

REVISTA PORTUGUESA DE
QUÍMICA



VOLUME 11 1969



capa:

Prato de cerâmica Battistini, propriedade do Prof. A. Herculano de Carvalho e que pertenceu anteriormente ao Prof. Charles Lepierre. Representa um símbolo alquimista reproduzido de um manuscrito do século XV, o Codex Casselanus que, por sua vez, o reproduzira de fontes mais antigas.

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração:

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

Gravuras, composição e impressão:

Gráfica Brás Monteiro — Lisboa

Publicação trimestral.

Número normal avulso: 35\$00.

Preço deste número: 120\$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 M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

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

NOTA DO EDITOR

A Comissão Redactorial da Revista Portuguesa de Química decidiu agrupar neste volume todos os números relativos ao ano de 1969, dedicando-o ao Prof. António Herculano de Carvalho, director desta Revista, que se jubilou no dia 12 de Agosto de 1969.

A sua publicação só foi possível graças à gentileza das Empresas que, normalmente, subsidiam a Revista e ainda a contribuições especiais da Fundação Calouste Gulbenkian, Comissão de Estudos de Energia Nuclear, Junta de Energia Nuclear, Sociedade Portuguesa de Petroquímica e Indústrias Lever Portuguesa.

A Comissão Redactorial agradece a estas entidades e aos autores dos artigos a colaboração prestada.

índice

	1 ÍNDICE
	3 ÍNDICE DE AUTORES
	5 ÍNDICE POR ASSUNTOS
F. LEITE PINTO	9 DEPOIMENTO
	18 LISTA DAS PUBLICAÇÕES DO PROF. A. HERCULANO DE CARVALHO
M. MANUELA L. MOURA R. GUEDES DE CARVALHO	22 ELECTROFORESE DE LANTANÍDEOS, Y, Sc, Th, U E Zr EM ÁCIDO LÁCTICO
MARIA INÊS VALENTE SOARES PAULETE GUINT SANTOS PEREIRA	26 ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO. I—CINEOL, LIMONENO E α -PINENO EM ÓLEO DE EUCALIPTO
F. BARREIRA	34 O EFEITO DO VOLUME LIVRE NA MIGRAÇÃO IÓNICA
M. LUSA BARREIRA	40 CONDUTIBILIDADE E DENSIDADE DE SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE PICRATO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A 25°C
M. ALICE INOCÊNCIO	46 CONDUTIBILIDADE DE SOLUÇÕES DE IODETO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A 25°C
M. DO CARMO M. NUNES DOS SANTOS	50 CONDUCTANCES IN ETHYLENE GLYCOL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. LOURDES SADLER SIMÕES	54 STUDIES ON URANYL COMPLEXES. V—HEATS AND ENTROPIES OF FORMATION OF URANYL CHELATES OF POLYAMINOCARBOXILIC ACIDS
A. R. DIAS M. L. H. GREEN	61 METAL CARBONYL DERIVATIVES CONTAINING NEW SULPHUR LIGANDS
J. C. G. CALADO L. A. K. STAVELEY	65 MOLAR VOLUMES OF KRYPTON-METHANE MIXTURES AND THE AVERAGE POTENTIAL MODEL
R. D. GILLARD	70 «RULES OF EIGHT» AND THE SHAPES OF SMALL MOLECULES
CARLOS PULIDO MARIA CRISTINA MOREIRA DE ALMEIDA ANTÓNIO ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA	84 DOSAGEM DE ALGUNS ELEMENTOS EM ÁGUAS MINERO-MEDICINAIS PORTUGUESAS

