma selecção mais objectiva dos valores, e fazer entrar a nossa produção científica no movimento intelectual internacional, o Conselho Superior do Instituto de Alta Cultura, com a aprovação do Ministro da Educação Nacional, decidiu atribuir subsídios de compensação, sob a denominação de «Prémios de Investigação», aos bolseiros que se tenham distinguido, a partir de Janeiro de 1965, ou venham a distinguir-se, pela publicação de trabalhos de investigação fundamental em revistas estrangeiras de categoria internacional ou em revistas portuguesas de igual categoria e difusão.

Na classe das ciências matemáticas, físicas, químicas, biológicas e naturais só se considerarão os artigos ou notas de prioridade, com um mínimo de três páginas, publicados em revistas estrangeiras de colaboração internacional ou em revistas portuguesas de igual categoria. Admitem-se unicamente originais em inglês, francês ou alemão, bastando a simples apresentação da separata para a candidatura ao prémio. Excluem-se, para o efeito, *rapports*, *comptes rendus* ou actas de conferências, congressos, simpósios ou reuniões equivalentes.

Na classe das ciências humanas e nas artes, as condições para a atribuição dos prémios serão oportunamente fixadas.

---

**CURSO DE INTRODUÇÃO À CROMATOGRAFIA DE FASE GASOSA**


---

Organizado pelo Eng.<sup>o</sup> Marcelino Costa, I.<sup>o</sup> assistente da Faculdade de Engenharia do Porto, e por Wilkens Instrument & Research, Inc., e Emilio de Azevedo Campos & C.<sup>a</sup>, L.<sup>da</sup>, em colaboração com o Instituto Superior Técnico, realizou-se de 12 a 15 de Outubro de 1965, no Laboratório de Química Orgânica deste Instituto, um curso com o seguinte programa:

- 1 — Introdução. Fenómenos físico-químicos predominantes: absorção, partição, permuta iónica. Tipos de cromatografia praticamente disponíveis. Aplicação da cromatografia.
- 2 — Cromatografia em fase gasosa. Teoria. Cromatografia de um componente. Classificação das teorias cromatográficas. Cromatograma de um componente. Factores que influenciam a posição e a forma de um pico. Cromatografia ideal. Efeitos da difusão; cromatografia não ideal. Separações cromatográficas.
- 3 — Colunas. Introdução. O tubo. Suporte sólido da fase estacionária. Características do suporte sólido.
- 4 — Fase líquida estacionária. Justificação da selectividade. Inércia química da fase estacionária. Temperaturas máxima e mínima aplicáveis. Técnicas de enchimento de colunas.
- 5 — Gás portador. Introdução. Efeitos de compressibilidade do gás portador. Efeitos de permeabilidade da coluna. Equação de Van Deemter. Aplicação prática. Difusividade gasosa.
- 6 — Detectores. Introdução. Características e qualidades de um detector. Descrição técnica dos principais detectores.
- 7 — Cromatografia qualitativa. Introdução. Identificação. Dados de retenção. Diagramas especiais para identificação de picos. Outros processos de identificação. Temperatura; programação.
- 8 — Análise quantitativa. Introdução. Factores influentes nos resultados quantitativos: amostra, introdução da amostra, perdas por absorção, detector, interpretação quantitativa dos diagramas. Métodos de quantificar os diagramas.

Este curso foi acompanhado de uma série de aulas práticas em que foram apresentadas diferentes técnicas de resolução de problemas, utilizando aparelhagem Aerograph.

---

**REUNIÕES INTERNACIONAIS**


---

**THE CHEMICAL SOCIETY  
REUNIÕES COMEMORATIVAS DO ANIVERSÁRIO**

De 28 a 31 de Março de 1966 a Chemical Society levará a efeito em Oxford uma série de reuniões, em comemoração do seu aniversário.

As sessões científicas incluem três simpósios, um sobre Química Inorgânica, outro sobre Química Orgânica e o terceiro sobre Química-Física. Em cada um destes simpósios debater-se-ão os assuntos a seguir indicados:

**1. Química Inorgânica: Complexes of the Heavy Donor Atoms**

havendo conferências por:

Professor D. H. BUSCH (Ohio State University, U.S.A.); Professor H. B. GRAY (Columbia University, U.S.A.); Professor H. M. N. H. IRVING (Leeds University); Professor R. S. NYHOLM (University College, London); Professor R. G. PEARSON (Northwestern University, Illinois, U.S.A.); Dr. L. M. VENANZI (Oxford University); Dr. D. M. ADAMS (Leicester University); Professor D. W. MEEK (Ohio State University, U.S.A.); Dr. R. J. P. WILLIAMS (Oxford University).

