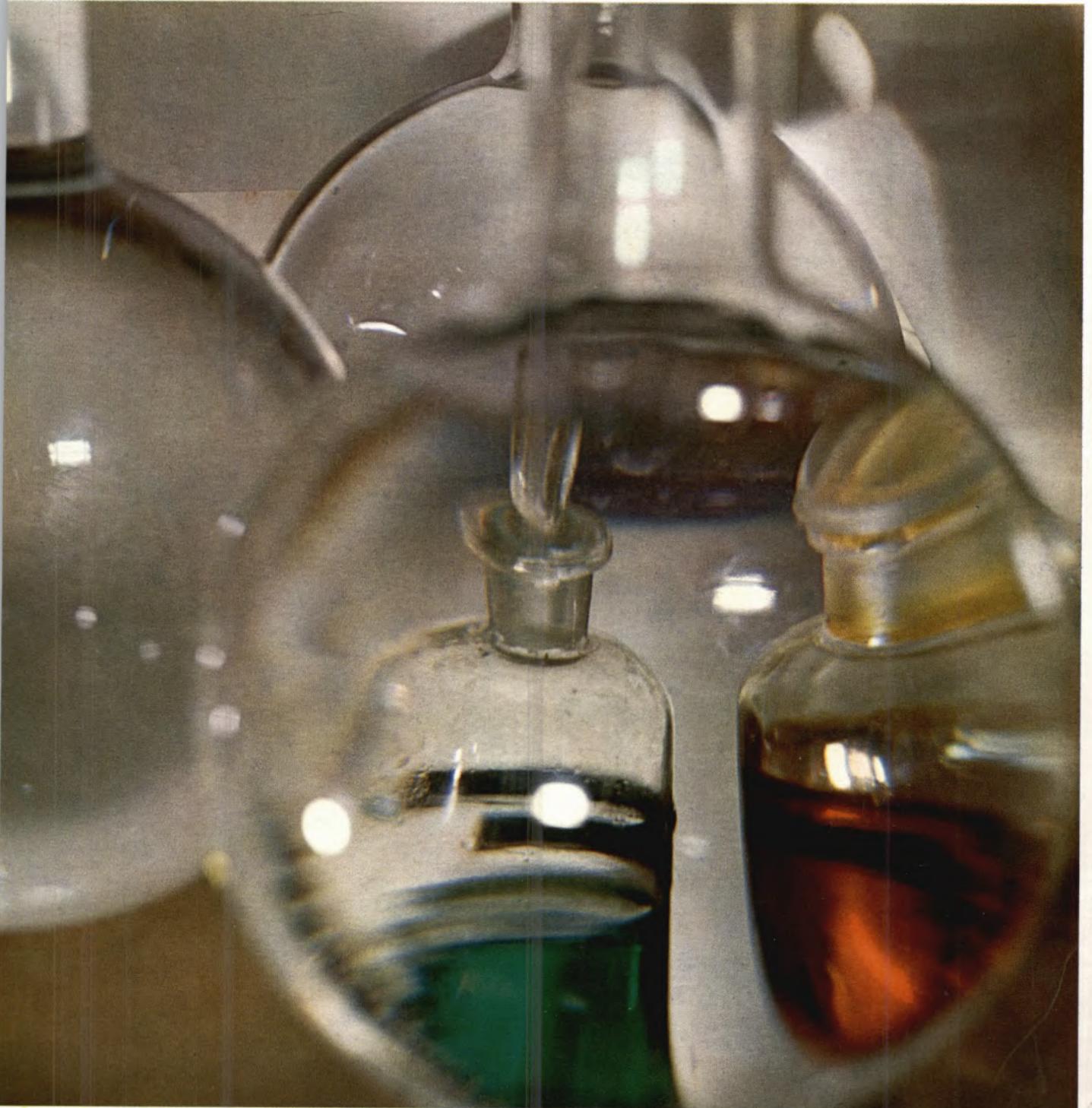




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 9, N.º 4, pp. 193-256 — 1967



índice

J. A. DA SILVA CAVALEIRO V. P. CRESPO	193 DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PRATA E DO MERCÚRIO COM O 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL
M. LUSA BARREIRA F. BARREIRA	198 POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Co^{2+}
	201 DEFINIÇÃO PROPOSTA PARA A «MOLE»
E. HEINERTH	202 DOSAGE DES TRACES D'ARSÉNIC DANS LE SOUFRE ELÉMENTAIRE
MANUEL BESSA RIBEIRO	204 A COR DO VINHO DO PORTO CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS
J. P. WOLFF	208 CONTROLE DE LA PURETÉ DES SAINDOUX
J. M. PEIXOTO CABRAL	210 ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV)
KURT JACOBSONH	<i>Actualidades</i> 251 NOVOS ELASTÓMEROS
	<i>Noticiário e Informações</i> 252 REUNIÕES INTERNACIONAIS

REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

VOLUME 9 1967



Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração:

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1 — Portugal

Gravuras, composição e impressão:

Bertrand (Irmãos), Lda.

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00

Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00; outros países: U.S. \$6.00

Director A. HERCULANO DE CARVALHO
Editor C. M. PULIDO
Comissão redactorial F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA
Delegado em Lourenço Marques V. PEREIRA CRESPO
Delegado em Luanda HERNÂNI MAYA

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva em 1905

índice de autores

- A** ALMEIDA, António Albano Gouveia de
vd. PULIDO, Carlos
ALMEIDA, Maria Cristina Moreira de
vd. PULIDO, Carlos
ALVAREZ HERRERO, C.
vd. MARTÍ, F. Burriel
- B** BARREIRA, F.
vd. BARREIRA, M. Lusa
BARREIRA, F.
vd. GONÇALVES, F.
BARREIRA, M. Lusa
vd. BARREIRA, F.
BARREIRA, M. Lusa — Potenciais dos Eléctrodos
Ag/Zn²⁺ 6
BARREIRA, M. Lusa — Potenciais dos Eléctrodos
Ag/Co²⁺ 198
BURRIEL MARTÍ, F.
vd. MARTÍ, F. Burriel
- C** CABRAL, J. M. Peixoto — Estudo dos Efeitos
Químicos da Reacção (n, γ) em Cristais de Hexa-
cloroiridato (IV) 161, 210
CARVALHO, A. Herculano de — Doseamento de
CO₂ Total nas Águas, por Precipitação com
BaCl₂ + NH₃ · nH₂O e Fusão do Precipitado com
Bórax (Método de Schaffgotsch) 65
CAVALEIRO, J. A. da Silva — Determinação Poten-
ciométrica da Prata e do Mercúrio com o 2-Mer-
captobenzotiazol 193
CONTE, J. C. — Oxygen Quenching and Energy
Transfer in Pyrene Solutions 13
- COSTA, Margarida Maria Madeira — Doseamento
de Cineol em Óleos Essenciais 129
CRESPO, V. P.
vd. CAVALEIRO, J. A. da Silva
- F** FALCÃO, António Franco de Oliveira — A Tran-
sient Hot Wire Null-Method for the Determina-
tion of the Thermal Conductivity of Liquids 139
FERNANDEZ NORIEGA, F.
vd. MARTÍ, F. Burriel
FERREIRA, Maria Alzira Almoester — Cinética da
Decomposição do Ácido Hiponitroso 85
- G** GONÇALVES, F. — Determinação da Viscosidade de
Líquidos com Viscosímetros Capilares 159
- H** HERRERO, C. Alvarez
vd. MARTÍ, F. Burriel
HEINERTH, E. — Dosage des Traces d'Arsenic dans
le Soufre Élémentaire 202
- J** JACOBSONH, Kurt — Ensino «Complementar» da
Química em 1968 56
JACOBSONH, Kurt — Prémio Nobel de Física de
1967 119
JACOBSONH, Kurt — Acerca da Origem da Atmos-
fera Oxidante 184
JACOBSONH, Kurt — Novos Elastómeros 251
- L** LEITE, António — Convecção Livre em Torno de
um Cilindro Horizontal 69

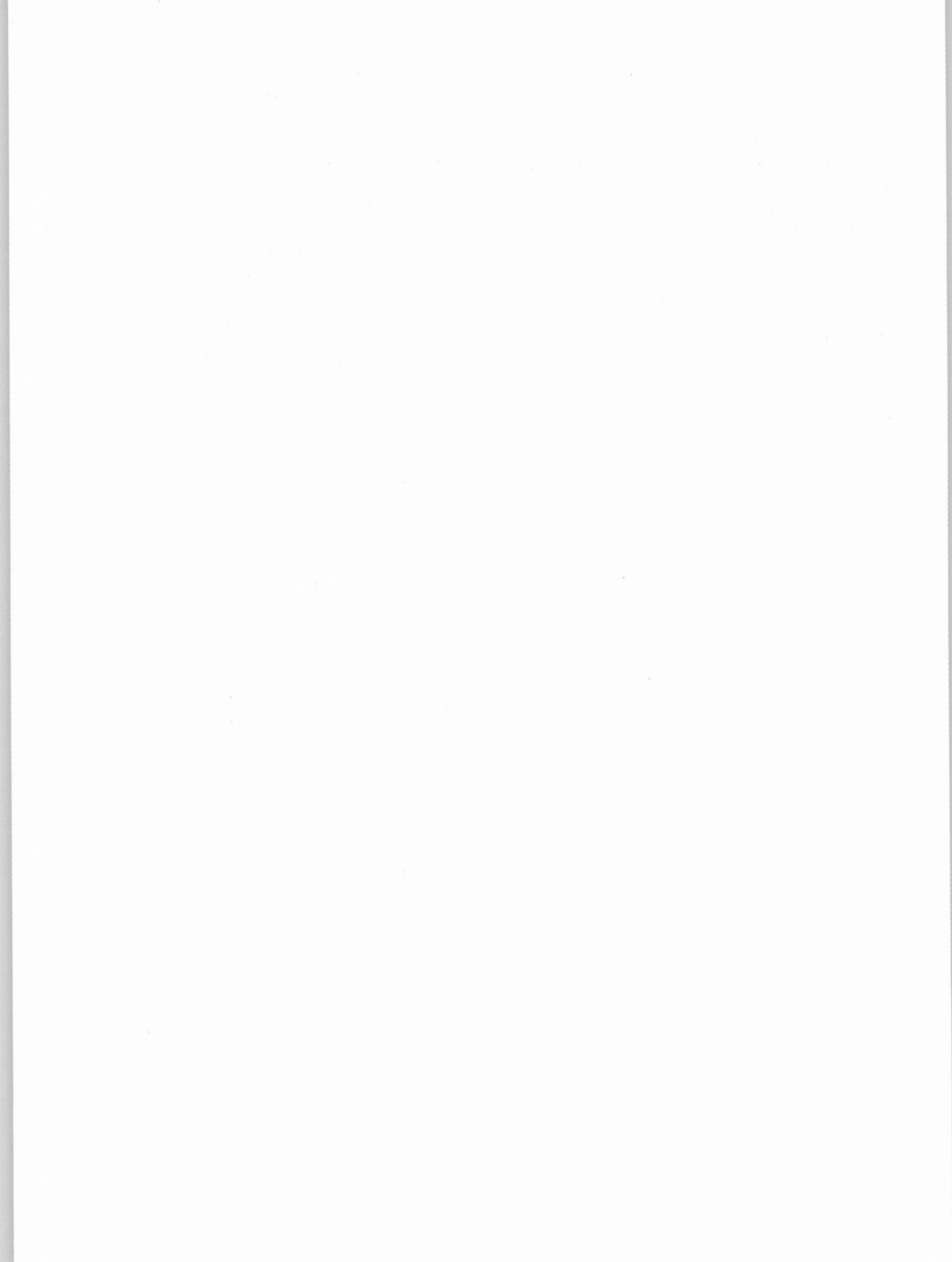
- LOPES, M. Helena — Isolamento e Estudo Espectrofotométrico de um Alcalóide da «Conopharyngia Longiflora» Stapf 25
- M** MARTÍ, F. Burriel — Determinación de Trazas de Vanadio en Arcillas Españolas 1
 MARTINS, Manuel Carvalho — Doseamento da Lisina Disponível em Sardinhas Frescas, Congeladas e Farinadas 147
- N** NORIEGA, F. Fernández
 vd. MARTÍ, F. Burriel
- P** PULIDO, Carlos — Dosagem de Cálcio em Águas Naturais por Fotometria de Chama e por Absorção Atómica 79
- R** RAPOSO, Manuel Rasquilho — O Álcool Industrial em Portugal 157
 RIBEIRO, Manuel Bessa
 vd. SILVA, Alberto Ferreira da
 RIBEIRO, Manuel Bessa — A Cor do Vinho do Porto. Características Cromáticas 204
- S** SILVA, Alberto Ferreira da — O Vinho do Porto. Marca de Origem e sua Defesa 153
 SILVA, J. J. R. Fraústo da — Aplicação da Equação de Hammett às Reacções de Complexação 28, 89
- W** WOLFF, J. P. — Contrôle de la Pureté des Saindoux 208

Índice por assuntos

- A** ÁCIDO HIPONITROSO — Cinética da Decomposição do Ácido Hiponitroso (*Maria Alzira Almoester Ferreira*) 85
- ACTUALIDADES — Ensino «Complementar» da Química em 1968 (*Kurt Jacobsohn*) 56
- Prémio Nobel de Física de 1967 (*Kurt Jacobsohn*) 119
- Acerca da Origem da Atmosfera Oxidante (*Kurt Jacobsohn*) 184
- Novos Elastómeros (*Kurt Jacobsohn*) 251
- AG — Determinação Potenciométrica da Prata e do Mercúrio com o 2-Mercaptobenzotiazol (*J. A. da Silva Cavaleiro e V. P. Crespo*) 193
- ÁGUA — Doseamento de CO₂ total nas Águas, por Precipitação com Bórax (Método de Schafgotsch) (*A. Herculano de Carvalho*) 65
- Dosagem de Cálcio em Águas Naturais por Fotometria de Chama e por Absorção Atómica (*Carlos Pulido, Maria Cristina Moreira de Almeida e António Albano Gouveia de Almeida*) 79
- ALCALÓIDES — Isolamento e Estudo Espectrofotométrico de um Alcalóide da «Conopharyngia Longiflora» Stapf (*M. Helena Lopes*) 25
- ÁLCOOL — O Álcool Industrial em Portugal (*Manuel Rasquilho Raposo*) 157
- ARGILA — Determinación de Trazas de Vanadio en Arcillas Españolas (*F. Burriel Martí, C. Alvarez Herrero e F. Fernández Noriega*) 1
- As — Dosage des Traces d'Arsenic dans le Soufre Élémentaire (*E. Heinerth*) 202
- ATMOSFERA — Acerca da Origem da Atmosfera Oxidante (*Kurt Jacobsohn*) 184
- B** BANHA — Contrôlê de la Pureté des Saindoux (*J. P. Wolff*) 208
- C** CA — Dosagem de Cálcio em Águas Naturais por Fotometria de Chama e por Absorção Atómica (*Carlos Pulido, Maria Cristina Moreira de Almeida e António Albano Gouveia de Almeida*) 79
- CINEOL — Doseamento de Cineol em Óleos Essenciais (*Margarida Maria Madeira Costa*) 129
- CINÉTICA — Cinética da Decomposição do Ácido Hiponitroso (*Maria Alzira Almoester Ferreira*) 85
- CLOROIRIDATO — Estudo dos Efeitos Químicos da Reacção (n,γ) em Cristais de Hexacloroiridato (IV) (*J. M. Peixoto Cabral*) 161, 210

- CO² — Doseamento de CO₂ Total nas Águas, por Precipitação com BaCl₂ + NH₃. nH₂O e Fusão do Precipitado com Bórax (Método de Schafgotsch) (*A. Herculano de Carvalho*) 65
- COMISSÃO COORDENADORA DA INVESTIGAÇÃO PARA A OTAN 57
- COMPLEXAÇÃO — Aplicação da Equação de Hammett às Reacções de Complexação (*J. J. R. Fraústo da Silva*) 28, 89
- CONDUTIBILIDADE TÉRMICA — A Transient Hot Wire Null-Method for the Determination of the Thermal Conductivity of Liquids (*António Franco de Oliveira Falcão*) 139
- CONVECÇÃO — Convecção Livre em Torno de um Cilindro Horizontal (*António Leite*) 69
- D DEFINIÇÃO — Emprego da Unidade «Litro» 68
— Definição proposta para a «Mole» 201
- E ELASTÓMEROS — NOVOS Elastómeros (*Kurt Jacobsohn*) 251
ELÉCTRODOS — Potenciais dos Eléctrodos Ag/Zn²⁺ (*M. Lusa Barreira e F. Barreira*) 46
— Potenciais dos Eléctrodos Ag/Co²⁺ (*M. Lusa Barreira e F. Barreira*) 198
- ENSINO — Ensino «Complementar» da Química em 1968 (*Kurt Jacobsohn*) 56
- ESPECTROMETRIA — Contribuição para a Interpretação do Espectro de Massa do Óxido de Diázo (N¹⁵). (*Maria Alzira B. Almoester M. Ferreira*) 22
- F FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA 57
- FLUORESCÊNCIA — Oxygen Quenching and Energy Transfer in Pyrene Solutions (*J. C. Conte*) 13
- H HAMMETT (EQUAÇÃO DE) — Aplicação da Equação de Hammett às Reacções de Complexação (*J. J. R. Fraústo da Silva*) 28, 89
- HG — Determinação Potenciométrica da Prata e do Mercúrio com o 2-Mercaptobenzotiazol (*J. A. da Silva Cavaleiro e V. P. Crespo*) 193
- L LISINA — Doseamento da Lisina Disponível em Sardinhas Frescas, Congeladas e Farinadas (*Manuel Carvalho Martins*) 147
- LITRO — Emprego da Unidade «Litro» 68
- M MOLE — Definição Proposta para a «Mole» 201
- O ÓLEOS ESSENCIAIS — Doseamento de Cineol em Óleos Essenciais (*Margarida Maria Madeira Costa*) 129
- OTAN — Comissão Coordenadora da Investigação para a OTAN 57
- ÓXIDO DE DIAZOTO — Contribuição para a Interpretação do Espectro de Massa do Óxido de Diázo (N¹⁵). (*Maria Alzira B. Almoester M. Ferreira*) 22
- OXIGÉNIO — Oxygen Quenching and Energy Transfer in Pyrene Solutions (*J. C. Conte*) 13
- P POTENCIAIS — Potenciais dos Eléctrodos Ag/Zn²⁺ (*M. Lusa Barreira e F. Barreira*) 6
— Potenciais dos Eléctrodos Ag/Co²⁺ (*M. Lusa Barreira e F. Barreira*) 198
- POTENCIOMETRIA — Determinação Potenciométrica da Prata e do Mercúrio com o 2-Mercaptobenzotiazol (*J. A. da Silva Cavaleiro e V. P. Crespo*) 193
- PRÉMIO NOBEL — Prémio Nobel de Física de 1957 (*Kurt Jacobsohn*) 119
- PUBLICAÇÕES 64, 126, 191
- R REACÇÃO (n,γ) — Estudo dos Efeitos Químicos da Reacção (n,γ) em Cristais de Hexacloroiridato (IV) (*J. M. Peixoto Cabral*) 161, 210
- REUNIÕES INTERNACIONAIS 57, 121, 186, 252
- S S — Dosage des Traces d'Arsenic dans le Soufre Élémentaire (*E. Heinerth*) 202

SAINDOUX — Contrôle de la Pureté des Saindoux (<i>J. P. Wolff</i>)	208	V V — Determinación de Trazas de Vanadio en Arcillas Españolas (<i>F. Burriel Martí, C. Alvarez Herrero e F. Fernández Noriega</i>)	1
SARDINHA — Doseamento da Lisina Disponível em Sardinhas Frescas, Congeladas e Farinadas (<i>Manuel Carvalho Martins</i>)	147	VINHO — O Vinho do Porto. Marca de Origem e sua Defesa (<i>Alberto Ferreira da Silva e Manuel Bessa Ribeiro</i>)	153
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA	120, 185	— A Cor do Vinho do Porto. Características Cromáticas (<i>Manuel Bessa Ribeiro</i>)	204
SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE	57	VISCOSIDADE — Determinação da Viscosidade de Líquidos com Viscosímetros Capilares (<i>F. Gon- çalves e F. Barreira</i>)	159
U UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLI- CADA	57		



ERRATA

Pág. 132

Fig. 6 — Composição: 1,0 cm³ s. p. + 2,0 cm³ r. c. 1
2,0 cm³ s. p. + 2,0 cm³ + r. c. 1

Pág. 133

Fig. 9 — Curva g
50°C
3 min.

Pág. 135

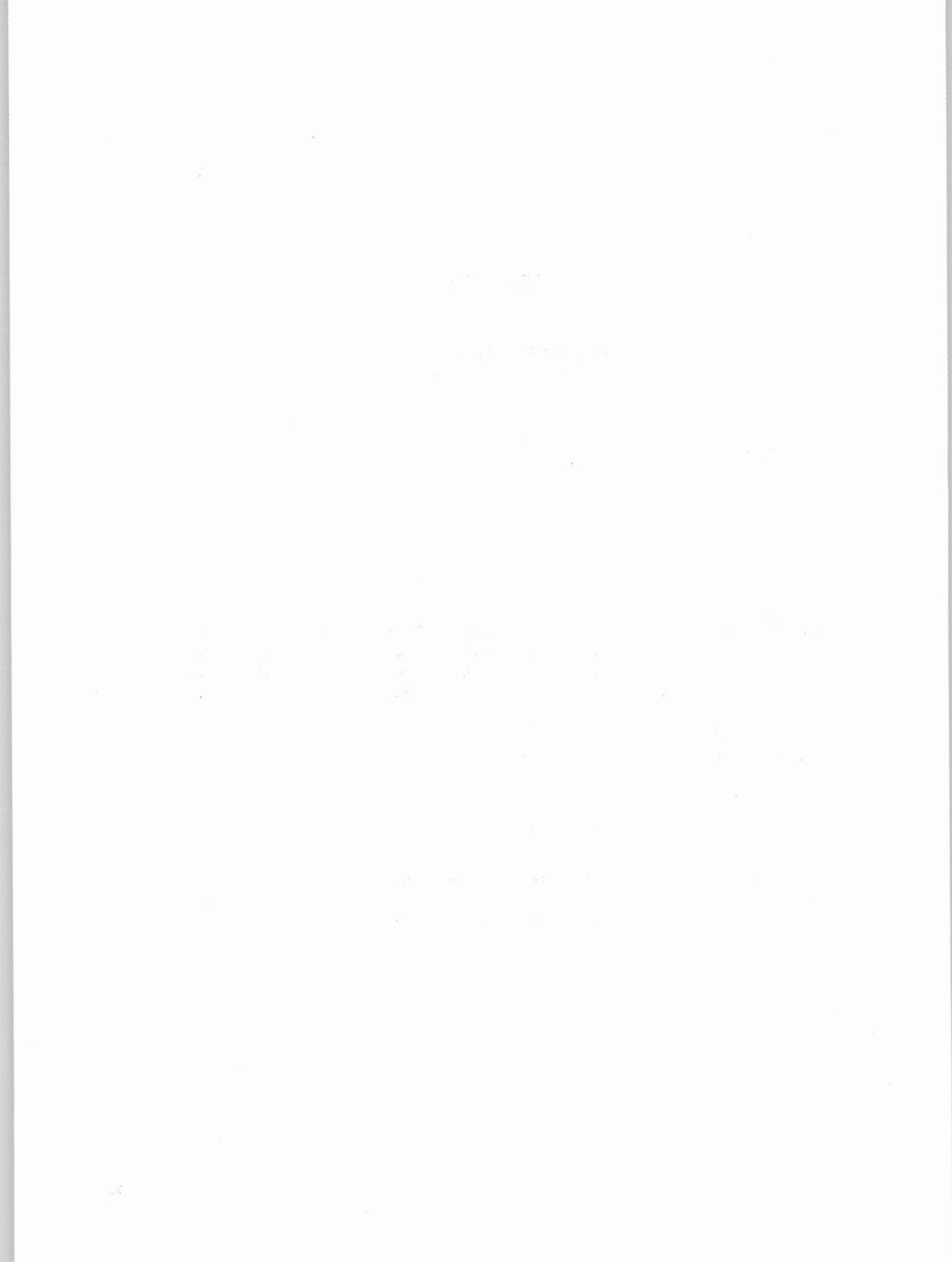
Fig. 16 —

Composição (mg/cm ³ de cineol):	Curva a	Curva b	Curva c	Curva d	Curva e	Curva f	Curva g	Curva h
	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	6,0	6,0
	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	18,0	12,0	9,0
	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	24,0	18,0	12,0
Temp. de aquecimento (°C):	50	60	70	80	85	90	95	100

Pág. 136

Fig. 19 —

Ensaio	x	○	●	△	□
Composição (mg/cm ³ de cineol):	6,0	12,0	18,0	24,0	36,0
Aquecimento: (°C)	95	50 a 95	90 e 95	50 a 90	50 a 85



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

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

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

HERNÂNI MAYA

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
e Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 76 06 30)
Bertrand (Irmãos), Lda.

Gravuras, composição e impressão

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

resumos

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PRATA E DO MERCÚRIO COM O 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL

CAVALEIRO, J. A. da Silva, CRESPO, V. P.

Rev. Port. Quím., 9, 193, (1967) (em português)

Determina-se a constante de ionização do ácido 2-mercaptobenzotiazol. Faz-se um estudo da titulação potenciométrica da prata e mercúrio (II) com aquele reagente. Da análise dos resultados determinam-se os produtos de solubilidade dos compostos $Ag(MBT)$ e $Hg(MBT)_2$.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Co^{2+}

BARREIRA, M. Lusa, BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 198, (1967) (em português)

A determinação experimental da d. d. p. estabelecida nos eléctrodos Ag/Co^{2+} revelou que o sistema possui uma certa instabilidade inicial, que se elimina mais rapidamente que noutros casos estudados, em que é maior a diferenciação das redes cristalinas dos respectivos metais. A d. d. p. extrapolada para o tempo 0 varia linearmente com a actividade do Co^{2+} na solução. O coeficiente angular da recta correspondente à transferência de 2 electrões, mostrando que o Co^{2+} é activo, pelo menos no período inicial.

DOSAGE DES TRACES D'ARSÉNIC DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

HEINERTH, E.

Rev. Port. Quím., 9, 202, (1967) (em francês)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

A COR DO VINHO DO PORTO CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS

RIBEIRO, Manuel Bessa

Rev. Port. Quím., 9, 204, (1967) (em português)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

CONTROLE DE LA PURETE DES SAINDOUX

WOLFF, J. P.

Rev. Port. Quím., 9, 208, (1967) (em português)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV)

CABRAL, J. M. Peixoto

Rev. Port. Quím., 9, 210, (1967) (em português)

Faz-se a revisão dos resultados obtidos pelo autor no estudo dos efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais de $Na_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$, $Na_3IrCl_6 \cdot 2H_2O$, NH_4IrCl_6 e K_2IrCl_6 . Além dos resultados já relatados numa série de artigos referidos na bibliografia incluem-se outros ainda não publicados. Ensaio de irradiação de soluções aquosas de $Na_3IrCl_6 \cdot 2H_2O$, com raios γ duma fonte de ^{60}Co , provaram que o anião $IrCl_6^{3-}$ é oxidado durante a irradiação, dando lugar ao anião $IrCl_6^{2-}$. Ensaio de electroforese efectuado com soluções de $Na_3IrCl_6 \cdot 2H_2O$ não irradiado, em HCl 0,01 N, aquecidas a 100°C, em vaso fechado, durante 6 dias, revelaram a presença de 2 complexos catiónicos, muito provavelmente as espécies $Ir(H_2O)_4Cl_2^+$ e $Ir(H_2O)_5Cl^{2+}$.

résumés

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PRATA E DO MERCÚRIO COM O 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL (DETERMINATION POTENCIOMETRIQUE DE L'ARGENT ET DU MERCURE AVEC LE 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE)

CAVALEIRO, J. A. da Silva, CRESPO, V. P.

Rev. Port. Quím., 9, 193, (1967) (en portugais)

On détermine la constante d'acidité du 2-mercaptobenzothiazole. On fait une étude du titrage potentiométrique de l'argent et du mercure (II) avec le 2-mercaptobenzothiazole. De l'analyse des résultats on détermine les produits de solubilité des composés $Ag(MBT)$ et $Hg(MBT)_2$.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Co^{2+} (POTENTIELS DES ÉLECTRODES Ag/Co^{2+})

BARREIRA, M. Lusa, BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 198, (1967) (en portugais)

Nous avons mesuré la d. d. p. entre l'argent et des solutions de chlorure de cobalt avec différentes concentrations. Initialement la d. d. p. varie très rapidement mais l'équilibre est attendu après quelques jours. Cette période d'instabilité est plus court qu'avec d'autres électrodes pour lesquels les différences cristallographiques sont plus marquées. La d. d. p. extrapolée pour l'origine des temps varie linéairement avec l'activité du cobalt aux solutions et la pente de la droite correspond à la transférence de deux électrons cet à dire que le cobalt c'est l'espèce active.

DOSAGE DES TRACES D'ARSÉNIC DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

HEINERTH, E.

Rev. Port. Quím., 9, 202, (1967) (en français)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association International d'Expertise Chimique.

A COR DO VINHO DO PORTO CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS

RIBEIRO, Manuel Bessa

Rev. Port. Quím., 9, 204, (1967) (en portugais)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association International d'Expertise Chimique.

CONTROLE DE LA PURETE DES SAINDOUX

WOLFF, J. P.

Rev. Port. Quím., 9, 208, (1967) (en portugais)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association International d'Expertise Chimique.

ESTUDOS DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) (ÉTUDE DES EFFETS CHIMIQUES DE LA REACTION (n, γ) DANS DES CRISTAUX DE HEXACHLOROIRIDATE (IV))

CABRAL, J. M. Peixoto

Rev. Port. Quím., 9, 210, (1967) (en portugais)

On discute les résultats obtenus lors de l'étude des effets chimiques de la réaction (n, γ) dans des cristaux de $Na_2 IrCl_6 \cdot 6 H_2O$, $Na_3 IrCl_6 \cdot 2 H_2O$, $NH_4 IrCl_6$ et $K_2 IrCl_6$. En plus des résultats parus dans une série d'articles cités dans la bibliographie, on présent d'autres non encore publiés. Des essais d'irradiation de solutions aqueuses de $Na_3 IrCl_6 \cdot 2 H_2O$, avec le rayonnement γ du ^{60}Co , ont montré que l'anion $IrCl_6^{3-}$ est oxidé à $IrCl_6^{2-}$ lors de l'irradiation. Des essais d'electrophorese effectués sur des solutions en milieu HCl 0,01 N de $Na_3 IrCl_6 \cdot 2 H_2O$ non irradié, chauffées en vase clos pendant 6 jours à 100°C, ont mis en évidence la présence de 2 complexes cationiques, très probablement $Ir(H_2O)_4 Cl_2^+$ et $Ir(H_2O)_5 Cl^{2+}$.

abstracts

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PRATA E DO MERCÚRIO COM O 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL (POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SILVER AND MERCURY WITH 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE)

CAVALEIRO, J. A. da Silva, CRESPO, V. P.

Rev. Port. Quím., 9, 193, (1967) (in Portuguese)

In this work the ionization constant of the acid 2-mercaptobenzothiazole is determined and a study is made of the application of this reagent in the potentiometric titration of silver and mercury (II). The solubility-product constants of Ag(MBT) and Hg(MBT)₂ are obtained from the analysis of the results.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Co²⁺ (POTENTIALS OF Ag/Co²⁺ ELECTRODES)

BARREIRA, M. LUSA, BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 198, (1967) (in Portuguese)

The potentials of the electrodes Ag/Co²⁺ exhibit some instability at the beginning but the steady state is attained shortly than with other electrodes with bigger differences on the crystal patterns of the metals. The extrapolated values to the 0 time of the electrode potentials are linearly dependant of the Co²⁺ activity on the solutions. The slope of the straight line suggest a two electrons transference i. e. the Co²⁺ ions are the active ones, at least on the beginning.

DOSAGE DES TRACES D'ARSÉNIC DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

HEINERTH, E.

Rev. Port. Quím., 9, 202, (1967) (in French)

Presented at the 7th Congress of the International Association of Chemical Experts.

A COR DO VINHO DO PORTO
CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS

RIBEIRO, Manuel Bessa

Rev. Port. Quím., 9, 204, (1967) (in Portuguese)

Presented at the 7th Congress of the International Association of Chemical Experts.

CONTROLE DE LA PURETE DES SAINDOUX

WOLFF, J. P.

Rev. Port. Quím., 9, 208, (1967) (in Portuguese)

Presented at the 7th Congress of the International Association of Chemical Experts.

ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOIRIDATO (IV) (CHEMICAL EFFECTS OF (n, γ) REACTION IN HEXACHLOROIRIDATE (IV) CRYSTALS)

CABRAL, J. M. Peixoto

Rev. Port. Quím., 9, 210, (1967) (in Portuguese)

The results of the author's experimental investigations on chemical effects associated with the (n, γ) reaction in Na₄IrCl₆ · 6 H₂O, Na₃IrCl₆ · 2 H₂O, NH₄IrCl₆ and K₂IrCl₆ crystals are reviewed. In addition to the data already reported in a series of articles listed in the references, some new results are included. γ -irradiations of fresh Na₃IrCl₆ · 2 H₂O solutions in 0,01 N HCl have shown that the IrCl₆³⁻ is oxidised to IrCl₆²⁻. Electrophoreses carried out with solutions of non-irradiated Na₃IrCl₆ · 2 H₂O in 0,01 N HCl, heated at 100°C in a closed vessel, for 6 days, have indicated the presence of 2 cationic species, very likely Ir (H₂O)₄Cl₂⁺ and Ir (H₂O)₅Cl²⁺.

**MATERIAIS
REFRATARIOS**
A. P. Green



A LINHA DE MATERIAIS REFRACTÁRIOS
E ISOLANTES MAIS COMPLETA DO MUNDO

DOS QUAIS SE DESTACAM AQUELES QUE MELHOR ACEITAÇÃO TÊM OBTIDO NO NOSSO MERCADO

K A S T - S E T

Cimento refractário moldável, muito fácil de usar,
resistente a temperaturas até 1510 °C.

C A S T A B L E 1 6 5 0

De aplicação idêntica à do Kast-Set, mas resistente
a temperaturas mais elevadas (1650 °C.)

S A I R S E T

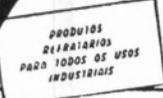
Argamassa ideal para assentamento de tijolos
refractários

H Y B O N D

Refractário plástico

K A S T - O - L I T E

Refractário e isolante

A. P. Green
FIRE BRICK  COMPANY

Representada, em exclusivo, em Portugal e Províncias Ultramarinas, por

TERMO-TÉCNICA, LDA.

Largo de S. Julião, 12, 2.º-Dt.º — Telef.: 32 77 66 - 3 52 50 — LISBOA

Agente no Norte:

ARNALDO NASCIMENTO

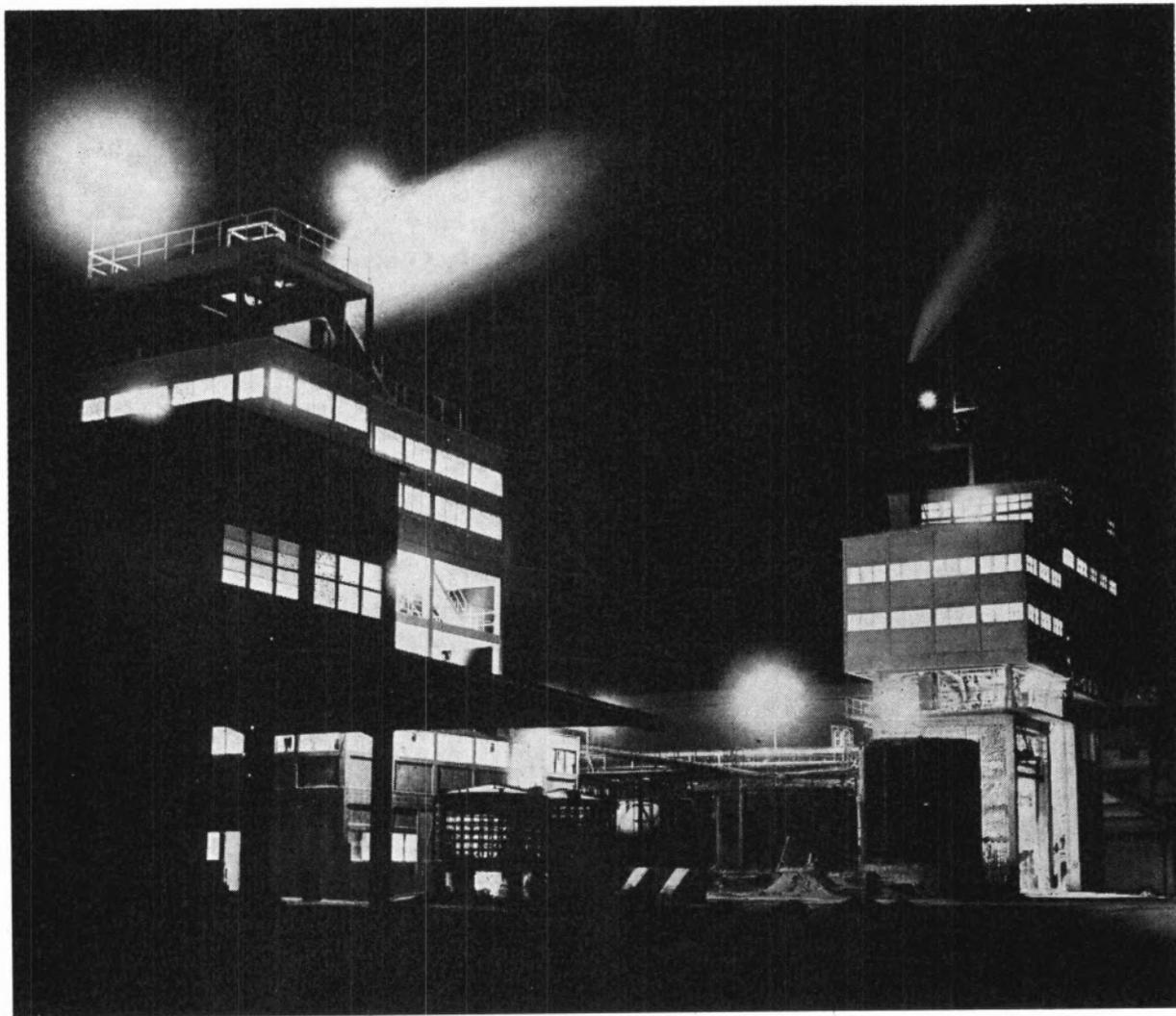
74, Rua Faria Guimarães, 78 — Telef.: 49 04 04 — PORTO

ASSISTÊNCIA TÉCNICA COM PESSOAL ESPECIALIZADO



"SAPECA..