AMARO DE ALMEIDA	98	A QUÍMICA NA APRECIÇÃO DO VALOR MEDICINAL DAS ÁGUAS
CARLOS EDUARDO BORGES FLORÊNCIO MARIA MADALENA LOPES DA CRUZ	105	ESTUDO DA AGRESSIVIDADE DA ÁGUA DO TEJO NO PORTO DE LISBOA
KURT JACOBSON M. DEODATA AZEVEDO	121	ACTION DE L'ANEURINE ET DE L'HYOSCINE SUR L'ACTIVITÉ DES CHOLINESTÉRASES
R. S. LEAL M. PAZ RODRIGUES	126	ACTION OF FLUORIDE ON SOME PATHWAYS OF LIPID METABOLISM
AUGUSTO JORGE RIBEIRO DA FONSECA	133	DOSES DE RADIAÇÃO EXTERNA DEVIDAS A PRODUTOS DE CISÃO NUCLEAR DEPOSTOS NA REGIÃO DE SACAVÉM ENTRE OUTUBRO DE 1964 E MARÇO DE 1968
AMÉLIA RÉZIO	142	ALGUMAS APLICAÇÕES DE ISÓTOPOS RADIOACTIVOS EM HIDROLOGIA
J. J. DELGADO DOMINGOS S. D. ANTUNES	153	A TRANSIENT HOT WIRE METHOD FOR THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY AND DIFFUSIVITY OF FLUIDS
MARCELINO JOSÉ NUNES COSTA	159	DESTILAÇÃO COMPARATIVA EM COLUNA DE ENCHIMENTO SEGUNDO REGIME DE EMULSÃO E PELICULAR
J. C. CONTE	169	ENERGY TRANSFER IN TERNARY SYSTEMS: THE GENERAL EQUATIONS FOR NON RADIATIVE TRANSFER UNDER STEADY-STATE CONDITIONS OF EXCITATION
B. J. HEROLD L. J. ALCÁ CER A. J. FERRER CORREIA A. J. PEREIRA DOMINGOS M. CELINA RODRIGUES LAZANA J. DOS SANTOS VEIGA	188	ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS BY RADICAL-ANIONS. II — RADICALS DERIVED FROM O-DI-(PENTAMETHYLBENZOYL)-BENZENE
F. GONÇALVES	197	PROBLEMAS DE VISCOSIMETRIA DE LÍQUIDOS
V. M. S. GIL J. S. MARIANO	212	<i>Notas</i> N. M. R. STUDY OF COMPLEXES. I — ON THE STRUCTURE OF THE 1:1 ZN (II) — MALATE COMPLEX
V. M. S. GIL B. MORAIS SARMENTO	214	N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES. I — THE SITE OF PROTONATION OF 4-PHENYL-PYRIMIDINE
V. M. S. GIL A. C. P. ALVES	216	SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS. I — THE EFFECT OF ELECTRON LONE PAIRS ON ¹³ CH COUPLING CONSTANTS
V. M. S. GIL A. J. L. PINTO	219	N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES. II — THE SPECTRUM OF PYRIDAZINE AND APPROXIMATE ADDITIVITY OF THE NITROGEN EFFECT ON THE H-H COUPLING CONSTANTS OF AZINES
	221	<i>Noticiário e Informações</i>
	221	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
	221	CURSO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA
	222	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	230	PUBLICAÇÕES

índice
de
autores

- A** ALCÁCER, L. J.
vd. HEROLD, B. J.
ALMEIDA, Amaro de — A Química na Apreciação do Valor Medicinal das Águas 98
ALMEIDA, António Albano Gouveia de
vd. PULIDO, Carlos
ALMEIDA, Maria Cristina Moreira de
vd. PULIDO, Carlos
ALVES, A. C. P.
vd. GIL, V. M. S.
ANTUNES, S. D.
vd. DOMINGOS, J. J. Delgado
AZEVEDO, M. Deodata
vd. JACOBSON, Kurt
- B** BARREIRA, F. — O Efeito do Volume Livre na Migração Iónica 34
BARREIRA, M. Lusa — Condutibilidade e Densidade de Soluções Concentradas de Picrato de Tetra-etilamónio em Nitrobenzeno a 25°C 40
- C** CALADO, J. C. G. — Molar Volumes of Krypton-Methane Mixtures and the Average Potential Model 65
CARVALHO, R. Guedes de
vd. MOURA, M. Manuela L.
CONTE, J. C. — Energy Transfer in Ternary Systems: The General Equations for Non Radiative Transfer under Steady-State Conditions of Excitation 169
CORREIA, A. J. Ferrer
vd. HEROLD, B. J.
COSTA, Marcelino José Nunes — Destilação Comparativa em Coluna de Enchimento Segundo Regime de Emulsão e Pelicular 159
CRUZ, Maria Madalena Lopes da
vd. FLORÊNCIO, Carlos Eduardo Borges
- D** DIAS, A. R. — Metal Carbonyl Derivatives Containing New Sulphur Ligands 61
DOMINGOS, A. J. Pereira
vd. HEROLD, B. J.
DOMINGOS, José Joaquim Delgado — A Transient Hot Wire Method for the Simultaneous Determination of Thermal Conductivity and Diffusivity of Fluids 153
- F** FLORÊNCIO, Carlos Eduardo Borges — Estudo da Agressividade da Água do Tejo no Porto de Lisboa 105
FONSECA, Augusto Jorge Ribeiro da — Doses de Radiação Externa Devidas a Produtos de Cisão Nuclear Depositos na Região de Sacavém entre Outubro de 1964 e Março de 1968 133
- G** GIL, V. M. S. e ALVES, A. C. P. — Substituent Effects on Nuclear Spin Coupling Constants. I — The Effect of Electron Lone Pairs on ^{13}C Coupling Constants 216
GIL, V. M. S. e MARIANO, J. S. — N. M. R. Study of Complexes. I — On the Structure of the 1:1 Zn (II) — Malate Complex 212
GIL, V. M. S. e PINTO, A. J. L. — N. M. R. Studies of Nitrogen Containing Molecules. II — The Spectrum of Pyridazine and Approximate Additivity of the Nitrogen Effect on the H — H Coupling Constants of Azines 219
GIL, V. M. S. e SARMENTO, B. Morais — N. M. R. Studies of Nitrogen Containing Molecules. I — The Site of Protonation of 4-Phenyl-Pyrimidine 214
GILLARD, R. D. — «Rules of Eight» and the Shapes of Small Molecules 70
GONÇALVES, F. — Problemas de Viscosimetria de Líquidos 197