**2. Química Orgânica: Contemporary Topics in Organic Chemistry**

havendo conferências por:

Professor D. H. R. BARTON (Imperial College, London); Professor M. L. BENDER (Northwestern University, Illinois, U.S.A.); Professor A. C. COPE (Massachusetts Institute of Technology; U.S.A.); Professor E. VAN TAMELEN (Stanford University, California, U.S.A.); Professor G. A. SIM (University of Illinois, U.S.A.; Corday-Morgan Medallist, 1963); Professor J. A. ELVIDGE (Battersea College of Technology); Professor A. R. KATRITZKY (University of East Anglia); Professor R. O. C. NORMAN (University of York); Professor P. L. PAUSON (University of Strathclyde); Professor J. M. TEDDER (Queen's College, Dundee, University of St. Andrews).

**3. Química-Física: Methods of Studying Molecular Interactions in Gases, Liquids, and Solids.**

havendo conferências por:

Professor R. B. Bernstein (University of Wisconsin, U.S.A.); Professor A. D. BUCKINGHAM (Bristol University); Professor D. P. CRAIG (University College, London); Dr. H. PAULY (Bonn University, Germany); Professor J. ROSS (Brown University, Rhode Island, U.S.A.); Dr. S. C. WALLWORK (Nottingham University) e por: Professor R. E. RICHARDS, Dr. E. J. BOWEN, Dr. W. HAYES, Dr. C. K. PROUT, Dr. L. A. K. STAVELEY, Dr. L. E. SUTTON e Dr. J. W. WHITE, todos da Universidade de Oxford.

Haverá uma discussão sobre: The Uses of Programmed Learning in the Teaching of Chemistry to Degree Standard, na qual serão apresentados trabalhos por:

Dr. F. D. GUNSTONE (University of St. Andrews); Dr. D. E. HOARE (Queen's College, Dundee, University of St. Andrews); Mr. G. O. M. LEITH (Research and Documentation Centre for Programmed Learning, University of Birmingham); Dr. R. MOYES (University of Hull); Professor J. A. YOUNG (King's College, Wilkes-Barre, Pennsylvania, U.S.A.).

No dia 30 de Março o Prof. Lord TODD, da Universidade de Cambridge, proferirá a Robert Robinson Lecture sobre Some

New Developments in the Chemistry of Natural Colouring Matters.

Na capela do Queen's College haverá um recital de órgão. Dará também um concerto o Allegri String Quartet.

Não serão publicadas as actas destas reuniões, mas a Robert Robinson Lecture será publicada na revista *Chemistry in Britain*. Durante estas reuniões haverá visitas guiadas a: Rutherford High Energy Laboratory; Blenheim Palace and Bladon; Wolvercote Paper Mills; Warwick Castle and Coventry Cathedral; Atomic Energy Research Establishment, Harwell; University Printing Works, Gloucester Cathedral, Slimbridge Wildfowl Trust, Berkeley Castle; Morris Motors Ltd., Cowley.

Podem pedir-se informações directamente a: The General Secretary, The Chemical Society, Burlington House, London W. 1,

#### GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

A Gesellschaft Deutscher Chemiker realizará em 1966 as reuniões indicadas a seguir. Todas as informações complementares podem ser pedidas directamente a: GDCh — Geschäftsstelle, 6 000 Frankfurt/Main, Postfach 9075, Alemanha.

Em 4 e 5 de Abril 1966, em Berlim:

*Symposium «Präparative und kinetische Aspekte der Strahlenchemie (chemische Wirkung energiereicher Strahlen)»*

veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» gemeinsam mit dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee.

De 13 a 15 de Abril de 1966, em Lindau (Bodensee):

*Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie» gemeinsam mit der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im VÖCh und der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie*

Hauptthemen: Automatisierte Analysemethoden; Spurenanalyse und ihre Anwendungsgrenzen; Kombination analytischer Verfahren zur Strukturaufklärung.

De 21 a 23 de Abril de 1966, em Bad Nauheim:

*Vortragstagung «Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Copolymeren und Polymergemische»*

veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Kunststoffe und Kautschuk».