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

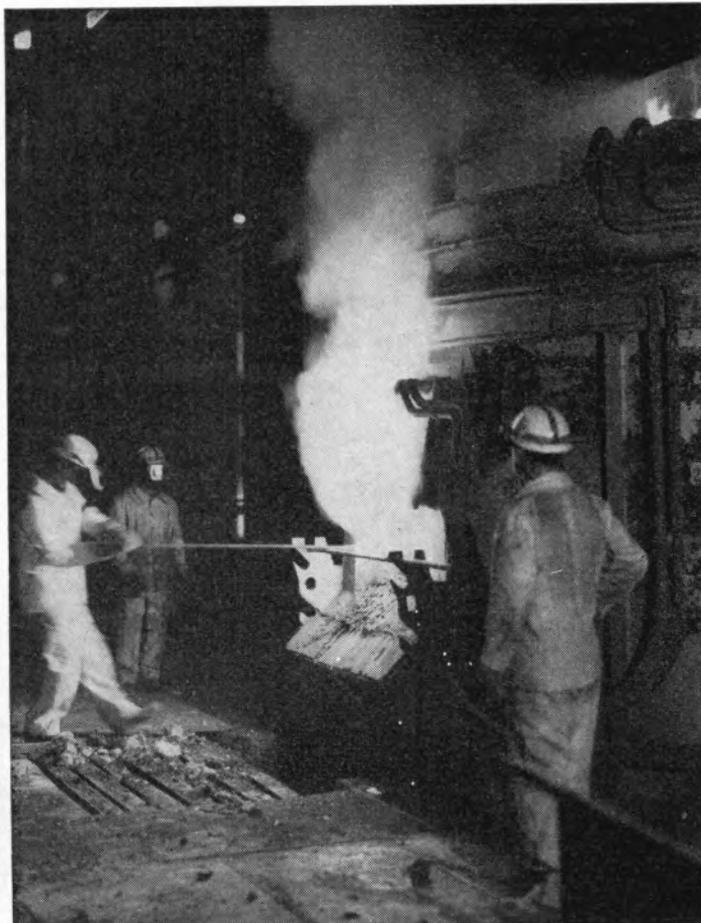
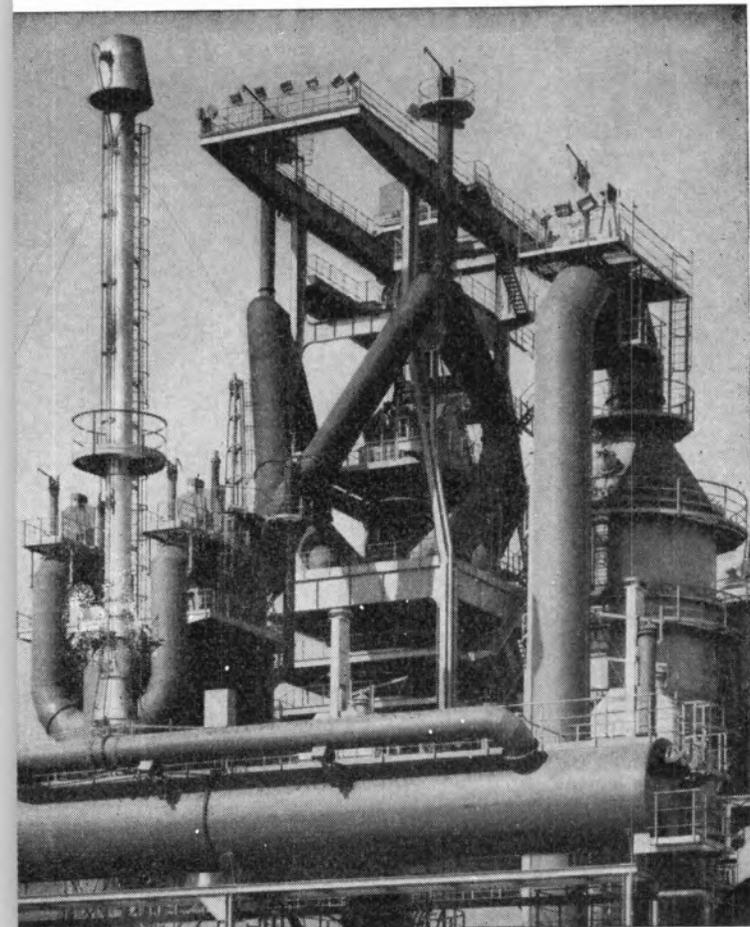
CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

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



aço português produtos siderúrgicos





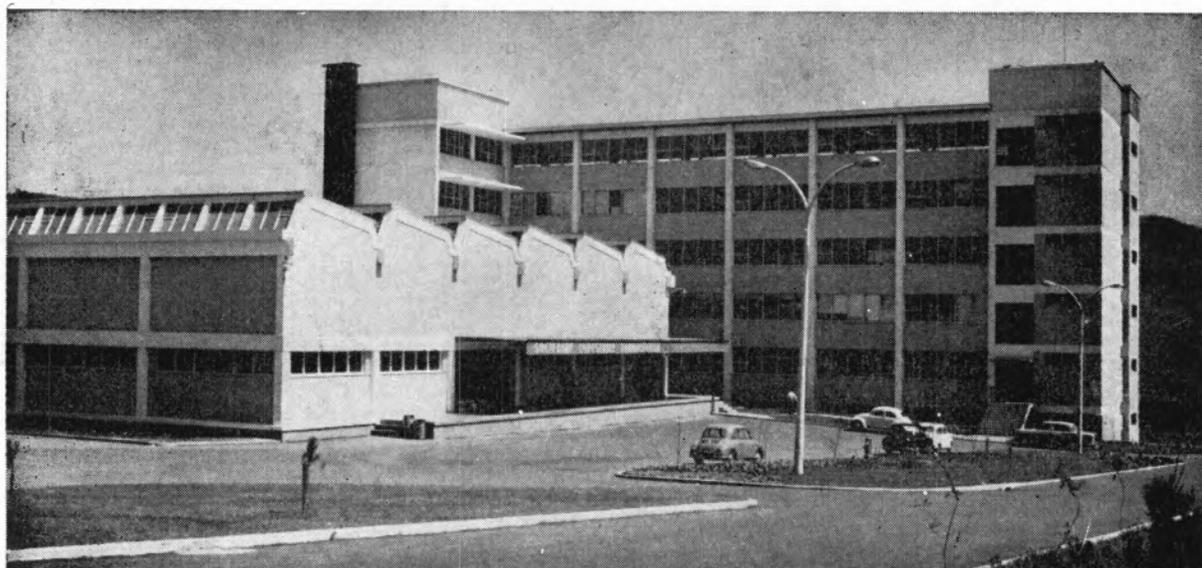
**SIDERURGIA
NACIONAL S. A. R. L.**

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

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

oleum sulfúrico

*
na fabricação de ácidos gordos,
a partir dos resíduos
de refinação;

*
nas reacções de sulfonação de óleos;

*
na fabricação de detergentes
intervindo na operação de sulfonação
do dodecilbenzeno;

*
nas reacções de nitração orgânica,
na indústria dos explosivos.

*
na fabricação do D. D. T.
por condensação



ED

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



UTILIZAMOS

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

OFERECEMOS

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

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA** S.A.R.L.

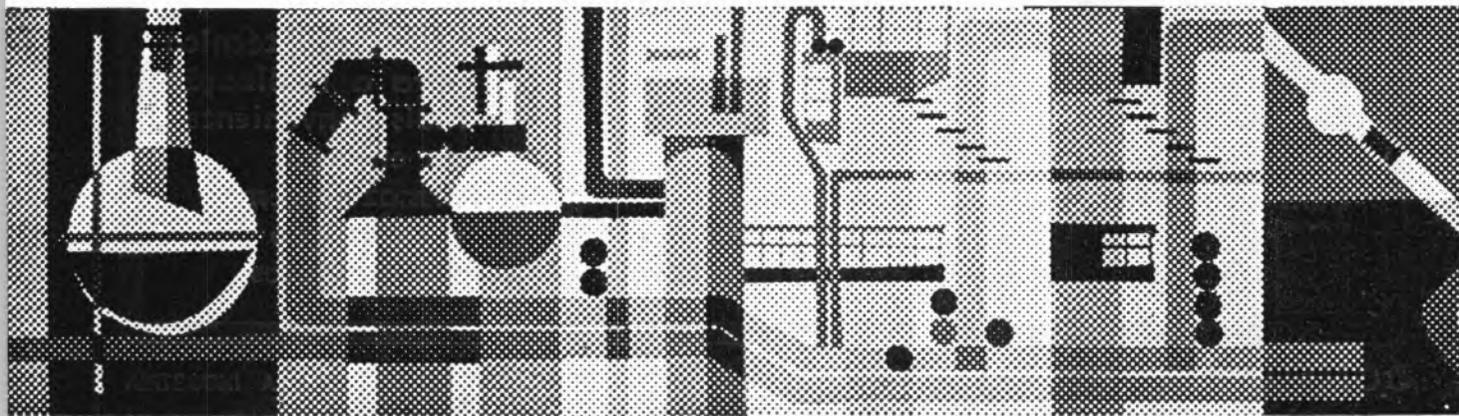
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

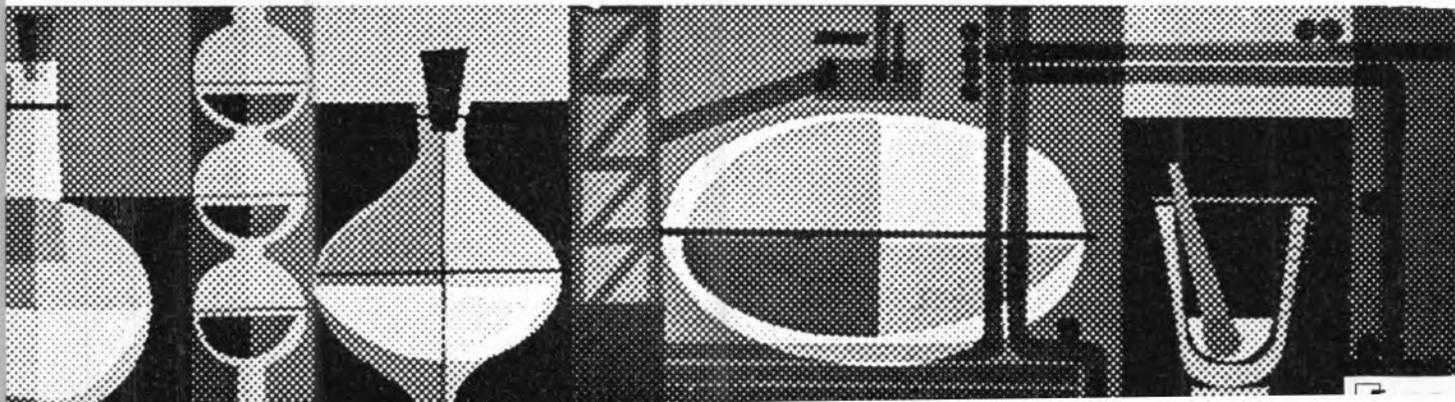
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

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

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

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

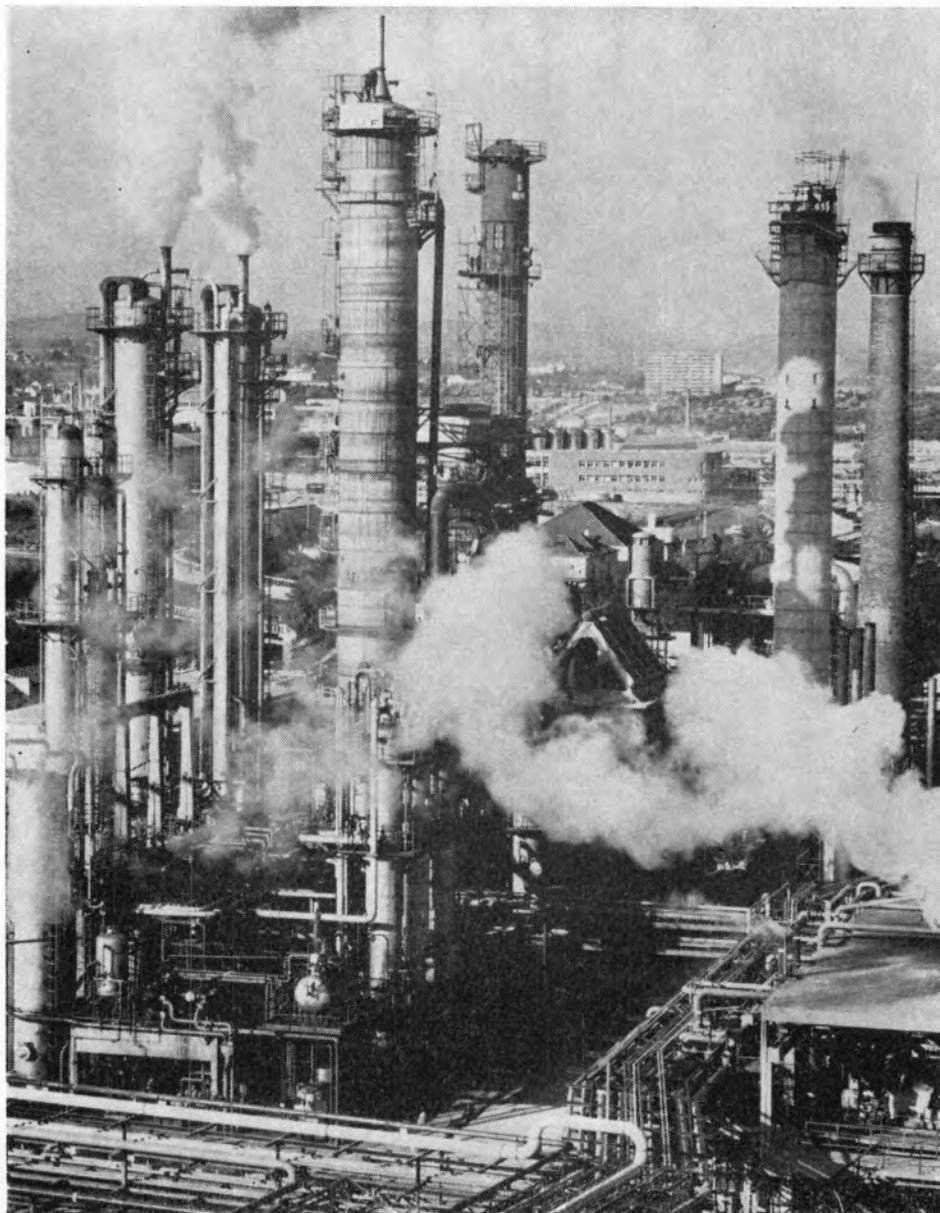




SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista Parcial
das Unidades
de Produção
e Purificação
de Gás de Síntese*

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

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

Elegância e distinção

ATKINSONS

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

Bombas rotativas, difusoras, de adsorção e de «getter», Criobombas.

Instrumentos de medida de vácuo, mecânicos, de mercúrio e electrónicos. Vacuostatos, Doseadores.

Válvulas, acessórios de tubagem, recipientes, campânulas, passadores de corrente, buçins, rótulas, juntas, óleos e massas para vácuo. (Deste tipo de equipamento, mantemos um «stock» que nos permite entregas imediatas e assistência técnica).

APARELHOS

Recipientes, permutadores de calor, válvulas e outra aparelhagem em tântalo, titânio e zircónio para líquidos agressivos.

ANÁLISES — CONTROLE

Aparelhos para análises de gases em metais por processo cromatográfico.

Diversos tipos de espectrómetros de massa para análises de pressões parciais na investigação e também no controle de reacções por observação contínua de uma zona de espectro. Aparelhos para medida de superfície em corpos porosos.

Aparelhos para detecção de fugas em sistemas de pressão e vácuo.

LIOFILIZAÇÃO — SECAGEM

Alguns exemplos de produtos liofilizados: Preparações de histologia, histoquímicas e de culturas para microscopia electrónica, micro-radiografia e auto-radiografia.

Culturas bacterianas, meios de cultura, vírus, antitoxinas, fermentos, anticorpos, vacinas, hormonas, vitaminas, antibióticos, extractos hepáticos, tecidos de transplantações (artérias, ossos, tecidos nervosos e do sistema visual, pele), plasma sanguíneo, preparações de grupos sanguíneos, leite materno, soros, preparações albuminosas.

Café, chá, lacticíneos diversos, culturas para fabricação de Yogurt, sopas em pó e produtos dietéticos e infantis, camarões e outros produtos da pesca, frutas, sumos, aromatizantes, legumes.

Pigmentos de grão muito fino, compostos sensíveis (explosivos), assim como substâncias muito porosas.

Além de instalações de liofilização, a nossa representada fornece, evidentemente, instalações para secagem sob vácuo (ou só os grupos de bombagem), amplamente utilizadas na indústria química, farmacêutica, de produtos alimentares e de plásticos.

METALURGIA

Todas as aplicações de técnicas de alto vácuo e de atmosferas inertes na metalurgia, nomeadamente:

Desgasificação de aços segundo diversos processos (na colher, durante o vazamento, em câmara separada).

Fornos de arco de fusão com eléctrodo permanente ou consumível.

Fornos de indução para fusão, sinterização e tratamentos térmicos.

Vazamento sob vácuo para peças de precisão. (Joalheria, Bijuteria, pás de turbinas, etc.). Refinação de metais (cobre, zinco, chumbo, metais raros).

Fornos com aquecimento por resistências para fusão, sinterização, recozimentos brilhantes, soldaduras e para as mais altas temperaturas.

Fornos de bombardeamento electrónico para fusão, refinação em zona, soldadura, etc.

Máquinas para soldadura profunda, sistema Heraeus-Hamilton (sob vácuo, atmosfera inerte ou ambiente) para solução dos mais difíceis problemas de soldadura e grandes séries.

DESTILAÇÃO — SUBLIMAÇÃO

Instalações laboratoriais e industriais para destilação de substâncias sensíveis a altas temperaturas, por exemplo para: Produção de concentrados de monoglicerina.

Separação dos ácidos gordos existentes em óleos e ceras vegetais.

Destilação de produtos farmacêuticos finais ou intermédios, como por exemplo vitaminas A, D e E ou aminas e amidas, hormonas, óleos de café.

Destilação de alcoóis superiores, ésteres, lanolina, ácidos gordos e seus derivados, Tall-oil.

Produção de óleos essenciais e de seqüiterpenos, assim como de concentrados de piretro.

Destilação de inibidores de oxidações, silicones, hidrocarbonetos halogenados, corantes, óleos secantes, desendurecedores, óleos de impregnação e vernizes.

Desgasificação e destilação de diversos produtos da indústria de plásticos, como sejam, por exemplo ésteres dos ácidos adipico, ftálico e sebáceo. Ésteres do álcool alílico e peróxidos orgânicos.

Instalações de sublimação para purificação de produtos de alto ponto de fusão, como exemplo o ácido salicílico, antroquinona, benzantrona.

DESGASIFICAÇÃO — DOSAGEM — IMPREGNAÇÃO — VAZAMENTO — METALIZAÇÃO

Equipamento para enchimento de unidades frigoríficas, sistemas hidráulicos, instrumentos, tubos electrónicos.

Equipamento para fabrico de peças em resinas sintéticas, transformadores, condensadores, semicondutores, vidros reflectores de calor, metalização de peças de óptica, materiais de embalagem e revestimento, circuitos eléctricos de camada fina e circuitos integrados.

Cadmiagem de parafusos e outras peças pequenas. Metalização de acessórios em plástico ou metálicos para a indústria de automóveis, brinquedos, bijuterias, escalas, letreiros para aparelhos electrodomésticos, etc.

CRIO TÉCNICA — ULTRA VÁCUO

Investigação no campo das baixas temperaturas.

Válvulas e acessórios de tubagem metálicos gases liquefeitos.

Equipamento para recuperação de hélio.

Postos de bombagem e aparelhagem de medida para ultra vácuo.

Simuladores espaciais.

Instalações para física dos plasmas.

Válvulas e aparelhagem para manuseamento de para desgasificação a altas temperaturas.

ENERGIA NUCLEAR

Instalações de preparação, alimentação e regulação de combustíveis para reactores, sistemas de eliminação de materiais radioactivos, aceleradores de partículas, caixas de luvas, manipuladores, câmaras de radiações, câmaras de hidrogénio líquido (ou outros produtos) para estudo de partículas, recipientes e aparelhagem em ligas de Zircónio e outros materiais.

Projectos de Institutos ou Departamentos de Investigação.

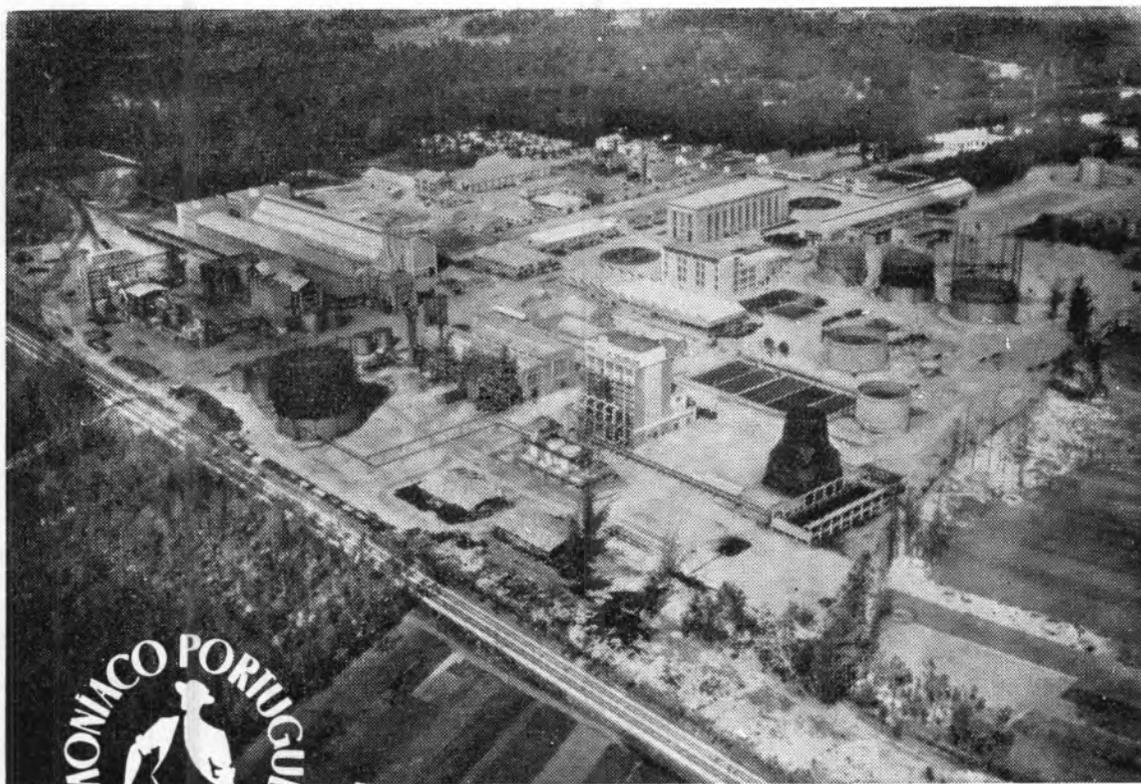
ROSSIO, 3, 3.º

L I S B O A - 2

SOCIEDADE ZICKERMANN

S. A. R. L.

“AMONIACO PORTUGUÊS”, S.A.R.L.

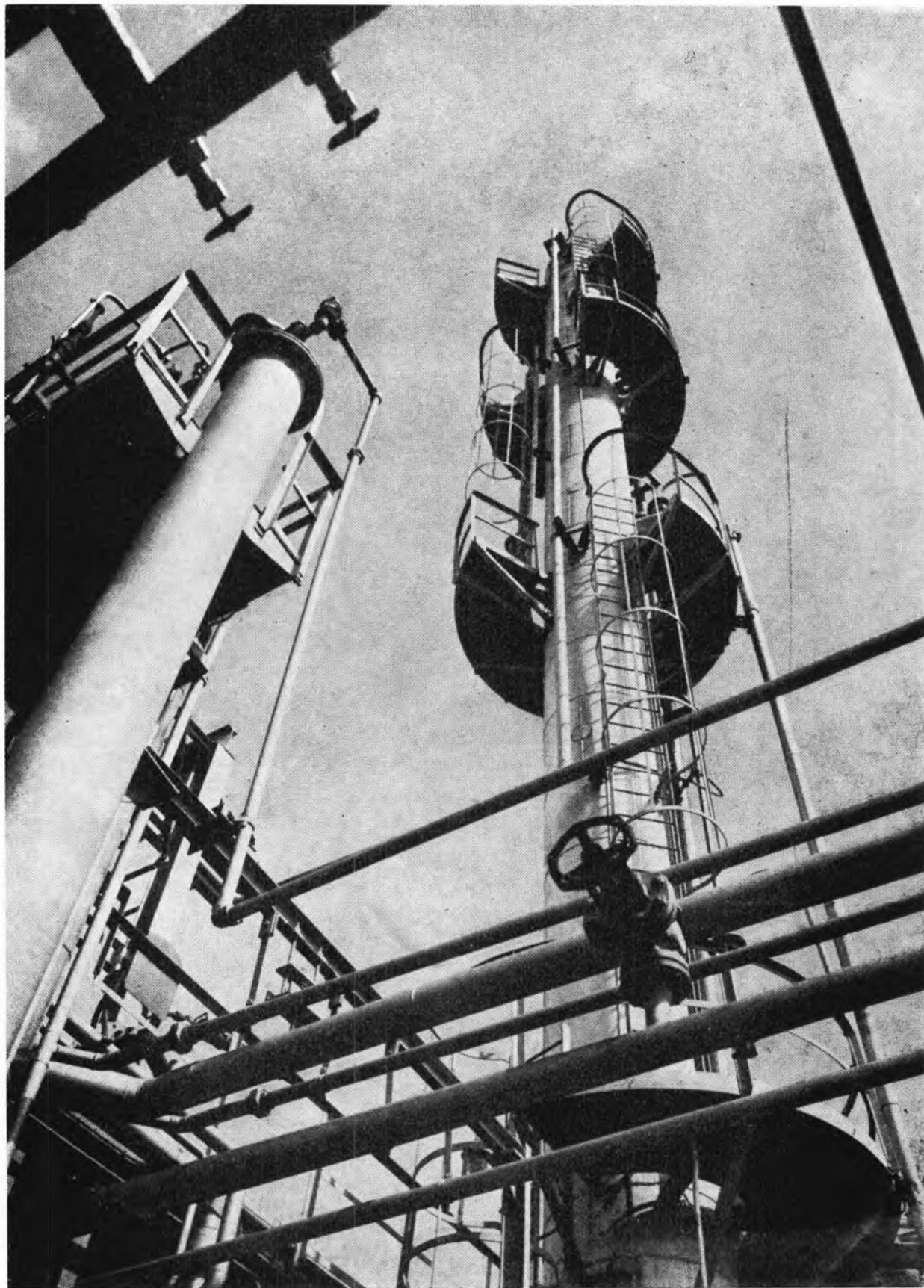


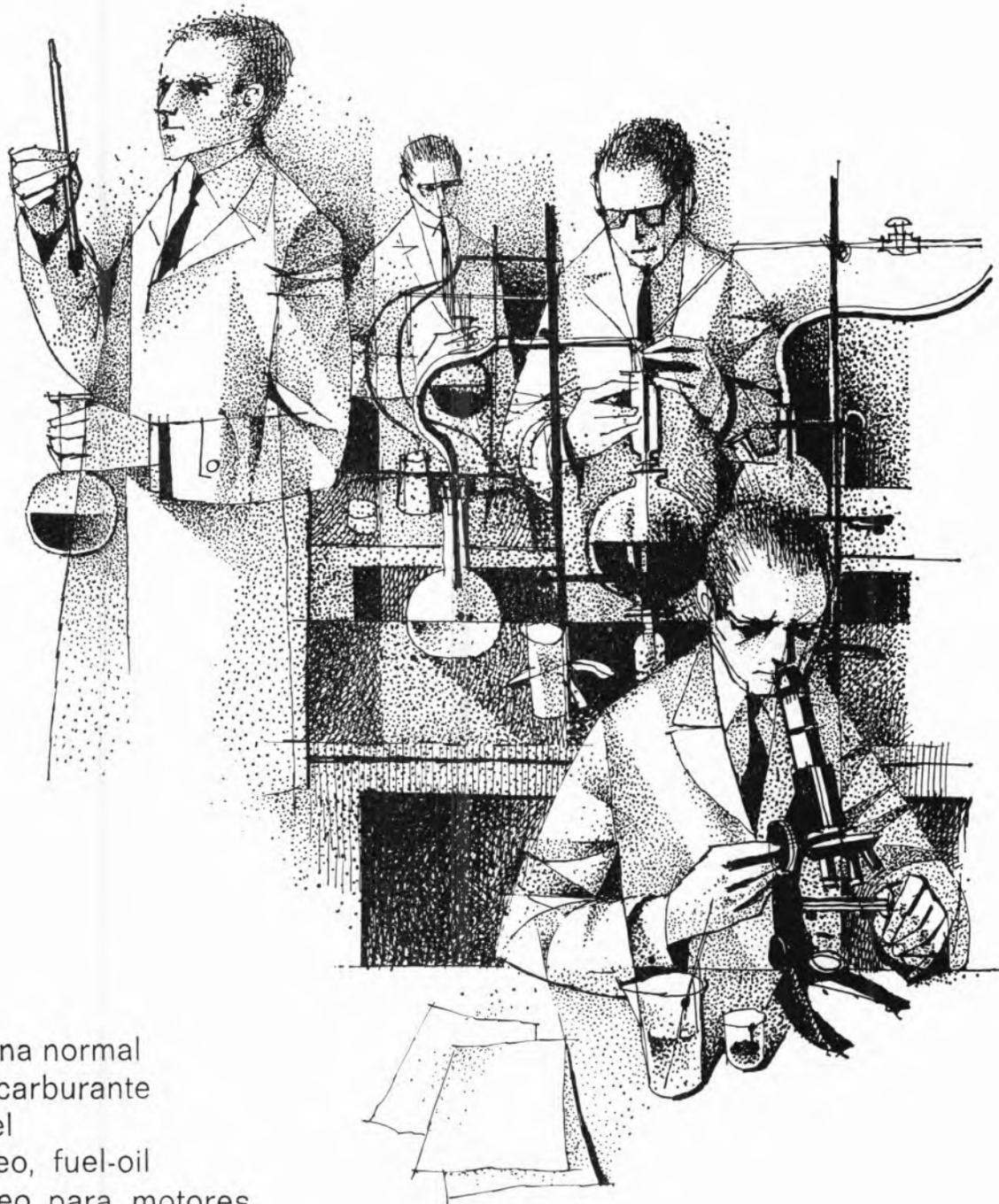
Estas são as instalações fabris de «AMONIACO PORTUGUÊS», S.A.R.L., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

SULFATO DE AMÓNIO

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

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a consequente entrada dos correspondentes cambiais.





gasolina normal
supercarburante
jet-fuel
gasóleo, fuel-oil
petróleo para motores
white-spirit, enxofre
asfalto, metano, etano
butano (gascidla)
propano (propacidla)

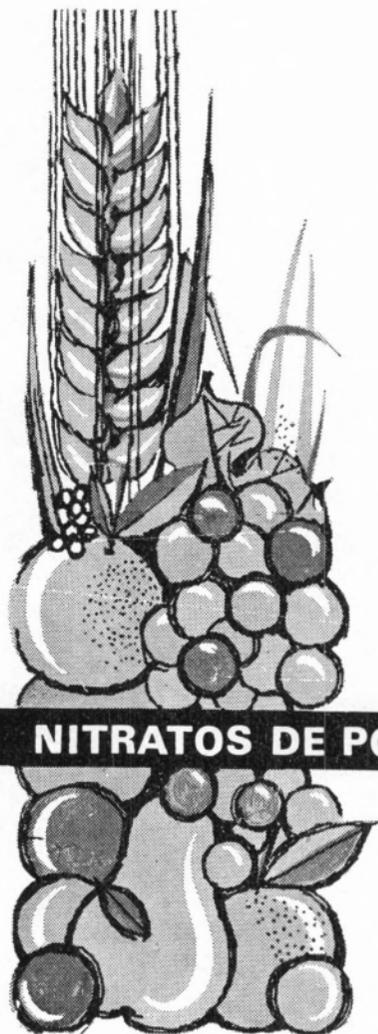
SACOR

NITRATOS DE PORTUGAL

S. A. R. L.

Rua dos Navegantes, 53-2.º

LISBOA



Fabricam, distribuem e exportam:

NITROLUSAL a 20,5% e 26% de azoto

NITRATO DE CÁLCIO a 15,5% de azoto

NITRATRÊS — Complexo ternário 15.10.12

NITRAPOR — Complexo binário 20.0.18

e

Complexo binário 25.10.0



Os adubos das boas colheitas!



DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PRATA E DO MERCÚRIO COM O 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL

J. A. DA SILVA CAVALEIRO

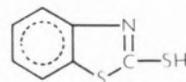
V. P. CRESPO

Laboratório de Química
Estudos Gerais Universitários de Moçambique
Lourenço Marques — Moçambique

Determina-se a constante de ionização do ácido 2-mercaptobenzotiazol. Faz-se um estudo da titulação potenciométrica da prata e mercúrio (II) com aquele reagente. Da análise dos resultados determinam-se os produtos de solubilidade dos compostos $Ag(MBT)$ e $Hg(MBT)_2$.

1 — INTRODUÇÃO

Os tiocompostos são reagentes frequentemente utilizados em análise química por formarem compostos de grande estabilidade. Entre os reagentes desta classe encontra-se o 2-mercaptobenzotiazol (de futuro chamado MBT), que todavia tem sido pouco estudado.



2-mercaptobenzotiazol

O MBT tem sido utilizado na determinação gravimétrica da prata, mercúrio e zinco (1), heterométrica do mercúrio (2), colorimétrica do níquel, paládio, telúrio e molibdénio (3), amperométrica da prata e mercúrio (4) e potenciométrica do cobre e chumbo (5). Foi igualmente utilizado na extracção do telúrio, cobre, zinco, níquel e cobalto (6). Aquele reagente forma com a prata e mercúrio (11) os compostos pouco solúveis $Ag(MBT)$ e $Hg(MBT)_2$, não sendo conhecidos os seus produtos de solubilidade.

No presente trabalho estudamos a titulação potenciométrica da prata e do mercúrio (II) com o MBT. Este método de determinação oferece vantagens sobre alguns dos métodos de dosagem daqueles elementos, por ser simples e capaz de dar bons resultados em soluções muito diluídas. Além disso, a análise dos resultados permite o cálculo dos produtos de solubilidade daqueles compostos. Como para a interpretação dos resultados era necessário o conhecimento da constante de ionização do ácido MBT, fez-se a sua determinação.

1.1 — DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL

O 2-mercaptobenzotiazol é um composto muito pouco solúvel na água (solubilidade = 18 mg/dm³). Não é, portanto, praticável a determinação potenciométrica da constante de ionização do ácido. Porém, o espectro na região ultravioleta da forma ácida do MBT é diferente do da forma básica (7), o que permite a determinação espectrofotométrica da constante. O MBT tem, em meio ácido, um máximo de absorção a 322 nm e em meio alcalino a 310 nm. Além disso, a forma alcalina é praticamente incolor a 322 nm, como o indica a fig. 1.

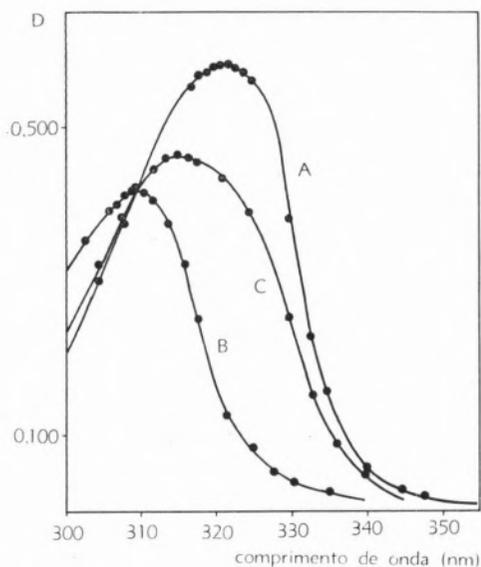


Fig. 1 — Espectros de ultravioleta do 2-mercaptobenzotiazol
A) a pH=2,73 B) a pH=10,16 C) a pH=6,92

Se os espectros do ácido e da base conjugada forem diferentes, podem determinar-se espectrofotometricamente as constantes de ionização do ácido. Para isso, basta determinar, para vários valores de pH, a absorvância da mistura do ácido e da base conjugada, para o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção de uma ou outra forma, conforme for mais conveniente. No caso do MBT será mais conveniente fazer as determinações a 322 nm, visto ser este o comprimento de onda para o qual se verifica maior diferença nas absorvâncias da forma ácida e da alcalina.

Representemos por d_a , d_b e d as absorvâncias do MBT a 322 nm, respectivamente, em meios ácido, alcalino e para valores de pH intermédios. Se todas as soluções tiverem a mesma concentração analítica, então:

$$pk_a = pH + \log \frac{d - d_b}{d_a - d} \quad (1)$$

O quadro I apresenta, para alguns valores de pH, os valores $d-d_b$ e $d-d_a$, assim como os valores de pk_a calculados, utilizando a fórmula (1).

As determinações foram feitas em soluções de concentração igual a $7,5 \times 10^{-6}$ e 5×10^{-6} F.

O valor de pk_a determinado para o ácido 2-mercaptobenzotiazol é 7,3. Este resultado é da ordem de grandeza do observado para outros tióis, podendo portanto considerar-se razoável.

Quadro I

pH	$d - d_b$	$d_a - d$	pk_a
6,30	0,594	0,055	7,33
6,67	0,521	0,128	7,28
6,92	0,310	0,145	7,25
6,96	0,480	0,214	7,31

1.2 — DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA PRATA E DO MERCÚRIO

O método potenciométrico de análise oferece, geralmente, vantagens sobre outros métodos. Por isso procurou-se estudar a titulação potenciométrica da prata e do mercúrio (II) com o MBT, e também a titulação inversa. Ao mesmo tempo procurou-se determinar o produto de solubilidade dos sais de prata e mercúrio, por análise das curvas de titulação.

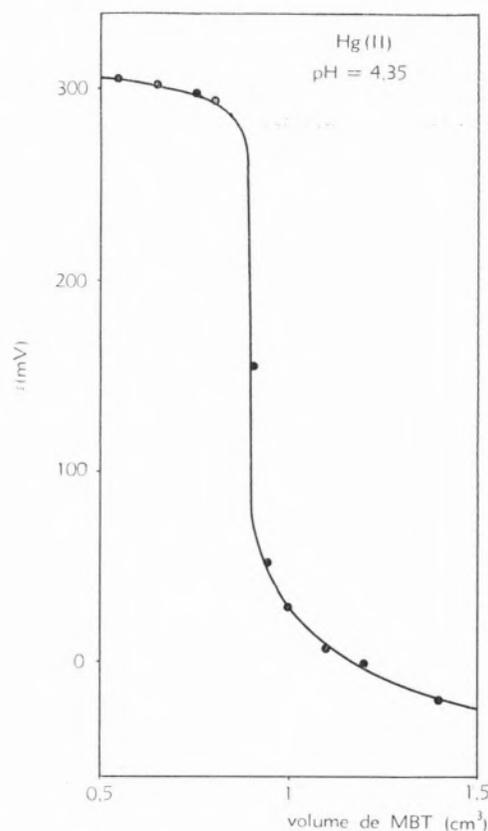


Fig. 2 — Titulação do mercúrio (II) com MBT 3×10^{-4} F

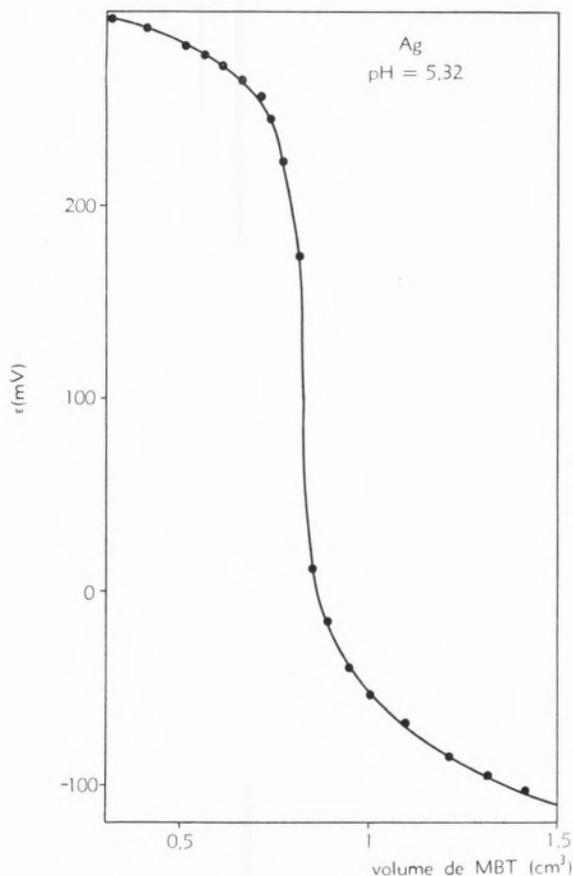


Fig. 3 — Titulação da prata com MBT $3 \times 10^{-4}F$

Os metais prata e mercúrio são frequentemente utilizados em titulações potenciométricas dos seus iões, e também como eléctrodos indicadores (B). No estudo presente utilizaram-se a prata e o mercúrio metálicos como eléctrodos nas titulações potenciométricas, respectivamente dos iões prata e mercúrio (II), em soluções de concentrações compreendidas entre 10^{-4} e 10^{-5} F. Utilizou-se como eléctrodo de referência o eléctrodo de calomelanos saturado, ligado à solução em que se procedia à titulação por uma ponte de nitrato de amónio 2F.