- GREEN, M. L. H.
vd. DIAS, A. R.
- H** HEROLD, B. J. — Electron Paramagnetic Resonance Studies on the Chelation of Alkali Metal Cations by Radical-Anions. II — Radicals Derived from *o*-Di-(pentamethylbenzoyl)-benzene 188
- I** INOCÊNCIO, M. Alice — Condutibilidade de Soluções de Iodeto de Tetra-etilamónio em Nitrobenzeno a 25°C 46
- J** JACOBSON, Kurt — Action de l'Aneurine et de l'Hyoscine sur l'Activité des Cholinestérases 121
- L** LAZANA, M. Celina Rodrigues
vd. HEROLD, B. J.
LEAL, R. S. — Action of Fluoride on Some Pathways of Lipid Metabolism 126
- M** MARIANO, J. S.
vd. GIL, V. M. S.
MOURA, M. Manuela L. — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico 22
- P** PEREIRA, Paulette Guint Santos
vd. SOARES, Maria Inês Valente
- PINTO, A. J. L.
vd. GIL, V. M. S.
PINTO, F. Leite — Depoimento 9
PULIDO, Carlos — Dosagem de Alguns Elementos em Águas Minero-Medicinais Portuguesas 84
- R** RÉZIO, Amélia — Algumas Aplicações de Isótopos Radioactivos em Hidrologia 142
RODRIGUES, M. Paz
vd. LEAL, R. S.
- S** SANTOS, Maria do Carmo M. Nunes dos — Conductances in Ethylene Glycol 50
SARMENTO, B. Morais
vd. GIL, V. M. S.
SILVA, J. J. R. Fraústo da — Studies on Uranyl Complexes. V — Heats and Entropies of Formation of Uranyl chelates of Polyaminocarboxylic Acids 54
STAVELEY, L. A. K.
vd. CALADO, J. C. G.
SIMÕES, M. Lourdes Sadler
vd. SILVA, J. J. R. Fraústo da
SOARES, Maria Inês Valente — Análise Quantitativa por Espectrometria no Infravermelho. I — Cineol, limoneno e α -pineno em Óleo de Eucalipto 26
- V** VEIGA, J. dos Santos
vd. HEROLD, B. J.