De 7 a 9 de Setembro de 1966, em Aachen:

*Vortragstagung «Beeinflussung der Lebensmittel durch Kunststoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel»*

veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtl. Chemie» gemeinsam mit der Nederlandse Vereniging voor Voedingsteer en Levensmiddelentechnologie.

Na semana de 12 a 16 de Setembro de 1966, em Jülich:

*Vortragstagung über Reaktorchemie*

veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» gemeinsam mit der Kernforschungsanlage Jülich.

Em 13 e 14 de Outubro de 1966, em Leverkusen:

*Vortragstagung «Chlorid-Elektrolyse»*

veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie».

Na semana de 17 a 21 de Outubro de 1966 em Frankfurt/Main: *Tagung «Korrosion und andere Alterungserscheinungen von Kunststoffen»*

veranstaltet von der Arbeitsgemeinschaft Korrosion und der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Na semana de 24 a 28 de Outubro de 1966, no Schloss Elmau, perto de Mittenwald:

EUCHEM-Konferenz über

*«Synthese und Charakterisierung organischer Radikale»*

Teilnahme nur auf besondere Einladung möglich.

Na semana de 31 de Outubro a 4 de Novembro de 1966, em Frankfurt/Main:

Vortragstagung

*«Geschichte chemischer Verfahren»*

veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Geschichte der Chemie».

#### IFM 66

Nas instalações da Feira Suiça de Amostras, em Basileia, realizar-se-á, de 8 a 17 de Fevereiro de 1966, a Feira Internacional de Manutenção, uma feira especializada, concentrada exclusivamente sobre as exigências da manutenção técnica e da organização da exploração.

O domínio desta feira compreende: guias, pontes rolantes, aparelhagem de elevação, engenhos de manutenção contínua, teleféricos para transporte de materiais, *chariots* de manutenção, *chariots* de elevação, monta-cargas, assim como equipamento acessório, depósitos e material para vias de transporte.

Simultaneamente com a realização da feira, terão lugar jornadas técnicas internacionais de estudo de métodos tendentes a racionalizar a exploração.

Todas as informações podem ser pedidas directamente ao secretariado: 4000 Basel, 21.

#### SIMPÓSIO INTERNACIONAL

##### DINÂMICA DAS REACÇÕES QUÍMICAS

Organizado pela Secção de Química do C. R. N. S., de Roma, e pela Société de Chimie Industrielle, de Paris, terá lugar este simpósio em Pádua, de 23 a 25 de Maio de 1966.

Será a 64.<sup>a</sup> manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química.

Informações: Société de Chimie Industrielle, 28, r. Saint Dominique, Paris 7<sup>e</sup>.

#### XIX JORNADAS INTERNACIONAIS DE

##### ESTUDO DAS ÁGUAS DO CEBEDEAU

Organizadas pelo CEBEDEAU, realizar-se-ão em Liège, de 31 de Maio a 3 de Junho de 1966, no Palácio dos Congressos, estas Jornadas, nas quais serão discutidos três grandes problemas em relação ao desenvolvimento territorial dos núcleos populacionais e das actividades industriais.

O programa é o seguinte:

Les questions d'eau, 31 de Maio e 1 de Junho:

- Problèmes en zones urbaines, industrielles, agricoles, touristiques;
- Les apports des techniques neuves, des grands ouvrages hydrauliques...;
- Problèmes des grandes entreprises;
- Quelques apports des centres de recherche.

Les questions de matières plastiques, 2 de Junho:

- Transport et stockage des eaux; appareillages divers dans l'utilisation des eaux;
- Vieillessement des matériaux dans les conditions d'usage des eaux;
- Quelques travaux du C. E. P. (Centre d'Etude des Plastiques, Liège).

Les questions de corrosion et d'anticorrosion, 3 de Junho:

- L'inhibition dans la lutte contre la corrosion par l'eau;
- L'oxydation des métaux en rapport avec les problèmes d'eau;
- Le problème spécial des conduites enterrées (travaux du CEOCOR);
- Travaux de la Section «Corrosion et anticorrosion» du CEBEDEAU.

A inscrição na totalidade das Jornadas, ou só em parte delas, pode ser feita directamente: CEBEDEAU, 2 rue A. Stévert, Liège, Bélgica.

#### IV CONGRESSO DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Este Congresso terá lugar em Londres, por ocasião da Exposição Internacional de Engenharia Química e do Petróleo, de 15 a 24 de Junho de 1966. Ambos terão lugar no Olympia.