As figs. 2, 3 e 4 são exemplos típicos das curvas de titulação obtidas. Observa-se um salto de potencial apreciável (≈ 250 mV) junto do ponto de equivalência. Na titulação da prata, que é uma titulação isovalente, o ponto de equivalência coincide com o ponto de inflexão, o mesmo não acontecendo na titulação heterovalente do mercúrio (II). O erro que se comete identificando o ponto de equivalência com o ponto de inflexão é:

$$\text{erro} = \frac{3}{4} \frac{K_s^{1/2}}{C_o} \quad (2)$$

Quadro II

Substância	Quantidade tomada (mM $\times 10^4$)	Quantidade encontrada (mM $\times 10^4$)
Ag	5,00	5,05
Hg	5,13	5,13
Hg	2,05	2,06 ; 2,03

onde C_o e K_s são a concentração do mercúrio e o produto de solubilidade do sal (9). Para as condições utilizadas o erro é da ordem de $10^{-4}\%$ e, portanto, desprezável.

A observação da fig. 4 indica que o método é igualmente bom para a titulação potenciométrica do MBT com o mercúrio ou prata.

No quadro II apresentam-se resultados de titulação potenciométrica da prata e mercúrio (II).

Na titulação da prata com o MBT o potencial de eléctrodo, antes do ponto de equivalência, é dado por

$$E = (E^o + E_j) + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (3)$$

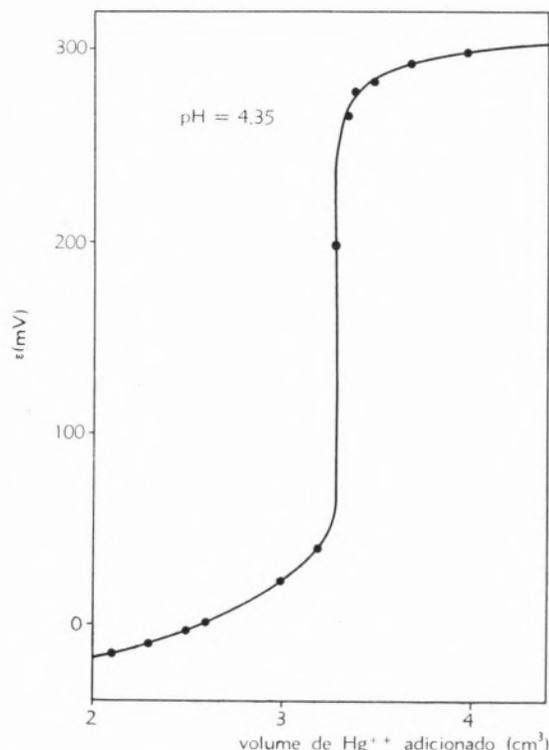


Fig. 4 — Titulação do MBT com mercúrio (II) $10^{-4}F$

onde E° é o potencial normal da prata e E_j o potencial de junção.

Depois de equivalência temos

$$E = (E^\circ + E_j) + \frac{RT}{F} (\ln K_s - \ln \alpha_1 - \ln C_{\text{MBT}}) \quad (4)$$

onde K_s é o produto de solubilidade do sal de prata e C_{MBT} e α_1 são, respectivamente, a concentração analítica do MBT não precipitado e a fracção correspondente do seu anião em solução. Na dedução da equação (4) supôs-se que não houve variação do potencial de junção. Obtêm-se expressões idênticas para o mercúrio.

A análise das curvas de titulação antes e depois da equivalência permitem calcular K_s , pois que se conhecem as concentrações do MBT e do ião prata e α_1 é calculável. Obtivemos para valores do produto de solubilidade do Ag (MBT) $10^{-18.59}$. O valor de K_s determinado para o Hg (MBT)₂ é $10^{-31.82}$.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — SOLUÇÕES

MBT — As soluções de 2-mercaptobenzotiazol utilizadas na determinação da constante de ionização do ácido foram preparadas a partir de produtos p. a. Fluka e Riedel. O pH destas soluções foi ajustado quer com ácido perclórico quer com ácido clorídrico. Para as titulações potenciométricas prepararam-se soluções de MBT da seguinte maneira: A cristais de MBT adicionou-se quantidade suficiente de hidróxido de sódio para formar o sal de sódio do MBT. Diluiu-se com solução de NaOH a pH = 9,5. Prepararam-se assim soluções 3×10^{-4} e 5×10^{-4} F.

Prata — Prepararam-se soluções de acetato de prata p. a., que foram tituladas pelos métodos convencionais. **Mercúrio** — Prepararam-se soluções de concentrações apropriadas de acetato e nitrato de mercúrio (II) p. a. **Tampões** — Prepararam-se soluções-tampão 0,1F de acético-acetato e hidrogenofteralato de potássio.

2.2 — ELÉCTRODOS

Uma lâmina de prata 99,9% pura da casa Johnson Matthey and Co., Ltd., serviu de eléctrodo de prata.

O eléctrodo de mercúrio era formado por mercúrio bidestilado. Um fio de platina garantia o contacto eléctrico.

2.3 — APARELHAGEM

Nas medidas de pH utilizou-se o Beckman Research pH Meter.

O espectros de ultravioleta e as medidas de absorvância foram feitas no espectrofotómetro Beckman modelo D. U. Utilizaram-se células de sílica de 1 cm.

Para as determinações potenciométricas utilizou-se o Beckman Research pH Meter e nalguns casos o Pyc Precision Vernier Potentiometer.

A célula de titulação estava colocada dentro de um ultratermostato Höppler modelo N. B.

2.4 — MODO DE PROCEDER

A célula de titulação era formada por um copo tapado com uma rolha de borracha onde se fizeram quatro orifícios, que permitiam a ligação do eléctrodo, da ponte de sal, a entrada da microbureta e de um agitador manual. A célula era colocada num banho termostático a 25°C. A ponte de sal ligava-se a um copo que continha nitrato de amónio 2F e onde mergulhava o eléctrodo de calomelanos saturado. As soluções dos elementos a titular foram tamponizadas a pH = 4,35 e 5,32 com o tampão acético-acetato. No caso do mercúrio, fizeram-se titulações em meios tamponizados com bifalato a pH = 4,00. Após a adição de MBT, a solução era agitada e determinada a diferença de potencial. Para além do ponto de equivalência era necessário esperar que o potencial estabilizasse.

3 — DISCUSSÃO

O desconhecimento de constantes produtos de solubilidade de compostos análogos aos do MBT não permite uma discussão pormenorizada dos resultados obtidos.

Os valores dos produtos de solubilidade são suficientemente pequenos para que se observe um apreciável salto de potencial à volta do ponto de equivalência. Os resultados deixam prever que podem fazer-se titulações em soluções muito diluídas, sem surgirem dificuldades na observação do ponto de inflexão.

A análise dos resultados mostra que não é possível fazer a determinação da prata na presença do mercúrio, o que foi determinado experimentalmente. Verificou-se que era possível fazer a titulação do mercúrio em soluções de ácido perclórico 0,1F. As titulações, em meio ácido, permitirão eliminar a interferência de metais como o zinco, que apenas precipitam com o MBT em meios de pH superior a 6.

BIBLIOGRAFIA

1. Spacu, G. e Pirtea, Th. I., *C. A.*, **50**, 9223b (1956).
Malínek, M. e Reháč, B., *C. A.*, **50**, 4708e (1956).
2. Bobtelsky, M. e Jungreis, E., *Anal. Chim. Acta*, **12**, 562 (1955); **13**, 72 (1955).
3. Majumdar, A. K. e Chakrabartty, M. M., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 379 (1959).
Busev, A. I., Chang, Fan e Kuzyaeva, Z. P., *C. A.*, **57**, 6605i (1962).
Ramanauskas, E. e Tutkuvienė, V., *C. A.*, **64**, 14957h (1966).
Walliczek, E. C., *C. A.*, **60**, 8631e (1964).
4. Usatenko, Yu. I. e Bekleshova, G. E., *C. A.*, **54**, 8469b (1960).
Cihalík, Jaroslav e Kudrnovská-Pavliková, Eva, *C. A.*, **51**, 11911a (1957).
5. Rusína, O. N., Kovalenko, P. N. e Ivanova, Z. I., *Zh. Analit. khim.*, **20**(1), 44 (1965).
6. Morrison, G. H. e Freiser, H., «Solvent Extraction in Analytical Chemistry», John Wiley & Sons, New York, —, p. 183.
Schweitzer, G. K. e Matthews, J. D., *Anal. Chim. Acta*, **31**(5), 457 (1964).
Alves, M. H. e Crespo, V. P., comunicação particular.
7. Suresh, K. S., Ramachandran, J. e Rao, C. N. R., *C. A.*, **56**, 1072g (1962).
8. Fritz, J. S. e Garralda, B. B., *Anal. Chem.*, **36**, 737 (1964).
Shiner Jr, V. J. e Smith, Morris L., *Anal. Chem.*, **28**, 1043 (1956).
Reilley, C. N. e Schmid, R. W., *Anal. Chem.*, **30**, 947 (1958).
Reilley, C. N., Schmid, R. W. e Lamson, D. W., *Anal. Chem.*, **30**, 953 (1958).
9. Meites, L. e Goldman, J. A., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 18 (1964).

ABSTRACT

In this work the ionization constant of the acid 2-mercaptobenzothiazole is determined and a study is made of the application of this reagent in the potentiometric titration of silver and mercury (II). The solubility-product constants of Ag(MBT) and Hg(MBT)₂ are obtained from the analysis of the results.



POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Co^{2+}

M. LUSA BARREIRA

F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa

A determinação experimental da d.d.p. estabelecida nos eléctrodos Ag/Co^{2+} revelou que o sistema possui uma certa instabilidade inicial, que se elimina mais rapidamente que noutros casos estudados, em que é maior a diferenciação das redes cristalinas dos respectivos metais. A d.d.p. extrapolada para o tempo 0 varia linearmente com a actividade do Co^{2+} na solução. O coeficiente angular da recta corresponde à transferência de 2 electrões, mostrando que o Co^{2+} é activo, pelo menos no período inicial.

O problema da diferença de potencial que se estabelece entre metais e soluções que contêm iões diferentes é marcadamente controversial. A ausência de literatura neste capítulo marca claramente a tendência para ser aceite que se trata de assunto com dificuldades experimentais ou com falta de base segura para a respectiva interpretação teórica. Por outro lado, parece provado que os fenómenos de troca iónica entre os metais e as soluções estão intimamente ligados com o estabelecimento destas diferenças de potencial. A troca iónica tem sido praticamente só estudada entre os metais e os seus próprios iões, reflectindo esta circunstância a atitude geral perante o problema.

Devemos ainda ter presente que num caso tão importante da electroquímica aplicada, como é a corrosão, se está permanentemente em presença de situações em que os metais contactam com soluções que contêm iões diferentes, dando origem a pilhas locais ou outras que são, em grande parte, as responsáveis pelos fenómenos corrosivos.

Dentre os poucos trabalhos publicados sobre este assunto encontra-se um de TOMASSI e SWIERSZCZEWSKA (1), que estudaram vários eléctrodos constituídos por metais e soluções com catiões diferentes, verificando que a estabilidade do sistema e a reprodutibilidade dos resultados aumentam à medida que as redes cristalinas dos metais envolvidos no processo são menos diferenciadas, constituindo a igualdade, evidentemente, o caso limite. Conclusões análogas teriam sido já anteriormente apresentadas num trabalho de KOLTHOFF e WANG (2).

Em trabalho anterior (3) estudámos os potenciais dos eléctrodos Ag/Zn^{2+} , tendo verificado uma certa instabilidade inicial e uma evolução progressiva da diferença de potencial medida, que tendia, no entanto, para um valor praticamente estacionário. A análise efectuada, tomando como diferença de potencial característica do eléctrodo o valor estacionário, mostrou certas regularidades que se traduzem no facto de essa diferença de potencial variar linearmente com o logaritmo da actividade do zinco na solução. A recta de regressão apresenta um coeficiente angular muito próximo do valor correspondente à transferência de um electrão. Este facto foi interpretado como sendo devido ao estabelecimento de um eléctrodo Ag/Ag^+ , apesar de se estar em presença de uma concentração muito mais elevada de Zn^{2+} na solução.

Noutro trabalho (4) estudámos, pelo processo dos marcadores radioactivos, a troca entre a prata metálica e o Co^{2+} . Trata-se de dois elementos que cristalizam em formas semelhantes, que deviam, de acordo com as conclusões de Tomassi e Kolthoff, apresentar um comportamento regular. Os resultados obtidos foram um tanto surpreendentes, pois não se detectou a difusão do cobalto na prata, havendo, pelo contrário, uma forte mobilidade superficial. Contra, também, o que seria de esperar, o cobalto fixado sobre a prata é facilmente desalojado por troca posterior.

Os resultados obtidos nestes dois trabalhos levaram-nos a estudar o comportamento dos eléctrodos Ag/Co^{2+} , que, em face das observações de Tomassi e de Kolthoff e das formas cristalinas destes dois metais, deveriam apresentar razoável estabilidade.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

As células, os dispositivos de pré-saturação com azoto e a instalação de medida foram já descritas (3). A técnica experimental foi a mesma e continuou a usar-se o eléctrodo de calomelanos como eléctrodo de referência. As soluções de cloreto de cobalto foram preparadas, partindo do sal *pro-analysis*, que não sofreu qualquer purificação posterior, além de secagem em estufa a $120^{\circ}C$, durante 3 h, seguida de arrefecimento em exciador, no vácuo, durante 12 h, à temperatura ambiente. O sal foi pulverizado numa caixa seca, sob atmosfera de azoto seco, e as soluções foram preparadas utilizando balões aferidos a $25^{\circ}C$.

Usaram-se soluções de cloreto de cobalto com as concentrações 0,1, 0,05 e 0,01 mole dm^{-3} .

3 — RESULTADOS

As determinações das f. e. m. começaram a ser feitas logo a seguir ao estabelecimento do contacto entre a solução e os eléctrodos. Nota-se, inicialmente, uma forte instabilidade que não depende de forma sensível da concentração das soluções de cloreto de cobalto. Esta instabilidade caracteriza-se por variações muito acentuadas da f. e. m. medida, de forma bastante rápida e sem lei aparente. Ao fim de cerca de dois dias de contacto entre o metal e a solução é possível começar a fazer medidas sem que estas variações rápidas sejam

causa de perturbação, pelo simples facto de se terem atenuado substancialmente. Ao fim de cerca de 16 dias atinge-se um estado quase estacionário e as medidas podem ser efectuadas com segurança utilizando-se toda a precisão do potenciómetro. Os eléctrodos de prata actuaram sempre como negativos em relação ao de calomelanos.

O potencial dos eléctrodos apresenta uma variação lenta ao longo do tempo (fig. 1), que se caracteriza por uma descida inicial até um mínimo, seguida de uma série de valores ascendentes, constituindo um ramo que, durante o largo intervalo de tempo que o estudo durou, se manteve com estas características.

Nem sempre as curvas obtidas com as diferentes células, contendo soluções da mesma concentração, eram coincidentes, caso da fig. 1, mas apresentavam um andamento comum e extrapolavam para um valor comum no tempo 0.

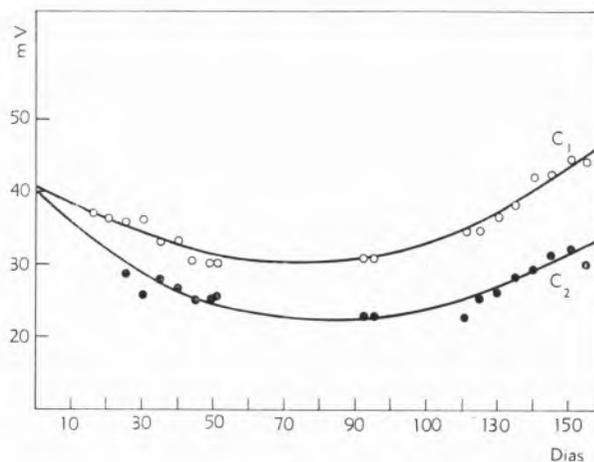


Fig. 1 — Evolução da f. e. m. de duas pilhas e. c. / $CoCl_2$ / Ag .
Concentração da solução 0,05 M.

Em face deste comportamento, não era possível considerar qualquer valor de equilíbrio como característico de uma concentração, dentro do intervalo estudado, que ultrapassou os 150 d, tanto mais que as diferentes células com a mesma concentração divergiam para tempo longo. Atendendo ainda ao facto de as curvas serem convergentes para o tempo 0, decidimos tomar o valor extrapolado para a origem como característico de cada concentração. A partir destes valores extrapolados para a origem se construiu o quadro I.

4 — DISCUSSÃO

As diferentes células estudadas, em que se empregaram três soluções de concentrações diferentes, têm, tal como já foi anteriormente (3) verificado, no caso dos eléctrodos Ag/Zn^{2+} , uma forte instabilidade inicial que se vai reduzindo com o tempo. O período de instabilidade é mais curto que para os eléctrodos Ag/Zn^{2+} , o que é

Quadro 1

c	a	E	E_2	d. d. p.
0,1	0,0335	0,040	0,012	0,309
0,05	0,0280	0,043	0,012	0,306
0,01	0,0076	0,060	0,013	0,289

c — concentração em mole dm^{-3}

a — actividade do Co^{2+}

E — f.e.m. medida em V

E_2 — potencial de contacto calculado em V

d.d.p. — diferença de potencial em relação ao eléctrodo normal de hidrogénio, depois de corrigido do potencial de contacto, em V

suportado pelo facto de haver uma maior semelhança entre as redes cristalinas da Ag e do Co que entre as da Ag e Zn. É sabido que no caso de os iões da solução serem os do próprio metal, não há instabilidade inicial, visto os fenómenos de troca não introduzirem heterogeneidades, embora seja facilitada quando há forte analogia nas redes cristalinas.

Na evolução da diferença de potencial medida há diferenças nítidas em relação ao comportamento observado nos eléctrodos Ag/Zn^{2+} , o que mais uma vez pode ser motivado pela analogia e diferenciação das redes cristalinas.

Não temos elementos seguros quanto ao coeficiente de difusão do zinco na prata, mas o facto de a diferença de potencial dos respectivos eléctrodos tender para um valor limite de equilíbrio leva a supor que existe difusão muito lenta e, por isso mesmo, dominante na cinética global do processo.

Um pouco contra o que seria de prever, a difusão do cobalto na prata é inexistente (4), registando-se, no

entanto, uma forte mobilidade superficial. Paralelamente, observa-se que a diferença de potencial sofre uma evolução com o tempo que é completamente diferenciada, não se atingindo um estado de equilíbrio, mantendo-se, pelo contrário, um aumento progressivo que pode ser justificado em termos de um processo controlado pela troca superficial, não condicionada à difusão, e que progressivamente provoca a alteração da superfície e da solução.

Na fig. 2 encontra-se representada gráficamente a variação da diferença de potencial dos eléctrodos, em função do logaritmo da actividade do cobalto na solução.

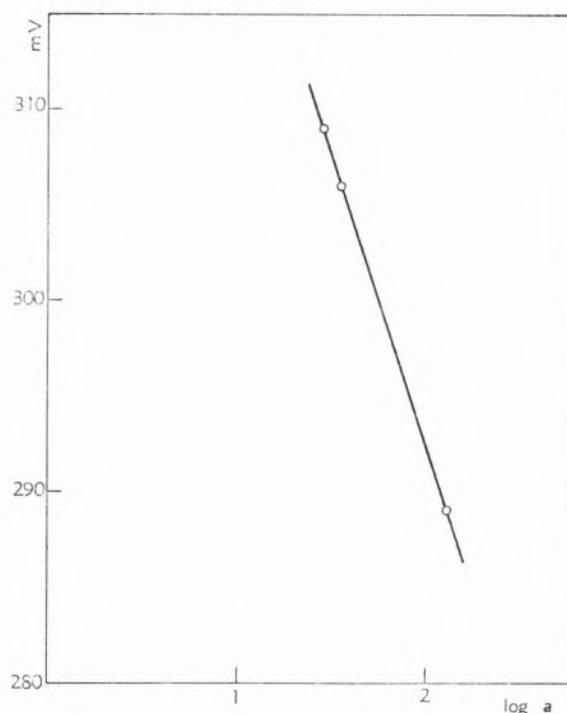


Fig. 2 — Variação da d. d. p. do eléctrodo Ag/Co^{2+} com a actividade da solução.

O gráfico apoia-se exclusivamente em 3 pontos, mas estes encontram-se nitidamente sobre a recta de regressão. O coeficiente angular dessa recta é 0,031, valor muito próximo do que toma a expressão $2,303 RT/nF$, a 25°C quando $n = 2$. Teríamos assim, no eléctrodo, um processo de oxi-redução que afectava o Co^{2+} e não a prata.

No caso dos eléctrodos Ag/Zn^{2+} encontramos $n = 1$. Deve ser notado que na análise dos resultados experimentais obtidos com os eléctrodos Ag/Zn^{2+} utilizámos os valores de equilíbrio, ao passo que para os eléctrodos Ag/Co^{2+} a análise é feita com os valores extrapolados para o tempo 0, instante em que a prata não existe na solução por a troca ainda se não ter dado. O processo electródico sofre uma evolução que é mais função da alteração do metal do eléctrodo que da solução. A extrapolação para a actividade do cobalto igual a 1

não conduz aos potenciais normais, nem da prata, nem do cobalto. O resultado que se obteria corresponde a um potencial misto, que com estes dados é difícil estabelecer em bases seguras.

Este conjunto de conclusões vem ao encontro da actitude tomada na interpretação dos fenómenos de corrosão, em que a fase inicial não importa muito, mas sim a que tem lugar posteriormente, em que já estão envolvidos os iões do metal corroído.

BIBLIOGRAFIA

1. Tomassi, W. e Swierszczewska, O. — *Roczniki Chem.*, **30**, 343, (1956).
2. Kolthoff, I. M. e Wang, C. — *J. Phys. Chem.*, **41**, 539, (1937).
3. Barreira, M. L. e Barreira, F. — *Rev. Port. Quím.*,
4. Barreira, F. — *Rev. Port. Quím.*, **6**, 167, (1964).

ABSTRACT

The potentials of the electrodes Ag/Co^{2+} exhibit some instability at the beginning but the steady state is attained more shortly than with the electrodes with bigger differences on the crystal patterns of the metals. The extrapolated values to the 0 time of the electrode potentials are linearly dependant of the Co^{2+} activity on the solutions. The slope of the straight line suggest a two electrons transference, i. e. the Co^{2+} ions are the active ones, at least on the beginning.

DEFINIÇÃO PROPOSTA PARA A "MOLE"

A Divisão de Química-Física da IUPAC propõe a seguinte definição para a «mole» :

«Mole : Quantidade de substância de um sistema que contém tantas unidades elementares quantos os átomos de carbono existentes em, exactamente, 0,012 kg do núclido puro ^{12}C . Deve especificar-se a unidade elementar, que pode ser um átomo, uma molécula, um ião, um electrão, um fóton, etc., ou um grupo especificado destas entidades».



DOSAGE DES TRACES D'ARSENIC DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

E. HEINERTH.

Analytisches Laboratorium, Henkel & Cie GmbH,
Dusseldorf-Holthausen
République Fédérale d'Allemagne

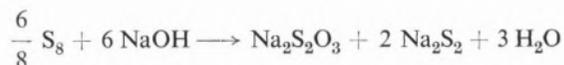
Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

Le soufre élémentaire utilisé à la production catalytique de l'acide sulfurique ou de trioxide de soufre ne doit pas, si possible, renfermer de l'arsenic, car cet élément nuit aux catalyseurs employés dans ce procédé.

Le dosage des traces d'arsenic dans le soufre élémentaire est assez compliqué. Dans la littérature plus ancienne on trouve des propositions différentes dont la plupart se montraient être inutilisables lors de l'imitation.

Deux publications ont récemment paru, qui culminent tous les deux dans la proposition de traiter le soufre à examiner avec brome dans tétrachlorure de carbone et d'oxyder le produit de réaction avec l'acide nitrique pour obtenir de l'acide sulfurique. Ces deux publications sont le «British Standard 4113» du 27 janvier 1967 et un article de F. FISCHER et P. LESCHHORN. Les auteurs nommés en dernier lieu soulignent que la dissolution doit être effectuée à des températures de 0 à 5°C. Au-dessous de 0° deux couches se forment, et l'oxydation reste incomplète; au-dessus de 5°C la réaction est si vive que des explosions en résultent.

Pour éviter ces difficultés il est facile à comprendre qu'on choisit une méthode de la dissolution du soufre moins dangereuse. Une telle méthode est la dissolution du soufre dans des solutions alcalines. Thiosulfate et polysulfide se forment pendant une réaction rapide et sans danger. La réaction brute peut être donnée à peu près par l'équation (1):



Dans une solution alcaline, polysulfide de sodium est rapidement oxydé au sulfate par l'eau oxygénée:



Avec thiosulfate cependant l'eau oxygénée réagit plus lentement dans une solution alcaline qu'avec polysulfide. Pour cette raison il faut acidifier entre-temps parce que dans une solution acide, thiosulfate réagit plus rapidement avec l'eau oxygénée.

L'arsenic et ses sulfures sont solubles dans des solutions alcalines et rapidement oxydables aux arseniates par l'eau oxygénée.

Fischer et Leschhorn ont également employé la dissolution alcaline, mais d'après cette méthode ils ont trouvé beaucoup plus d'arsenic qu'en cas d'oxydation du soufre avec brome et acide nitrique, parce que,

d'une façon étonnante, des quantités d'arsenic importantes et variables ont été éliminées des récipients en verre utilisés. Même si l'on utilise des appareils en verre de qualité il est impossible d'éviter cette faute. Ainsi, dans des échantillons de soufre où, d'après la méthode au brome et à l'acide nitrique, on a observé moins de 0,1 ppm d'arsenic, on a toujours trouvé jusqu'à 1 ppm d'arsenic.

Pour pouvoir appliquer quand-même cette méthode de dissolution alcaline si facile et sans danger, les 10 gs de soufre nécessaires ont été dissous en relativement peu de temps en lessive de soude au bain-marie dans les béciers en matière plastique, comme le téflon ou le polypropylène. Dans des échantillons de soufre élémentaire contenant moins de 0,1 ppm d'arsenic, on a retrouvé 1-3 ppm d'arsenic ajoutés.

Ci-après on trouve une instruction détaillée sur la dissolution du soufre élémentaire soupçonné de contenir des traces d'arsenic.

DISSOLUTION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE POUR LE DOSAGE DES TRACES D'ARSENIC

L'échantillon est pulvérisé dans un mortier en porcelaine.

10 ± 0,01 g du soufre sont mis dans un bécher en polypropylène de 500 ml et chauffés avec 54 g d'une solution aqueuse d'hydroxide de sodium à 50 % NaOH. Le bécher est couvert d'un couvercle en matière plastique.

Après dissolution, la solution est refroidie à la température ambiante, complétée à 500 ml dans une fiole jaugée de 500 ml en verre et homogénéisée.

On prélève 100 ml et y ajoute 25 ml d'eau distillée et goutte à goutte, 4,6 d'eau oxygénée à 70 % en masse d' H_2O_2 diluée avec 25 ml d'eau distillée. La solution se chauffe. Après environ 5 minutes, on la refroidit sous l'eau courante et ajoute 2,6 d'eau oxygénée à 70 % en masse d' H_2O_2 . La solution se chauffe de nouveau. Après 5 minutes, on ajoute d'autres 2,6 d'eau oxygénée. La solution devient jaune et se trouble par des bulles d'oxygène; le peroxyde d'hydrogène est décomposé par les traces de fer contenus dans l'échantillon. On refroidit, ajoute d'une burette de l'acide sulfurique 1 n jusqu'au virage de méthylorange, et 4,6 de l'eau oxygénée à 70 % acidulée par 2 ml d'acide sulfurique 1 n. On chauffe jusqu'à l'ébullition.

La solution se trouble, mais après 20 minutes d'ébullition, elle devient claire.

On évapore jusqu'à la siccité et reprend en 50 ml d'eau distillée. Cette solution est utilisée pour le dosage des traces d'arsenic d'après GUTZET (2) ou d'après la méthode au diéthyl-dithiocarbamate d'argent (3).

BIBLIOGRAPHIE

1. Chemiker-Zeitung, Chemische Apparatur 91 (1967), 415-419, (Nr. 12).
2. B. S. 4113 (1967).
3. National Formulary XII, American Pharmaceutical Association. Washington DC, 1965, p. 435.



A COR DO VINHO DO PORTO

CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS

MANUEL BÉSSA RIBEIRO

Instituto do Vinho do Porto
Porto — Portugal

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química, realizado em Lisboa de 11 a 15 de Setembro de 1967.

1 — CONSIDERAÇÕES GERAIS

No trabalho que vamos apresentar ocupar-nos-emos de um dos factores a considerar na apreciação dos vinhos e especialmente do Vinho do Porto, sob o aspecto organoléptico.

Do exame das características organolépticas — prova — fazem parte as observações sobre *aspecto, cor, espuma, aroma, sabor, qualidade e defeitos*.

Uma das mais importantes é, sem dúvida, a cor, que se apresenta, no Vinho do Porto, sob uma variedade — assim o julgamos — jamais igualada nos outros vinhos. É distribuída pelos oito padrões maravilhosamente apresentados na publicação *A Cor do Vinho do Porto. Sua Evolução*, I. V. P., 1950, através dos guaches de Joaquim Mirão e a seguir discriminados, por ordem crescente de idade:

Vinho tinto

- Retinto (Rouge foncé)
- Tinto (Rouge)
- Tinto aloirado (Rubis)
- Aloirado (Blond doré)
- Aloirado claro (Pelure d'oignon)

Vinho branco

- Branco pálido (Blanc pâle)
- Branco palha (Blanc paille)
- Branco doirado (Blanc doré)

Esta larga escala de colorações e tonalidades, que impressionam agradavelmente à vista, deve-se essencialmente às matérias corantes que constituem um dos principais aspectos da complexa composição do Vinho do Porto.

Estas matérias corantes, amplamente estudadas (RIBÉREAU-GAYON, HUMBERTO DE ALMEIDA e outros), são constituídas por agrupamentos fenólicos nelas contidos. Em contacto permanente com o acetaldeído, por um processo lento de condensação, dão origem a macromoléculas que depositam.

Estas circunstâncias representam os principais factores da evolução da cor e do envelhecimento dos vinhos.

Segundo os referidos autores, foram identificadas,

daqueles polifenóis, as substâncias que passamos a enumerar resumidamente.

Identificaram-se ácidos fenóis, ácidos cinâmicos e outros.

Conhecem-se as flavonas, pigmentos amarelos existentes nas películas das uvas.

Encontram-se os antocianosídeos, pigmentos das uvas tintas. A natureza destes pigmentos varia segundo as espécies do género *Vitis*. Nas uvas da *V. vinifera* não existem diglucosídeos, cuja presença, por outro lado, é específica das variedades de híbridos produtores directos. Esta circunstância é, como se sabe, aproveitada na detecção dos vinhos de híbridos,

Há a considerar, finalmente, os taninos da uva e do vinho.

Temos, assim, como determinantes principais da coloração dos vinhos, os ácidos fenóis (benzóicos e cinâmicos), as flavonas (pigmentos amarelos da uva, ausentes nos vinhos brancos obtidos sem curtimenta), os antocianosídeos (pigmentos vermelhos) e os taninos. A coloração primária, amarelo-pálido, dos vinhos brancos fabricados sem maceração, é desconhecida, aparecendo, com a idade, uma cor secundária amarelo-acastanhada, cada vez mais carregada, proveniente da oxidação química ou enzimática das substâncias fenólicas. Esta cor secundária aparece logo de início nos vinhos brancos de curtimenta, que acusam logo, apesar de novos, as características dum vinho branco-palha e até branco-dourado.

Nos vinhos tintos, a sua coloração deve-se principalmente aos antocianosídeos, existindo, segundo RIBÉREAU-GAYON, inicialmente nas doses de 300-500 mg/l, diminuindo rapidamente nos primeiros anos de conservação até se fixarem à volta de 20 mg/l, e aos taninos que, sofrendo transformações (oxidação e condensação), comunicam tonalidades amarelo-castanhas responsáveis, simultaneamente com a diminuição daqueles antocianosídeos, pela tonalidade vermelho-alaranjada ou atijolada dos vinhos velhos.

É de notar, desde já, que, muito embora a evolução da matéria corante acompanhe os fenómenos do processo de envelhecimento dos vinhos, sendo mesmo um dos principais, ela não possa considerar-se, em certa medida, como um elemento normal de avaliação da idade dos vinhos, dado que aquela evolução depende também, como se sabe, de muitos outros factores. Além da sua evolução normal, que se processa segundo as transformações referidas, verifica-se também, como é óbvio, a influência de outras condições.

Assim, teremos a considerar, além das acções diastásicas (oxidases) já referidas, a influência das castas, das condições geoclimáticas, ano de colheita, técnica de fabrico (curtimento ou bica aberta, desengace ou não desengace, etc.), emprego de redutores (anidrido sulfuroso, ácido ascórbico), processo de envelhecimento (em cascos ou garrafas, lotações, tratamentos vários, potenciais hidrogeniônicos e oxiredutores do meio, etc.).

2 — APRECIACÃO E INTERPRETAÇÃO DA COR NO VINHO DO PORTO

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS

A apreciação das características organolépticas no Vinho do Porto, incluindo a sua cor, é confiada a uma elite de provadores especialmente organizada e criteriosamente escolhida para esse fim.

A côr dum Vinho do Porto apresenta-se diferentemente à nossa vista, conforme a maneira como é observada, o ambiente e a luz que a rodeia, bem como os reflexos a que está sujeita.

Efectivamente, um mesmo vinho toma, à observação visual humana, pelo seu brilho, pela intensidade e tonalidade da sua côr, por reflexão e transparência, aspectos cambiantes e caprichosamente agradáveis, conforme o cenário que o envolve.

Em boa verdade, a côr dum vinho não pode ser rigorosamente analisada e existe para ser apreciada. É, seguida do aroma, a característica organoléptica que em primeiro lugar impressiona os sentidos do consumidor.

Assim se diz correntemente que o vinho é primeiramente «bebido pelos olhos».

Quanto à sua representação, ela é igualmente difícil, não sendo possível mesmo defini-la ou reproduzi-la integralmente. A mais exacta até hoje conseguida, e que seja do nosso conhecimento, deve-se aos guaches de Joaquim Mirão, no trabalho já referido.

Na prática corrente, os Provadores oficiais examinam o vinho, colhem as suas impressões organolépticas, formulam e registam o seu parecer que, no referente à classificação da côr, é representado pelos vocábulos estabelecidos e já mencionados, propostos na Sessão Plenária do Office International de la Vigne et du Vin — 1949 (COSTA LIMA).

Há ainda a considerar a côr da espuma nos diferentes padrões de côr do Vinho do Porto. É branca nos três padrões de vinho branco (B. pálido, B. palha e B.

dourado), rosada no Retinto, Tinto, T. alourado, alourada e alambreada no Alourado claro. Este último padrão pode confundir-se com o Branco dourado e distinguem-se pela côr da espuma.

A apreciação e classificação da côr, à vista, pode variar de observador para observador e ainda para o mesmo, a própria intensidade e tonalidade ou matriz («nuance») variam também com o ambiente.

Só com processos convencionais a côr pode ser avaliada nas mesmas condições, eliminando o erro devido à sugestão pessoal e restringindo-nos, portanto, às duas características citadas ou *características cromáticas*, conforme a designação adoptada pelo O. I. V..

Quanto às outras (brilho, reflexos, etc.), que ajudam a impressionar agradavelmente os nossos sentidos, é óbvio que só a vista humana está apta a apreciá-las.

No entanto, reconhecendo a importância que o problema da avaliação da côr do vinho representava, muitos autores lhe dedicaram a sua atenção e o seu estudo, até que o próprio O. I. V. o chamou a si para lhe dar a melhor solução ao nível internacional.

Ensaíamos vários métodos para interpretar e exprimir a côr do Vinho do Porto, traduzindo-a por números, índices, relações, etc.. Limitar-nos-emos, na presente comunicação, aos processos que melhor nos satisfizeram, a saber:

- Método das curvas de absorção no espectro visível
- Método das ordenadas seleccionadas de Hardy (tristimulus)
- Método de Sudraud

As curvas integrais de absorção, transparência ou densidade óptica, obtidas com facilidade por meio dum aparelho registador, permitem-nos definir e distinguir os vinhos quanto à côr. Assim o mostrámos, para o caso especial do Vinho do Porto, em 1962 (Jornadas Vitivinícolas).

Estas curvas são a representação integral das observações espectrofotométricas ao longo de todo o espectro visível (350 m μ a 650 m μ).

Em referência ao processo tricromático (tristimulus) das ordenadas seleccionadas de Hardy, descrito e experimentado por COSTA NETO (1963) e PIRES MARTINS (1963), e estudado também por PATAKY (1961) e DIMOTAKI-KOURAKOU (1963) e já adoptado para método de referência do O. I. V., apresentamos no quadro seguinte os resultados das nossas observações.

COORDENADAS CROMÁTICAS, X e Y, REFERENTES AOS PADRÕES DE COR DO VINHO DO PORTO

Vinhos do Porto	Padrões de cor	Y	x	y
Vinhos tintos	Retinto	0,03	0,8827	0,1170
	Tinto	0,14	0,8631	0,1370
	Tinto alourado	4,58	0,6699	0,3301
	Alourado	9,72	0,5972	0,3687
	Alourado claro	36,42	0,4783	0,4313
Vinhos brancos	Branco dourado	55,93	0,4131	0,4119
	Branco palha	68,58	0,3645	0,3813
	Branco pálido	71,81	0,3610	0,3690

As coordenadas cromáticas de Hardy permitem-nos distinguir e definir claramente os oito padrões de Vinho do Porto, embora se confundam um pouco o Branco-palha e Branco-pálido.