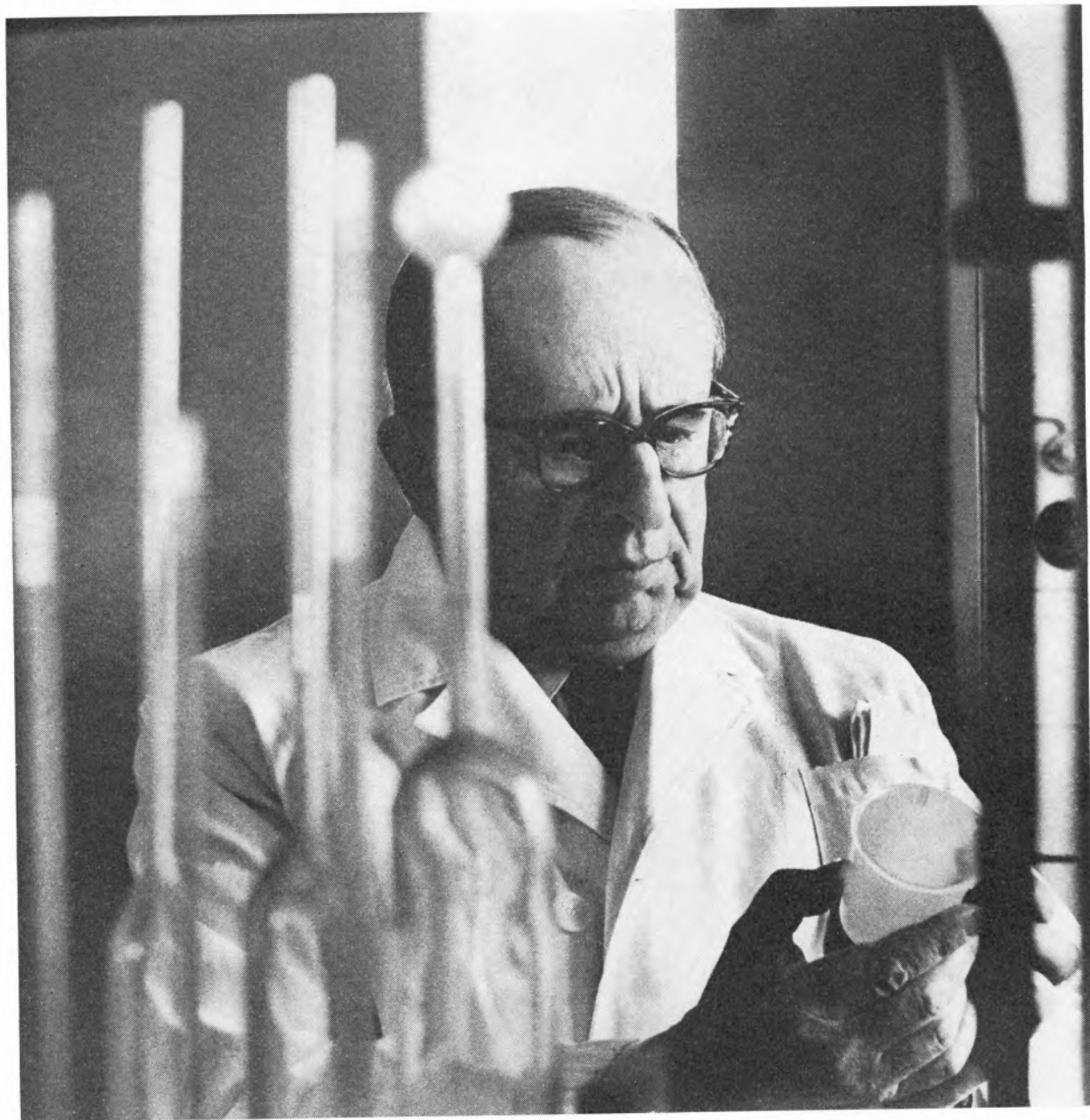
índice por assuntos

- A** ABSORÇÃO ATÓMICA — Dosagens de Alguns Elementos em Águas Minero-Medicinais Portuguesas (*Carlos Pulido, Maria Cristina Moreira de Almeida, António Albano Gouveia de Almeida*) 84
- ACTIVIDADE BIOQUÍMICA — Action de l'Aneurine et de l'Hyoscine sur l'Activité des Cholinestérasas (*Kurt Jacobsohn, M. Deodata Azevedo*) 121
- AGRESSIVIDADE — Estudo da Agressividade da Água do Tejo no Porto de Lisboa (*Carlos Eduardo Borges Florêncio, Maria Madalena Lopes da Cruz*) 105
- ÁGUA — A Química na Apreciação do Valor Medicinal das Águas (*Amaro de Almeida*) 98
- Dosagem de Alguns Elementos em Águas Minero-Medicinais Portuguesas (*Carlos Pulido, Maria Cristina Moreira de Almeida, António Albano Gouveia de Almeida*) 84
- B** BIBLIOGRAFIA — Lista das Publicações do Prof. A. Herculano de Carvalho 18
- BIOQUÍMICA — Action de l'Aneurine et de l'Hyoscine sur l'Activité des Cholinestérasas (*Kurt Jacobsohn, M. Deodata Azevedo*) 121
- C** CISÃO NUCLEAR — Doses de Radiação Externa Devidas a Produtos de Cisão Nuclear Depositos na Região de Sacavém entre Outubro de 1964 e Março de 1968 (*Augusto Jorge Ribeiro da Fonseca*) 133
- COMPLEXOS — Metal Carbonyl Derivatives Containing New Sulphur Ligands (*A. R. Dias, M. L. H. Green*) 61
- Substituent Effects on Nuclear Spin Coupling Constants. I—The Effect of Electron Lone Pairs on ^{13}C Coupling Constants (*V. M. S. Gil, A. C. P. Alves*) 216
- N. M. R. Study of Complexes. I—On the Structure of the 1:1 Zn(II)-Malate Complex (*V. M. S. Gil, J. S. Mariano*) 212
- N. M. R. Studies of Nitrogen Containing Molecules. I—The Site of Protonation of 4-Phenyl-Pyrimidine (*V. M. S. Gil, B. Morais Sarmento*) 214
- N. M. R. Studies of Nitrogen Containing Molecules. II—The Spectrum of Pyridazine and Approximate Additivity of the Nitrogen Effect on the H-H Coupling Constants of Azines (*V. M. S. Gil, A. J. L. Pinto*) 219
- «Rules of Eight» and the Shapes of Small Molecules (*R. D. Gillard*) 70
- Electron Paramagnetic Resonance Studies on the Chelation of Alkali Metal Cations by Radical-Anions. II—Radicals Derived from o-Di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (*B. J. Herold, L. J. Alcácer, A. J. Ferrer Correia, A. J. Pereira Domingos, M. Celina Rodrigues Lazana, J. dos Santos Veiga*) 188
- Studies on Uranyl Complexes. V—Heats and Entropies of Formation of Uranyl Chelates of Polyaminocarboxylic Acids (*J. J. R. Fraústo da Silva, M. Lourdes Sadler Simões*) 54
- CONDUTÂNCIA — O Efeito do Volume Livre na Migração Iónica (*F. Barreira*) 34