O fim deste IV Congresso da Federação Europeia de Engenharia Química é chamar a atenção para os factores económicos relacionados com instalações industriais e melhorar o conhecimento desses factores.

O engenheiro químico de processo utiliza os seus conhecimentos de balanços de produtos ou de energia, de cálculos de equilíbrio ou de velocidades de reacção, aplicando os princípios da química-física e da física, a fim de estabelecer os planos e a organização de instalações industriais mais ou menos vastas. Criaram-se assim numerosos problemas novos. A escolha adequada do processo, o dimensionamento da instalação e a sua localização, são de importância fundamental no sector da indústria química, onde se verifica apertada concorrência. O aperfeiçoamento das instalações existentes, por meio de estudos de optimização de processos, pode representar a diferença entre lucros e prejuízos. A rapidez com que se verifica a variação de consumos de determinados produtos tem aumentado enormemente, oferecendo possibilidades a todos que forem capazes de, rápida e economicamente, arranjar com novas unidades de produção. Esta variação acelerada significa que deve ser encurtado na medida do possível o tempo consumido para transportar para a escala industrial as pesquisas efectuadas no laboratório, de modo a obter produção satisfatória.

Além disto, o engenheiro químico de processo depara ainda com problemas de melhoramento do tempo de funcionamento das máquinas, de modo a diminuir os encargos de substituição de

equipamento e a obter melhor rendimento do capital investido, problemas esses provenientes do importante dimensionamento, do carácter de especialização e dos pesados investimentos numa indústria química moderna, e ainda do aumento dos gastos de exploração e de manutenção.

O técnico encarregado da execução de uma destas instalações necessita, durante os seus cálculos, de tomar numerosas decisões que afectam o montante final de capital investido e possivelmente o rendimento da instalação.

Os organizadores deste Congresso pensam que todos os técnicos que trabalham na indústria química deverão beneficiar dos esforços empreendidos, com o fim de estudar a interacção dos factores tecnológicos e económicos na concepção das instalações industriais. Será este o tema das comunicações apresentadas a esta conferência: *Interacção da tecnologia e da economia nas instalações industriais*.

O programa técnico compreenderá seis simposios consagrados respectivamente a:

Process development and evaluation: 15 de Junho, à tarde, e 16 de Junho, de manhã.

Cost reduction in the design phase: 16 de Junho, à tarde, e 17 de Junho, de manhã.

Cost control of projects: 20 de Junho, à tarde, e 21 de Junho, de manhã.

Cost versus performance in equipment used in unit operations: 21 de Junho, à tarde e 22 de Junho, de manhã.

Control and improvement of plants in operation: 22 de Junho, à tarde, e 23 de Junho, de manhã.

Developments in the movement and storage of raw materials and products: 23 de Junho, à tarde e 24 de Junho, de manhã. Haverá tradução simultânea das comunicações e das discussões nas três línguas oficiais do Congresso: alemão, francês e inglês. A Sociedade Portuguesa de Química e Física dispõe de boletins de inscrição e de circulares, que pode distribuir pelos seus associados interessados.

#### 8. DIDACTA

Mais de 500 fabricantes de material didáctico, de mobiliário e de equipamento escolar de 15 países anunciaram até agora a sua presença na 8.<sup>a</sup> DIDACTA, Feira Europeia de Material Didáctico, que terá lugar de 24 a 28 de Junho de 1966 em Basileia, num dos mais modernos recintos da Europa destinados a feiras internacionais.

Esta será a maior feira europeia de material didáctico até agora organizada, na qual se poderão ver os mais recentes modelos de meios de ensino, quer dos E. U. A. quer da Europa, com os seus programas completos, além do conjunto de meios já experimentados e conhecidos de todos os graus e géneros de ensino, do jardim infantil à universidade. Qualquer meio auxiliar de ensino — desde que exista — estará certamente presente na 8.<sup>a</sup> DIDACTA, que centraliza todos os dois anos tudo o que na Europa e no Mundo se relaciona com o ensino moderno.

A organização da feira e a redacção do catálogo estão a cargo da Associação Europeia de Material Didáctico EURODIDAC, 7 Kirchstrasse, D-7806 Freiburg-Ebnet, BR, Alemanha.