Transportadas estas coordenadas para o diagrama de cromaticidade da C. I. E., teríamos, se ele for colorido, a representação real das características cromáticas correspondentes.

Em relação ao método de Sudraud, que não define propriamente as características cromáticas dum vinho mas que nos dá, dum forma mais simplificada, números que representam convencionalmente a intensidade e «nuance», apresentamos a seguir as observações efectuadas:

Côr	Padrões de côr	D ₄₂₀	D ₅₂₀	Intensidade D ₄₂₀ + D ₅₂₀	Nuance $\frac{D_{420}}{D_{520}}$
Vinhos tintos	Retinto	0,631	1,046	1,677	0,60
	Tinto	0,420	0,607	1,027	0,69
	Tinto alourado	0,367	0,282	0,649	1,31
	Alourado	0,201	0,109	0,310	1,84
	Alourado claro	0,184	0,067	0,251	2,75
Vinhos brancos	Branco dourado	0,092	0,036	0,128	2,55
	Branco palha	0,071	0,018	0,089	3,95
	Branco pálido	0,088	0,019	0,107	4,63

Os índices e relações de Sudraud classificam e separam nitidamente os padrões do Vinho do Porto.

Antes de terminar, queremos fazer notar que, se se pretende caracterizar, verdadeira e rigorosamente, a cor dum vinho, até hoje, tal só é possível:

- 1.º — gráficamente pelas curvas integrais de absorção, transparência ou densidade óptica;
- 2.º — numéricamente, pelas ordenadas seleccionadas de Hardy (*tristimulus*);
- 3.º — visualmente, observando directamente no diagrama de cromaticidade deste autor, através daquelas coordenadas, a composição cromática que lhe corresponde.

Qualquer dos outros sistemas nos darão apenas características que nos permitam distinguir os padrões e até defini-los, mas no âmbito estritamente convencional.

3 — CONCLUSÕES

- 1.^a — As curvas integrais de absorção, transparência ou densidade óptica, ao longo de todo o espectro visível, permitem a distinção dos oito padrões de cor do Vinho do Porto.
- 2.^a — O método das coordenadas seleccionadas de Hardy (*tristimulus*) define e traduz a representação real das características cromáticas (intensidade e tonalidade) dos vinhos, através do diagrama de cromaticidade.
Pelas respectivas coordenadas tristimulares, distinguem-se os oito padrões de cor do Vinho do Porto.
- 3.^a — Como processo prático, o método de Sudraud permite, só com duas observações espectrofotométricas (a 420 e 520 m μ), distinguir as características cromáticas dos diversos padrões de cor estabelecidos.



CONTROLE DE LA PURETE DES SAINDOUX

J. P. WOLFF

180, Faubourg Saint-Denis
75 PARIS 10^e

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

La détermination analytique de la pureté des saindoux a une grande importance pratique tant sur le plan du contrôle des transactions internationales que sur celui de la répression des fraudes. Malheureusement, les organismes internationaux de normalisation, quand ils ont pu se mettre d'accord sur un mode opératoire, n'ont, en général, pas pu préciser l'interprétation des résultats obtenus, ce qui, sur le plan commercial, est cependant le point essentiel.

C'est pourquoi, il semble intéressant de tenter de faire le «point» de la question lors d'un congrès d'expertise chimique.

La méthode de Bömer est la méthode de contrôle généralement prévue dans les contrats commerciaux. Deux techniques sont utilisées: la méthode dite à «l'oxyde diéthylique» (adoptée par l'UICPA) et la méthode à l'acétone (adoptée par l'AOCs et utilisée le plus souvent en France).

Il n'a pas jusqu'à maintenant été possible de définir les écarts existant entre ces deux méthodes, tant les résultats obtenus avec la même méthode sur un même échantillon diffèrent d'un opérateur à un autre. Le moins que l'on puisse dire est que les résultats obtenus selon les deux méthodes par le même opérateur ne sont pas systématiquement plus différents que ceux obtenus selon la même méthode par deux opérateurs. Cette constatation peut expliquer la réticence des services publics à adopter la méthode de Bömer comme méthode officielle de contrôle.

En outre, les chiffres généralement proposés pour la limite inférieure acceptable de l'indice de Bömer des saindoux (73 ou 71) sont, quelle que soit la méthode utilisée, insuffisants ou très insuffisants pour garantir la pureté du produit: 71 correspond à la présence de près de 20 % de graisse étrangère.

C'est pourquoi les laboratoires de la répression des fraudes ou des douanes ont de plus en plus souvent recours à la chromatographie en phase gazeuse comme technique analytique de contrôle.

Il est incontestable que les graisses de ruminants sont beaucoup plus riches en acides en C_{14} , C_{15} et C_{16} ramifiés que la graisse de porc pure. Si la nourriture des animaux peut avoir une influence sur la teneur en acides ramifiés des saindoux (en particulier sur le C_{18}), celle-ci reste trop faible pour que l'on puisse en tirer argument pour réfuter la valeur de la chromatographie en phase gazeuse comme moyen de contrôle de la pureté des saindoux.

Il faut simplement interpréter les chromatogrammes

avec une certaine prudence pour éviter des erreurs de jugement, et ne pas oublier qu'à l'époque actuelle, compte tenu de l'importance des manipulations au cours du stockage ou du transport, la présence de 1 à 2 % de graisse étrangère ne peut être considérée comme une adultération frauduleuse.

La chromatographie en phase gazeuse peut être utilisée de deux façons:

— soit en faisant appel, comme nous l'avons suggéré, aux proportions relatives d'acides ramifiés et d'acides normaux en utilisant par exemple le rapport:

$$R_1 = 100 \frac{C_{14} \text{ insaturés} + C_{15} \text{ ramifiés}}{C_{14}}$$

qui est généralement voisin de 1 et dépasse rarement 4 pour les saindoux purs,

— soit en déterminant en valeur absolue les teneurs en acides ramifiés en C_{14} , C_{15} et C_{16} , qui, selon les services officiels anglais, sont pour les saindoux purs, généralement inférieurs aux valeurs suivantes:

C_{14} ramifié	0,01 %
C_{15} ramifié	0,03 %
C_{16} ramifié	0,05 %

Au delà d'une teneur de 0,05 % à 0,06 % d'acides en C_{15} ramifié, il y a présomption de présence de graisse étrangère, confirmée si besoin est, par l'accroissement des teneurs en acides en C_{14} et C_{16} ramifiés.

La reproductibilité de la chromatographie en phase gazeuse, entre laboratoires bien entraînés, est suffisante pour que les résultats obtenus sur des quantités aussi faibles soient en bon accord et puissent être appliqués au contrôle de transactions internationales.



Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente neste número, tendo sido a primeira e segunda partes publicadas no número anterior, pág. 161. A lista completa de Bibliografia foi publicada também no número anterior, pág. 181

ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n,γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV)

J. M. PEIXOTO CABRAL

Junta de Energia Nuclear
Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Sacavém — Portugal

Faz-se a revisão dos resultados obtidos pelo autor no estudo dos efeitos químicos da reacção (n,γ) em cristais de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4IrCl_6 e K_2IrCl_6 . Além dos resultados já relatados numa série de artigos referidos na bibliografia, incluem-se outros ainda não publicados. Ensaios de irradiação de soluções aquosas de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com raios γ duma fonte de ^{60}Co , provaram que o anião IrCl_6^{3-} é oxidado durante a irradiação, dando lugar ao anião IrCl_6^{2-} . Ensaios de electroforese efectuados com soluções de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não irradiado, em HCl 0,01 N, aquecidas a 100°C , em vaso fechado, durante 6 dias, revelaram a presença de 2 complexos catiónicos, muito provavelmente as espécies $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$ e $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação do método de electroforese na separação dos produtos de recuo, existentes em soluções aquosas dos sais de hexafluoroiridato(IV) irradiados, deparou logo de início com uma dificuldade — a transformação do anião hexafluoroiridato(IV) durante a electroforese. Na verdade, quando os electroforegramas destas soluções (em ácido clorídrico 0,01 N a 1 N) eram introduzidos numa atmosfera de cloro, verificava-se o aparecimento de uma coloração acastanhada na região correspondente ao último máximo de actividade, situado logo a seguir ao máximo devido ao anião hexafluoroiridato(IV). Este facto, embora passasse despercebido nos primeiros trabalhos com aqueles cristais irradiados (134), foi igualmente observado por HEINE e HERR (138), os quais não lhe deram, porém, qualquer interpretação.

Os resultados mostravam, portanto, que os electroforegramas das soluções desses cristais continham, além de quantidades macroscópicas de hexafluoroiridato(IV), quantidades macroscópicas de irídio sob uma forma química diferente da forma inicial, provavelmente sob a forma de hexafluoroiridato(III), visto que, em presença de um oxidante, ele reagia dando aparentemente lugar ao anião hexafluoroiridato(IV).

Como em reacções de Szilard-Chalmers a única espécie presente em quantidades macroscópicas é a espécie-mãe, os resultados obtidos sugeriam, pois, que o anião hexafluoroiridato(IV) se deveria transformar durante a electroforese noutra espécie com maior velocidade de migração, possivelmente no anião hexafluoroiridato(III). Julgou-se, por isso, conveniente estudar antes de mais esta transformação, usando soluções de cristais não irradiados.

3,1 — ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELECTROFORÉTICO DO ANIÃO HEXACLOROIRIDATO (IV) (1)

Os ensaios de electroforese, efectuados em papel Whatman 3 MM, com soluções de hexafluoroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, não irradiado, conduziram a resultados semelhantes aos anteriores.

Com efeito, também neste caso se verificou a presença nos electroforegramas de uma nova espécie, situada imediatamente a seguir ao anião hexafluoroiridato(IV), o que é sobretudo evidenciado, após irradiação dos elec-

(1) Alguns dos resultados foram já publicados pelo autor (142).
Vd. Bibliografia: *Rev. Port. Quím.*, 9, 181, (1967).

troforegramas com neutrões térmicos, nas auto-radio-grafias obtidas. Observou-se, por outro lado, usando quantidades iguais de hexacloroiridato (IV) de sódio e variando o tempo de electroforese, que a percentagem do anião hexacloroiridato (IV) nos electroforegramas diminui progressivamente à medida que aumenta o tempo de electroforese, de tal modo que, ao fim de electroforeses demoradas, o anião hexacloroiridato (IV) acaba por ser completamente transformado.

A fim de se determinar a natureza química do produto da transformação, fizeram-se electroforeses simultâneas de uma solução de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N, e de uma solução recente de hexacloroiridato (III) de sódio di-hidratado, no mesmo ácido, ambas com a concentração de 4 mF, empregando papel Whatman 3 MM e ácido clorídrico 0,01 N como electrólito. Os resultados obtidos mostram-se na fig. 4.

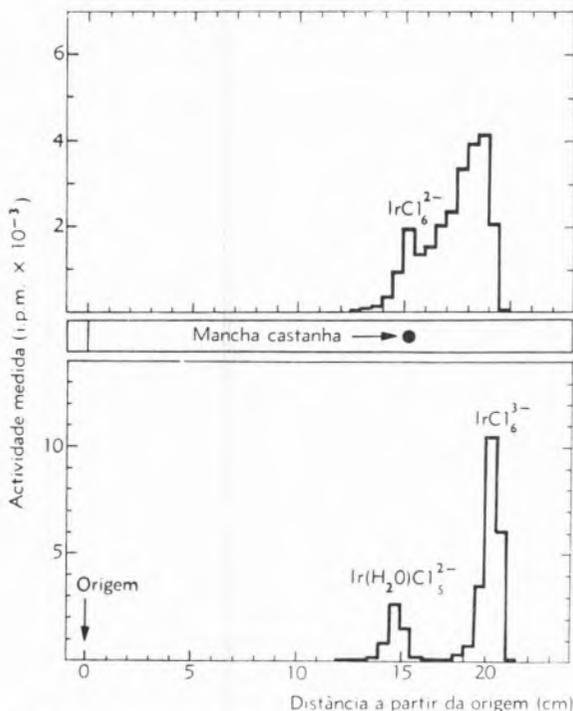


Fig. 4 — Histogramas obtidos com uma solução de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (histograma superior) e com uma solução recente de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (histograma inferior), ambas em HCl 0,01 N. As electroforeses foram efectuadas em papel Whatman 3 MM, usando como electrólito HCl 0,01 N.

Conforme se vê nesta figura, a espécie a identificar e o anião hexacloroiridato (III) percorrem, em condições

análogas, aproximadamente a mesma distância. Conclui-se, portanto, que a espécie resultante da transformação é, muito provavelmente, o anião hexacloroiridato (III).

Deve notar-se que no histograma da solução de hexacloroiridato (III) de sódio aparece um segundo máximo, mais pequeno, cuja posição relativa é idêntica à do máximo correspondente ao anião hexacloroiridato (IV). Como se mostrará na segunda alínea deste capítulo, esse máximo é devido ao anião pentacloroaquoiridato (III), proveniente da aquação do anião hexacloroiridato (III).

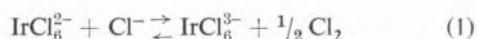
Electroforeses da solução de hexacloroiridato (IV) de sódio em ácido clorídrico 0,01 N, efectuadas em condições semelhantes às anteriores, mas usando como electrólito ácido clorídrico 0,01 N saturado de cloro, vieram confirmar aquela conclusão. Com efeito, neste caso observou-se apenas a presença da espécie inicial nos electroforegramas, o que demonstra que em presença de cloro a referida transformação deixa de ter lugar, como se esperava.

Verificou-se, além disso, efectuando electroforeses da mesma solução, mas com tiras de fibra de vidro, que a redução do anião hexacloroiridato (IV) a hexacloroiridato (III), no decurso da electroforese, não pode atribuir-se fundamentalmente à celulose. Na verdade, também neste caso se observou a presença de duas espécies nos electroforegramas, excepto quando o electrólito estava saturado de cloro. Ambas as espécies apareciam ainda, mesmo que as tiras de papel ou de fibra de vidro fossem várias vezes tratadas com água de cloro e depois convenientemente lavadas do excesso de cloro antes de serem utilizadas. O aparecimento de duas espécies foi igualmente observado quando se empregaram tiras de papel-membrana.

É provável, todavia, que o material de suporte do electrólito exerça também algum efeito na redução do anião hexacloroiridato (IV), porquanto se verificaram variações entre as percentagens de hexacloroiridato (IV) e hexacloroiridato (III), nalguns ensaios efectuados em condições análogas mas com papéis provenientes de lotes diferentes de produção, embora do mesmo fabricante. Isto aconteceu sobretudo com as tiras de papel-membrana.

Uma vez que a redução não depende essencialmente do material de suporte do electrólito, a transformação do hexacloroiridato (IV), durante a electroforese, só poderá interpretar-se admitindo a existência de um equilíbrio redox, entre as espécies hexacloroiridato (IV)

e hexacloroiridato(III), na solução de hexacloroiridato (IV) de sódio. Assim, como o anião hexacloroiridato(III) tem maior carga eléctrica do que o anião hexacloroiridato(IV) e, conseqüentemente, maior velocidade de migração, a electroforese terá como efeito o deslocamento deste equilíbrio da espécie no estado de oxidação (IV) para a espécie no estado de oxidação (III). MARTINEZ, POULSEN e GARNER (143, 139) sugeriram já um equilíbrio desta natureza para explicar certos resultados obtidos em estudos que realizaram sobre a aquação do anião hexacloroiridato(IV), equilíbrio que traduziram na seguinte equação:



A fim de se verificar se esta reacção explicava também a transformação agora observada, efectuaram-se ensaios de electroforese, em papel Whatman 3 MM, com soluções 4 mF de hexacloroiridato(IV) de sódio em ácido clorídrico 0,01 N, cloreto de sódio 0,01 N, ácido perclórico 0,01 N e perclorato de sódio 0,01 N, usando como electrólito, respectivamente, ácido clorídrico, cloreto de sódio, ácido perclórico e perclorato de sódio, todos com a concentração de 0,01 N. Nestes ensaios utilizou-se sempre a mesma quantidade de hexacloroiridato(IV) e manteve-se constante o tempo de electroforese. Os resultados obtidos apresentam-se no quadro II.

na electroforese da solução do mesmo sal em ácido perclórico 0,01 N. Por outro lado, a percentagem de hexacloroiridato(III) encontrado nos electroforegramas da solução de hexacloroiridato(IV) de sódio em cloreto de sódio 0,01 N é da mesma ordem de grandeza que a determinada nos electroforegramas da solução do mesmo sal em perclorato de sódio 0,01 N. Reconhece-se, além disso, que a percentagem de hexacloroiridato (III) produzido na electroforese das soluções ácidas é menor que a de hexacloroiridato(III) obtido na electroforese das soluções neutras. Deduz-se, por conseguinte, que a redução do anião hexacloroiridato(IV), no decurso da electroforese, não depende da concentração do anião cloreto, mas sim do pH.

Estes resultados concordam com os de RECHNITZ e McCLURE (144), relativos ao estudo da redução coulométrica do irídio(IV) em meio perclórico, os quais mostram que a variação da intensidade de corrente com o tempo, na redução do anião hexacloroiridato(IV) em ácido perclórico 0,2 N, é idêntica à observada numa solução de hexacloroiridato(IV) em ácido clorídrico 0,2 N, durante a primeira fase da electrólise.

A reacção proposta por MARTINEZ, POULSEN e GARNER (143, 139) é, pois, incompatível com os nossos resultados.

Parece-nos lícito concluir, portanto, que o agente responsável pela redução do anião hexacloroiridato(IV) deve ser a água.

Quadro II

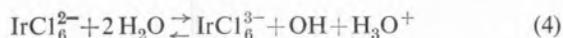
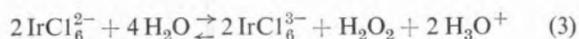
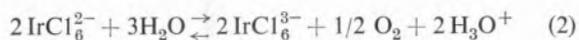
PERCENTAGEM DO ANIÃO HEXACLOROIRIDATO(III), OBTIDO NA REDUÇÃO DO ANIÃO HEXACLOROIRIDATO(IV) DURANTE A ELECTROFORESE DE SOLUÇÕES 4 mF DE HEXACLOROIRIDATO(IV) DE SÓDIO HEXA-HIDRATADO
ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM

Tempo de electroforese	15 min.				30 min.			
	HCl 0,01N	HClO ₄ 0,01N	NaCl 0,01N	NaClO ₄ 0,01N	HCl 0,01N	HClO ₄ 0,01N	NaCl 0,01N	NaClO ₄ 0,01N
Percentagem de IrCl ₆ ²⁻	57	57	17	20	19	21	2	2
Percentagem de IrCl ₆ ³⁻	43	43	83	80	81	79	98	98

Como se vê neste quadro, a percentagem de hexacloroiridato(III) produzido durante a electroforese da solução de hexacloroiridato(IV) de sódio em ácido clorídrico 0,01 N é aproximadamente a mesma que a do obtido

Esta conclusão não nos permite, contudo, identificar imediatamente o equilíbrio. Na verdade, existem várias reacções, como, por exemplo, as representadas pelas equações (2), (3) e (4), capazes, cada uma por si, de

explicar os resultados atrás referidos.



A resolução do problema exigirá, por isso, que se analise cuidadosamente cada uma destas hipóteses, o que ainda não chegámos a fazer por nos afastar do objectivo principal deste trabalho.

Julga-se interessante, no entanto, apontar desde já alguns resultados preliminares obtidos, os quais não só confirmam a validade das reacções indicadas, mas também sugerem um caminho que nos parece favorável para se poder escolher o equilíbrio essencialmente responsável pela transformação observada.

De facto, a irradiação de soluções de hexacloroiridato (III) de sódio, em ácido clorídrico 0,01 N, com raios γ de uma fonte de ^{60}Co , mostrou que o hexacloroiridato (III) é oxidado nestas soluções a hexacloroiridato (IV), como pode ver-se na fig. 5, onde estão representados: a) o espectro de absorção da solução inicial de hexacloroiridato (III) de sódio, di-hidratado, cuja concentração era da ordem de 0,25 mF; b) o espectro de absorção desta solução depois de irradiada na fonte de ^{60}Co , durante 1 hora, com uma dose de $0,62 \times 10^{18}$ eV.cm $^{-3}$; e c) o espectro de absorção da mesma solução depois de irradiada, durante 24 horas, com uma dose de $14,8 \times 10^{18}$ eV.cm $^{-3}$.

Efeito análogo foi observado por HAÏSSINSKY (145) ao estudar a radiólise de soluções aquosas de tetracloroplatinato (II) de potássio, cujos resultados puderam ser interpretados supondo que a oxidação da platina (II) a platina (IV) é provocada pela acção dos radicais OH e HO_2 , bem como pelo peróxido de hidrogénio, produzidos durante a radiólise da água.

Embora não possamos afirmar, por enquanto, que o mecanismo da oxidação radiolítica do hexacloroiridato (III) seja idêntico ao da oxidação do tetracloroplatinato (II), a analogia deste com o mecanismo da oxidação do ferro (II) (145) e o facto de o potencial redox normal do par $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ ser igual a 1,017 volt⁽¹⁾ (146), relativamente próximo dos valores 0,771 volt (146), correspondente ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, e 0,68 volt (146), referente ao par $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}$, levam-nos a crer

que esses mecanismos devem ser semelhantes, o que, a verificar-se, constituirá prova experimental suficiente para justificar a ocorrência das reacções (3) e (4) e, provavelmente, da reacção (2). A reacção (2) não pode ser excluída, visto os ensaios terem sido realizados em presença de oxigénio, o qual poderá actuar indirectamente no processo como *scavenger* dos átomos de hidrogénio, também produzidos na radiólise da água, e dar lugar ao radical HO_2 .

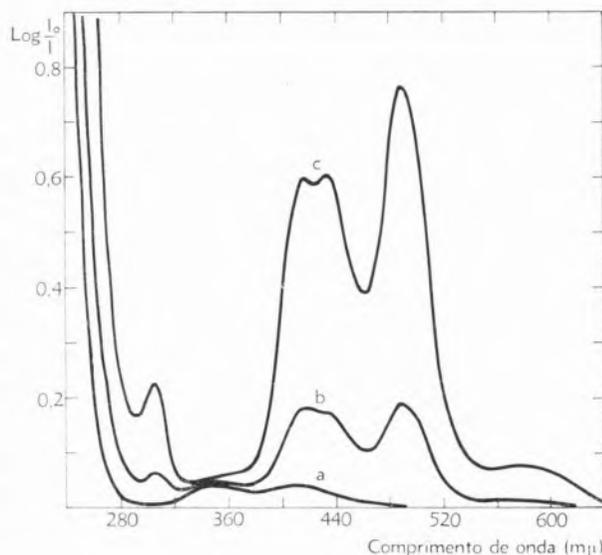


Fig. 5 — Espectros de absorção: a) de uma solução 0,25 mF de $\text{Na}_3 \text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em HCl 0,01 N; b) da mesma solução, depois de irradiada numa fonte de ^{60}Co com uma dose de $0,62 \times 10^{18}$ eV.cm $^{-3}$; c) da mesma solução, depois de irradiada na fonte de ^{60}Co com uma dose de $14,8 \times 10^{18}$ eV.cm $^{-3}$.

Talvez seja possível, todavia, alterando convenientemente as condições experimentais, como, por exemplo, trabalhando na ausência de oxigénio, variando o pH e a concentração do anião cloreto, tirar conclusões válidas sobre a importância relativa daquelas reacções.

(1) Segundo KRAVTSOV e PETROVA (147), o valor dado por LATIMER deve corresponder a uma mistura do ião hexacloroiridato (III) com alguns complexos aquados derivados deste ião. É provável, por isso, que o valor real seja inferior a 1,017 volt.

3.2 — ESTUDOS DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE SÓDIO HEXA-HIDRATADO (1).

Ensaio prévios de electroforese realizados com soluções clorídricas (HCl 10^{-3} N a 1 N) de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, irradiado com neutrões térmicos, mostraram que estas soluções continham uma extensa variedade de produtos de ^{192}Ir — catiónicos, neutros e aniónicos —, os mais importantes dos quais tinham sido já detectados, mas não identificados, por HEINE e HERR (136 a 138) em ensaios semelhantes.

Dos produtos aniónicos observados, os que possuíam maior velocidade de migração eram a espécie mãe — anião hexacloroiridato (iv) —, o anião hexacloroiridato (iii) resultante da transformação do hexacloroiridato (iv) durante a electroforese, transformação a que nos referimos anteriormente, e uma espécie situada na região do máximo correspondente ao anião hexacloroiridato (iii), designada adiante por F_1 , a qual é bastante instável e desaparece das soluções ao fim de algumas horas. Os restantes produtos aniónicos ficavam situados entre o ponto onde se depositava a solução a analisar, que passaremos a chamar origem, e o máximo relativo ao anião hexacloroiridato (iv).

Parecia, por isso, que os produtos aniónicos de ^{192}Ir presentes nas soluções de cristais irradiados, salvo a espécie F_1 , deveriam ser complexos de irídio com menor carga eléctrica que o anião hexacloroiridato (iv), ou com igual carga mas mais volumosos, possivelmente complexos de irídio derivados do anião hexacloroiridato (iv) pela substituição de ligandos cloreto por moléculas de água e aniões hidróxido. Mais verosímil se afigurava, ainda, que os produtos catiónicos fossem complexos de irídio com uma grande percentagem de moléculas de água na sua esfera de coordenação.

Estas hipóteses tinham a sustentá-las um grande número de resultados obtidos no estudo dos efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais iónicos contendo oxianióes. Com efeito, segundo o modelo clássico de LIBBY (102) para os oxianióes, desenvolvido mais tarde por GREEN, HARBOTTLE e MADDOCK (9), é de prever que a reacção fundamental das espécies de recuo, em cristais de hexacloroiridato (iv) irradiados, termine pela perda de um ou mais aniões cloreto e, portanto, que os produtos primários formados em

consequência do recuo dos átomos de ^{192}Ir sejam Ir Cl_5^- , Ir Cl_4 , Ir Cl_3^+ , Ir Cl_2^{2+} , etc. Estes produtos poderão capturar electrões, quer na fase sólida quer na altura da dissolução dos cristais, dependendo dos potenciais redox dos respectivos pares, e dar lugar aos produtos reduzidos correspondentes. É de esperar, por conseguinte, que as espécies presentes nas soluções aquosas desses cristais irradiados pertençam às séries de complexos $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_m^{4-m}$ e/ou $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_{n'}\text{Cl}_{m'}^{3-m'}$, onde $n+m = n'+m' = 6$, e suas bases conjugadas. Com fundamento nas referidas hipóteses, e tendo em vista a identificação das espécies de recuo, foi traçado o esquema do trabalho experimental, que pode resumir-se como segue: 1) preparação de cloroaquo-complexos de irídio (iii) e estudo do seu comportamento electroforético; 2) preparação de cloroaquo-complexos de irídio (iv) e estudo do seu comportamento electroforético; 3) comparação dos comportamentos electroforéticos destes complexos com os das espécies presentes nas soluções de cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, irradiados com neutrões térmicos.

Poucas informações se encontraram, porém, na literatura relativas à síntese de tais complexos. Na verdade, conheciam-se apenas alguns sais alcalinos do pentacloroaquoiridato (iii), o sal de prata do pentacloro-hidroxoiridato (iii) e certos hidroxocloreto de irídio (iii) e de irídio (iv) de composição mal definida (148). Por outro lado, os estudos da hidrólise do anião hexacloroiridato (iv), realizados por MARTINEZ (143) e BLASIUS (149), não conduziram a resultados inteiramente satisfatórios, em particular no que respeita à determinação da natureza química dos produtos de hidrólise. POULSEN e GARNER (139) foram, todavia, mais bem sucedidos ao estudarem a aquação dos aniões hexacloroiridato (iii) e pentacloroaquoiridato (iii). Determinaram não só as características cinéticas destas reacções de aquação, mas também os espectros de absorção dos complexos aquados. Conseguiram, além disso, oxidando soluções do complexo pentacloroaquoiridato (iii), com cloro, obter o espectro de absorção do anião pentacloroaquoiridato (iv). Os seus resultados foram publicados em Junho de 1962, pouco depois do início deste trabalho, e neles nos baseámos em parte para a sua realização.

(1) Alguns dos resultados foram já publicados pelo autor (142).

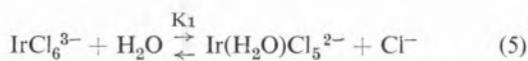
Assim, os cloroaquo-complexos de irídio(III) foram obtidos deixando envelhecer soluções de hexacloroiridato(III) em ácido clorídrico 0,01 N e os cloroaquo-complexos de irídio(IV) preparam-se a partir de soluções envelhecidas desses complexos mediante oxidação com cloro.

3.2.1 — Estudo do comportamento electroforético dos produtos de aquação do anião hexacloroiridato(III)

Usou-se uma solução de hexacloroiridato(III) de sódio di-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N, com a concentração de 4 mF, a qual foi conservada no laboratório, à temperatura ambiente.

A solução foi analisada durante vários dias, pela técnica de electroforese descrita no capítulo 2, empregando papel Whatman 3 MM e ácido clorídrico 0,01 N como electrólito. Os electroforegramas foram depois irradiados com neutrões térmicos, auto-radiografados e cortados em pedaços, cujas actividades se mediram conforme está descrito nesse capítulo.

Na fig. 6 apresentam-se os histogramas obtidos, quando a solução tinha 5 horas, 48 horas e 218 dias de idade. Tanto a fig. 6 como a fig. 4 mostram que os histogramas da solução recente de hexacloroiridato(III) de sódio contêm dois máximos de actividade, um com a mesma posição relativa que a do máximo do anião hexacloroiridato(IV) e outro um pouco mais afastado da origem. Este corresponde indubitavelmente à espécie-mãe, anião hexacloroiridato(III). A circunstância de o segundo estar localizado na região do máximo referente ao anião hexacloroiridato(IV) sugere que ele seja devido ao anião pentacloroaquoiridato(III), resultante da aquação do anião hexacloroiridato(III).



Esta hipótese é confirmada ao analisarmos os resultados das electroforeses efectuadas durante as primeiras horas de existência da solução. Com efeito, verificou-se que as percentagens da actividade do ^{192}Ir em ambos os máximos, tomadas em relação à actividade total do ^{192}Ir , variam rapidamente com a idade da solução, diminuindo no máximo correspondente ao anião hexacloroiridato(III) e aumentando no outro, de tal modo que, ao fim de cerca de dois dias, o máximo referente ao anião hexacloroiridato(III) deixa praticamente de aparecer nos histogramas.

Verificou-se, ainda, representando os valores do logaritmo da percentagem de ^{192}Ir neste máximo, em função da idade da solução, que a reacção responsável pelo desaparecimento do anião hexacloroiridato(III), na solução de hexacloroiridato(III) de sódio, é descrita

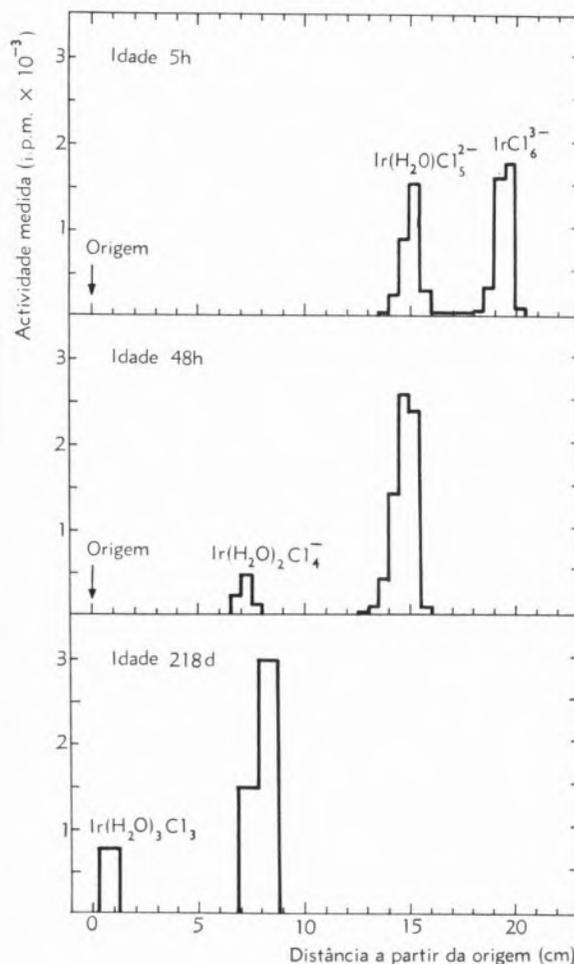


Fig. 6 — Histogramas obtidos com uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HCl 0,01 N, quando tinha 5 h., 48 h. e 218 d. de idade. As electroforeses foram realizadas em papel Whatman 3 MM, empregando como electrólito HCl 0.01 N.

por uma lei de primeira ordem, ou pseudoprimeira ordem, como pode ver-se na fig. 7.

Estes resultados não discordam dos obtidos por POULSEN e GARNER (139), no estudo que efectuaram sobre a aquação do anião hexacloroiridato(III). A constante de velocidade da reacção, calculada a partir da inclinação da recta da fig. 7, é $K_1 \approx 3,2 \times 10^{-5} \text{ seg.}^{-1}$, à

temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, ou seja, cerca de três vezes superior à determinada por POULSEN e GARNER, à temperatura de $25,05^{\circ}\text{C}$. É provável que o facto de termos obtido uma constante de velocidade mais elevada, a uma temperatura inferior a 25°C , seja devido à circunstância de se ter trabalhado com uma solução de força iónica

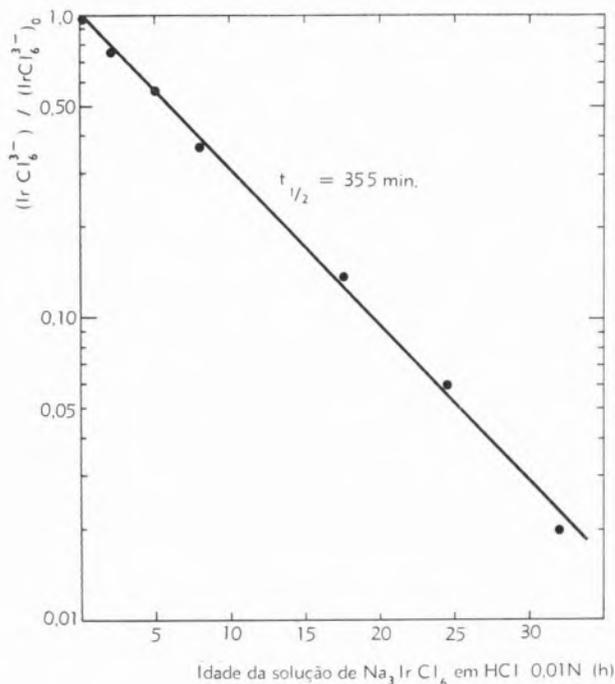


Fig. 7 — Variação da fracção do anião IrCl_6^{3-} , numa solução 4 mF de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HCl 0,01 N, à temperatura ambiente, com a idade de solução.

$\mu \approx 0,07$ M, muito menor que a força iónica das soluções utilizadas por aqueles investigadores ($\mu = 2,2$ M). Na verdade, eles mostraram que essa velocidade diminui à medida que a força iónica aumenta de 2,2 para 3,4 M. Conclui-se, portanto, que o máximo da fig. 6, situado na região equivalente à do máximo relativo ao anião hexacloroiridato (IV), corresponde efectivamente ao anião pentacloroaquoiridato (III).

A fig. 6 mostra também que os histogramas da solução de hexacloroiridato (III) de sódio, com algumas horas de idade, apresentam um terceiro máximo, situado a cerca de meia distância entre a origem e o máximo correspondente ao anião pentacloroaquoiridato (III), o qual aumenta igualmente com a idade da solução, embora mais devagar do que no caso anterior. Mostra, além disso, a presença de um quarto máximo, no histograma

da solução mais envelhecida, o qual está localizado na vizinhança da origem e aumenta com a idade da solução, mas agora muito lentamente.

Deve notar-se que os resultados da fig. 6 foram obtidos mediante electroforeses realizadas colocando a solução de hexacloroiridato (III) de sódio a 20 cm da extremidade catódica da placa de vidro, cujo comprimento era de 50 cm. Observou-se, porém, quando se depositava a solução a 20 cm da extremidade anódica da placa, que o máximo próximo da origem aparecia então do lado catódico dos histogramas, a uma distância da origem aproximadamente igual à distância determinada no caso anterior. Isto significa que o movimento da espécie correspondente a este máximo é devido à corrente de electrólito dos tanques de electroforese para o meio das tiras de papel e prova que tal espécie é um complexo de irídio sem carga eléctrica.

Na fig. 8 estão representados os valores do logaritmo da fracção de cada uma das diferentes espécies de irídio (III), presentes na solução envelhecida de hexacloroiridato (III) de sódio, em função da idade da solução.

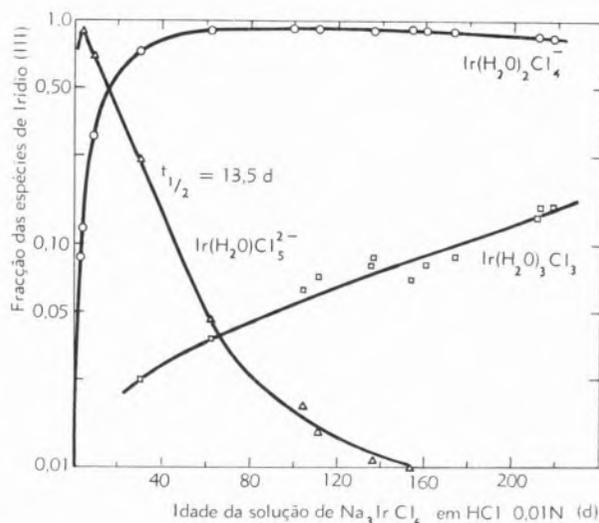
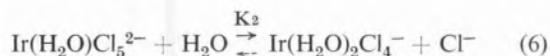


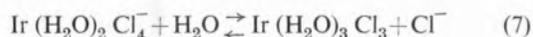
Fig. 8 — Variação das fracções das diferentes espécies de $\text{Ir}(\text{III})$ presentes numa solução 4 mF de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HCl 0,01 N, à temperatura ambiente, com a idade da solução.

Como se vê nesta figura, a reacção responsável pelo desaparecimento do anião pentacloroaquoiridato (III), da solução de hexacloroiridato (III) de sódio, é também descrita por uma lei de primeira ordem, ou pseudo-primeira ordem, e a inclinação da recta obtida dá

para a constante de velocidade desta reacção o valor $K_2 \approx 0,02 K_1$, à temperatura de $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Tal como atrás, este valor não discorda do valor obtido por POULSEN e GARNER (139), referente à cinética da aquação do anião pentacloroaquoiridato (III).

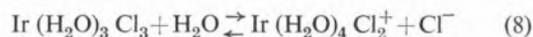


Parece, por isso, legítimo concluir-se que o máximo localizado entre a origem e o máximo relativo ao anião pentacloroaquoiridato (III) é devido ao anião tetraclorodiaquoiridato (III) e que o máximo na vizinhança da origem corresponde ao complexo neutro triclorotriaquoiridato (III), proveniente da aquação do anião anterior.



No quadro III indicam-se as razões de migração destas espécies, definidas pela relação entre a distância percorrida pela frente das respectivas manchas, produzidas nas chapas de radiografia, e a distância percorrida pela frente da mancha originada pelo anião pentacloroaquoiridato (III). Uma vez que essas razões variam

uma reacção de aquação e dar lugar ao catião diclorotetraquoiridato (III).