- Condutibilidade e Densidade de Soluções Concentradas de Picrato de Tetra-etilamónio em Nitrobenzeno a 25°C (*M. Lusa Barreira*) 40
- Condutibilidade de Soluções de Iodeto de Tetra-etilamónio em Nitrobenzeno a 25°C (*M. Alice Inocêncio*) 46
- Conductances in Ethylene Glycol (*Maria do Carmo M. Nunes dos Santos*) 50
- CONDUTIBILIDADE TÉRMICA — A Transient Hot Wire Method for the Simultaneous Determination of Thermal Conductivity and Diffusivity of Fluids (*J. J. Delgado Domingos, S. D. Antunes*) 153
- CORROSÃO — Estudo da Agressividade da Água do Tejo no Porto de Lisboa (*Carlos Eduardo Borges Florêncio, Maria Madalena Lopes da Cruz*) 105
- CURSO — Curso de Extensão Universitária 221
- D** DENSIDADE — Condutibilidade e Densidade de Soluções Concentradas de Picrato de Tetra-etilamónio em Nitrobenzeno a 25°C (*M. Lusa Barreira*) 40
- DEPOIMENTO (*F. Leite Pinto*) 9
- DESTILAÇÃO — Destilação Comparativa em Coluna de Enchimento Segundo Regime de Emulsão e Pelicular (*Marcelino José Nunes Costa*) 159
- DIFUSIBILIDADE — A Transient Hot Wire Method for the Simultaneous Determination of Thermal Conductivity and Diffusivity of Fluids (*J. J. Delgado Domingos, S. D. Antunes*) 153
- E** E. P. R. — Electron Paramagnetic Resonance Studies on the Chelation of Alkali Metal Cations by Radical-Anions. II-Radicals Derived from o-Di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (*B. J. Herold, L. J. Alcácer, A. J. Ferrer Correia, A. J. Pereira Domingos, M. Celina Rodrigues Lazana, J. dos Santos Veiga*) 188
- ELECTROFORESE — Electroforese de Lantânidos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (*M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho*) 22
- ENERGIA DE FORMAÇÃO — Studies on Uranyl Complexes. V — Heats and Entropies of Formation of Uranyl Chelates of Polyaminocarboxylic Acids (*J. J. R. Fraústo da Silva, M. Lourdes Sadler Simões*) 54
- ENERGIA (TRANSFERÊNCIA DE) — Energy Transfer in Ternary Systems: The General Equations for Non Radiative Transfer under Steady-State Conditions of Excitation (*J. C. Conte*) 169
- ENTROPIA — Studies on Uranyl Complexes. V — Heats and Entropies of Formation of Uranyl Chelates of Polyaminocarboxylic Acids (*J. J. R. Fraústo da Silva, M. Lourdes Sadler Simões*) 54
- ESPECTROMETRIA I. V. — Análise Quantitativa por Espectrometria no Infravermelho. I — Cineol, limoneno e α -pineno em Óleo de Eucalipto (*Maria Inês Valente Soares, Paulette Guint Santos Pereira*) 26
- EUCALIPTO (ÓLEO DE) — Análise Quantitativa por Espectrometria no Infravermelho. I — Cineol, Iimoneno e α -pineno em Óleo de Eucalipto (*Maria Inês Valente Soares, Paulette Guint Santos Pereira*) 26
- EXCÍMEROS — Energy Transfer in Ternary Systems: The General Equations for Non Radiative Transfer under Steady-State Conditions of Excitation (*J. C. Conte*) 169
- F** FLUORESCÊNCIA — Energy Transfer in Ternary Systems: The General Equations for Non Radiative Transfer under Steady-State Conditions of Excitation (*J. C. Conte*) 169
- FOTOMETRIA DE CHAMA — Dosagem de Alguns Elementos em Águas Minero-Medicinais Portuguesas (*Carlos Pulido, Maria Cristina Moreira de Almeida, António Albano Gouveia de Almeida*) 84
- H** HIDROLOGIA — A Química na Apreciação do Valor Medicinal das Águas (*Amaro de Almeida*) 98
- Estudo da Agressividade da Água do Tejo no Porto de Lisboa (*Carlos Eduardo Borges Florêncio, Maria Madalena Lopes da Cruz*) 105