## DECHEMA — JAHRESTAGUNG 1966

Esta reunião terá lugar este ano, em 30 de Junho e 1 de Julho, em Francfort, incluída no calendário da Federação Europeia de Engenharia Química, de que será a 65.<sup>a</sup> manifestação.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON  
THE ALKALI METALS

A Chemical Society levará a efeito no departamento de química da Universidade de Nottingham, de 19 a 21 de Julho de 1966, um simpósio sobre metais alcalinos, destinado ao debate dos mais recentes desenvolvimentos na química destes metais. Os assuntos a tratar incluirão:

Propriedades físicas dos metais alcalinos nos estados sólido, líquido ou gasoso (propriedades relacionadas com transferência de electrões, potencial de ionização, dimensões atómicas, etc.);

Soluções de metais e não-metais em metais alcalinos no estado líquido; natureza e comportamento das espécies dissolvidas;

Soluções de metais alcalinos em solventes orgânicos e inorgânicos e em sais fundidos;

Química de compostos dos metais alcalinos.

Todos os assuntos relativos à possível inclusão de trabalhos devem ser tratados directamente com o presidente da comissão executiva, Prof. C. C. ADDISON, Department of Chemistry, The University, Nottingham, Inglaterra.

## SUMMER SCHOOL IN SPECTROSCOPY

O Royal Institute of Chemistry está a organizar três cursos sobre espectroscopia no infravermelho e por ressonância magnética nuclear, dois deles destinados a químicos orgânicos (4 a 10 de Setembro de 1966) e o terceiro a inorgânicos (11 a 17 de Setembro de 1966). Todos estes cursos se destinam a universitários graduados.

As ligações abrangerão aspectos fundamentais da utilização das técnicas indicadas, na resolução de problemas químicos e discussão de exemplos reais de espectros obtidos. Haverá sessões laboratoriais dedicadas à instrumentação relativa à obtenção e interpretação dos espectros.

Podem pedir-se boletins de inscrição directamente a: Royal Institute of Chemistry, 30 Russell Square, London WC 1.

## NUCLEX 66

Terá lugar em Basileia, nos pavilhões da Feira Suíça de Amostras, a I Feira Internacional de Indústrias Nucleares, de 8 a 14 de Setembro de 1966.

Informações: Messe- und Kongress-Sekretariat, 4000 Basel 21, Suíça.

XXXVI CONGRESSO INTERNACIONAL  
DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Foi já anunciada nesta revista a organização deste congresso, a realizar em Bruxelas de 10 a 21 de Setembro de 1966. A data limite de aceitação de textos de comunicações é 1 de Abril de 1966.

O programa científico é o seguinte:

Groupe I — *Organisation de la recherche*

Section 1 — Recherche.

Section 2 — Documentation et information.

Groupe II — *Problèmes techniques généraux de l'industrie chimique*

Section 3 — Méthodes et appareillages d'analyses

Section 4 — Génie chimique — Régulation — Froid.

Section 5 — Corrosion.

Section 6 — Eaux — Air — Lutte contre la pollution.

Section 7 — Lubrification et lubrifiants.

Groupe III — *Combustibles*

Section 8 — Combustibles solides.

Section 9 — Combustibles liquides.

Section 10 — Combustibles gazeux.

Groupe IV — *Sciences nucléaires*

Section 11 — Réacteurs de puissance et cycle de combustibles.

Section 12 — Radioisotopes et réacteurs avancés.

Groupe V — *Métallurgie*

Section 13 — Métaux ferreux.

Section 14 — Métaux non-ferreux.

Groupe VI — *Industries minérales*

Section 15 — Industrie chimique lourde.

Section 16 — Industries chimiques diverses.

Groupe VII — *Industrie des silicates*

Section 17 — Ciments.

Section 18 — Verrerie — Emaillerie.

Section 19 — Céramiques — Briques.

Groupe VIII — *Pétrochimie et carbochimie*

Section 20 — Pétrochimie et carbochimie.

Groupe IX — *Industries photographiques, pharmaceutiques et des matières colorantes*

Section 21 — Produits photographiques — Matières colorantes — Produits organiques intermédiaires.

Section 22 — Produits pharmaceutiques.

Groupe X — *Industries organiques diverses*

Section 23 — Matières plastiques — Elastomères — Fibres textiles — Cellulose — Tannerie — Colles et gélatines.

Section 24 — Poudres et explosifs.

Section 25 — Peintures — Vernis et encres d'imprimerie.

Section 26 — Matières grasses — Savons et détergents.

Section 27 — Huiles essentielles — Parfums et dérivés.

Groupe XI — *Industries alimentaires et agricoles*

Section 28 — Industries de fermentation.