Como a quantidade desta espécie era, todavia, muito pequena na solução envelhecida à temperatura ambiente, o estudo do seu comportamento electroforético realizou-se a partir de uma solução 5 mF de hexacloroiridato (III) de sódio di-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N, a qual foi aquecida a 100°C , durante 144 horas, em vaso fechado. A solução foi logo a seguir arrefecida e depois analisada em condições idênticas às fixadas previamente. A fig. 9 apresenta um dos resultados obtidos nas electroforeses.

Esta figura confirma a existência do máximo já detectado na região catódica dos electroforegramas e prova a existência de um novo máximo nessa região. O primeiro encontra-se aproximadamente tão distanciado do máximo relativo à espécie neutra como o máximo do complexo tetraclorodiaquoiridato (III), situado na região anódica. O segundo está localizado a uma distância do máximo da espécie neutra quase dupla da distância anterior.

É de crer, por conseguinte, que esses máximos correspondam, respectivamente, aos catiões diclorotetraquo-

Quadro III

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DOS ANIÕES RESULTANTES DA AQUAÇÃO DO ANIÃO HEXACLOROIRIDATO (III)

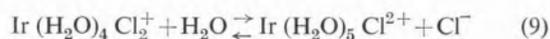
ELECTROFORESSES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM, EMPREGANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Espécies	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$	IrCl_6^{3-}
Quando o IrCl_6^{3-} está presente em proporção elevada	—	1,00	$1,31 \pm 0,02$
Quando o $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ está presente em proporção elevada	$0,51 \pm 0,01$	1,00	$1,23 \pm 0,02$
Quando o $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ está presente em proporção elevada	$0,59 \pm 0,01$	1,00	—

ligeiramente consoante a proporção das espécies presentes, referem-se três séries de valores.

Deve notar-se que os histogramas da solução com 218 dias de idade apresentavam, além dos máximos incluídos na fig. 6, vestígios de uma espécie de irídio na região catódica dos electroforegramas, o que sugeria que a espécie triclorotriaquoiridato (III) devia sofrer também

iridato (III) e cloropentaquoiridato (III), formados nas reacções (8) e (9).



A razão de migração do catião diclorotetraquoiridato (III), calculada tomando para termo de comparação

a distância entre a origem e a frente da mancha provocada nas radiografias pelo catião cloropentaquoiridato (III), é igual a $0,56 \pm 0,02$.

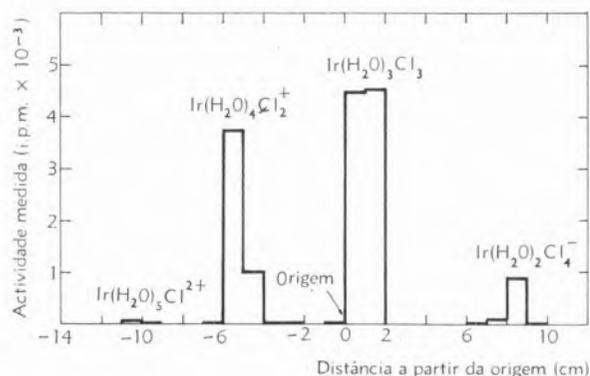


Fig. 9 — Histograma obtido com uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em HCl 0,01 N, aquecida a 100°C , durante 144 h., em vaso fechado. A electroforese foi efectuada em papel Whatman 3 MM, utilizando como electrólito HCl 0,01 N.

A maior parte destes resultados foi, posteriormente, confirmada por BLASIUS e PREETZ (150, 151). Estes investigadores não encontraram, porém, indícios do catião cloropentaquoiridato (III), o que é justificável pela circunstância de terem partido de soluções aquecidas a 50°C , onde o equilíbrio entre os cloroaquo-complexos de irídio (III), em meio pouco ácido, está deslocado para as espécies triclortriaquoiridato (III) e tetraclorodiaquoiridato (III).

Todas as tentativas efectuadas usando soluções de hexafluoroiridato (III) de sódio, em ácido clorídrico 0,01 N, em ácido perclórico 0,01 N e em água, aquecidas a 100°C e a 146°C , foram infrutíferas para provar a existência de um terceiro complexo catiónico, com maior velocidade de migração do que a do catião cloropentaquoiridato (III).

3.2.2 — Estudo do comportamento electroforético de alguns cloroaquo-complexos de irídio (IV)

Na preparação de cloroaquo-complexos de irídio (IV) seguiu-se o método utilizado por POULSEN e GARNER (139), que consiste em oxidar com cloro os cloroaquo-complexos de irídio (III) correspondentes. Estes complexos foram obtidos deixando envelhecer, à temperatura de $25,0^\circ\text{C}$, uma solução 4 mF de hexafluoro-

iridato (III) de sódio di-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N.

A primeira série de ensaios visou, sobretudo, o estudo do comportamento electroforético do anião pentacloroaquiridato (IV).

Estes ensaios foram efectuados usando uma fracção da solução de hexafluoroiridato (III) de sódio com 35 horas de idade. A análise da fracção envelhecida, a qual foi realizada separando as espécies aquadas de irídio (III) mediante electroforese, irradiando os electroforegramas com neutrões térmicos e medindo a actividade do ^{192}Ir nas diferentes espécies separadas, deu os seguintes resultados: anião tetraclorodiaquoiridato (III), 8%; anião pentacloroaquiridato (III), 91% e anião hexafluoroiridato (III), 1%.

A fracção da solução envelhecida foi imediatamente oxidada com cloro, em excesso, e conservada num termóstato a $25,0^\circ\text{C}$, na ausência de luz. A solução oxidada foi depois analisada, fazendo electroforeses em papel Whatman 3 MM, onde se empregou como electrólito quer ácido clorídrico 0,01 N quer ácido clorídrico 0,01 N saturado de cloro. Os electroforegramas foram, em seguida, irradiados com neutrões térmicos, auto-radiografados e cortados em pedaços, cujas actividades se mediram consoante foi mencionado anteriormente. A fig. 10 mostra os histogramas obtidos em ambos os casos.

Como se vê nesta figura, os resultados das electroforeses da solução oxidada variam apreciavelmente quando, em vez de ácido clorídrico 0,01 N, se usa como electrólito ácido clorídrico 0,01 N saturado de cloro. Enquanto na ausência de cloro o máximo situado a cerca de 8 cm da origem aparece associado a um máximo mais importante, que se estende através de uma vasta região do electroforegrama no sentido do ânodo, em presença de cloro esse máximo vem consideravelmente aumentado e o seguinte muito diminuído.

Comparando o histograma superior da fig. 10 com os histogramas da fig. 6, que correspondem a electroforeses efectuadas em condições análogas, verifica-se que o máximo situado na região anódica, a cerca de 8 cm da origem do histograma da fig. 10, tem uma posição relativa semelhante à do anião tetraclorodiaquoiridato (III) do histograma da fig. 6. Este facto sugere que tal máximo seja devido ao anião pentacloroaquiridato (IV), cuja velocidade de migração deve ser ligeiramente maior que a do anião tetraclorodiaquoiridato (III).

A diferença entre os resultados obtidos, na ausência e em presença de cloro, poderia ser então interpretada de maneira idêntica à referida na alínea 1, para explicar a transformação do anião hexacloroiridato (iv), isto é, com base numa redução do anião pentacloroaquoiridato (iv) durante a electroforese, a qual deixaria de ter lugar em presença de cloro.

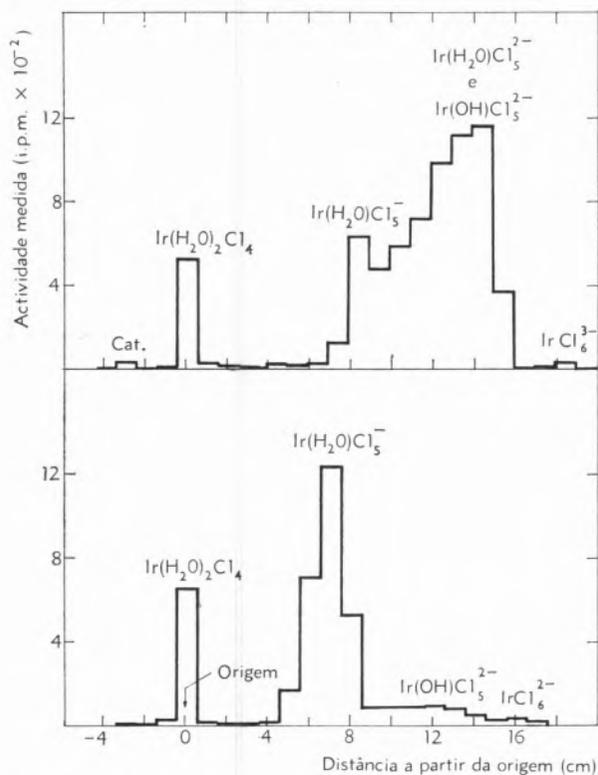


Fig. 10 — Histogramas obtidos com uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em HCl 0,01 N, contendo 1% de IrCl_6^{3-} , 91% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ e 8% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$, depois de oxidada com Cl_2 . As electroforeses foram efectuadas em papel Whatman 3 MM, empregando como electrólito HCl 0,01 N (histograma superior) e HCl 0,01 N saturado de Cl_2 (histograma inferior).

Esta previsão é confirmada ao examinarem-se os valores, apresentados no quadro IV, das percentagens da actividade do ^{192}Ir nos diferentes máximos obtidos, onde, por simplificação, se incluiu na terceira coluna a soma das percentagens de ^{192}Ir relativas aos dois máximos que se encontram associados. Na verdade, os valores determinados para os máximos dos histogramas da solução oxidada, com 5 minutos de idade, são aproximadamente iguais aos calculados para os máximos dos histogramas da solução envelhecida de hexacloroiridato (iii) de sódio.

Poderá, portanto, concluir-se que o máximo situado na origem é devido à espécie tetraclorodiaquoiridato (iv), ou a um seu derivado polimérico, e que os máximos situados na região anódica dos electroforegramas devem

Quadro IV

PERCENTAGENS DAS ESPÉCIES SEPARADAS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO ENVELHECIDA DE HEXACLOROIRIDATO (iii) DE SÓDIO DI-HIDRATADO, EM ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N, CONTENDO 8 % DE $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$, 91 % DE $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ E 1% DE IrCl_6^{3-} , DEPOIS DE OXIDADA COM CLORO.

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM, USANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Idade da solução oxidada (1) (min.)	Cat	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ ou derivado polimérico	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$	IrCl_6^{3-}
5	0,7	8,4	90	0,7
117	2,2	16	80	1,8
240	4,8	20	73	2,1
365	6,6	21	70	2,2
4236	9,4	22	66	2,4

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM, UTILIZANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N SATURADO DE CLORO

69	1,0	16	81	1,6
185	1,3	21	75	2,8
304	1,4	24	71	2,9
4602	3,5	27	66	3,0

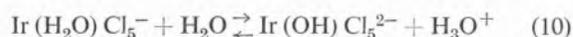
(1) A idade da solução é contada a partir da altura em que se efectuou a oxidação com cloro.

corresponder aos aniões: pentacloroaquoiridato (iv); pentacloroaquoiridato (iii), resultante da redução do anterior durante a electroforese; e hexacloroiridato (iii), resultante do hexacloroiridato (iv) em virtude da sua redução no decurso da electroforese.

Note-se que o histograma inferior da fig. 10, relativo à electroforese efectuada em presença de cloro, apresenta também um máximo, embora pequeno, logo a seguir

ao do anião pentacloroaquoiridato (iv). Esse máximo não pode ser atribuído ao anião pentacloroaquoiridato (iii), uma vez que os ensaios foram realizados usando um electrólito saturado de cloro. Consequentemente, a transformação do anião pentacloroaquoiridato (iv) durante a electroforese deverá basear-se, neste caso, num mecanismo diferente do proposto no caso precedente.

É provável que se trate de um efeito resultante da ionização do ácido pentacloroaquoiridato (iv)



e que a actividade entre os máximos correspondentes aos aniões pentacloroaquoiridato (iv) e pentacloro-hidroxoiridato (iv) seja devida à contribuição de ambas as espécies para o restabelecimento desse equilíbrio, durante a electroforese.

Esta hipótese é, em princípio, compatível com os valores das velocidades de migração das diferentes espécies, visto ser de esperar que o anião pentacloro-hidroxoiridato (iv) tenha uma velocidade de migração da mesma ordem de grandeza que a do anião pentacloroaquoiridato (iii) e talvez ligeiramente inferior à do anião hexacloroiridato (iv). É compatível, além disso, com as informações existentes sobre a ionização do ácido pentacloroaquoiridato (iv). De facto, os resultados relativos ao histograma inferior da fig. 10 mostram que a percentagem de ^{192}Ir no máximo do anião pentacloroaquoiridato (iv) é igual a 68% e que a do máximo que lhe está associado (compreendendo a percentagem de ^{192}Ir entre os dois máximos) é de 13%, ou seja, aproximadamente igual a 19% do valor anterior. Se considerarmos que esta percentagem deve comportar uma certa contribuição do anião pentacloro-hidroxoiridato (iv), devida ao deslocamento do equilíbrio (10) durante a electroforese, verificaremos que estes resultados concordam satisfatoriamente com o valor 10^{-3} , obtido por POULSEN para a constante de ionização do complexo pentacloroaquoiridato (iv) (152).

O quadro IV mostra ainda que esta espécie é instável em solução de ácido clorídrico 0,01 N, saturada de cloro, e que deve reagir para dar o complexo neutro tetraclorodiaquoiridato (iv), por via de uma reacção de aquação. Procurou-se observar esta transformação, ao longo do tempo, traçando os espectros de absorção da solução oxidada, na região do visível, depois de se diluir a solução com ácido clorídrico 0,01 N na proporção de 1:9, mas os resultados obtidos não foram re-

produtíveis, tal como tinha sido verificado por POULSEN e GARNER (139). Deve notar-se, porém, que o espectro inicial, espectro (a) representado na fig. 11, é reproduzível e semelhante ao obtido por aqueles investigadores.

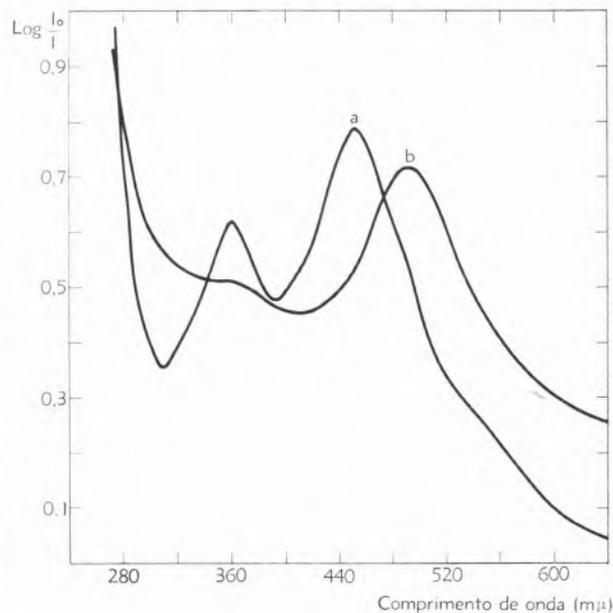


Fig. 11 — Espectros de absorção: a) de uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em HCl 0,01 N, contendo 1% de IrCl_6^{3-} , 91% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ e 8% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$, depois de oxidada com Cl_2 ; b) de uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em HCl 0,01 N, contendo 2% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$, 93% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ e 5% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$, depois de oxidada com Cl_2 .

É possível, por isso, que o mecanismo dessa transformação seja bem mais complicado que o de uma simples aquação e que envolva, por exemplo, reacções de polimerização da espécie tetraclorodiaquoiridato (iv).

A segunda série de ensaios desta alínea teve por objectivo estudar mais atentamente o comportamento da espécie tetraclorodiaquoiridato (iv).

Estes ensaios foram executados empregando uma fracção da solução de hexacloroiridato (iii) de sódio com 64 dias de idade, cuja análise forneceu os seguintes resultados: espécie triclorotriaquoiridato (iii), 5%; anião tetraclorodiaquoiridato (iii), 93%; anião pentacloroaquoiridato (iii), 2%.

Recolhida a amostra para a análise, a fracção da solução envelhecida foi oxidada com cloro, em excesso, e conservada num termóstato a $25,0^\circ\text{C}$, na ausência de luz. A solução oxidada foi então analisada, fazendo electroforeses em papel Whatman 3 MM, quer usando ácido clorídrico 0,01 N como electrólito, quer ácido clorídrico 0,01 N saturado de cloro. Os electroforegramas foram depois irradiados com neutrões térmicos, auto-radiografados e cortados em pedaços, cujas actividades se mediram tal como se procedera previamente. A fig. 12 mostra os histogramas obtidos nos dois casos.

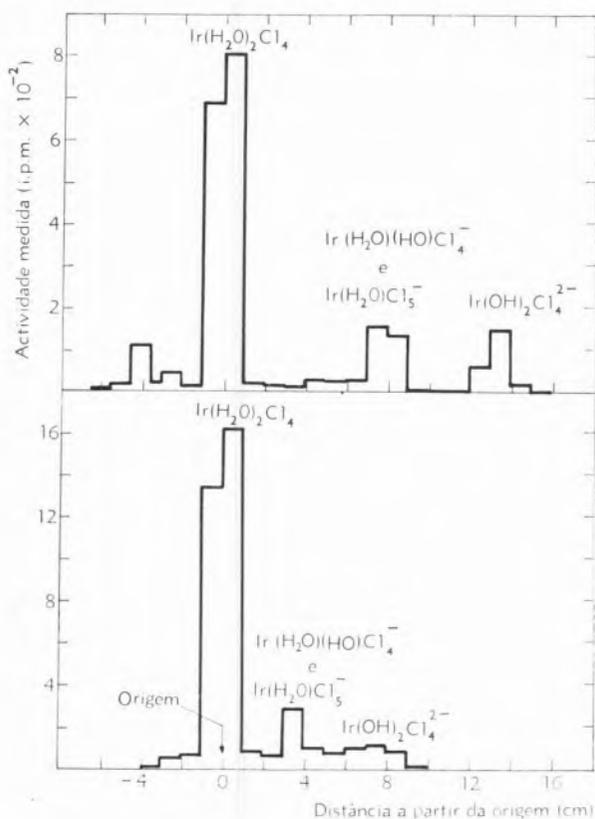


Fig. 12 — Histogramas obtidos com uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em HCl 0,01 N, contendo 2% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^{2-}$, 93% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ e 5% de $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$, depois de oxidada com Cl_2 . As electroforeses foram realizadas em papel Whatman 3 MM, usando como electrólito HCl 0,01 N (histograma superior) e HCl 0,01 N saturado de Cl_2 (histograma inferior).

Deve notar-se que, por termos sido obrigados a trabalhar durante esta fase dos ensaios com uma outra fonte de alta tensão, a qual não suportava intensidades

de corrente superiores a 4 mA, as electroforeses em ácido clorídrico 0,01 N saturado de cloro foram efectuadas aplicando às extremidades das tiras de papel uma tensão menor que a fixada nos restantes ensaios. O histograma inferior da fig. 12 não pode, por isso, ser comparado com nenhum dos outros histogramas, para efeitos de confronto da posição dos seus máximos com a dos máximos correspondentes a espécies conhecidas. O histograma superior da mesma figura já pode, no entanto, comparar-se com os anteriores, pois foi obtido em condições experimentais idênticas às dos ensaios precedentes. Ele apresenta, além dos máximos na região catódica e na origem, dois máximos na região anódica, cuja posição é semelhante à dos máximos referentes aos aniões tetraclorodiaquoiridato (iii), ou pentacloroquoiridato (iv), e pentacloroquoiridato (iii). As percentagens de ^{192}Ir nestes máximos estão incluídas no quadro v.

Contrariamente ao observado na primeira série de ensaios desta alínea, não se encontra aqui qualquer correlação entre os valores das percentagens de ^{192}Ir nestes máximos e os valores das percentagens das espécies de irídio (iii) da solução-mãe envelhecida. Na verdade, a percentagem de ^{192}Ir no máximo situado na origem é apreciavelmente menor do que a percentagem do complexo tetraclorodiaquoiridato (iii) na solução envelhecida, o que indica que a espécie tetraclorodiaquoiridato (iv), obtida a partir da anterior por oxidação com cloro, deve ter-se transformado na solução, ou durante a electroforese, noutras espécies aniónicas.

O espectro de absorção da solução oxidada, que está também representado na fig. 11 (espectro b) e foi traçado logo a seguir à oxidação, depois de se diluir a solução com ácido clorídrico 0,01 N na proporção de 1:9, mostra que a transformação deve ter ocorrido na solução. De facto, este espectro é muito diferente do espectro de absorção de uma solução de tetraclorodiaquoiridato (iv), 2,5 N em ácido perclórico e 1,2 N em perclorato de sódio, saturada de cloro, obtido por CHANG e GARNER (153).

Verifica-se, além disso, comparando o histograma superior da fig. 12 com o histograma superior da fig. 10, que essa transformação não deve dar lugar ao anião pentacloroquoiridato (iv). Se desse, teríamos encontrado para a espécie aniónica da fig. 12, situada a cerca de 8 cm da origem, um comportamento análogo ao do anião pentacloroquoiridato (iv) no histograma da fig. 10, isto é, o aparecimento de um máximo asso-

ciado ao máximo correspondente a este anião, o qual resultaria da sua redução no decurso da electroforese.

crer que os máximos localizados na região anódica dos histogramas da fig. 12 correspondam aos aniões tetra-

Quadro V

PERCENTAGENS DAS ESPÉCIES SEPARADAS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO ENVELHECIDA DE HEXACLORO-IRIDATO (III) DE SÓDIO DI-HIDRATADO, EM ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N, CONTENDO 5 % DE $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$, 93 % DE $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ E 2 % DE $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$, DEPOIS DE OXIDADA COM CLORO

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM, USANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Idade da solução oxidada (1) (min.)	Cat _b	Cat _a	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$ ou derivado polimérico	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Cl}_4^-$	$\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^{2-}$
4,5	5,2	3,0	65	16	11
113	4,5	7,9	66	10	12
306	5,1	10	63	10	12
4367	3,3	8,6	46	30	12

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM, UTILIZANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N SATURADO DE CLORO

59	Vest.	3,9	72	11	13
239	»	4,4	71	15	9,1
4695	—→	—→	53	35	11

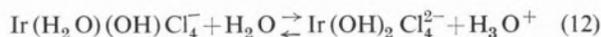
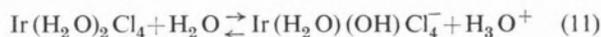
(1) A idade da solução é contada a partir da altura em que se efectuou a oxidação com cloro.

—→ Sinal utilizado para indicar que a contribuição de uma dada espécie, na actividade total do ^{192}Ir , foi incluída na espécie imediatamente a seguir à indicada pela seta.

Deduz-se, portanto, que o máximo situado naquela região não é essencialmente devido ao anião pentacloro-aquoiridato(IV), embora deva conter uma pequena percentagem desta espécie, proveniente da oxidação do anião pentacloroaquoiridato(III) na solução-mãe envelhecida. Por outro lado, esse máximo não poderá ser atribuído ao anião tetraclorodiaquoiridato(III), visto aparecer também nos histogramas referentes aos ensaios efectuados em presença de cloro.

Conclui-se, por conseguinte, que a transformação da espécie tetraclorodiaquoiridato(IV), ocorrida na solução, não deriva nem de uma reacção de substituição de ligandos, nem de uma reacção de redução. Deve, pois, tratar-se de uma reacção de ionização, o que leva a

cloro-hidroxaquoiridato(IV) e tetraclorodi-hidroxiiridato(IV), obtidos nessa ionização.



A hipótese é compatível com os valores experimentais encontrados, no que respeita à posição relativa das espécies nos electroforegramas. Com efeito, é de esperar que o anião tetracloro-hidroxaquoiridato(IV) tenha aproximadamente a mesma velocidade de migração que os aniões tetraclorodiaquoiridato(III) e pentacloro-aquoiridato(IV) e que o anião tetraclorodi-hidroxo-

iridato (iv) migre com uma velocidade que deve estar compreendida entre as velocidades dos aniões pentacloroaquiridato (iii) e hexacloroiridato (iv). A hipótese é ainda compatível com a observação anterior, sobre as propriedades ácidas do anião pentacloroaquiridato (iv), porquanto é de prever que o complexo tetraclorodiaquiridato (iv) seja um ácido mais forte que o precedente e, por isso, que tais espécies estejam presentes na solução de ácido clorídrico 0,01 N, em quantidades mensuráveis.

Não descortinamos, porém, qualquer explicação aceitável para as variações da percentagem de ^{192}Ir no máximo atribuído à espécie tetracloro-hidroxoquiridato (iv), com a idade da solução. Como se vê no quadro v, se as electroforeses são efectuadas na ausência de cloro, essa percentagem diminui durante as primeiras horas, diminuição que é acompanhada pelo aumento da percentagem de ^{192}Ir no máximo Cat_a . Em seguida cresce, aparentemente à custa da espécie tetraclorodiaquiridato (iv). Este crescimento é também observado quando as electroforeses são realizadas empregando ácido clorídrico 0,01 N saturado de cloro, mas, neste caso, já não se nota claramente a presença do máximo Cat_a nos electroforegramas, talvez porque as electroforeses não tivessem durado tempo suficiente. É provável que essas variações estejam relacionadas com reacções de polimerização das espécies de irídio (iv) presentes na solução, de que se encontraram já indícios nos ensaios da primeira parte desta alínea.

3.2.3 — Identificação das espécies de ^{192}Ir presentes em soluções aquosas de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, irradiado com neutrões térmicos

Para identificar as espécies de ^{192}Ir presentes em soluções aquosas de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, irradiado com neutrões térmicos, efectuaram-se electroforeses dessas soluções em condições análogas às adoptadas nos ensaios precedentes. Seguidamente, compararam-se as razões de migração das espécies separadas, quer com as razões de migração dos complexos de irídio (iii) e de irídio (iv) atrás estudados, quer com as razões de migração das espécies de ^{192}Ir separadas a partir de soluções de hexacloroiridato (iii) de sódio di-hidratado, também irradiado com neutrões térmicos.

A utilização do hexacloroiridato (iii) de sódio teve por objectivo confirmar certas conclusões quanto à natureza química das espécies de recuo, em particular

quanto ao seu estado de oxidação, dado que é de esperar que as soluções deste sal irradiado contenham, essencialmente, espécies de ^{192}Ir no estado de oxidação iii.

Usaram-se, em primeiro lugar, soluções 4 mF de ambos os sais irradiados, em ácido clorídrico 0,01 N, as quais foram conservadas no laboratório à temperatura ambiente. As electroforeses realizaram-se em papel Whatman 3 MM, empregando ácido clorídrico 0,01 N como electrólito.

Todos os electroforegramas obtidos foram auto-radio-grafados, a fim de se determinar rigorosamente a localização das diferentes espécies de ^{192}Ir e a sua razão de migração. Os electroforegramas foram, depois, cortados em pedaços, tendo-se o cuidado de não deixar reunidas num mesmo pedaço fracções de ^{192}Ir pertencentes a espécies distintas. Em seguida, mediram-se as suas actividades, tal como se procedera nos outros casos.

Na fig. 13 mostram-se os histogramas relativos a ambas as soluções, quando tinham ainda poucas horas de idade. No quadro vi apresentam-se as razões de migração das espécies aniónicas separadas, definidas pela relação entre a distância da origem à frente das respectivas manchas, produzidas nas chapas de radiografia, e a distância da origem à frente da mancha provocada pela espécie E_1 .

Note-se que, embora os histogramas da solução de hexacloroiridato (iv) de sódio não indiquem claramente a presença de três espécies na região marcada com as letras E_1 , F e F_1 , as radiografias dos electroforegramas desta solução não deixam dúvidas quanto à existência dessas três espécies. A circunstância de elas não poderem ser observadas nos histogramas resulta do facto de se encontrarem muito próximas umas das outras e de termos cortado os electroforegramas em pedaços com a largura de 0,5 cm.

3.2.3.1 — Identificação das espécies Cat_2 , Cat_1 , A, C_1 , E_1 , F e G.

Como se vê no quadro vi, as espécies de ^{192}Ir mais importantes, encontradas na solução de hexacloroiridato (iv) de sódio irradiado, têm razões de migração aproximadamente iguais às das espécies observadas na solução de hexacloroiridato (iii) de sódio irradiado. Conclui-se, por isso, que as espécies de recuo mais importantes presentes na solução de hexacloroiridato (iv) devem ser as mesmas que as existentes na de hexacloroiridato (iii); daí assinalarem-se os máximos

equivalentes em ambos os histogramas com letras iguais. Deduz-se, por consequência, que essas espécies devem ser, fundamentalmente, complexos de irídio (III). A mancha F, que só aparece nas auto-radiografias obtidas com a solução de hexacloroiridato (IV) de sódio, é devida à espécie-mãe, anião hexacloroiridato (IV), visto que está localizada na região da mancha castanha característica desse complexo.

O máximo G, nos histogramas da solução de hexacloroiridato (III) de sódio, corresponde também à espécie-mãe, neste caso anião hexacloroiridato (III), como o demonstram os seguintes factos: a) introduzindo os electroforegramas da solução recente de hexacloroiridato (III) de sódio, irradiado, numa atmosfera de cloro, verificou-se o aparecimento, na região desse máximo, de uma mancha acastanhada característica do

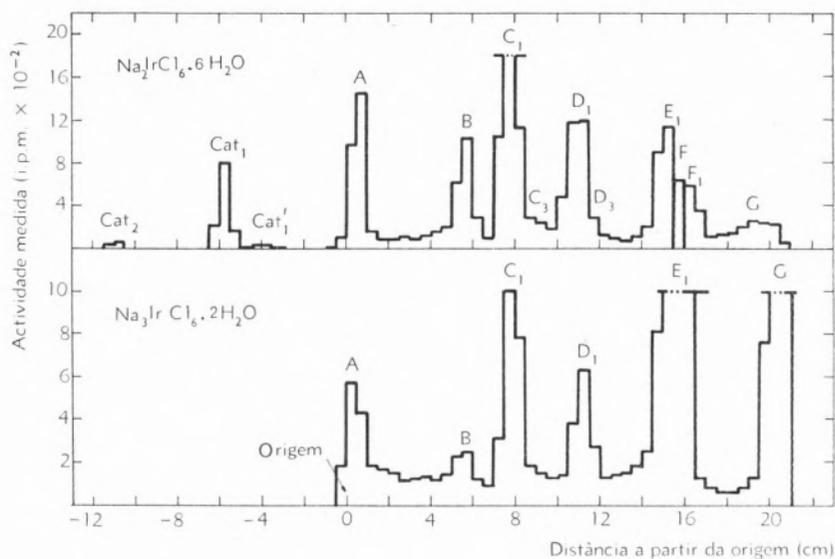


Fig. 13 — Histogramas obtidos com uma solução de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ irradiado (histograma superior) e com uma solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ irradiado (histograma inferior), ambas em HCl 0,01 N. As electroforeses foram realizadas em papel Whatman 3 MM, empregando como electrólito HCl 0,01 N.

Quadro VI

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DAS ESPÉCIES ANIÓNICAS ENCONTRADAS EM SOLUÇÕES DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE SÓDIO HEXA-HIDRATADO, E DE HEXACLOROIRIDATO (III) DE SÓDIO DI-HIDRATADO, IRRADIADOS COM NEUTRÕES TÉRMICOS, EM ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N.

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL WHATMAN 3 MM, EMPREGANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Espécies	A	B	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	F	F ₁	G
Solução de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	deslocada ligeiramente para o lado do ânodo	0,40 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,76 ± 0,01	0,85 ± 0,01	1,00	1,07 ± 0,01	1,12 ± 0,01	(¹)
Solução de $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	deslocada ligeiramente para o lado do ânodo	0,39 ± 0,01	0,53 ± 0,01		0,74 ± 0,02		1,00			1,30 ± 0,02

(¹) A espécie G, neste caso, é devida à transformação do anião hexacloroiridato (IV) em hexacloroiridato (III) durante a electroforese.

anião hexacloroiridato (iv); *b*) o máximo G deixou de aparecer nos histogramas relativos à mesma solução, mas com mais de dois dias de idade, de acordo com a cinética da aquação do anião hexacloroiridato (iii), discutida na alínea 2.1 deste capítulo.

É de notar que os histogramas da solução de hexacloroiridato (iv) de sódio irradiado apresentam também o máximo G. Verificou-se, contudo, que a percentagem de ^{192}Ir nesse máximo não diminui com a idade da solução durante os dois primeiros dias e, por isso, ele deve ser atribuído exclusivamente ao anião hexacloroiridato (iii), obtido na transformação do anião hexacloroiridato (iv) durante a electroforese, conforme está descrito na alínea 1.

Verificou-se, além disso, tal como se observava já nas soluções de hexacloroiridato (iii) de sódio não irradiado, que o desaparecimento gradual da espécie G, na solução de hexacloroiridato (iii) de sódio irradiado, é acompanhado por um aumento simultâneo da percentagem de ^{192}Ir no máximo E_1 . O máximo E_1 corresponderá, portanto, ao anião pentacloroaquoiridato (iii). Mostra ainda o quadro vi que as razões de migração das espécies A, C_1 e E_1 são aproximadamente iguais às razões de migração dos cloroaquo-complexos de irídio (iii), incluídas no quadro iii. Por outro lado, não se observam quaisquer indícios nos histogramas da fig. 13 que permitam atribuir o máximo C_1 à espécie pentacloroaquoiridato (iv). Conclui-se, por conseguinte, que os máximos A e C_1 são devidos respectivamente aos aniões triclorotriaquoiridato (iii) e tetraclorodiaquoiridato (iii).

No quadro vi não foram incluídas as razões de migração das espécies catiónicas, que só aparecem nos histogramas da solução de hexacloroiridato (iv) de sódio irradiado⁽¹⁾, por ser mais conveniente defini-las em relação a uma dada espécie catiónica. Para estas espécies usou-se como definição de razão de migração o quociente entre a distância da origem à frente das respectivas manchas, produzidas nas chapas de radiografia, e a distância da origem à frente da mancha provocada pela espécie Cat_2 . Os valores determinados para as razões de migração das espécies Cat_1 e Cat'_1 foram então os seguintes: $0,56 \pm 0,02$ e $0,39 \pm 0,02$. Comparando estes valores com os obtidos para as espécies catiónicas resultantes da aquação do anião hexacloroiridato (iii), referidos na alínea 3.2.1, e tendo em conta que estas espécies percorrem, em condições análogas, distâncias aproximadamente iguais às percorridas pelas espécies catiónicas de recuo, deduz-se que os máximos Cat_2 e Cat_1 são

devidos, muito provavelmente, aos catiões cloropentaquoiridato (iii) e diclorotetraquoiridato (iii).

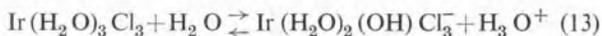
3.2.3.2 — Identificação das espécies B e D_1 .

Os resultados até agora apresentados são insuficientes para identificar as restantes espécies importantes, presentes nas soluções de ambos os sais irradiados, designadamente B e D_1 , bem como as espécies menos importantes observadas nos histogramas da solução de hexacloroiridato (iv) de sódio. Tal identificação reveste-se de grandes dificuldades e está sujeita a controvérsia, porquanto não nos foi possível preparar compostos de irídio bem definidos, que apresentassem um comportamento electroforético análogo ao dessas espécies.

Para a identificação de B e D_1 foi necessário, por isso, recorrer a processos indirectos, dos quais o mais favorável consistiu em estudar o efeito do envelhecimento das soluções de cristais irradiados sobre a distribuição da actividade do ^{192}Ir pelas diferentes espécies separadas. Na fig. 14 apresentam-se os resultados obtidos no estudo do envelhecimento de uma solução de cristais irradiados de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N.

Como se vê nesta figura, a percentagem da espécie D_1 diminui com o envelhecimento da solução, verificando-se simultaneamente o aumento da percentagem de C_1 . Por outro lado, a percentagem de B diminui com a idade da solução à medida que a percentagem de A aumenta. Estes resultados mostram, portanto, que B e D_1 devem ser espécies que podem reagir em meio ácido diluído para dar triclorotriaquoiridato (iii) e tetraclorodiaquoiridato (iii), respectivamente.

Os complexos tricloro-hidroquadiaquoiridato (iii) e tetracloro-hidroquadiaquoiridato (iii) são, em princípio, compatíveis com este comportamento, como mostram as equações (13) e (14).



A atribuição destes complexos a B e D_1 é, porém, inconciliável com os resultados experimentais obtidos noutros estudos. Na verdade, segundo CHANG e GARNER (153), a constante da primeira ionização do ácido

(1) Deve notar-se que os histogramas da solução envelhecida de cristais irradiados de hexacloroiridato (iii) de sódio também apresentam o máximo Cat_1 .

tetraclorodiaquoiridato (III) é $pK_a = 8,5$, a $25,0^\circ\text{C}$, o que significa que a concentração do anião tetracloro-hidroxoaquoiridato (III), em equilíbrio no meio considerado, é muito pequena relativamente à concentração do seu ácido conjugado. É sabido, ainda, que as reacções protolíticas são, regra geral, muito rápidas. Ora, nem a razão entre as percentagens de D_1 e C_1 , logo após a solubilização dos cristais, é pequena (ela atinge valores da ordem de 0,4), nem a velocidade da transformação observada é grande. Além disso, no estudo que efectuámos da aquação do anião hexacloroiridato (III), em soluções de ácido clorídrico 0,01 N, não se encontraram,

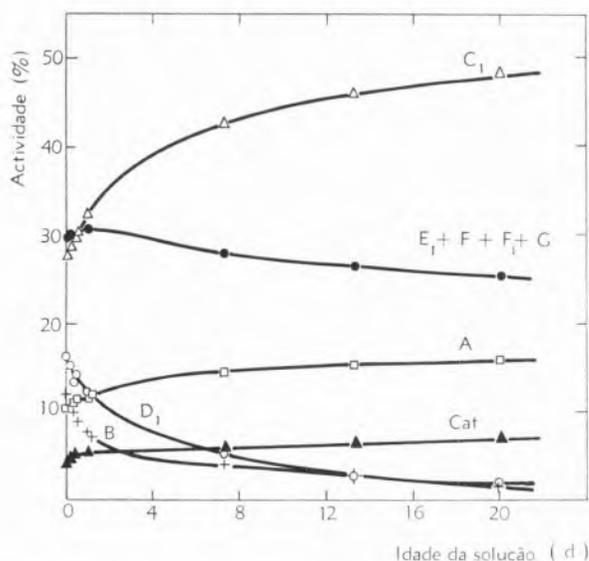


Fig. 14 — Variação das percentagens dos produtos de recuo existentes numa solução de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ irradiado, em HCl 0,01 N, com a idade da solução.

nos histogramas correspondentes a estas soluções, quaisquer vestígios de irídio nas regiões dos máximos B e D_1 .

Por outro lado, o estudo do comportamento electroforético de complexos de irídio (IV), referido na alínea 2.2 deste capítulo, mostra que B e D_1 não podem ser espécies aquadas de irídio (IV), derivadas do anião hexacloroiridato (IV), nem quaisquer bases conjugadas desses ácidos.