— Dosagem de Alguns Elementos em Águas Minero-Medicinais Portuguesas (<i>Carlos Pulido, Maria Cristina Moreira de Almeida, António Albano Gouveia de Almeida</i>)	84	— N. M. R. Studies of Nitrogen Containing Molecules. I—The Site of Protonation of 4-Phenyl-Pyrimidine (<i>V. M. S. Gil, B. Morais Sarmento</i>)	214
— Algumas Aplicações de Isótopos Radioactivos em Hidrologia (<i>Amélia Rézio</i>)	142	— N. M. R. Studies of Nitrogen Containing Molecules. II—The Spectrum of Pyridazine and Approximate Additivity of the Nitrogen Effect on the H-H Coupling Constants of Azines (<i>V. M. S. Gil, A. J. L. Pinto</i>)	219
I I. R. — Análise Quantitativa por Espectrometria no Infravermelho. I—Cineol, limoneno e α -pineno em Óleo de Eucalipto (<i>Maria Inês Valente Soares, Paulette Guint Santos Pereira</i>)	26	NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES	221
ISÓTOPOS — Algumas aplicações de Isótopos Radioactivos em Hidrologia (<i>Amélia Rézio</i>)	142	P PUBLICAÇÕES	230
L LANTANÍDEOS — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (<i>M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho</i>)	22	R RADIAÇÃO — Doses de Radiação Externa Devidas a Produtos de Cisão Nuclear Depositos na Região de Sacavém entre Outubro de 1964 e Março de 1968 (<i>Augusto Jorge Ribeiro da Fonseca</i>)	133
LIGANDOS — Metal Carbonyl Derivatives Containing New Sulphur Ligands (<i>A. R. Dias, M. L. H. Green</i>)	61	REUNIÕES INTERNACIONAIS	222
LÍPIDOS — Action of Fluoride on Some Pathways of Lipid Metabolism (<i>R. S. Leal, M. Paz Rodrigues</i>)	126	S SC — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (<i>M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho</i>)	22
LÍQUIDO (ESTADO) — Molar Volumes of Krypton-Methane Mixtures and the Average Potential Model (<i>J. C. G. Calado, L. A. K. Staveley</i>)	65	SPIN — Substituent Effects on Nuclear Spin Coupling Constants. I—The Effect of Electron Lone Pairs on ^{13}C Coupling Constants (<i>V. M. S. Gil, A. C. P. Alves</i>)	216
M METABOLISMO — Action of Fluoride on Some Pathways of Lipid Metabolism (<i>R. S. Leal, M. Paz Rodrigues</i>)	126	T TH — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (<i>M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho</i>)	22
MIGRAÇÃO IÓNICA — O Efeito do Volume Livre na Migração Iónica (<i>F. Barreira</i>)	34	U U — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (<i>M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho</i>)	22
N NMR — Substituent Effects on Nuclear Spin Coupling Constants. I—The Effect of Electron Lone Pairs on ^{13}C Coupling Constants (<i>V. M. S. Gil, A. C. P. Alves</i>)	216	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA	221
— N. M. R. Study of Complexes. I—On the Structure of the 1:1 Zn(II)-Malate Complex (<i>V. M. S. Gil, J. S. Mariano</i>)	212	V VISCOSIMETRIA — Problemas de Viscosimetria de Líquidos (<i>F. Gonçalves</i>)	197
		Y Y — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (<i>M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho</i>)	22
		Z ZR — Electroforese de Lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em Ácido Láctico (<i>M. Manuela L. Moura, R. Guedes de Carvalho</i>)	22

Foto de Luís Filipe de Abreu



DEPOIMENTO

Andando eu por este mundo há bastante mais de meio século agora verifico — quando os anos contam por dois para lembrar o que lá vai — que tive maravilhosos ensejos de privar com pessoas gradas, algumas de génio, quase todas com o seu génio. . .

Pois neste apontar ao ano 2000 lembro-me da privança com um ilustre crítico francês que calcurriava os lagedos e os terraços das catedrais examinando cada arcobotante e cada gárgula com o espírito do geólogo que busca nos estratos do terreno o peneirar do tempo ao fazer a crosta do nosso planeta.

«Veja aqui — apontou-me ele um dia — esta obra do Ano Mil que tem esculpidos os terrores de quem espera a morte de instante a instante.»

Para esse velho historiador da arquitectura religiosa «O Ano Mil» não era o período de 366 dias que iniciou o Século XI mas um vasto espaço de tempo em que os pobres de Cristo — muitos realmente paupérrimos, mas outros riquíssimos — interpretavam cada rasgão feito no Céu por estrela cadente como sinal de alerta para o soar das trombetas do Juízo Final.

A pobre Humanidade que falava os baixos-latins levou um carro de anos a desprender-se da sua angústia entre um carpintejar incessante para erigir igrejas e mosteiros, tantos eram aqueles que, vergados ao peso dos pecados, queriam aguardar, pàvidamente embora, nos claros-escuros das naves ou na clausura das celas, a foiceada da morte e a visão do Apocalipse.

Ao recolherem-se sob tecto sagrado, bem podia ser que viessem a habitar a cidade dos Profetas e dos Santos.

Ah sim! tudo apontava para o fim do mundo!

Nas Espanhas reconquistadas para a Cruz, as razias de Almanzor haviam destruído dezenas de castelos e de cidades e arrancado as portas de Compostela, de onde os sinos famosos vieram para Cordova, a servir de lâmpadas na mesquita.

Ao Norte e nas costas do Atlântico era a pirataria desenfreada dos vikings e a conquista de Inglaterra cristã por essa gente escandinava, enviada pelo Diabo.

Em toda a Europa era um nunca-acabar de concílios e sínodos onde se clamava contra as guerras dos senhores feudais que não «valiam a pena» em vésperas de Juízo Final. Era um nunca-acabar de «Tréguas de Deus» a finalizar episódios de banditismo.

Tudo apontava para o fim do Mundo!

Tudo anunciava a Jerusalém dos Justos que iam ressuscitar!

Esse ilustre e sábio Gilbert d'Aurillac, emaranhado nas lutas dos Capetos e dos Otões, Arcebispo de Reims e depois Arcebispo de Ravena, esse pré-renascentista que — de 999 a 1003 — foi Silvestre II, esse Papa do «Ano Mil» — esse mesmo! — devia ter tido pacto com o Demónio pois até sabia multiplicar e dividir números!

Ah sim! Que estranho foi esse «ano Mil» quando o Papa ensinava as sete Artes Liberais ao futuro Otão III e era tão sábio, tão sábio que escrevera um tratado sobre o ábaco, no qual revelava como dividir um número grande por um número pequeno!