Section 29 — Industries alimentaires diverses.

Section 30 — Phytopharmacie — Application des engrais.

Groupe XII — *Organisation industrielle et sociale*

Section 31 — Organisation industrielle et sociale.

## PUBLICAÇÕES

## DIRECTORY OF PUBLISHED PROCEEDINGS

A INTERDOK Corporation (6 Kenneth Road, White Plains, N. Y., E. U. A.) iniciou a publicação, em Setembro de 1965, do Directory of Published Proceedings, que referencia as actas de conferências, congressos e simpósios científicos e técnicos com carácter internacional. Trata-se de uma publicação mensal com índices por assuntos e por locais de realização das reuniões. A empresa editora estabeleceu também um serviço central de aquisições para as actas referidas no Directory. O preço de assinatura anual é de US \$48.

## THE CHEMICAL SOCIETY -- PUBLICAÇÕES ESPECIAIS

A secção de publicações da Chemical Society (The Publications Sales Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W. 1) pode enviar directamente ou através de qualquer livraria científica as seguintes publicações especiais, com desconto de 10%, para Universidades e Institutos Técnicos que efectuem a encomenda directa:

	£ s. d.
No. 1 — Symposium: The Kinetics and Mechanism of Inorganic Reactions in Solution	15 0
No. 3 — Symposium: Recent Work on Naturally Occurring Nitrogen Heterocyclic Compounds	15 0
No. 4 — Symposium: Recent Advances in the Chemistry of Colouring Matters	15 0
No. 5 — Symposium: Antibiotics and Mould Metabolites	15 0
No. 8 — Symposium: Phosphoric Esters and Related Compounds	1 5 0
No. 9 — Symposium: Reactions of Free Radicals in the Gas Phase	1 5 0
No. 10 — Symposium: Recent Aspects of the Inorganic Chemistry of Nitrogen	1 5 0
No. 11 — Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions	2 2 0
No. 12 — Chemical Society Symposia — Bristol 1958	2 2 0
No. 13 — International Conference on Coordination Chemistry — London 1959	2 2 0
No. 14 — Handbook for Chemical Society Authors	1 1 0

No. 15 — Symposium: Inorganic Polymers	1 15 0
No. 16 — Symposium: The Transition State	2 0 0
No. 18 — Supplement to special publication no. 11	4 4 0
No. 19 — Organic Reaction Mechanisms (Symposium in Cork)	2 5 0
New edition Stability Constants of Metal-Ion Complexes	8 0 0

## RELATÓRIO ANUAL DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DA CORROÇÃO

A Federação Europeia da Corrosão, que contava como membros, no fim de 1964, 67 associações de 19 países europeus, acaba de publicar o seu relatório anual referente a 1964.

Na primeira parte deste relatório o secretário-geral apresenta a evolução dos acontecimentos internos da Federação. Na segunda parte, as associações-membros dão conta da sua actividade no domínio da corrosão, com o fim de facilitar a cooperação dos especialistas e a permuta de ideias, informando quem trabalha e o que faz. Para melhor corresponder a esta finalidade, o relatório anual de 1964 inclui um índice em alemão, francês e inglês e uma lista de nomes.

Em 1964 realizaram-se quatro jornadas da Federação: um simpósio europeu sobre «Corrosão e protecção contra a corrosão» em 28 e 29 de Maio em Liège, organizado pelo CEBEDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux), o Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, de 8 a 13 de Junho, em Cannes, organizado pelo Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques e pela Association des Ingénieurs en Anticorrosion, o simpósio europeu «Nouveaux Matériaux pour Conditions de Contraintes Extrêmes», de 19 a 27 de Junho, em Frankfurt (Meno), organizado pela DECHEMA, e o simpósio europeu «Protection des Constructions en Acier par des Revêtements Métalliques», de 9 a 11 de Setembro, em Viena, organizado pela Associação Austríaca do Aço, Associação das Empresas Produtoras de Electricidade da Áustria, Sociedade Técnica e Científica «Eisenhütte Österreich» e pela Associação dos Químicos Austríacos.

O relatório anual de 1964 da Federação Europeia da Corrosão é publicado em edição policopiada, de 206 pp. Pode ser pedido directamente a: Secrétariat de la Fédération Européenne de la Corrosion, Bureau de Frankfurt, 6 Frankfurt (Main) 7, Postfach 7746. O preço é de 25 D. M. para as associações-membros e de 40 D. M. para os não-membros, acrescido de despesas de correio.