Resta-nos, portanto, sugerir que B e D_1 sejam espécies polinucleares, possivelmente espécies de irídio (III), dado que elas existem também na solução de hexacloroiridato (III) de sódio irradiado. Esta hipótese, tal como a primeira, é compatível com o comportamento obser-

vado para B e D_1 . De facto, a formação, nos cristais irradiados, de espécies contendo mais do que um átomo de irídio, em consequência do recuo dos átomos radioactivos produzidos na reacção (n, γ), é admissível, de acordo com o que já foi demonstrado para alguns casos, como, por exemplo, para os fosfatos e cromatos (125, 154, 155). É admissível, ainda, que essas espécies sejam instáveis nos meios diluídos e se transformem nestes meios, dando lugar a entidades de composição mais simples.

Parece-nos, pois, aceitável, dentro desta ordem de ideias, atribuir às espécies B e D_1 as composições $\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_7^-$ e $\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_8^{2-}$, respectivamente, onde m pode tomar os valores 2, 3 ou 4 e n os valores 1, 2 ou 3, consoante os complexos tiverem os seus octaedros de coordenação com uma face, uma aresta ou um vértice comuns. Não vemos, no entanto, qualquer motivo para preferir uma ou outra dessas estruturas isoméricas.

3.2.3.3 — Existência de espécies de recuo com velocidades de migração muito semelhantes à do anião hexacloroiridato (IV)

No estudo do envelhecimento de soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, verificou-se, como mostra a fig. 14, que a percentagem de ($E_1 + F + F_1 + G$) aumenta ligeiramente durante as primeiras horas e que, a seguir, diminui. Embora não tivesse sido possível efectuar uma separação perfeita das espécies E_1 e F, nas condições até então fixadas para a electroforese, os resultados obtidos pareciam indicar que este aumento resultava do crescimento da percentagem de E_1 e, simultaneamente, do crescimento da percentagem de ($F + F_1 + G$).

Observou-se, além disso, que a percentagem de F_1 , cuja mancha nas radiografias dos electroforegramas está sobreposta à mancha correspondente à espécie G, devia decrescer rapidamente com a idade da solução, visto as radiografias dos electroforegramas da solução com mais de 1 dia de idade já não conterem a mancha relativa a F_1 .

Como a percentagem de ($F + G$) deve, em princípio, representar a retenção, isto é, a percentagem de ^{192}Ir que existe sob a forma da espécie-mãe, os resultados sugeriam que deveria existir pelo menos uma espécie na solução de hexacloroiridato (IV) de sódio irradiado, que se transformava no anião hexacloroiridato (IV) ou que dava origem a uma nova espécie com razão de migração praticamente igual à deste anião. Esta

hipótese tornou-se ainda mais justificável ao estudarmos os efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais de hexacloroiridato (iv) de potássio, pois aí o crescimento inicial da percentagem de ($F+F_1+G$) com a idade da solução é, como se verá adiante, bastante pronunciado.

A fim de se esclarecer esta questão, realizaram-se ensaios de electroforese com soluções de cristais irradiados de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, em cloreto de sódio 0,01 N, empregando como electrólito cloreto de sódio 0,01 N. A escolha deste meio fundamentou-se em resultados obtidos na alínea 1 deste capítulo, os quais mostraram que o anião hexacloroiridato (iv) pode transformar-se completamente em hexacloroiridato (iii) durante a electroforese. Seria possível, deste modo, pôr em evidência quaisquer outras espécies que migrassem com a mesma velocidade que o anião hexacloroiridato (iv), desde que não sofres-

solução de cristais do mesmo sal em ácido clorídrico 0,01 N, irradiados nas mesmas condições, a qual foi analisada empregando como electrólito ácido clorídrico 0,01 N.

No quadro VII indicam-se as razões de migração das espécies aniónicas separadas em ambos os casos, definidas tomando para termo de comparação a distância entre a origem e a frente da mancha provocada nas radiografias pela espécie E_1 , bem como as percentagens dessas espécies e das espécies catiónicas, igualmente encontradas, para diferentes valores da idade das soluções. Deve notar-se que nestas electroforeses se utilizou papel-membrana em vez de Whatman 3 MM, com o qual se obtém uma melhor separação das diversas espécies presentes nas soluções, em particular de E_1 e F e das espécies menos importantes C_3 e D_3 .

Deve assinalar-se, também, que estes cristais foram irradiados em Harwell, a uma temperatura e sob um

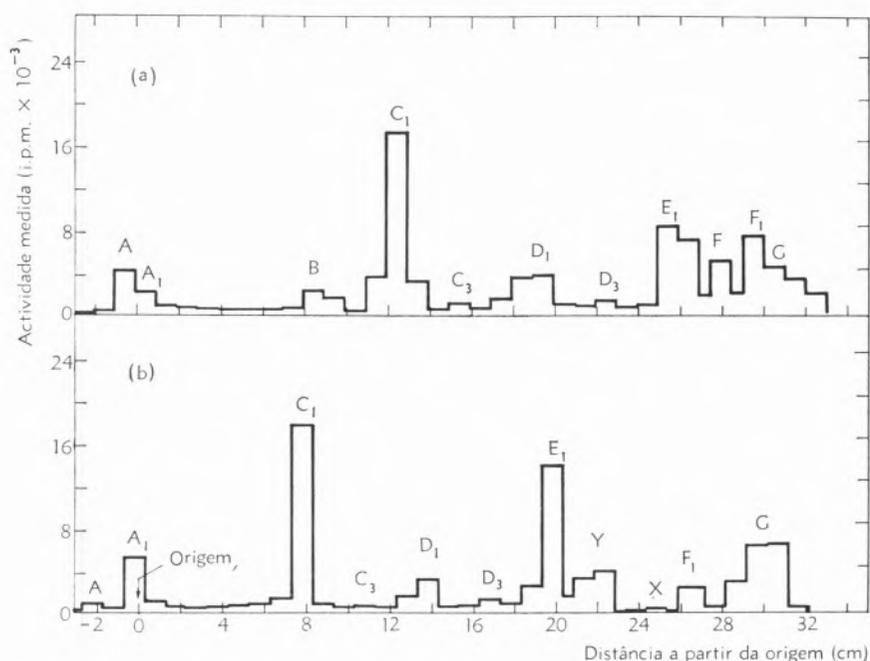


Fig. 15 — Histogramas obtidos com soluções de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ irradiado, em HCl 0,01 N (histograma superior) e em NaCl 0,01 N (histograma inferior). As electroforeses foram efectuadas em papel-membrana, usando como electrólito HCl 0,01 N (a) e NaCl 0,01 N (b).

sem também uma transformação no decurso da electroforese.

Na fig. 15 apresenta-se o histograma correspondente àquela solução e ainda o histograma referente a uma

fluxo de radiação γ diferentes certamente da temperatura e do fluxo de radiação γ a que foram sujeitos os cristais que serviram para os ensaios correspondentes às figs. 13 e 14, os quais tinham sido irradiados no reactor

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DAS ESPÉCIES ENCONTRADAS EM SOLUÇÕES DE CRISTAIS IRRADIADOS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE SÓDIO HEXA-HIDRATADO, E PERCENTAGENS DESSAS ESPÉCIES PARA DIFERENTES IDADES DAS SOLUÇÕES

ELECTROFORESES REALIZADAS EM PAPEL-MEMBRANA

a) Os cristais foram dissolvidos em ácido clorídrico 0,01 N. Empregou-se como electrólito ácido clorídrico 0,01 N

Espécies	Cat ₂	Cat ₁	A	A ₁	B	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	F	F ₁	G	F+F ₁ +G
Razões de migração			(¹)	(²)	0,36 ± ±0,02	0,50 ± ±0,02	0,61 ± ±0,02	0,76 ± ±0,02	0,88 ± ±0,01	1,00	1,13 ± ±0,03	(³)	(⁴)	
Idade da solução:														
3,5 min.	0,7	3,1	4,6	4,7	5,6	23,9	2,4	9,9	3,3	15,9	7,9	9,0	9,1	26,0
259 »	0,5	3,6	7,7	←	4,1	29,8	1,6	8,9	1,6	16,5	18,7	→	7,1	25,8
378 »	0,3	3,6	7,9	←	3,6	31,8	1,3	8,4	1,4	16,1	18,2	→	7,6	25,8
1453 »	0,3	3,8	9,1	←	2,9	36,0	1,0	5,6	→	17,9	16,9	→	6,6	23,5
8681 »	0,6	5,0	8,7	2,4	1,9	42,7	(1,7)	17,4	10,2	→	9,3	19,5

b) Os cristais foram dissolvidos em cloreto de sódio 0,01 N. Empregou-se como electrólito cloreto de sódio 0,01 N

Espécies	Cat ₂	Cat ₁	A	A ₁	B	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	Y	X	F ₁	G	Y+X+F ₁ +G
Razões de migração			(¹)	(²)	(⁵)	0,41 ± ±0,01	0,54 ± ±0,01	0,69 ± ±0,01	0,84 ± ±0,01	1,00	1,09 ± ±0,01	1,22 ± ±0,01	1,30 ± ±0,01	(⁴)	
Idade da solução:															
3 min.	traços	9,1	1,6	3,7	3,6	18,6	2,0	7,2	3,9	17,8	7,2	1,7	6,0	17,6	32,5
58 »	0,1	8,5	1,5	7,5	1,9	20,7	1,0	5,9	2,7	18,8	7,7	0,8	4,3	18,5	31,3
250 »	0,2	9,7	1,4	9,2	3,3	19,4	1,0	5,4	1,7	21,3	7,0	0,6	1,2	18,7	27,5
362 »	0,1	9,7	1,7	8,5	2,6	19,8	1,0	5,3	1,3	22,9	6,7	0,6	0,7	19,3	27,3
1503 »	0,5	11,9	2,7	9,5	2,0	20,0	0,7	3,1	0,7	25,7	3,2	0,6	0,1	19,3	23,2
2942 »	0,3	12,9	2,8	10,3	2,0	20,0	0,9	2,0	→	26,9	1,5	→	→	20,5	22,0
4364 »	0,1	12,1	2,8	12,0	3,5	19,2	0,7	1,8	0,7	26,9	0,8	→	→	19,4	20,2
8945 »	0,1	9,0	4,6	12,3	4,2	20,8	1,2	1,3	1,1	25,8	0,6	→	→	19,1	19,7

(1) Espécie deslocada ligeiramente para o lado do cátodo.

(2) Espécie situada na origem.

(3) A espécie F₁ só aparece nos histogramas das soluções recentes e sobrepõe-se a G.

(4) A espécie G resulta da transformação do anião hexacloroiridato (IV) em hexacloroiridato (III) durante a electroforese. A transformação foi parcial no caso a) e total no caso b).

(5) Neste caso, a espécie B não aparece claramente definida e a actividade registada representa o fundo devido à actividade do ¹⁹²Ir nessa região.

→ Sinal utilizado para indicar que a contribuição de uma dada espécie, na actividade total do ¹⁹²Ir, foi incluída na espécie imediatamente a seguir à indicada pela seta.

de Sacavém. Os resultados do quadro VII não devem ser comparados, por este motivo, com os resultados da fig. 14. Na verdade, é natural que as percentagens das espécies metaestáveis, resultantes do recuo dos átomos de irídio radioactivo produzidos na reacção (n, γ), variem com as condições de irradiação no reactor, em virtude da ocorrência dos fenómenos de recozido térmico e de recozido sob radiação no decurso dessa irradiação. Estas variações provocarão inevitavelmente a alteração das percentagens dos produtos de recuo nas soluções dos cristais irradiados.

O exemplo, aqui apresentado, ilustra bem a influência das condições de irradiação nos resultados obtidos. De facto, as percentagens iniciais de quase todas as espécies de recuo existentes nas soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio, em ácido clorídrico 0,01 N, são diferentes para os cristais irradiados em Sacavém e em Harwell. Encontraram-se, além disso, diferenças apreciáveis entre os resultados obtidos com soluções de cristais irradiados em Sacavém, todas as vezes que se modificaram as condições de irradiação.

Como os cristais de que nos servimos para preparar as soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio, em ácido clorídrico e em cloreto de sódio, relativos às duas tabelas do quadro VII, foram irradiados em condições análogas, os resultados incluídos nessas tabelas já podem ser comparados entre si. Antes, porém, de se fazer a comparação, convém acrescentar as seguintes notas:

a) Não deverá esquecer-se que, no caso da solução de cloreto de sódio, o anião hexacloroiridato (IV) foi completamente transformado em hexacloroiridato (III) durante a electroforese, tal como se observava já nos ensaios efectuados em papel Whatman 3 MM. Este facto foi confirmado irradiando os electroforegramas com neutrões térmicos e medindo uma vez mais a actividade do ^{192}Ir . Verificou-se, efectivamente, que a irradiação dos electroforegramas dessa solução produziu o aumento da actividade do ^{192}Ir apenas no máximo G e que a irradiação dos electroforegramas da solução de ácido clorídrico provocou o aumento da actividade do ^{192}Ir nos máximos F e G;

b) Embora as espécies presentes nos electroforegramas da solução de cloreto de sódio, relativos às electroforeses efectuadas usando como electrólito cloreto de sódio 0,01 N, tenham razões de migração um pouco diferentes das determinadas quando se emprega como electrólito ácido clorídrico 0,01 N, a sua identificação nesses electroforegramas foi comprovada comparando

as suas razões de migração não só com as dos cloreto-complexos de irídio (III) em soluções de cloreto de sódio 0,01 N, mas também com as das espécies separadas a partir de soluções de cristais irradiados de hexacloroiridato (III) de sódio di-hidratado, em cloreto de sódio 0,01 N, utilizando como electrólito cloreto de sódio 0,01 N.

Como se vê na fig. 15, o histograma da solução de hexacloroiridato (IV) de sódio, em cloreto de sódio 0,01 N, apresenta dois novos máximos, designados por Y e X e situados entre E_1 e G.

A razão de migração da espécie correspondente a Y é aproximadamente a mesma que a do anião hexacloroiridato (IV). Ao contrário, porém, do que se observa com o anião hexacloroiridato (IV) nos electroforegramas da solução ácida, a espécie Y não é influenciada pela irradiação posterior dos electroforegramas com neutrões térmicos. Trata-se, pois, de uma espécie de recuo. A fig. 16, que representa a variação do logaritmo da percentagem de Y com a idade da solução, mostra

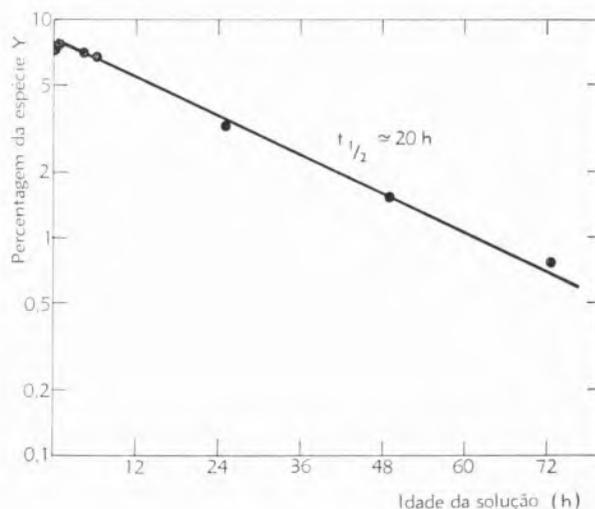


Fig. 16 — Variação da percentagem da espécie Y, numa solução de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ irradiado, em NaCl 0,01 N, com a idade da solução.

que esta espécie se transforma segundo uma lei de primeira ordem e que o seu período de semitransformação é de cerca de 20 horas. Os resultados do quadro VII mostram, além disso, que o desaparecimento de Y deve dar lugar à formação de E_1 , isto é, do anião pentacloroaquoiridato (III).

Apesar de o máximo Y não poder ser observado nos histogramas da solução de hexacloroiridato (IV) de

sódio em ácido clorídrico 0,01 N, em virtude de neste meio o anião hexacloroiridato (iv) não ter sido completamente transformado em hexacloroiridato (iii) no decurso da electroforese, é de crer que Y exista também na solução ácida, se bem que em proporção menor. Com efeito, verifica-se que a percentagem de $(F+F_1+G)$ diminui nesta solução durante os primeiros seis dias, período este equivalente ao tempo que leva Y a desaparecer da solução neutra. Verifica-se, também, que a partir desse momento a percentagem de $(F+F_1+G)$ nos histogramas da solução de ácido clorídrico é igual à percentagem de G nos histogramas da solução de cloreto de sódio.

Y é, por conseguinte, uma espécie de irídio que existe tanto em soluções de cloreto de sódio 0,01 N como em soluções de ácido clorídrico 0,01 N, que desaparece lentamente dessas soluções, dando origem ao anião pentacloroaquoiridato (iii), e que tem uma velocidade de migração um pouco maior que a deste anião e da mesma ordem de grandeza que a do anião hexacloroiridato (iv). É provável, por isso, que se trate do anião pentacloro-hidroxoiridato (iv) e que a transformação observada seja o resultado de uma reacção de redução, seguida de uma reacção protolítica.

A espécie X tem, como Y, razão de migração aproximadamente igual à do anião hexacloroiridato (iv), mas parece ser mais instável do que a espécie Y. A sua percentagem na solução de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, em cloreto de sódio 0,01 N, é muito pequena, o que obsta à determinação da natureza do produto resultante da sua transformação. No entanto, esta determinação foi possível fazer-se, quando estudámos as soluções de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado, em cloreto de sódio 0,01 N, onde X aparece em quantidade muito mais elevada. Adiantaremos, por agora, que X deve ser o anião tetracloro-di-hidroxoiridato (iv).

Os ensaios de electroforese da solução de hexacloroiridato (iv) de sódio, usando como electrólito cloreto de sódio 0,01 N, permitiram-nos, ainda, obter um conhecimento mais completo sobre as propriedades da espécie F_1 . De facto, nos histogramas referentes a esta solução, a espécie F_1 encontra-se completamente separada de G, o que torna possível calcular-se rigorosamente a sua razão de migração e estudar-se o seu comportamento com a idade da solução.

Verificou-se que a razão de migração de F_1 é maior que as razões de migração de X, de Y e do anião hexacloroiridato (iv) e um pouco menor que a do anião

hexacloroiridato (iii). Este facto poderá suscitar a ideia de se identificar F_1 como sendo o anião pentacloro-hidroxoiridato (iii). Tal hipótese é, porém, incompatível com os resultados obtidos por JØRGENSEN (156), na determinação da constante de ionização do ácido pentacloroaquoiridato (iii) ($pK_a = 10,1$).

Verificou-se, além disso, como mostra a fig. 17, que F_1 se transforma na solução de cloreto de sódio 0,01 N, de acordo com uma lei de primeira ordem, e que o seu período de semitransformação é igual a 112 minutos.

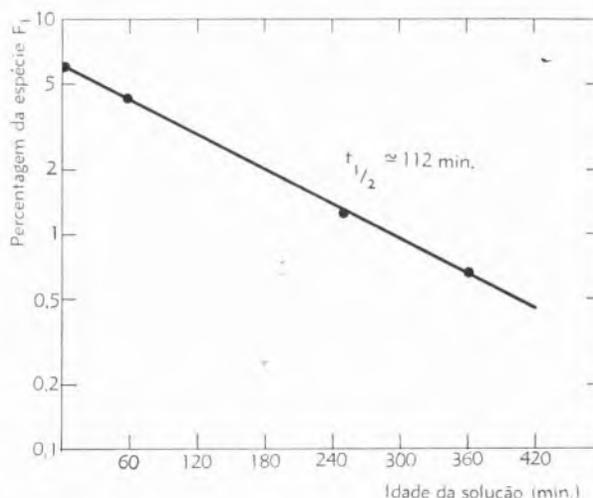


Fig. 17 — Variação da percentagem da espécie F_1 numa solução de $Na_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ irradiado, em $NaCl$ 0,01 N, com a idade da solução.

Os resultados do quadro VII sugerem, por outro lado, que a transformação de F_1 deve dar origem simultaneamente a G (ou F) e a Y. É de crer, portanto, que F_1 seja, como B e D_1 , um complexo dinuclear de irídio, possivelmente do tipo $IrCl_5ClCl_5Ir^{n-}$, onde n pode tomar os valores 3,4 ou 5, consoante o estado de oxidação dos átomos de irídio no complexo. Na verdade, é admissível que esta espécie se forme nos cristais irradiados, em consequência do recuo dos átomos de ^{192}Ir produzidos na reacção (n, γ), e que se transforme rapidamente nos meios diluídos em espécies de composição mais simples.

3.2.3.4 — Diferenças de comportamento das espécies de recuo, em soluções de ácido clorídrico 0,01 N e de cloreto de sódio 0,01 N.

Já vimos, na alínea precedente, que os ensaios de electroforese da solução de cristais irradiados de hexacloro-

facilita, do ponto de vista electrostático, a saída do anião cloreto. As velocidades das reacções de aquação deverão, assim, aumentar com o pH, visto a concentração dos hidroxocomplexos crescer quando aumenta o pH. Por outro lado, como a força destes ácidos aumenta em regra com o número de moléculas de água de coordenação, o efeito deverá ser tanto mais pronunciado quanto maior for a proporção de moléculas de água nos ligandos. Deverá ser, por isso, mais sensível na aquação de C_1 do que na de E_1 e mais acentuado na aquação de A do que na de C_1 .

Tal interpretação parece não explicar, porém, o crescimento de A_1 na solução neutra. Com efeito, os resultados obtidos com soluções de cristais irradiados de hexacloroiridato (iv) de potássio levam à conclusão de que A_1 deve ser o complexo tetraclorodiaquoiridato (iv). Ora, como vimos, a maior parte do ^{192}Ir nas soluções de cristais irradiados de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado encontra-se sob a forma de irídio (iii) e parece pouco provável que ele sofra uma oxidação no decurso do envelhecimento.

Deve notar-se, contudo, que os mesmos resultados mostram também que o crescimento da actividade do ^{192}Ir no máximo A_1 , com a idade da solução neutra, não pode ser atribuído ao aumento da percentagem do complexo tetraclorodiaquoiridato (iv).

Somos forçados a admitir, portanto, que o crescimento dessa actividade, com o tempo, deve estar relacionado com a formação de uma nova espécie de irídio (iii), que se comporta nas electroforeses de modo análogo ao do complexo tetraclorodiaquoiridato (iv). É possível que se trate de um polímero derivado do catião diclorotetraquoiridato (iii) ou da sua base conjugada, provavelmente do tipo $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\text{Cl}_2]_n$. Tal hipótese não só está de acordo com a interpretação anterior, como ainda explica a diminuição final da percentagem de Cat_1 que se observa na solução de cloreto de sódio, ao fim de cerca de três dias. Este polímero será designado por α_2 , e ao complexo tetraclorodiaquoiridato (iv), que se situa também na origem dos electroforegramas, passaremos a chamar α_1 .

3.2.3.5 — *Resumo dos resultados e conclusões*

O quadro VIII apresenta, esquematicamente, os resultados obtidos na identificação das espécies de ^{192}Ir encontradas em soluções aquosas de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, irradiado com neutrões térmicos.

Quadro VIII

ESPÉCIES PRESENTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE HEXACLOROIRIDATO (iv) DE SÓDIO HEXA-HIDRATADO, IRRADIADO COM NEUTRÕES TÉRMICOS

Cat_2 :	muito provavelmente $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2^{2+}$
Cat_1 :	muito provavelmente $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$
A :	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$
C_1 :	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$
E_1 ;	$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$
B, D_1 e F_1 :	provavelmente complexos dinucleares de $\text{Ir}(\text{III})$
Y :	$\text{Ir}(\text{OH})\text{Cl}_5^{2-}$
X :	$\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$
A_1 {	α_1 : $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$, ou derivado polimérico
}	
Cat'_1, C_3 e D_3 :	possivelmente isómeros de Cat_1, C_1 e D_1 , respectivamente.

Os ensaios efectuados mostraram que a maior parte do ^{192}Ir está presente no estado de oxidação III, sobretudo sob a forma de cloroaquo-complexos (espécies Cat_1, A, C_1 e E_1). Mostraram, ainda, que existe uma percentagem apreciável de ^{192}Ir sob a forma de complexos dinucleares (espécies B, D_1 e F_1), provavelmente no estado de oxidação III, os quais acabam por se transformar nos anteriores ao fim de pouco dias. Provaram, além disso, a presença de uma pequena percentagem de ^{192}Ir no estado de oxidação IV (espécies Y, X e α_1), as quais são também instáveis no meio aquoso e se transformam quase todas em espécies aquadas de irídio (III). Demonstraram, por fim, a presença de uma pequeníssima percentagem de outras espécies que não chegaram a ser identificadas (Cat'_1, C_3 e D_3). É possível que estas três últimas espécies sejam isómeros das espécies Cat_1, C_1 e D_1 , respectivamente, visto as suas razões de migração serem muito semelhantes entre si. Parte destes resultados foi posteriormente confirmada por BELL e HERR (157 a 159), em particular no que respeita às espécies de ^{192}Ir mais importantes, como os cloroaquo-complexos de irídio (III) A, C_1 e E_1 . As conclusões destes investigadores divergem, porém, no que se refere às restantes espécies, sobretudo a B, D_1 e F_1 , que identificaram como sendo os aniões tricloro-hidroxodiaquoiridato (III), tetracloro-hidroxodiaquoiridato (III) e pentacloro-hidroxoiridato (III). Conforme já foi notado nas alíneas 3.2.3.2 e 3.2.3.3, a sua identificação está em desacordo com os valores obtidos por outros investigadores para as constantes de ionização dos ácidos tetraclorodiaquoiridato (III) e pentacloro-aquoiridato (III).

3.3 — ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOIROIRIDATO (IV) DE AMÓNIO ⁽¹⁾

Conforme se referiu na alínea 3,2 do capítulo I, várias tentativas têm sido efectuadas no sentido de se averiguar qual a influência exercida sobre a retenção pela substituição do catião nalguns cristais iónicos. Os resultados obtidos têm mostrado que as variações de retenção assim originadas são, regra geral, insignificantes, excepto para cristais contendo o catião amónio (9, 28, 110 a 120), em que a retenção é normalmente mais pequena do que a determinada nos restantes casos. HEINE e HERR (136, 137), ao estudarem o hexacloroiridato(IV) de amónio, encontraram também diferenças apreciáveis entre os resultados obtidos com este sal e os obtidos com o hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, as quais se podem traduzir num aumento da retenção e na diminuição do número de espécies de ¹³²Ir nas soluções dos cristais irradiados. Os seus resultados, todavia, não são reprodutíveis, porquanto nalguns ensaios os valores que obtiveram para a retenção no sal de amónio foram inferiores aos valores determinados para a retenção no sal de sódio. É possível que esta irreprodutibilidade seja devida a variações das condições de irradiação a que sujeitaram os cristais. Por outro lado, ensaios preliminares que efectuámos com o hexacloroiridato(IV) de amónio mostraram, contrariamente ao verificado por HEINE e HERR, que o número de espécies de ¹³²Ir existentes nas soluções deste composto irradiado não era inferior ao das espécies detectadas nas soluções de hexacloroiridato(IV) de sódio hexa-hidratado, irradiado em condições análogas. Tornou-se, por isso, necessário fazer um estudo mais atento dos efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais de hexacloroiridato(IV) de amónio, tanto mais que HEINE e HERR não chegaram a identificar as espécies de recuo.

3.3.1 — Identificação das espécies de ¹⁹²Ir presentes em soluções aquosas de hexacloroiridato (IV) de amónio, irradiado com neutrões térmicos

Usou-se uma solução 8 mF de hexacloroiridato(IV) de amónio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, que foi conservada no laboratório à temperatura ambiente.

Esta solução foi analisada pela técnica de electroforese, empregando papel-membrana e ácido clorídrico 0,01 N como electrólito. Os electroforegramas foram depois auto-radiografados e cortados em pedaços, com as precauções já mencionadas na alínea precedente. Em seguida, mediram-se as actividades destes pedaços, tal como se procedera nos outros casos.

Na fig. 19 (pág. 234) apresenta-se o histograma da solução com 24 horas de idade, juntamente com o histograma de uma solução de cristais irradiados de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N. Deve notar-se que as irradiações de ambos os sais e as electroforeses das duas soluções foram realizadas em condições idênticas.

No quadro IX indicam-se as razões de migração das diversas espécies aniónicas separadas.

Como mostra este quadro, verifica-se uma concordância entre os valores das razões de migração das espécies encontradas na solução de hexacloroiridato (IV) de sódio irradiado e os valores das espécies correspondentes detectadas na solução de hexacloroiridato (IV) de amónio irradiado. Este facto permite-nos, desde já, identificar a maior parte das espécies aniónicas de recuo na última solução, consoante se indica seguidamente:

E_1 — anião pentacloroaquoiridato(III)

C_1 — anião tetraclorodiaquoiridato(III)

A — espécie neutra triclorotriaquoiridato(III)

B, D_1 e F_1 — provavelmente complexos dinucleares de irídio(III)

C_3 e D_3 — possivelmente isómeros de C_1 e D_1 , respectivamente

F é a espécie-mãe anião hexacloroiridato(IV) e G é o anião hexacloroiridato(III), resultante da transformação de F no decurso da electroforese.

Acrescente-se que na solução de hexacloroiridato(IV) de amónio irradiado só apareceu uma espécie catiónica em percentagem mensurável, e mesmo assim muito pequena (2% na solução recente), o que nos impediu de medir a sua razão de migração. É provável, no

(¹) Alguns dos resultados foram já publicados pelo autor (160).

Quadro IX

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DAS ESPÉCIES ANIÓNICAS PRESENTES EM SOLUÇÕES DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE AMÓNIO IRRADIADO, EM ÁCIDO CLORÍFICO 0,01 N

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL-MEMBRANA, EMPREGANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Espécies	A	α_1	B	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃	E ₁	E ₂	F	F ₁
Soluções de	(¹)	(²)	0,37 ±	0,50 ±	0,56 ±	0,64 ±	0,74 ±	0,82 ±	0,88 ±	1,00	1,09 ±	1,19 ±	(³)
(NH ₄) ₂ IrCl ₆ irradiado			±0,03	±0,03	±0,03	±0,03	±0,03	±0,01	±0,02		±0,02	±0,03	
Soluções de	(¹)	(²)	0,36 ±	0,50 ±	—	0,63 ±	0,75 ±	—	0,91 ±	1,00	—	1,18 ±	26 ±
Na ₂ IrCl ₆ · 6H ₂ O irradiado	—		±0,03	±0,02		±0,02	±0,02		±0,02			1, ±02	±0,02

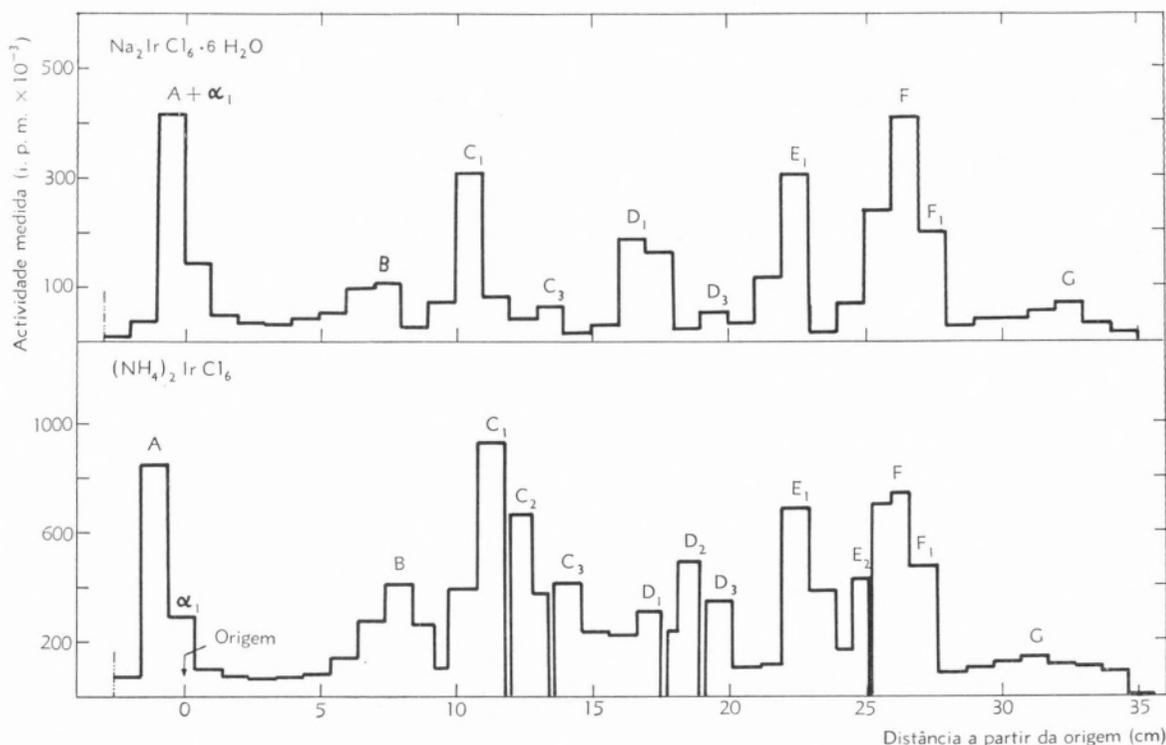
⁽¹⁾ Espécie deslocada ligeiramente para o lado catódico.⁽²⁾ Espécie localizada na origem.⁽³⁾ Apareceu unicamente nos histogramas das soluções recentes, sobreposta a G.

Fig. 19 — Histogramas obtidos com uma solução de Na₂ IrCl₆ · 6H₂O irradiado (histograma superior) e com uma solução de (NH₄)₂ IrCl₆ irradiado (histograma inferior), ambas em HCl 0,01 N. As electroforeses foram realizadas em papel-membrana, utilizando como electrólito HCl 0,01 N.

entanto, que se trate do catião diclorotetraquoiridato (III) (espécie Cat_1), visto a distância a que se encontra da origem dos electroforegramas ser aproximadamente igual à distância entre a origem e a espécie Cat_1 nos electroforegramas da solução de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado.

Um dos aspectos mais salientes dos resultados da fig. 19 reside no aparecimento de três novas espécies no histograma da solução de hexacloroiridato (IV) de amónio irradiado, designadamente C_2 , D_2 e E_2 , as quais não são observadas nos histogramas das soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio. É importante notar, além disso, que estas espécies também não são detectadas em soluções de hexacloroiridato (IV) de potássio irradiado, conforme se verá adiante. Estes resultados sugerem, portanto, que tais espécies devem ser cloroamino-complexos de irídio, ou complexos de hidrazina, provavelmente formados nos cristais de hexacloroiridato (IV) de amónio, em consequência de reacções entre os átomos de ^{192}Ir produzidos pela captura radiativa e espécies derivadas do catião amónio. À semelhança do que se fez para a solução de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, procurou-se

determinar o grau de instabilidade destas espécies medindo a variação das suas percentagens com a idade das soluções. A fig. 20 mostra gráficamente parte dos resultados obtidos com duas soluções de hexacloroiridato (IV) de amónio, irradiado, uma em ácido clorídrico 0,01 N e outra em cloreto de amónio 0,01 N, ambas analisadas usando como electrólito ácido clorídrico 0,01 N. Deve assinalar-se que estas soluções foram preparadas empregando cristais irradiados nas mesmas condições.

Como se vê na fig. 20, a percentagem de C_2 aumenta na solução de ácido clorídrico e diminui na de cloreto de amónio, com o envelhecimento das soluções. Na de ácido clorídrico torna-se uma das espécies mais abundantes e na de cloreto de amónio passa a ser uma das menos abundantes.

Nestes ensaios verificou-se, ainda, que as espécies D_2 e E_2 são apreciavelmente instáveis na solução de cloreto de amónio, onde têm uma duração de algumas horas apenas. A sua estabilidade aumenta, porém, na solução de ácido clorídrico, em particular a da espécie E_2 , que pôde ser detectada quando a solução tinha 20 dias de idade.

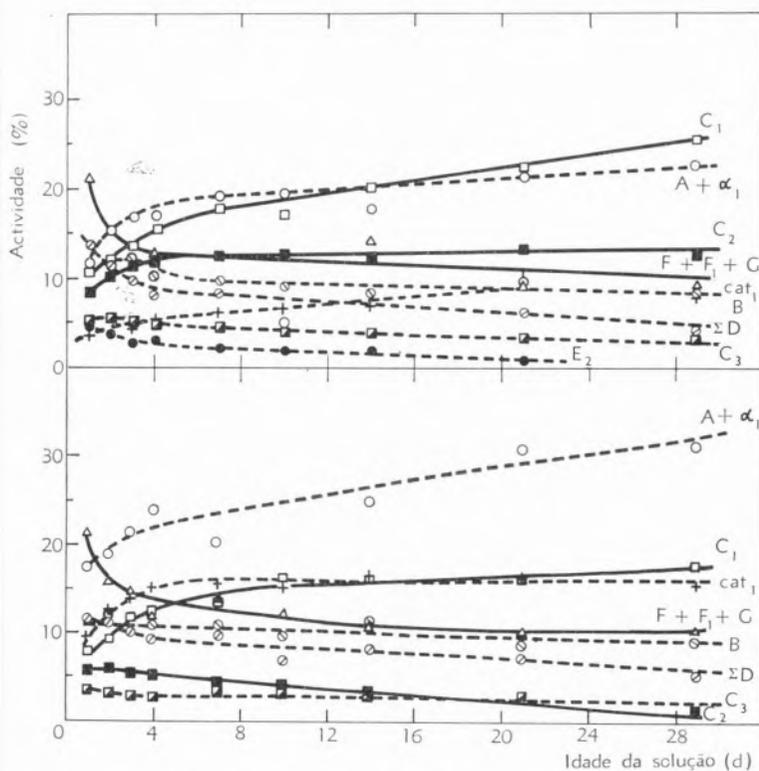


Fig. 20 — Variação das percentagens dos produtos de recuo existentes numa solução de $(\text{NH}_4)_2 \text{Ir Cl}_6$ irradiado, em HCl 0,01 N (gráfico superior), e numa solução do mesmo sal irradiado, em NH_4Cl 0,01 N (gráfico inferior), com a idade das soluções.

Os resultados indicam, pois, que C_2 , D_2 e E_2 devem ser espécies facilmente hidrolisáveis e que devem transformar-se nas respectivas espécies aquadas tanto mais depressa quanto maior for o pH. Indicam, além disso, que as suas velocidades de aquação devem ser maiores do que as velocidades de aquação das espécies C_1 , D_1 e E_1 . Devido, contudo, ao grande número de espécies presentes, os resultados não permitem tirar conclusões seguras quanto à natureza dos produtos derivados dessas transformações.

Nesta impossibilidade, resta-nos sugerir, com base nos valores calculados para as razões de migração das diversas espécies de recuo, que E_2 e C_2 são provavelmente os aniões pentacloroaminoiridato (III) e tetracloroaminoaquoiridato (III), e que D_2 é possivelmente um complexo dinuclear de irídio (III), semelhante a D_1 , com um ou mais ligandos amino. A hipótese de se identificar C_2 como sendo o anião tetraclorodiaminoiridato (III) parece-nos menos provável do que a apresentada, por se mostrar menos favorável à interpretação do crescimento da percentagem de C_2 durante o envelhecimento da solução ácida. Menos provável se considera, também, que tais espécies sejam complexos de hidrazina, visto elas terem razões de migração superiores às dos cloroaquo-complexos de irídio (III), ao contrário do que seria de esperar para estes complexos. Os comportamentos das restantes espécies, no decurso do envelhecimento das soluções, parecem ser aproximadamente iguais aos observados para as espécies correspondentes nas soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, excepto no que respeita à espécie α_1 . De facto, na solução de hexacloroiridato (IV) de amónio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, verifica-se não só que a percentagem inicial de α_1 é muito maior que a determinada na solução de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N, mas também que essa percentagem diminui rapidamente durante as primeiras horas, como se mostra no quadro x⁽¹⁾. Tal comportamento é semelhante ao observado para a espécie α_1 numa solução recente de hexacloroiridato (IV) de potássio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, a qual foi identificada como sendo o complexo tetraclorodiaquoiridato (IV) (ver alínea 3.4.1.2).