Para quê tanta sabedoria, a não ser como indicativo de que as Artes Mágicas se tinham apoderado do Mundo a estrebuchar e espichavam das veias do Santo Padre?

Agora, mil anos depois, temos outra Humanidade ansiosa ao ver aproximar-se o fim do «segundo Ano Mil». Mas a Humanidade de hoje é também (ou é ainda?) uma massa de gente não apenas angustiada mas amedrontada.

É uma massa de gente muito maior do que aquela que há mil anos vivia na Europa e só acreditava em Cristo.

Há hoje milhares de milhões de homens que não esperam o fim do Mundo como previsão apocalíptica.

Esta indicava o fim do «Milénio com Cristo» seguido do Juízo Final que devia criar o Reino dos Justos e dos Santos ressuscitados. Durante outros mil anos os justos habitariam, na Paz do Senhor, a Cidade Santa renovada.

Hoje a inquietação dos homens advém do poder demoníaco da Ciência, da Técnica e da Tecnologia.

O pavor de Hirochima, nesse malfadado dia 6 de Agosto de 1945, pode voltar. E pode voltar de um momento para o outro, motivado por uma ordem breve dada por um dementado.

A inesperada repetição de Nagasaki, três dias depois do inesperado em Hirochima, não foi a única.

Novas experiências — todas inquietantes apesar de esperadas e programadas — realizaram-se depois.

E outras se podem repetir, ao ponto de se poder planear com cálculos precisos a destruição do globo.

Nessa possibilidade física será difícil — pensam milhões de homens — que Jerusalém venha a ser a capital do Reino dos Justos.

Muitos milhões de homens, ao verem vir o ano 2000, temem pelos Justos ressuscitados e pelos pecadores indignos. Sabem-se à beira de um outro Apocalipse, esse concebido pelo cérebro humano. Mesmo que não creiam que o planeta se possa escaqueirar, têm medo da bomba atômica e das radiações dos seus produtos de fissão.

Muitos milhões de homens, em torno de 1970, sabem que o planeta está recheado e encharcado de miasmas que o cérebro humano conseguiu igualmente multiplicar. O homem pensante do ano 70, à ilharga do ano 2000, sabe muito mais do que sabia o ilustre Papa Silvestre II, robusto atleta do pensamento do «ANO MIL».

Qualquer de nós sabe que a atmosfera, o solo, os rios e os mares estão envenenados; sabe que respirar, ingerir frutos da terra e das águas, beber a própria água poderá ser em breve uma experiência aleatória onde o risco da morte é caso possível com probabilidade significativa. O homem tem medo da poluição!

O homem do ano 70, ao aumentar progressivamente a velocidade — outra criação do cérebro humano —, reduz, progressivamente também, o potencial humano, por inutilização, em cada dia, de milhares de entes. O homem aumenta a velocidade, mas tem medo dela!

O homem de hoje, ufano dos seus mísseis dos seus satélites, dos seus foguetões, tem medo dos mísseis, dos satélites e dos foguetões dos outros! Tanto medo tem deles — o pobre tonto! — que já considera a possibilidade de, em tempos idos, terem vindo à Terra nos seus foguetões, uns marcianos quaisquer a ensinar a uns egípcios a edificar com dois milhões de blocos gigantescos a grande pirâmide, a amestrar os habitantes da Ilha de Páscoa de então (de então, quando?) a esculpir sem cínzeis de ferro as suas estátuas colossais em pedra rija como ferro, e até a explicar a Noé como construir a sua Arca!!

Tudo quanto nos parece inexplicável nas velhas culturas dos incas, dos mayas, dos egípcios se pode tornar claro quando o homem apavorado com o ano 2000 faz intervir os discos voadores!

Pobre angustiado do ano 70!

Quando adquiriu ele tanta ansiedade e tanto medo, não acreditando já na superstição do «Millénium»?

Aqueles que vieram ao mundo pelo raiar deste século não pensaram no «Terror do Ano Mil!»

Viviam em família e tomavam como boas as deliberações dos avós e dos pais. A experiência dos velhos tinha significado para os novos.

Tendo mergulhado a sua adolescência num mundo pré-freudiano, onde a Virtude e a Pureza se identificavam, e convivendo hoje com máquinas trepidantes tripuladas por desvairadas gentes, olham para o caminho andado e reconhecem que viveram duas vidas diferentes!

Aí por 1920 em carros de parrelha assistiram calmamente ao desfilar das árvores nos macadames poeirentos. A oito quilómetros à hora havia tempo de sobra para aprender os nomes das árvores e dos pássaros para comer um farnel sob um pinheiro, para beber uma sede de água na fonte que brotava da rocha.

E se de Coimbra se botasse até Lisboa havia mais que tempo para se ler ostensivamente o «Canto da Cigarra» — prova máxima da contestação à sociedade burguesa! — e estudar «a sério» quarenta páginas das folhas de Química.

Aqueles que com o entendimento aguçado seguiram a luta do positivismo maurrasiano contra a Igreja-instituição encontram hoje um outro estilo de vida ao assistir à contestação dos padres progressistas contra a Cúria romana.