Deve salientar-se, por fim, a redução apreciável da percentagem de $(E_2 + F + F_1 + G)$ no decurso do tempo, a qual, embora dependa em parte da diminuição da percentagem de E_2 , parece indicar a presença do anião pentacloro-hidroxoiridato (IV) (espécie Y), tal como

tinha sido já revelado nas soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio (ver alínea 3.2.3.3). Como a diminuição da percentagem de $(E_2 + F + F_1 + G)$ é mais acentuada neste caso, é provável que a percentagem do anião pentacloro-hidroxoiridato (IV) seja maior nas soluções de hexacloroiridato (IV) de amónio do que nas soluções do sal de sódio hexa-hidratado.

Tudo leva a crer, por conseguinte, que a percentagem de ^{192}Ir no estado de oxidação IV deve ser mais elevada em soluções recentes de cristais irradiados de hexacloroiridato (IV) de amónio do que em soluções recentes de cristais irradiados de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado.

Esta conclusão está, pois, em discordância com as conclusões anteriores baseadas em resultados obtidos com outros compostos irradiados, os quais mostram claramente a existência de um efeito redutor do ião amónio (9, 28, 110 a 120). Deve notar-se, contudo, que a contradição pode ser apenas aparente e derivar do facto de estarmos a comparar resultados sem entrar em linha de conta com os efeitos provenientes da existência de moléculas de água de cristalização no hexacloroiridato (IV) de sódio. A fim de interpretar convenientemente estes resultados, foi forçoso, portanto, estudar primeiramente os efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais anidros de hexacloroiridato (IV).

Escolheu-se para isso o hexacloroiridato (IV) de potássio, de que nos ocuparemos na alínea 3.4.

3.3.2 — *Resumo dos resultados e conclusões*

Os ensaios de electroforese de soluções de cristais irradiados de hexacloroiridato (IV) de amónio, em ácido clorídrico 0,01 N, mostraram, ao contrário do referido anteriormente na literatura (136, 137), que estas soluções contêm todas as espécies de ^{192}Ir encontradas numa solução idêntica de cristais irradiados de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, com excepção do catião cloropentaquoiridato (III) (espécie Cat_9).

Tais ensaios provaram, ainda, a existência de três novas espécies de ^{192}Ir (C_2 , D_2 e E_2) que não são observadas nem em soluções do sal de sódio irradiado,

⁽¹⁾ Note-se que a solução usada nos ensaios cujos resultados estão referidos no quadro x foi feita com cristais irradiados em condições diferentes das que presidiram à irradiação dos cristais utilizados nos ensaios correspondentes à fig. 20. Daí a existência de algumas divergências entre os resultados obtidos em ambos os ensaios.

Quadro X

PERCENTAGENS DAS ESPÉCIES PRESENTES NUMA SOLUÇÃO DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE AMÓNIO IRRADIADO, EM ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

ELECTROFORESES EFECTUADAS EM PAPEL-MEMBRANA, EMPREGANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Espécies	Cat ₁	A	α_1	B	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃	E ₁	E ₂	F	F ₁	G
Razões de migração		(¹)	(²)	0,34	0,48 ± ±0,02	0,55 ± ±0,02	0,63 ± ±0,02	0,74 ± ±0,01	0,80 ± ±0,01	0,86 ± ±0,01	1,00	1,11	1,16 ± ±0,02	1,25 ± ±0,02	(³)
Idade da solução															
47 min.	1,9	4,9	13,8	12,0	3,4	3,6	6,4	5,7	6,8	6,1	6,9	9,3	12,2	2,1	5,3
96 »	2,4	5,6	12,4	11,6	4,0	3,4	6,2	5,1	8,0	6,6	6,1	→	21,8	1,7	7,1
260 »	2,6	6,6	9,0	11,9	5,0	4,4	6,1	5,7	7,8	5,5	5,3	→	24,0	→	6,1
357 »	2,8	6,9	8,4	11,4	5,2	4,1	5,7	6,0	7,2	5,7	6,3	→	23,9	→	6,4
1439 »	4,0	8,7	6,4	10,2	9,4	7,9	5,1	5,5	5,3	4,0	9,0	→	18,3	→	6,3
51,8 × 10 ³ »	10,9	20,3	2,8	8,6	24,9	8,4	2,9	2,5	1,5	0,5	7,2	→	4,4	→	5,2

⁽¹⁾ Espécie deslocada ligeiramente para o lado do cátodo.⁽²⁾ Espécie situada na origem.⁽³⁾ A espécie G é devida à transformação do anião hexacloroiridato(IV) em hexacloroiridato(III), durante a electroforese.→ Sinal utilizado para indicar que a contribuição de uma dada espécie na actividade total do ¹⁹²Ir foi incluída na espécie imediatamente a seguir à indicada pela seta.

nem em soluções do sal de potássio irradiado. É provável, por isso, que estas espécies sejam cloroamino-complexos de irídio (III), o que indica a ocorrência de reacções na fase sólida entre os fragmentos de recuo, produzidos em consequência da captura radiativa, e o catião amónio ou espécies derivadas deste catião. Revelaram, também, a presença de uma maior percentagem de ^{192}Ir no estado de oxidação IV (espécie α_1 e provavelmente Y), o que sugere que a água de cristalização do hexacloroiridato (IV) de sódio deve desempenhar papel importante na redução dos átomos de ^{192}Ir formados na reacção de captura.

3.4 — ESTUDO DOS EFEITOS QUÍMICOS DA REACÇÃO (n, γ) EM CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE POTÁSSIO (1)

Um dos resultados mais importantes da alínea precedente consistiu na verificação de que a percentagem de ^{192}Ir no estado de oxidação IV, em soluções de hexacloroiridato (IV) de amónio irradiado, parece ser maior do que a determinada em soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, irradiado em condições análogas. Este resultado, aparentemente anómalo, dado que a presença do catião amónio conduz, na maioria dos casos, à diminuição da retenção, em consequência de reacções de redução entre os fragmentos de recuo e espécies derivadas desse catião, só poderá compreender-se pela ausência de água de cristalização nos cristais de hexacloroiridato (IV) de amónio, a qual deve também exercer uma acção redutora sobre os átomos de ^{192}Ir .

O hexacloroiridato (IV) de potássio, tal como o sal de amónio, não contém água de cristalização. Esta circunstância e o facto de não possuir também o catião amónio, cuja existência complica a interpretação dos resultados, devido à formação de novos produtos de recuo (cloroamino-complexos), conferem-lhe interesse especial para o estudo da influência da água de cristalização nos efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais de hexacloroiridato (IV).

HEINE e HERR (136, 137), ao analisarem soluções aquosas de hexacloroiridato (IV) de potássio, irradiado com neutrões térmicos, observaram apenas a presença de dois produtos de recuo nestas soluções, os quais não conseguiram identificar. BELL (158) encontrou mais tarde um terceiro produto de recuo em soluções recentes do mesmo sal irradiado e supôs que tais produtos eram

complexos de irídio (III). Não deu, porém, qualquer explicação satisfatória para as diferenças apreciáveis entre estes resultados e os obtidos com o sal de sódio hexa-hidratado.

Considerou-se, portanto, necessário rever o estudo dos efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais de hexacloroiridato (IV) de potássio, particularmente a questão relacionada com a identificação dos produtos de recuo nas soluções desses cristais.

3.4.1 — Identificação das espécies de ^{192}Ir presentes em soluções aquosas de hexacloroiridato (IV) de potássio, irradiado com neutrões térmicos.

Usou-se, em primeiro lugar, uma solução 5 mF de hexacloroiridato (IV) de potássio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, a qual foi mantida no laboratório à temperatura ambiente. Esta solução foi analisada pela técnica de electroforese, empregando papel-membrana e ácido clorídrico 0,01 N como electrólito. Os electroforegramas foram depois auto-radiografados e, em seguida, mediui-se a actividade do ^{192}Ir ao longo do seu comprimento, tal como se procedera nos outros casos.

Na fig. 21 (pág. 240) apresentam-se os histogramas relativos àquela solução, quando tinha 44 minutos e 24 horas de idade. No quadro XI mostram-se as razões de migração das diferentes espécies separadas, as percentagens dessas espécies para diversos valores da idade da solução e as razões de migração das espécies separadas a partir de uma solução de cristais irradiados de hexacloroiridato (IV) de sódio hexa-hidratado, em ácido clorídrico 0,01 N, analisada em condições idênticas. As razões de migração calcularam-se, em ambos os casos, tomando para termo de comparação a distância percorrida pela frente da espécie E_1 .

Estes resultados concordam em parte com os obtidos por BELL (158). Com efeito: a) não se encontraram espécies catiónicas na solução recém-feita de hexacloroiridato (IV) de potássio irradiado; b) observou-se a presença de elevada percentagem da espécie α_1 , aparentemente neutra e muito instável, que desaparece da solução ao fim de algumas horas; c) verificou-se a existência de um fundo de actividade do ^{192}Ir ao longo dos electroforegramas correspondentes à solução recente,

(1) Alguns dos resultados já foram publicados pelo autor (161).

Quadro XI

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DAS ESPÉCIES ENCONTRADAS NUMA SOLUÇÃO DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE POTÁSSIO IRRADIADO, EM ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01N, E PORCENTAGENS DESSAS ESPÉCIES PARA DIFERENTES IDADES DA SOLUÇÃO

ELECTROFORESES REALIZADAS EM PAPEL-MEMBRANA, EMPREGANDO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N COMO ELECTRÓLITO

Espécies	Cat ₂	Cat ₁	A	α_1	B	C ₁	C ₃	D ₁	D ₃	E ₁	F	F ₁	G	F+F ₁ +G
Razões de migração			(¹)	(²)	(³)	0,48 ± ±0,01	(³)	0,74 ± ±0,02	(³)	1,00	1,14 ± ±0,01	1,22	(⁴)	
Idade (min.)														
44	—	traços	0,1	18,4	2,2	3,6	1,8	4,3	3,4	8,0	28,5	3,9	25,7	58,1
93	—	traços	0,2	11,5	2,2	4,2	1,5	4,4	2,4	8,6	36,4	—	28,5	64,9
272	—	traços	0,3	4,8	1,7	5,7	1,5	5,9	—	14,6	40,0	—	25,7	65,7
385	—	0,3	0,3	3,4	1,4	6,9	1,5	5,5	—	15,4	37,8	—	27,6	65,4
1,44 × 10 ³	—	0,1	0,7	1,9	1,2	15,7	1,1	4,4	—	19,6	32,3	—	23,1	55,4
2,90 × 10 ³	—	0,2	1,2	2,1	1,5	24,8	0,8	2,8	—	25,3	19,9	—	21,6	41,5
10,08 × 10 ³	0,1	0,6	1,8	2,7	1,6	28,6	1,2	1,7	—	25,1	18,3	—	18,4	36,7
21,65 × 10 ³	0,2	1,1	2,2	2,0	0,8	31,7	0,6	0,6	—	23,5	18,0	—	19,4	37,4
31,70 × 10 ³	0,2	1,6	2,4	1,9	0,7	33,4	0,4	0,4	—	21,9	20,1	—	16,9	37,0
40,32 × 10 ³	0,2	1,7	3,0	1,1	0,6	35,2	(←	0,7	→)	21,3	3,7	—	32,4	36,2
50,42 × 10 ³	0,2	2,0	3,0	2,6	1,2	35,2	(←	1,1	→)	19,4	11,9	—	23,5	35,4

ESPÉCIES ENCONTRADAS NUMA SOLUÇÃO DE Na₂IrCl₆·6H₂O IRRADIADO, ANALISADA EM CONDIÇÕES IDÊNTICAS

Espécies	Cat ₂	Cat ₁	A	α_1	B	C ₁	C ₃	D ₁	D ₃	E ₁	F	F ₁	G
Razões de migração			(¹)	(²)	0,34 ± ±0,01	0,48 ± ±0,01	0,59 ± ±0,02	0,74 ± ±0,02	0,87 ± ±0,02	1,00	1,13 ± ±0,01	1,26 ± ±0,02	(⁴)

(¹) Espécie deslocada ligeiramente para o lado do cátodo.

(²) Espécie situada na origem.

(³) As espécies não aparecem claramente definidas e as actividades registadas representam o fundo devido à actividade do ¹⁹²Ir nessas regiões.

(⁴) A espécie G resulta da transformação do anião hexacloroiridato (IV) em hexacloroiridato (III) durante a electroforese.

—> Sinal utilizado para indicar que a contribuição de uma dada espécie, para a actividade total do ¹⁹²Ir, foi incluída na espécie imediatamente a seguir à indicada pela seta.

o qual parece ser devido a uma contaminação provocada pela espécie α_1 , ou por espécies derivadas de α_1 .

No entanto, contrariamente ao indicado por BELL, os nossos resultados mostram que as espécies A, C_1 e D_1 se encontram presentes mesmo na solução com 44 minutos de idade, o que é evidenciado sobretudo nas auto-radiografias dos electroforegramas. Como o hexacloroiridato (IV) de potássio é pouco solúvel na água, tornou-se impossível efectuar a análise da solução logo após a adição do solvente. Apesar disso, as extrapolações das percentagens destas espécies para o tempo zero permitiram concluir que todas elas, bem como a espécie E_1 , devem formar-se imediatamente a seguir à solubilização dos cristais, tal como acontece para o hexacloroiridato (IV) de sódio. Os valores extrapolados são, porém, muito pequenos.

Ao contrário ainda do observado por BELL (158), não

encontrámos nenhum máximo, nos histogramas da solução de hexacloroiridato (IV) de potássio, situado entre E_1 e F_1 e identificado por BELL como correspondendo ao anião pentacloro-hidroxoiridato (III). Verificámos, sim, como nos casos anteriores, a presença do máximo F_1 , a seguir a F e sobreposto a G, o qual supomos ser devido a um complexo dinuclear de irídio (III) ou de irídio (IV), consoante se explicou na alínea 3.2.3.3. É provável que ambos os máximos se refiram à mesma espécie e que a divergência nas suas posições relativas resulte das diferenças entre as qualidades dos papéis empregados nas electroforeses.

3.4.1.1 — Identificação das espécies de ^{192}Ir menos importantes (A, C_1 , D_1 , E_1 e F_1).

O quadro XI mostra que as razões de migração das

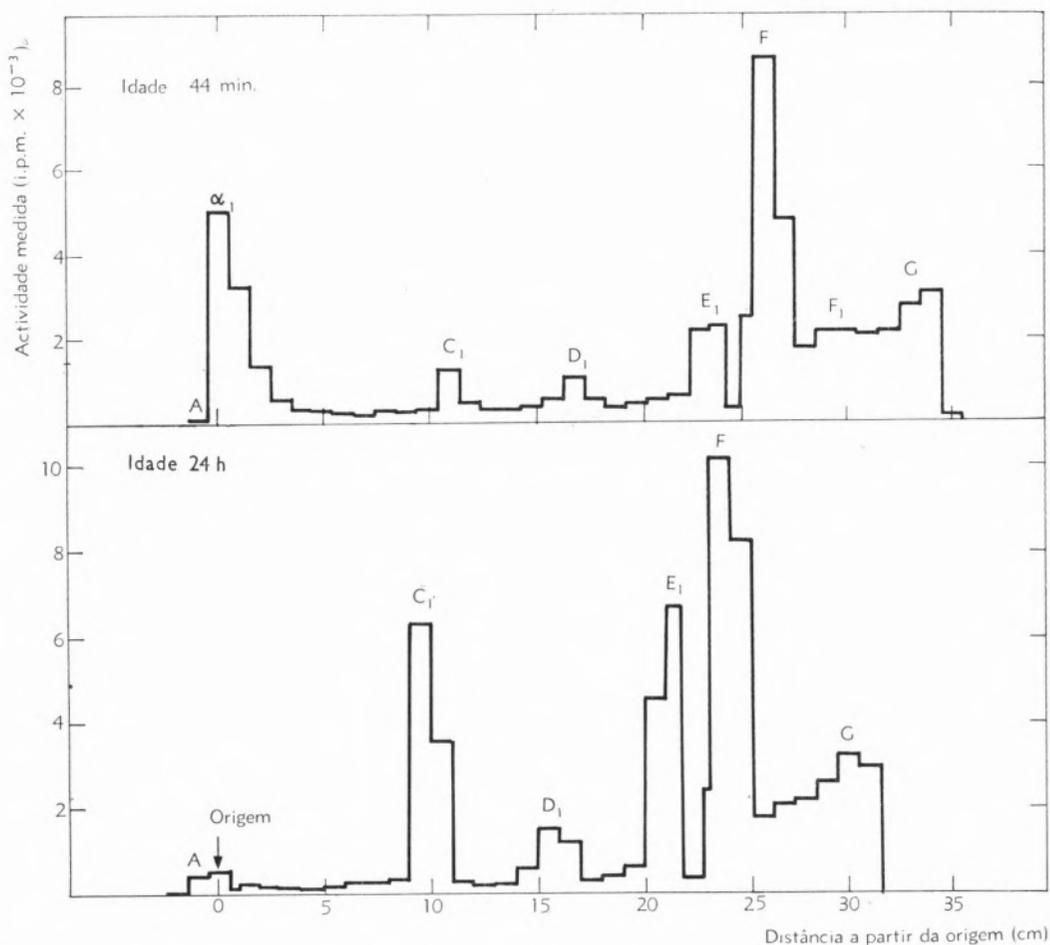


Fig. 21 — Histogramas obtidos com uma solução de K_2IrCl_6 irradiado, em HCl 0,01 N, quando tinha 44 min. de idade (histograma superior) e 24 h. de idade (histograma inferior). As electroforeses foram efectuadas em papel-membrana, usando como electrólito HCl 0,01 N.

espécies presentes na solução de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado são iguais às razões de migração de algumas das espécies existentes na solução de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, as quais, com excepção de α_1 , foram já identificadas nas alíneas 3.2.3.1, 3.2.3.2 e 3.2.3.3. Poder-se-á concluir, por isso, que tais espécies são:

E_1 — anião pentacloroaquoiridato (III)

C_1 — anião tetraclorodiaquoiridato (III)

A — espécie neutra triclorotriaquoiridato (III)

D_1 e F_1 — provavelmente complexos dinucleares de irídio(III).

F é a espécie-mãe, anião hexacloroiridato (iv), e G é o anião hexacloroiridato (III), formado a partir de F durante a electroforese.

3.4.1.2 — Identificação das espécies de ^{192}Ir mais importantes

O quadro XI mostra, ainda, que a espécie de recuo mais importante na solução recente de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, é a espécie α_1 . Mostra, além disso, que as percentagens de ^{192}Ir nos máximos α_1 , C_1 , E_1 e ($F+F_1+G$), tomadas em relação à actividade total do ^{192}Ir , variam rapidamente com a idade da solução, diminuindo em α_1 e aumentando nos outros, de tal modo que o máximo α_1 deixa praticamente de existir nos histogramas correspondentes à solução com mais de 6 horas de idade.

A fig. 22, que representa a variação do logaritmo da percentagem de α_1 com a idade da solução, indica que a reacção de transformação da espécie α_1 parece ser regida por uma lei de primeira ordem. O seu período de semi-transformação é aproximadamente igual a 120 minutos. Poderá pensar-se, com base nestes resultados, que a espécie α_1 se tenha transformado na espécie-mãe, localizada na região do máximo F (e uma parte em G), a qual, ao hidrolisar, teria provocado o aumento das percentagens dos cloroaquo-complexos de irídio (III), nomeadamente E_1 , C_1 , A e Cat_1 , no decurso do tempo. Esta hipótese é, todavia, incompatível com os resultados obtidos no estudo da hidrólise do anião hexacloroiridato (iv) (143).

É de crer, portanto, que α_1 se transforme, em meio ácido, numa espécie com velocidade de migração aproximada-

mente igual à do anião hexacloroiridato (iv) (espécie Y, referida em 3.2.3.3) e que esta espécie se transforme depois em E_1 , isto é, no anião pentacloroaquoiridato (III), o qual, ao hidrolisar, dará lugar então às espécies C_1 , A e Cat_1 .

Isto foi realmente comprovado, fazendo electroforeses de uma solução 5 mF de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado, em cloreto de sódio 0,01 N. Estas electroforeses foram realizadas em papel-membrana e usando como electrólito cloreto de sódio 0,01 N. Os cristais de que nos servimos para preparar a solução foram irradiados nas mesmas condições que os utilizados na preparação da solução antecedente. A nova solução foi igualmente conservada no laboratório à temperatura ambiente.

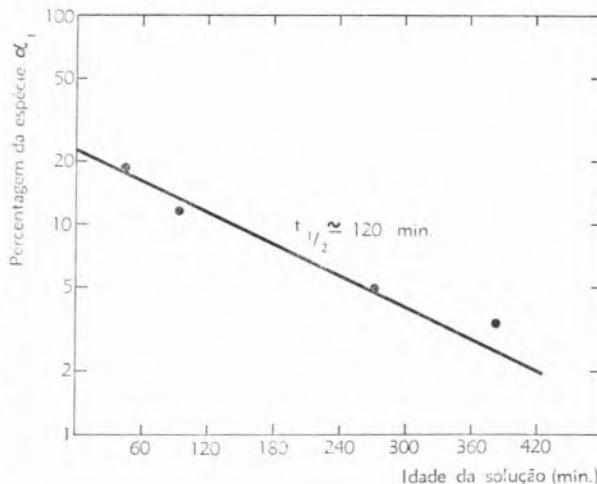


Fig. 22 — Variação da percentagem da espécie α_1 numa solução de K_2IrCl_6 irradiado, em HCl 0,01 N, com a idade da solução.

Na fig. 23 (pág. 242) apresentam-se os histogramas referentes a esta solução, quando tinha 15 minutos e 24 horas de idade. No quadro XII (pág. 244) indicam-se as razões de migração das espécies separadas tomando para termo de comparação a distância percorrida pela espécie E_1 , assim como as percentagens dessas espécies para diferentes valores da idade da solução.

Deve salientar-se que, nas electroforeses realizadas usando cloreto de sódio 0,01 N como electrólito, o anião hexacloroiridato (iv) foi completamente reduzido a hexacloroiridato (III) no decurso dos ensaios, como

acontecera já nas electroforeses equivalentes de soluções de hexacloroiridato (IV) de sódio, irradiado ou não irradiado. De facto, a irradiação posterior dos electroforegramas com neutrões térmicos só deu origem ao aumento da actividade do ^{192}Ir na região do máximo G. A fig. 23 revela, portanto, como se previa, a existência da espécie de recuo Y em soluções de hexacloroiridato (IV) de potássio irradiado, a qual é instável e se comporta nas electroforeses de modo semelhante ao da espécie-mãe F. Revela, além disso, a presença de uma elevada percentagem da espécie de recuo X, que é ainda mais instável do que Y no meio neutro considerado e desaparece da solução ao fim de algumas horas. Mostra, também, contrariamente ao observado nos ensaics com a solução ácida, que a solução de cloreto de sódio já não contém a espécie α_1 . Contudo, o máximo α_1 volta a aparecer nos histogramas da solução recente de hexacloroiridato (IV) de potássio em

cloreto de sódio 0,01 N, sempre que esta solução é analisada empregando ácido clorídrico 0,01 N como electrólito. O quadro XIII (pág. 245) mostra os resultados obtidos neste caso, para diferentes valores da idade da solução. A identificação de α_1 , X e Y, tal como acontece para B e D_1 , reveste-se de grandes dificuldades, em virtude de não termos conseguido preparar produtos de irídio, em soluções de ácido clorídrico 0,01 N e de cloreto de sódio 0,01 N, que apresentassem comportamento electroforético igual ao dessas espécies. Reconheceram-se, no entanto, determinadas relações entre essas espécies e entre elas e outras de composição conhecida, a partir das quais é possível deduzir algumas conclusões sobre a sua natureza.

A primeira relação torna-se imediatamente evidente ao representar-se a variação do logaritmo da percentagem da espécie X com a idade da solução de cloreto de sódio. Como se vê na fig. 24 (pág. 243), a reacção de

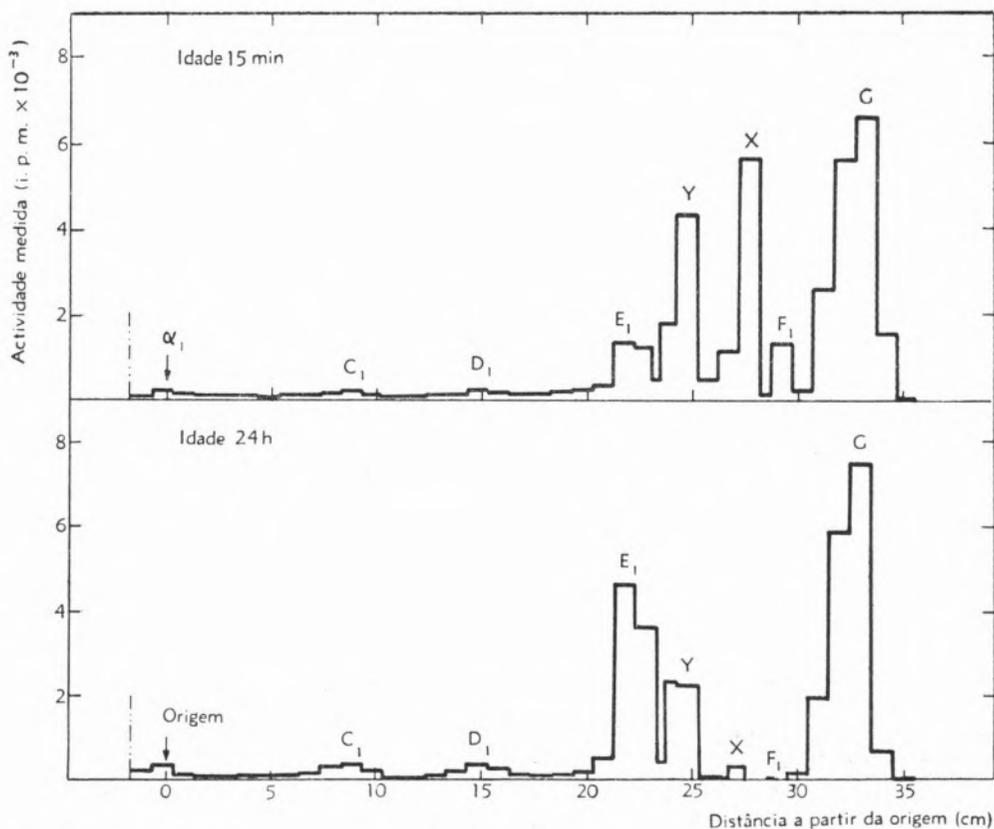


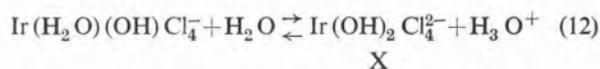
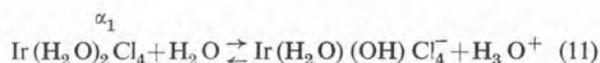
Fig. 23 — Histogramas obtidos com uma solução de K_2IrCl_6 irradiado, em NaCl 0,01 N, quando tinha 15 min. de idade (histograma superior) e 24 h. de idade (histograma inferior). As electroforeses foram realizadas em papel-membrana, empregando como electrólito NaCl 0,01 N.

transformação de X é regida por uma lei de primeira ordem e o seu período de semitransformação é aproximadamente igual a 120 minutos, ou seja, igual ao período de semitransformação de α_1 na solução de ácido clorídrico. Por outro lado, os resultados do quadro XIII (pág. 245) indicam que X se deve transformar em α_1 quando a solução de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado, em cloreto de sódio 0,01 N, é analisada usando ácido clorídrico 0,01 N como electrólito.

Tudo leva a crer, por conseguinte, que as espécies α_1 e X estejam intimamente relacionadas por via de um equilíbrio químico dependente do pH. Na solução de cloreto de sódio esse equilíbrio estará deslocado para o lado da espécie aniônica X e em meio ácido para o lado da espécie neutra α_1 .

Sabe-se que α_1 não é o complexo triclorotriaquoiriato(III), pois este corresponde ao máximo A, ligeiramente deslocado para a região catódica dos histogramas, e α_1 fica localizado precisamente na origem. Também não deve ser o complexo dicloro-hidroxotriaquoiridato(III) (espécie α_2 , referida em 3.2.3.4), porquanto as espécies aniônicas derivadas deste ácido devem ter menor razão de migração do que a observada para X, a qual, como mostra a fig. 23, migra mais depressa que o anião pentacloroaquoiridato(III). Ora, como das hipóteses sobre a natureza química de α_1 estas seriam as mais prováveis se o irídio estivesse no estado de oxidação III, somos levados a concluir que α_1 é uma espécie de irídio(iv), muito provavelmente a espécie neutra tetraclorodiaquoiridato(iv) ou um seu derivado polimérico. X deve ser, portanto, o anião tetraclorodi-hidroxo-

iridato (iv), relacionado com α_1 pelas seguintes reacções ácido-base.



Esta conclusão está de acordo com a observação da existência do fundo de actividade de ^{192}Ir ao longo dos electroforegramas relativos à solução recente de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado, em ácido clorídrico 0,01 N, atrás mencionada. Com efeito, embora as quantidades dos aniões tetracloro-hidroxaquoiridato (iv) e tetraclorodi-hidroxaquoiridato (iv), em equilíbrio no meio ácido considerado, devam ser relativamente pequenas, a circunstância de eles apresentarem carga eléctrica negativa forçá-los-á a mover-se para a região anódica do papel e provocará, devido à tendência para o restabelecimento daquele equilíbrio, a transformação contínua de α_1 durante a electroforese.

Tal conclusão também não discorda dos resultados referidos na alínea 3.2.2. A comparação com esses resultados não é, porém, muito legítima, visto eles corresponderem a uma solução saturada de cloro.

Infelizmente não se conhecem as constantes de ionização do ácido tetraclorodiaquoiridato (iv), a partir das quais talvez fosse possível confirmar ou rejeitar esta identificação. Conhece-se, no entanto, a ordem de grandeza da constante de ionização do ácido pentacloroaquoiridato (iv), determinada por POULSEN e mencionada por JØRGENSEN (152), a qual parece estar compreendida entre 10^{-3} e 10^{-2} . Com base neste valor, é de esperar que a constante da primeira ionização do ácido tetraclorodiaquoiridato (iv) seja mais elevada que 10^{-2} , o que, a verificar-se, pode pôr em dúvida aquela conclusão. Na verdade, mesmo na solução de ácido clorídrico 0,01 N, tal equilíbrio estaria mais deslocado para o lado das espécies aniônicas, ao contrário do que mostram os resultados experimentais. É provável, contudo, que a possível discrepância seja devida à natureza polimérica da espécie α_1 .

Os resultados do quadro XII indicam, ainda, que a espécie X na solução de cloreto de sódio se deve transformar em E_1 , isto é, no anião pentacloroaquoiridato (III). A transformação de X corresponderá, portanto, a uma sequência de reacções de substituição de ligandos, de redução e de protonação do anião tetraclorodi-hidroxaquoiridato (iv).

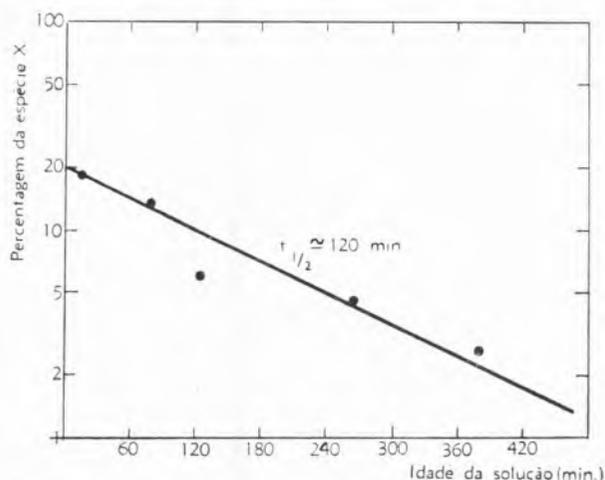


Fig. 24 — Variação da percentagem da espécie X numa solução de K_2IrCl_6 irradiado, em NaCl 0,01 N, com a idade da solução.

Quadro XII

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DAS ESPÉCIES ENCONTRADAS NUMA SOLUÇÃO DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE POTÁSSIO IRRADIADO, EM CLORETO DE SÓDIO 0,01 N, E PERCENTAGENS DESSAS ESPÉCIES PARA DIFERENTES IDADES DA SOLUÇÃO

ELECTROFORESES REALIZADAS EM PAPEL-MEMBRANA, EMPREGANDO CLORETO DE SÓDIO 0,01 N COMO ELECTRÓLITO

Espécies	Cat ₁	A	α_1		C ₁		D ₁		E ₁	Y	X	F ₁	G
Razões de migração		(¹)	(²)	(³)	0,39 ± ±0,01	(⁴)	0,69 ± ±0,01	(⁵)	1,00	1,10 ± ±0,01	1,22 ± ±0,02	1,29 ± ±0,03	(¹)
Idade (min.)													
15	0,8	0,3	1,1	0,8	1,0	0,7	1,5	1,6	7,8	17,6	18,2	3,7	45,0
138	0,9	0,5	1,1	1,2	1,6	1,1	2,7	2,6	14,9	18,5	6,0	1,2	47,7
264	1,5	0,7	1,2	0,9	1,8	0,8	2,6	1,4	17,9	19,9	4,5	0,5	46,5
379	2,4	0,9	1,2	1,0	2,0	0,9	2,4	1,2	18,3	19,9	2,7	0,5	46,7
1,44 × 10 ³	3,8	1,8	1,7	1,3	2,6	0,9	2,5	1,1	25,8	10,4	1,0	0,2	46,8
2,94 × 10 ³	6,6	2,1	2,8	1,4	3,1	0,9	2,3	1,7	27,5	4,0	1,0	0,3	46,4
4,41 × 10 ³	6,8	3,2	2,0	1,6	3,7	1,7	2,3	2,2	29,9	1,8	0,9	0,3	43,2
8,73 × 10 ³	7,9	3,3	2,9	1,6	3,9	1,0	1,5	1,1	30,5	0,4	0,7	0,2	45,3
24,76 × 10 ³	5,5	3,4	7,4	2,4	7,1	(←	2,8	→)	27,8	→	→	→	43,8
30,52 × 10 ³	2,8	3,8	8,1	←	9,6	(←	3,2	→)	27,7	→	→	→	44,8

(¹) Espécie deslocada ligeiramente para o lado do cátodo.

(²) Espécie situada na origem.

(³) As espécies não aparecem claramente definidas e as actividades registadas representam o fundo devido à actividade do ¹⁹²Ir nessas regiões.

(⁴) A espécie G resulta da transformação do anião hexacloroiridato (IV) em hexacloroiridato (III) durante a electroforese. Neste caso a transformação foi completa.

→ Sinal utilizado para indicar que a contribuição de uma dada espécie, para a actividade total do ¹⁹²Ir, foi incluída na espécie imediatamente a seguir à indicada pela seta.

Quadro XIII

RAZÕES DE MIGRAÇÃO DAS ESPÉCIES ENCONTRADAS NUMA SOLUÇÃO DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE POTÁSSIO IRRADIADO, EM CLORETO DE SÓDIO 0,01 N, E PERCENTAGENS DESSAS ESPÉCIES PARA DIFERENTES IDADES DA SOLUÇÃO

a) ELECTROFORESES REALIZADAS EM PAPEL-MEMBRANA, USANDO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N COMO ELECTRÓLITO

Espécies	Cat ₂	Cat ₁	A	α_1		C ₁		D ₁		E ₁	F	F ₁	G
Razões de migração			(¹)	(²)	(³)	0,48 ± ± 0,01	(⁴)	0,67 ± ± 0,01	(⁵)	1,00	1,12 ± ± 0,01		(⁶)
Idade (min.):													
22	1,0	0,7	0,3	18,2	1,1	1,5	1,2	2,5	2,4	9,1	25,4	6,0	30,6
136	0,5	0,8	0,5	12,9	1,5	1,6	1,7	3,4	3,0	14,6	20,2		39,3
265	0,5	1,2	0,7	9,2	1,5	2,0	0,9	3,0	2,2	16,1	25,0		37,8
397	0,8	1,9	0,6	7,5	2,7	2,3	1,2	2,9	1,6	18,8	24,0		35,7
1,45 × 10 ³	0,6	3,5	1,4	8,7	1,9	3,0	0,8	2,4	1,3	23,0	23,9		29,6

b) ELECTROFORESES REALIZADAS EM PAPEL-MEMBRANA, USANDO CLORETO DE SÓDIO 0,01 N COMO ELECTRÓLITO

Espécies	Cat ₁	A	α_1			C ₁		D ₁		E ₁	Y	X	F ₁	G
Razões de migração		(¹)	(²)	(³)		0,41 ± ± 0,02	(⁴)	0,71 ± ± 0,01	(⁵)	1,00	1,09 ± ± 0,01	1,19		(⁶)
Idade (min.):														
78	0,7	0,3	2,2	0,8		1,3	0,7	2,2	1,8	12,1	9,1	13,4	1,3	44,2
1,50 × 10 ³	3,5	1,2	6,0	1,5		2,2	0,8	2,3	1,3	24,4	9,4	0,7	—	46,9

(¹) Espécie ligeiramente deslocada para o lado do cátodo.

(²) Espécie situada na origem.

(³) As espécies não aparecem claramente definidas a as actividades representam o fundo devido à actividade do ¹⁹²Ir nessas regiões.

(⁴) A espécie G resulta da transformação do anião hexacloroiridato (IV) em hexacloroiridato (III), durante a electroforese. A transformação foi parcial no caso a) e total no caso b).

Vejamos agora quais as características da espécie Y. Os resultados do quadro XII, relativos à solução de hexacloroiridato (IV) de potássio em cloreto de sódio 0,01 N, mostram que a percentagem de Y começa por crescer ligeiramente com a idade da solução e que,

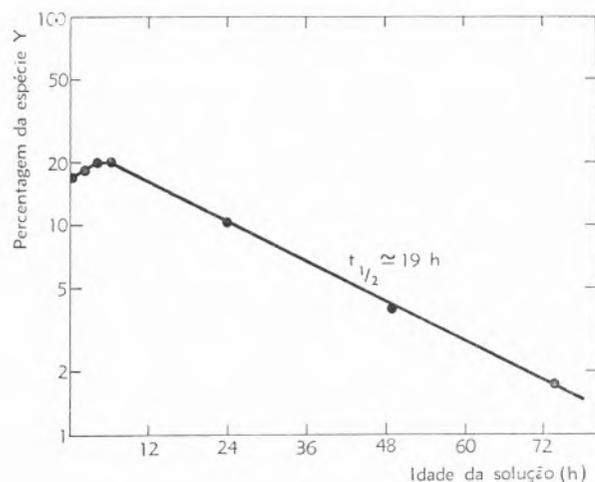


Fig. 25 — Variação da percentagem da espécie Y numa solução de K_2IrCl_6 irradiado, em $NaCl$ 0,01 N, com a idade da solução.

ao fim de algumas horas, acaba por diminuir segundo uma lei de primeira ordem, tal como está representado na fig. 25. O seu período de semitransformação é aproximadamente igual a 19 horas, o que está de acordo

X, e que a transformação de Y deve dar origem a E_1 , isto é, ao anião pentacloroaquiridato (III).

Por outro lado, os resultados do quadro XI, respeitantes à solução de hexacloroiridato (IV) de potássio em ácido clorídrico 0,01 N, mostram que a transformação de α_1 provoca o crescimento do máximo F, o qual acaba por diminuir ao fim de cerca de cinco horas, dando lugar ao aumento da percentagem de E_1 . Sabe-se, no entanto, que este aumento não pode ser atribuído à hidrólise de F (anião hexacloroiridato (IV)), mas sim à transformação de Y, que migra com velocidade aproximadamente igual à de F. Esta conclusão é, aliás, confirmada pelos resultados do quadro XI, os quais mostram que a percentagem de ^{192}Ir em (F+G), representativa em princípio da percentagem de ^{192}Ir sob a forma de hexacloroiridato (IV), diminui apenas durante os seis primeiros dias, período que é equivalente ao da transformação praticamente total de Y em E_1 na solução de cloreto de sódio.

A espécie Y deve ser, portanto, um anião que se transforma em E_1 e que pode formar-se a partir das espécies α_1 X e F_1 , tal como se indica esquemáticamente na fig. 26. Tendo em consideração que E_1 é o anião pentacloroaquiridato (III) e que existem fortes motivos para acreditar que α_1 seja a espécie tetraclorodiaquiridato (IV) e X o anião tetraclorodi-hidroquiridato (IV), afigura-se-nos razoável concluir que Y deve ser também um complexo de irídio (IV), muito provavelmente o anião pentacloro-hidroquiridato (IV).

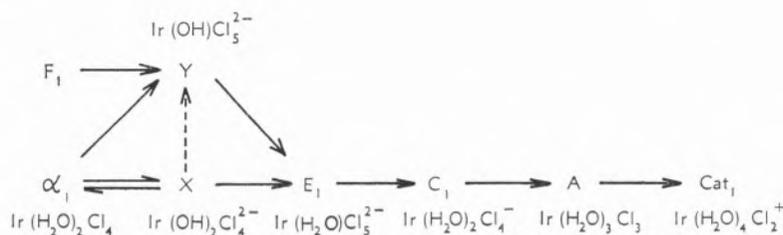


Fig. 26 — Esquema das reacções de transformação das espécies α_1 , X e Y, presentes em soluções aquosas de K_2IrCl_6 irradiado.

com os resultados obtidos na alínea 3.2.3.3. O quadro XII indica, também, que o crescimento inicial de Y resulta provavelmente da transformação de F_1 , ou talvez da transformação de uma certa quantidade de

Esta conclusão está de acordo com o valor da constante de ionização do ácido pentacloroaquiridato (IV), obtido por POULSEN, uma vez que Y existe tanto na solução de cloreto de sódio 0,01 N como na de ácido clorídrico

0,01 N. Não discorda, também, dos resultados da alínea 3.2.2. Está, contudo, em desacordo com os valores das razões de migração determinados para Y e para X. De facto, não se compreende que o anião pentacloro-hidroxoiridato (iv) migre um pouco mais devagar do que o anião tetraclorodi-hidroxoiridato (iv).

Parece-nos, apesar disso, que tal conclusão é mais aceitável do que a de atribuir a Y uma natureza polinuclear, por exemplo, do tipo $\left[\text{Cl}_4 \text{Ir} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Ir} \text{Cl}_4 \right]^{n-}$

ou $\left[\text{Cl}_4 \text{Ir} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{Ir} \text{Cl}_4 \right]^{n-}$ (161). Na verdade, admitida

a existência da espécie tetraclorodiaquoiridato (iv) e do anião tetraclorodi-hidroxoiridato (iv), que devem formar-se a partir da espécie metaestável IrCl_4 , obtida em consequência do recuo dos átomos radioactivos produzidos na reacção (n, γ), com mais forte razão teremos de admitir a presença nos cristais irradiados da espécie metaestável IrCl_5^- , a qual, ao reagir com a água, dará lugar ao anião pentacloroaquoiridato (iv), ou ao anião pentacloro-hidroxoiridato (iv), ou a ambos, consoante o pH do meio.

3.4.2 — Resumo dos resultados e conclusões

Os resultados obtidos mostraram que todas as espécies de ^{192}Ir encontradas em soluções aquosas de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado são complexos de irídio que existem também em soluções análogas de cristais irradiados de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado. Verificou-se, todavia, que as percentagens dessas espécies são muito diferentes em ambos os casos.

Nas soluções de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, quer em meio ácido quer em meio neutro, as espécies de recuo mais importantes são cloroaquo-complexos de irídio (III), nomeadamente E_1 , C_1 , A, Cat_1 , B e D_1 .

Nas soluções recentes de hexacloroiridato (iv) de potássio em ácido clorídrico 0,01 N as principais espécies de ^{192}Ir são α_1 e Y. Nas soluções recentes de hexacloroiridato (iv) de potássio em cloreto de sódio 0,01 N as espécies de recuo que existem em maior percentagem são X e Y. Verificou-se que α_1 e X estão intimamente relacionadas por via de um equilíbrio químico, dependente do pH, o que permite identificá-las como sendo a espécie neutra tetraclorodiaquoiridato (iv) e o anião

tetraclorodi-hidroxoiridato (iv). Y é muito provavelmente o anião pentacloro-hidroxoiridato (iv).

Assim, as diferenças essenciais entre os resultados obtidos com as soluções daqueles sais irradiados residem no facto de que as soluções do sal de sódio hexa-hidratado contêm principalmente espécies de irídio (III) e as soluções do sal de potássio possuem sobretudo espécies de irídio (IV). Este facto prova que a redução dos átomos de ^{192}Ir , produzidos na reacção (n, γ), deve realizar-se nos cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, e não na altura da sua dissolução, e que o agente responsável pela redução desses átomos do estado de oxidação IV ao estado de oxidação III deve ser a água existente nos cristais.

3.5 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Consoante foi evidenciado na alínea 3.2.3.3, os resultados obtidos nos estudos dos efeitos químicos da reacção (n, γ) em cristais de hexacloroiridato (iv) são consideravelmente afectados pelas condições em que se realizam as irradiações. A comparação desses resultados será válida, por isso, apenas nos casos em que os cristais tenham sido irradiados em condições análogas.

No quadro XIV apresentam-se alguns resultados de ensaios efectuados com cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, de hexacloroiridato (iv) de amónio e de hexacloroiridato (iv) de potássio, irradiados simultaneamente e na mesma posição de irradiação. Dado que todos estes cristais foram dissolvidos em ácido clorídrico 0,01 N e analisados de maneira idêntica, poderão fazer-se, com base em tais resultados, alguns comentários sobre a influência do catião amónio e da água de cristalização nos referidos efeitos.

Comparando os resultados relativos aos cristais de hexacloroiridato (iv) de amónio e de hexacloroiridato (iv) de potássio, ambos anidros, observam-se duas diferenças fundamentais: a) a percentagem de $(\alpha_1 + F + Y + F_1 + G)$ é mais elevada na solução do sal de potássio (76,5%) do que na solução do sal de amónio (33,0%); b) a solução de hexacloroiridato (iv) de amónio contém três espécies de recuo (C_2 , D_2 e F_2), que não são detectadas nem na solução de hexacloroiridato (iv) de potássio, nem na solução do sal de sódio hexa-hidratado.

Verifica-se, pois, a existência de uma maior percentagem de complexos de irídio (iv) na solução de hexacloroiridato (iv) de potássio do que na outra, o que prova a ocorrência de reacções de redução, nos cristais de hexacloroiridato (iv) de amónio, entre os fragmentos de recuo e o catião amónio, ou espécies derivadas deste catião, e confirma as conclusões da maior parte dos estudos efectuados com sais de amónio irradiados (9, 28, 110 a 120).

Verifica-se, além disso, a presença na solução de hexacloroiridato (iv) de amónio de uma percentagem apreciável de três novos complexos de irídio (19,7%). Embora estes complexos não tivessem sido identificados, a circunstância de não aparecerem nas soluções de hexacloroiridato (iv) de sódio e de hexacloroiridato (iv) de potássio, irradiados, parece-nos constituir prova suficiente de que devem formar-se na fase sólida, por via de reacções entre os fragmentos de recuo e espécies derivadas do catião amónio. É provável, como se explicou atrás, que sejam cloroamino-complexos de irídio (iii). Poderão ser, também, complexos de hidrazina. Em qualquer das hipóteses fica demonstrado, todavia, que as espécies produzidas a partir do catião amónio, durante a irradiação com neutrões, além de exercerem uma acção redutora sobre os átomos de ^{192}Ir , podem intervir ainda em reacções de complexação com os fragmentos de recuo.

Examinando os resultados correspondentes aos cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio, hexa-hidratado, e de hexacloroiridato (iv) de potássio, anidro, reconhecem-se igualmente duas diferenças essenciais.

Por um lado, a percentagem de $(\alpha_1 + F + Y + F_1 + G)$ é muito maior na solução do sal de potássio (76,5%) do que na de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado (12,4%). Existe, portanto, uma percentagem muito superior de complexos de irídio (iv) na solução de hexacloroiridato (iv) de potássio do que na solução do sal de sódio hexa-hidratado, o que demonstra a ocorrência de reacções de redução nos cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado entre os fragmentos de recuo e as moléculas de água de cristalização, ou espécies resultantes da decomposição desta água, e confirma as conclusões da maior parte dos trabalhos já realizados com outros compostos hidratados (28, 111, 123 a 132). Note-se que, em quase todos os estudos efectuados sobre os efeitos químicos da reacção (n, γ) em sólidos cristalinos, os resultados obtidos têm sido insuficientes para verificar se as reacções de redução dos fragmentos de recuo se processam na fase

sólida ou na altura da dissolução dos cristais no meio aquoso. Os presentes resultados não deixam, porém, quaisquer dúvidas de que nos cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado elas têm lugar na fase sólida.

Por outro lado, a solução de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado revela a presença dos catiões diclorotetraquoiridato (iii) e cloropentaquoiridato (iii), contrariamente ao verificado na solução de hexacloroiridato (iv) de potássio, onde se detectam apenas vestígios do primeiro. Além disso, a percentagem da espécie neutra triclorotriaquoiridato (iii), espécie A, é tar bení muito maior na solução do sal hidratado (11,2% do que na solução do sal anidro (0,1%). Assim, enquanto na solução de hexacloroiridato (iv) de potássio os produtos de recuo possuem quatro ou cinco ligandos cloreto na esfera de coordenação do irídio, na solução de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado existe uma percentagem razoável de produtos (18,7%) que contêm menos de quatro ligandos cloreto. Os resultados indicam, por conseguinte, que a presença de moléculas de água nos cristais de hexacloroiridato (iv), além de promover a redução dos átomos de ^{192}Ir ao estado de oxidação iii, impede as reacções de recombinação dos fragmentos de recuo com os iões cloreto também produzidos no recuo dos átomos de ^{192}Ir , as quais devem constituir a base do mecanismo do recozido destes cristais. Daí a diferença apreciável observada entre os valores da retenção no sal de sódio hexa-hidratado e no sal de potássio anidro.

É de prever, conseqüentemente, que a desidratação dos cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado, antes da irradiação com neutrões, deve ocasionar o aumento da percentagem das espécies de irídio no estado de oxidação iv e a recombinação dos fragmentos de recuo. Isso provocará, por sua vez, o desaparecimento dos produtos catiónicos nas soluções dos cristais anidros irradiados, a diminuição da percentagem dos restantes complexos de irídio (iii) e o aumento da retenção. Aqueles resultados não permitem, contudo, pressupor com o mesmo grau de segurança quais as possíveis conseqüências da desidratação dos cristais depois da irradiação. É de esperar, no entanto, que a saída da água diminua a estabilidade das espécies de recuo nos cristais e promova, por isso, a recombinação dessas espécies com os iões cloreto que se encontrem na sua vizinhança. O estudo do recozido térmico destes

Quadro XIV

DISTRIBUIÇÃO DO ^{192}Ir PELAS DIFERENTES ESPÉCIES ENCONTRADAS NAS SOLUÇÕES DE CRISTAIS DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE SÓDIO HEXA-HIDRATADO, DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE POTÁSSIO E DE HEXACLOROIRIDATO (IV) DE AMÓNIO, IRRADIADOS EM CONDIÇÕES ANÁLOGAS, EM ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

ELECTROFORESES REALIZADAS EM PAPEL-MEMBRANA, EMPREGANDO COMO ELECTRÓLITO ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01 N

Espécies	Cat ₂	Cat ₁	A	α_1	B	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃	E ₁	E ₂	F+Y	F ₁	G	F+Y+ +F ₁ +G
Razões de migração			(¹)	(²)	0,34 ± ± 0,01	0,48 ± ± 0,01	0,55 ± ± 0,01	0,61 ± ± 0,03	0,74 ± ± 0,01	0,80 ± ± 0,01	0,87 ± ± 0,02	1,00	1,11	1,15 ± ± 0,02	1,25 ± ± 0,03	(³)	
Solução de $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 54 min. de idade	0,8	5,7	11,2	2,5	13,0	22,4	—	3,9	15,0	—	4,4	11,3	—	5,9	1,8	2,2	9,9
Solução de $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ com 47 min. de idade	—	1,9	4,9	13,8	12,0	3,4	3,6	6,4	5,7	6,8	6,1	6,9	9,3	12,2	2,0	5,0	19,2
Solução de K_2IrCl_6 com 44 min. de idade	—	traços	0,1	18,4	2,2(⁴)	3,6	—	1,8(⁴)	4,3	—	3,4(⁴)	8,0	—	28,5	3,9	25,7	58,

(¹) Espécie deslocada ligeiramente para o lado do cátodo.

(²) Espécie situada na origem.

(³) A espécie G resulta da transformação do anião hexacloroiridato (IV) em hexacloroiridato (III) durante as electroforeses.

(⁴) As espécies não aparecem claramente definidas nos electroforegramas e as actividades registadas representam o fundo devido à actividade do ^{192}Ir nessas regiões.

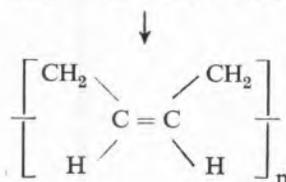
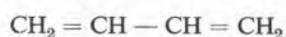
cristais exigirá, pois, que se analisem convenientemente os efeitos da desidratação durante o aquecimento. Saliente-se, por fim, que os resultados deste trabalho dão apoio à teoria de LIBBY (102), segundo a qual o recuo dos átomos produzidos na reacção (n, γ) origina a perda sucessiva dos ligandos que lhes estão associados. Na verdade, o estudo agora efectuado sobre a identificação dos produtos de recuo nas soluções de cristais de hexacloroiridato (iv) de potássio irradiado conduziu à conclusão de que esses produtos são sobretudo complexos de irídio (iv), tetraclorodiquoiridato (iv), pentacloroaquoiridato (iv) e respectivas bases conjugadas e que na solução de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado eles são principalmente complexos de irídio (iii) da fórmula geral $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_m^{3-m}$, onde $n+m=6$. É de crer, portanto, que as espécies de recuo presentes nos cristais de hexacloroiridato (iv) de potássio sejam as espécies IrCl_4 e IrCl_5^- e que as existentes nos cristais de hexacloroiridato (iv) de sódio hexa-hidratado sejam as espécies IrCl_2^+ , IrCl_3 , IrCl_4^- e IrCl_5^{2-} , contendo, possivelmente, uma ou mais moléculas de água na esfera de coordenação do irídio. Todas essas espécies,

à excepção de IrCl_2^+ , devem existir também nos cristais de hexacloroiridato (iv) de amónio, sendo provável que algumas delas comportem ainda uma molécula de amoníaco (ou de hidrazina), conforme se explicou anteriormente. É de esperar, além disso, que os cristais contenham determinadas espécies dinucleares de irídio, pois doutro modo seria difícil justificar o aparecimento nas soluções destes cristais das espécies B, D_1 , D_2 , D_3 e F_1 .

Os resultados estão em desacordo, no entanto, com esta e outras teorias que pretendem interpretar a retenção com base, exclusivamente, em mecanismos de choques elásticos dos átomos de recuo com outros átomos da rede cristalina e em reacções de hidratação e oxidação dos fragmentos de recuo ao dissolver os cristais no meio aquoso. A influência apreciável do catião amónio e da água de cristalização, quer na retenção observada em cristais de hexacloroiridato (iv), quer nas percentagens dos produtos de recuo, quer até na sua natureza química, mostra, efectivamente, que as reacções químicas dos fragmentos de recuo, no estado sólido, desempenham também um papel importante nos mecanismos de recombinação desses fragmentos.

NOVOS ELASTÓMEROS

Diz-se que estamos a passar da Era do Ferro para a dos Plásticos. Com efeito, as resinas sintéticas vão substituindo gradualmente aquele metal e outras matérias-primas da Natureza. O mesmo acontece, contudo, com outros compostos macromoleculares, nomeadamente os elastómeros, entre os quais a borracha natural. Não só se prepara esta por síntese estero-específica, já económica, de forma a obter-se realmente só o composto *cis* a partir do isopreno, mas obtêm-se já *análogos* do caucho, de propriedades superiores a este elastómero. Pratica-se assim a síntese química de novas matérias-primas em condições que permitem prever aplicações com que não sonhávamos há poucos anos e dentro de novo condicionalismo económico e geográfico. É evidente que a Petroquímica mais uma vez está no centro da nossa atenção. Se já se conhecem há dezenas de anos o cloropreno, resistente a óleos, ozono, etc., que se distinguem da borracha natural, substituindo-se o grupo metilo do isopreno pelo cloro, se preparámos há muito por copolimerização do butadieno com o estireno, «sintéticos» análogos, de interesse económico, novos progressos se têm conseguido neste ramo da tecnologia, mediante outros elastómeros de síntese «premeditada», entre os quais se destacam produtos resistentes, por exemplo, tanto a altíssimas temperaturas como às baixas temperaturas da astronáutica. Assim, as silicionas, embora análogas à borracha, não têm



cis - 1,4 - polibutadieno

uma cadeia carbonada, mas sim átomos de silício ligados uns aos outros por átomos de oxigénio, e em 1965 referi-me aqui ao nitroso caucho e ao «Teflon», que contém ainda flúor e azoto, elastómeros estes muito dispendiosos. A baixo preço de custo fabrica-se desde há poucos anos o *cis* - 1,4 - polibutadieno, elastómero cuja história começou com o clássico Buna alemão, continuou com o célebre copolimerizado a frio e a quente de estireno e butadieno, actualmente muito em uso, e findou com o polibutadieno estereo-específico. É obtido realmente em grande pureza conformacional por síntese catalítica, mediante halogenetos de alquil-alumínio (Ziegler), o que garante alta qualidade e uniformidade e se distingue por óptima resistência ao desgaste, à luz e ao frio, ao envelhecimento e alta histerese, sendo compatível com outros elastómeros. Assim, a mistura com borracha natural permite compensar, por exemplo, as suas baixas qualidades de adesão e do «processing». A vulcanização com enxofre realiza-se em moldes clássicos sem grande plastificação. A aplicação orienta-se sobretudo para a indústria dos pneus pesados, que absorve hoje cerca de 70 % dos elastómeros, o que explica sobretudo pela mencionada resistência ao desgaste. Assim, o polibutadieno entra na grande competição com o caucho estirénico mencionado.

Visto o problema do ponto de vista quantitativo, outros elastómeros, embora preciosos, como o grupo acrilnitrílico, particularmente resistente aos hidrocarbonetos, e o butílico, conhecido pela sua impermeabilidade aos gases e sua resistência às gorduras, e mesmo o neopreno e seus sucedâneos sulfonados, têm pouca importância. Porém, nova evolução se esboça com um EPNM, ou seja o etileno-propileno-terpolímero, igualmente económico pelo fácil acesso aos monómeros. É óptima a sua resistência aos ácidos, bases e ao envelhecimento. Sendo completamente saturado com o elastómero, ao contrário do que acontece com a maioria dos convencionais, não se pode efectuar a vulcanização com enxofre. Recorre-se à reticulação por radicais, mediante peróxidos; que se aplica já em outros casos de elastómeros saturados (butilo).

Deve observar-se finalmente que os novos elastómeros de maneira alguma expulsam os antigos do mercado, que se abre cada vez mais com novas e infinitas aplicações e com um número ascendente de consumidores entre as nações em desenvolvimento social e técnico.

KURT JACOBSONH

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

REUNIÕES INTERNACIONAIS

3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Conforme foi anunciado, realizou-se de 25 de Agosto a 1 de Setembro de 1967, em Munique, este Simpósio, organizado pela Gesellschaft Deutscher Chemiker, sob os auspícios da IUPAC. O programa científico incluiu 5 conferências plenárias, cujos textos serão publicados na revista *Pure and Applied Chemistry*, e cerca de 180 conferências em sessões simultâneas.

Estiveram presentes mais de 500 participantes de 22 países. Os temas principais do Simpósio basearam-se nos novos rumos em relação aos produtos sintéticos, na formação de ligações metal-carbono, reacções dos complexos organometálicos e várias investigações físico-químicas sobre estes compostos.

A QUÍMICA MODERNA NA INDÚSTRIA

Conferência em Eastbourne, de 11 a 14 de Março de 1968

Conforme foi anunciado nessa *Revista*, levou-se a efeito esta Conferência para promover um crescente afluxo dos recém-formados nas escolas de engenharia para estudos científicos e dos diplomados em cursos científicos para a indústria. O fim desta Conferência foi demonstrar as vantagens económicas e sociais de uma indústria baseada em nível científico elevado e discutir

certas opiniões que se pensa existirem em relação aos papéis da investigação industrial e académica.

O programa desta Conferência foi o seguinte:

Sessão plenária de abertura — A Química Moderna na Indústria;

2.ª sessão plenária — A influência da Ciência na Indústria;

1.ª sessão especialista — Matérias-primas, energia e necessidades humanas.

2.ª sessão especialista — Invenção, projecto e operações dos processos químicos;

3.ª sessão especialista — Os produtos da indústria química.

Sessão plenária de encerramento — Podem os cientistas encontrar satisfação na Indústria?

Mais informações sobre esta Conferência poderão ser pedidas a:

Lt. Col. F. J. Griffin, O.B.E.

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

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DO FRIO

Este Simpósio foi organizado pelo Institut International du Froid e Fédération Européenne du Génie Chimique e realizou-se em Nice, de 14 a 16 de Março de 1968.

Os criogenistas e os químicos europeus manifestaram o desejo de se reunirem para estudo de assuntos de interesse comum, entre os quais citavam, em especial, os problemas científicos e técnicos ligados ao emprego do amoníaco líquido nas indústrias químicas, propondo a realização dum simpósio.

Assim, este Simpósio deu especial relevo não somente ao amoníaco, mas, porque esse é realmente o centro de interesse a considerar, às gamas de temperaturas entre 0 e -100°C , onde aquele se utiliza como refrigerante ou solvente, dando assim satisfação aos interesses de maior número de técnicos.

O objectivo do Simpósio foi, portanto, estudar os problemas científicos e técnicos com interesse para as indústrias químicas e de refrigeração trabalhando nas gamas de temperaturas entre 0° e -100°C .

O programa do Simpósio foi constituído por conferências e comunicações sobre os seguintes temas:

Introdução: Exemplos industriais variados:

1.ª parte — Fluidos frigoríficos;

2.ª parte — Transmissão e conservação do frio;

3.ª parte — Pesquisa e aperfeiçoamento.

A organização esteve a cargo da:

Société de Chimie Industrielle

80, Route de Saint-Cloud

92, Rueil-Malmaison, França.



**2.º CONGRESSO
SUÍÇO DE QUÍMICA**

82.ª Manifestação da Federação
Europeia de Engenharia Química

Basileia, 24 de Abril de 1968

Este Congresso foi integrado na ILMAC 68 (4.º Salão Internacional da Técnica de Laboratório e de Medidas, da Engenharia Química e da Automação em Química).

Durante o Congresso foram efectuadas várias conferências subordinadas aos seguintes temas:

- Problemas da poluição do ar pela Indústria;
- Automação e emprego dos ordenadores electrónicos na Engenharia Química;
- Métodos de medição em galvanotecnia;
- Progressos na utilização dos radioisótopos e na medição das radiações em química;
- Medição e aplicação de factores de medida físico-químicos na Indústria Química;
- Processos modernos de separação.

Está em preparação a publicação de uma brochura sobre o Congresso, contendo informações úteis sobre o 4.º Salão ILMAC, assim como um resumo das conferências realizadas.

Mais informações sobre esta manifestação podem ser obtidas por intermédio do:

Secretary's Office of ILMAC, CH-4000, Basle 21, Suíça.

REUNIÃO SOBRE TIPOS ESTRUTURAIS INORGÂNICOS

Lisboa, Maio 1968

Organizada e subsidiada conjuntamente pela Fundação Calouste Gulbenkian e pela Junta de Investigações do Ultramar, efectuou-se, nos dias 13 a 15 de Maio de 1968, numa das salas do Hotel Florida, uma reunião sobre tipos estruturais inorgânicos. Esta reunião teve como objectivo a discussão de alguns problemas fundamentais de cristalografia, tais como definição, classificação, derivação e nomenclatura dos tipos estruturais, e, além disso, a preparação de um simpósio sobre este mesmo assunto a realizar nos Estados Unidos em Agosto de 1969. Os participantes foram: Prof. M. J. BUERGER, Dr. A. L. LOEB, Dr. P. SHLICHTA (U. S. A.); Prof. F. LAVES (Suíça); Dr. W. B. PEARSON (Canadá); Eng. M. ONDINA FIGUEIREDO, Dr. J. LIMA DE FARIA e Dr. A. LOPES VIEIRA (Portugal).

**CONFERÊNCIA SOBRE O ENSINO
DA ENGENHARIA QUÍMICA**

Cambridge, 10 a 12 de Junho de 1968

Esta Conferência, cuja participação foi limitada aos representantes dos membros da Federação Europeia da Engenharia

Química, teve um programa subordinado aos seguintes temas principais:

- Necessidades futuras da indústria;
- O treino académico dos Engenheiros Químicos;
- O aperfeiçoamento profissional dos Engenheiros Químicos na Indústria.

Quaisquer informações sobre esta Conferência podem ser pedidos a:

The Conference Organiser, Prof. W. L. Wilkinson, c/o The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W.1., Inglaterra.

EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE FARMÁCIA

Esta Exposição realizou-se, pela primeira vez, de 13 a 17 de Junho de 1968, nos pavilhões da Feira das Indústrias na Suíça, A Associação Suíça de Farmácia, que patrocinou a Exposição, crê que é extremamente urgente a modernização e o reequipamento das farmácias. Por isso, juntou à realização do 125.º Jubileu da sua fundação esta Exposição e um Congresso. Os fornecedores das farmácias tiveram, assim, oportunidade de apresentarem, de modo racional e informativo, os seus produtos. Um inquérito do Centro de Informação Farmacêutico, em Zurique, revelou um considerável interesse, quer na Suíça quer noutros países, por uma exposição internacional do género.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Exposition Internationale de la Pharmacie 1968 à Bâle
Foire Suisse d'Échantillons Bâle
4000 Bâle 21, Suíça.

**3.ª FEIRA INTERNACIONAL DA FUNDIÇÃO
E CONGRESSO DOS FUNDIDORES — GIFA 1968**

Düsseldorf, 20 a 26 de Junho de 1968

Esta Feira reuniu 400 expositores de 17 países e constituiu, neste campo, a realização especializada mais importante à escala internacional, apresentando um largo panorama sobre a evolução mais recente da técnica de fundição. Simultaneamente com a Feira, realizou-se a 59.ª Assembleia Geral do Sindicato Alemão da Fundição (Verein Deutscher Giessereifachleute).

Düsseldorfer Messgesellschaft mbH
NOWEA — 4 Düsseldorf 10, Postfach 10 203.

IV CONGRESSO INTERNACIONAL DE CATÁLISE

Moscovo, 23-29 de Junho de 1968

Este Congresso, organizado pela Academia das Ciências da U. R. S. S., foi dedicado ao problema dos «Princípios da Previsão da Actividade Catalítica», incluindo a investigação teórica

e experimental nas relações entre a actividade catalítica e a composição química, estrutura e propriedades electrónicas dos catalisadores, que permitam uma previsão da actividade catalítica a realizar.

Além dos relatórios sobre trabalhos originais, realizaram-se seis lições de natureza geral sobre os seguintes assuntos:

- 1 — Catálise nos metais;
- 2 — Catálise homogénea e heterogénea de base ácida;
- 3 — Relações termoquímicas na catálise;
- 4 — Aplicação da teoria do campo cristalino à catálise heterogénea.
- 5 — A esteoquímica da catálise;
- 6 — Compostos de superfície bidimensional não clássicos e a sua acção na catálise.

Após o Congresso realizaram-se três simpósios subordinados aos seguintes temas:

- I — Mecanismo e cinética das reacções catalíticas complexas;
- II — Fenómenos electrónicos na quimisorpção e catálise nos semicondutores;
- III — A estrutura porosa dos catalisadores e o papel dos processos de transporte na catálise heterogénea.

Quaisquer esclarecimentos sobre estas manifestações podem ser pedidos a:

Dr. B. D. Polkovnikov, Secretary
IVth International Congress on Catalysis
Moscow, B-334, Leninskii Prosp., 47
Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR.

JORNADAS ANUAIS DA DECHEMA 1968

Frankfort (Meno), 25 e 26 de Junho de 1968

Estas Jornadas, correspondentes à 76.^a manifestação da Federação Europeia da Engenharia Química, foram subordinadas, este ano, aos seguintes temas:

- Normung und Typisierung Chemischer Apparate als Technisch wissenschaftliches Problem;
- Süßwasser aus dem Meer als verfahrenstechnische Aufgabe;
- Oberflächenschutz im Chemischen Apparatebau durch Überzüge.

Para mais informações consultar:

DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen
D-6000 Frankfurt (Main) 97
Postfach 7746, Alemanha.

COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE A UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS PIROTÉCNICOS E EXPLOSIVOS NOS SISTEMAS ESPACIAIS

Tarbes, 9 a 12 de Julho de 1968

Este Colóquio teve a participação de numerosos especialistas franceses e estrangeiros, que apresentaram várias comunicações sobre os seguintes assuntos:

- Artificios pirotécnicos e explosivos susceptíveis de utilização espacial;
- Sistemas de inflamação;
- Fiabilidade e métodos de qualificação dos compostos electropirotécnicos.

Foi dado relevo especial aos problemas fundamentais da Química e Física, originados pela concepção dos sistemas electropirotécnicos e seus componentes.

Para mais informações consultar:

Centre National d'Etudes Spatiales
Direction des Relations Extérieures, Relations Universitaires
129, Rue de l'Université, Paris 7^e, França.

III CONFERÊNCIA DE FÍSICA DOS PLASMAS E PESQUISA SOBRE FUSÃO NUCLEAR CONTROLADA

Novosibirsk (URSS), 1 a 7 de Agosto de 1968

Depois da 2.^a Conferência das Nações Unidas sobre o uso pacífico da Energia Nuclear (Genebra, 1958), muitos países se dedicaram a uma pesquisa intensiva no campo da produção controlada da energia de fusão. Esta actividade provocou uma necessidade crescente de permuta internacional dos resultados científicos e informação.

Reconhecendo esta situação, a Agência Internacional de Energia Atómica organizou esta Conferência, cujos tópicos foram:

- Plasma confinement;
- Plasma compression, heating and acceleration;
- Plasma instabilities;
- Plasma waves and oscillations;
- Turbulence and non-linear phenomena;
- Diffusion;
- Shock waves in plasma;
- Plasma and particles injection;
- Interaction of particles and radiation with plasma.

Quaisquer informações sobre esta Conferência podem ser pedidas ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf,
Postbox 165,
CH-8058 Zürich-Airport, Suíça.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE PESQUISA
DOS METEORITOS

Viena (Áustria), 7 a 13 de Agosto de 1968

A investigação dos meteoritos tem conduzido a resultados extraordinários sob o ponto de vista científico e engloba o recurso a várias disciplinas, tais como: astrofísica, cosmologia, física nuclear, metalurgia e química, entre outras. Os elementos obtidos têm também permitido esclarecer factos da história do Universo e composição da matéria.

Este Simpósio dedicou-se a todos estes aspectos dos meteoritos, estudando a sua origem, história, características orbitais, composição, estrutura e radioactividade. Pelas suas características especiais, reuniu cientistas das mais diferentes especialidades, com interesse comum pelos meteoritos.

Quaisquer informações podem ser pedidas ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf,
Postbox 165,
CH-8058 Zürich-Airport, Suíça.

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DA SAÚDE

O êxito alcançado com a primeira Conferência Internacional de Saúde, que teve lugar na Haia em Setembro de 1966, demonstrou a necessidade de se continuarem a realizar tais conferências.

Foi decidido que a segunda Conferência se realizasse em Copenhaga, Dinamarca, de 26 a 30 de Agosto de 1968. Nela participaram representantes de departamentos governamentais, de administração de Estado e província, municipalidades, universidades, sociedades científicas de toda a parte do Mundo, assim como todos aqueles que se interessam particularmente em diversos domínios da saúde, a fim de se discutirem assuntos de interesse comum.

Os temas dos simpósios foram:

- Cancer: early detection and prognosis;
- Computers in health;
- Family planning;
- International food standards and control of imported foods;
- Low cost housing;
- Medical care: international patterns;
- Modern trends in refuse disposal;
- The younger generation: illegitimacy, drugtaking and delinquency.

Todas as informações sobre esta Conferência podem ser dadas pelo secretário:

P. Arthur Wells, Conference Secretary
90 Buckingham Palace Road, London S.W. 1, Inglaterra.

IUPAC — SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SOBRE QUÍMICA MACROMOLECULAR

Organizado pela International Union of Pure and Applied Chemistry, realizou-se em Toronto, Canadá, de 3 a 6 de Setembro de 1968, o Simpósio Internacional sobre Química Macromolecular.

A Estrutura e Propriedades dos Sistemas Macromoleculares constituíram o tema central do Simpósio, que cobriu as macromoléculas sintéticas, naturais e biológicas.

O Simpósio dividiu-se em diversas sessões, cada uma tendo por tema um assunto particular.

Os temas escolhidos foram os seguintes:

- 1 — Estrutura molecular e propriedades;
- 2 — Cristalização e morfologia;
- 3 — Propriedades de soluções macromoleculares;
- 4 — Estrutura e propriedades físicas dos compostos e sistemas de macromoléculas no estado sólido;
- 5 — Estrutura e função dos biopolímeros.

Cada sessão do Simpósio foi apresentada por um conferencista convidado para tal fim.

As comunicações serão publicadas num número especial do *Journal of Polymer Science*.

Todas as informações sobre esta reunião poderão ser pedidas a:

Organizing Committee, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Box 932, Terminal A, Toronto, Canadá.

SIMPÓSIO «ISOMERIZAÇÃO DE VALÊNCIA»

Karlsruhe, 9 a 12 de Setembro de 1968

Este Simpósio foi organizado pelo Gesellschaft Deutscher Chemiker com o patrocínio da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Efectuaram conferências as seguintes individualidades:

- F. A. L. ANET, Universidade da Califórnia;
- W. VON E. DOERING, Universidade de Yale;
- H. M. FREY, Universidade de Southampton;
- J. F. M. OTH, Associação Europeia de Investigação, Bruxelas;
- H. SCHMID, Universidade de Zurique;
- R. SRINIVASAN, IBM — Centro de Pesquisas de Watsan;
- E. VOGEL, Universidade de Colónia;
- R. B. WOODWARD, Universidade de Harvard.

Quaisquer esclarecimentos sobre este Simpósio podem ser pedidos ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf
Postbox 165,
CH-8058 Zürich-Airport, Suíça.

1968 FLUID POWER INTERNATIONAL EXHIBITION AND CONFERENCE

Londres, 9 a 13 de Setembro de 1968

Esta manifestação, organizada pela revista mensal *Fluid Power International*, atraiu grande número de especialistas no assunto, devido ao interesse que suscitaram as anteriores, tanto mais que se apresentou este ano com maiores dimensões, abrangendo mais assuntos e tendo ainda maior importância.

A exposição foi efectuada por cerca de 300 fabricantes europeus e americanos, que apresentaram as mais recentes inovações no assunto.

Mais informações sobre esta exposição e conferência podem ser pedidas a:

The Executive Secretary, 1968 International Fluid Power Conference

The Tower, 229-243 Shepherds Bush Road, Hammersmith, London, W.6, Inglaterra.

CONFERÊNCIA ANALÍTICA

Varsóvia, 10-15 de Setembro de 1968

Esta Conferência foi organizada pela Comissão de Química Analítica da Academia das Ciências Polaca e patrocinada pela IUPAC. O programa científico foi dedicado aos quatro seguintes ramos principais da Química Analítica:

- 1 — Problemas básicos, tais como: novos reagentes, novas reacções, equilíbrio de iões, etc.;
- 2 — Métodos analíticos na indústria inorgânica;
- 3 — Métodos analíticos na indústria orgânica;
- 4 — Técnica da química analítica, i. e., novos aparelhos, auto-matização, *standards*, amostragem.

Toda a correspondência deve ser dirigida a:

Dr. Adam Hulanicki, Secretary of the Organizing Committee, ul. Pasteura 1, Varsóvia 22, Polónia.

MICROSSIMPÓSIO SOBRE ESTRUTURA DOS SÓLIDOS ORGÂNICOS DA QUÍMICA MACROMOLECULAR

Praga, 16 a 19 de Setembro de 1968

Este Microsimpósio, organizado pelo Instituto de Química Macromolecular Checoslovaco e pela Sociedade Checoslovaca de Química, foi dedicado ao estudo das substâncias macromole-

culares, oligómeros moleculares inferiores e a outros compostos orgânicos mais complicados, cuja estrutura tem interesse para a ciência macromolecular.

O programa incluiu os seguintes assuntos:

- Estrutura das fibras. Estrutura dos sólidos amorfos;
- Estrutura dos compostos relacionados, de baixo peso molecular. Instrumentação. Métodos e cálculos.

Efectuaram conferências as seguintes individualidades:

W. HOPPE (Alemanha) — Novas tendências na determinação da estrutura dos compostos orgânicos complexos.

B. K. VAINSHTEIN (U. R. S. S.) — Estrutura das fibras.

W. O. RULAND (Bélgica) — Estrutura dos sólidos amorfos.

C. A. TAYLOR (Inglaterra) — Os métodos ópticos como auxiliares da determinação da estrutura.

J. S. ROLLET (Inglaterra) — Métodos de cálculo na determinação da estrutura.

Quaisquer pedidos sobre esta manifestação podem ser pedidos ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf

Postbox 165,

CH-8058 Zürich-Airport, Suíça.

SIMPÓSIO SOBRE O CONTRÔLE QUÍMICO DO AMBIENTE HUMANO

Joanesburgo (*África do Sul*), Julho de 1969

Este Simpósio será patrocinado pela IUPAC e realizar-se-á na terceira semana de Julho de 1969. Referir-se-á a todos os temas químicos relacionados com o *contrôle* do ambiente humano, incluindo todos os problemas químicos e bioquímicos, surgidos do uso de produtos químicos, e também ao isolamento, análise e identificação das substâncias químicas que são prejudiciais e devem, por isso, ser controladas.

O programa basear-se-á nos seguintes temas:

- 1 — *Contrôle* da poluição do ar;
- 2 — *Contrôle* dos abastecimentos de água;
- 3 — *Contrôle* das pestes agrícolas;
- 4 — *Contrôle* da saúde;
- 5 — *Contrôle* das substâncias tóxicas.