Formados num romantismo saudável à Júlio Dinis, — romantismo sentimental à portuguesa mesmo quando se nascia e vivia na cidade e se delirava com a irreverência de Eça e de Anatole — encontram-se hoje noutra mundo quando assistindo à representação do 1.º acto do «Hair» sentem a ânsia do vómito.

Nascer em Coimbra no último ano do século passado e numa família da burguesia temente a Deus é sentir durante toda a Juventude o império maternal:

*«Aquele que em meu sangue se adivinha
e que tanto sofreu por meus cuidados;
Aquele que foi sempre em vida minha
o altar dos meus votos mais sagrados*

e é conservar a mesma sombra protectora vida fora:

*eu dedico este livro e tudo quanto
ele tenha de casto e sacrossanto
pedindo a Deus, em reza unicamente,*

*que dessa visão suprema e dolorosa
das suas mãos de mártir luminosa
me proteja na vida eternamente.»*

Nascer em Coimbra no raiar deste século, num ambiente intelectual, ser sobrinho de professores e vir a terminar o liceu com a média espectacular de 19 é ter escancarada a Porta Férrea.

Não a franquear por imperativo de vocação, deixar a casa paterna e vir de longada até à capital, em cata do diploma de engenheiro parece rematada tolice.

Em cada dia da semana não são apenas as oito horas diárias de aula mas também o prolongamento destas num estudo sistemático e em trabalhos de laboratório.

Ao sestro antigo:

«Travailler tout le jour pour narguer les névroses».

Diploma com 18 valores, constituição de nova célula familiar, professorado, investigação.

Depois a preocupação constante de formar homens e de entre os hommes «em forma» escolher os sucessores.

Formá-los na convicção profunda de que se é certo que o saber dá o poder, é bem mais certo que o sábio sem ságeza para pouco vale.

É este o imperativo de todo o trabalho do professor: saber escolher entre os sábios aqueles que são discretos, prudentes, honestos. Saber escolher entre os sábios aqueles que sabem que os sonhos são realidades da vida. Aqueles que sabem sintetizar as ideias como os grandes poetas são capazes de o fazer.

*«Todo o poder do Egipto se afundou
Nos abismos sem fim do pensamento;
Tróia caiu, a Grécia desabou;
De Roma, a glória, em pó se transformou;
O orgulho de Veneza foi-se ao vento*

*Mas os sonhos que os filhos seus sonharam,
Inconscientes, vãos que nos parecem,
Sombras que as próprias sombras imitaram,
Fumos no ar, como eles os julgaram
Os sonhos permanecem.»*

Charles Lepierre não ficou apenas com o seu nome esculpido à entrada do Liceu Francês de Lisboa.

Professor da Escola Brotero de Coimbra, da Lusa Atenas veio para a capital onde, no Instituto Superior Técnico, fez discípulos e inscreveu seu nome, profundamente gravado, na História da Instituição.

Herculano de Carvalho não foi apenas seu aluno: foi seu discípulo brilhante, sem dúvida o mais distinto.

Só é professor aquele que sem constrangimento leva o aluno a reflectir, a concentrar-se, a compreender e a trabalhar por si.

Só é professor aquele que tem capacidade para transmitir um método de aprendizagem mercê do qual o aluno se considera culto — culto no sentido de se saber capaz de buscar por si aquilo que não sabe.

Professor e aluno têm missões a cumprir e é esse espírito de missão que os velhos consideram ameaçado no mundo de hoje, mundo que lhes parece agitado e inseguro. Na primeira vida dos velhos, nos tempos idos que lhes pareciam calmos — mesmo quando os conflitos de ideias ou de interesses se resolviam a tiro! — todos aceitavam que habitualmente não se assentava praça em general.

O exemplo de Napoleão não colhia. Era considerado como caso fortuito em tempo de Revolução e Terror, apontado nas Histórias como insólito. A probabilidade da sua repetição em época de normalidade considerava-se nula.

Herculano de Carvalho, mercê dos seus altos méritos, subiu rapidamente na carreira docente, mas fê-lo num desabrolhar previsível como fase final de uma aprendizagem completa com Mestre de polpa.

Paulatinamente foi sedimentando a frase de gratidão e de homenagem ao seu professor: «Fui discípulo de Lepierre».

E também paulatinamente se foi sedimentando na consciência do Mestre a frase que tantas vezes lhe ouvi pronunciar com orgulho: «Herculano foi meu discípulo».

Conheci António Herculano de Carvalho há quase quarenta anos — ainda na nossa primeira vida! — quando vim a férias em 1932.

Ele já era vogal da Junta de Educação Nacional instituição que antecedeu o Instituto de Alta Cultura e do qual era eu bolseiro.

A Junta não tinha nenhum vogal matemático (!) e Herculano foi designado pelo Presidente para ouvir o bolseiro.

Contando-lhe eu o que se passava no Observatório de Meudon (onde tentava engendrar uma tese de doutoramento sobre a fotosfera solar e o diâmetro aparente do Sol) falámos da iminente matematização da Química no encalço da Física que já era Matemática.

A Química e a Física andavam de paredes meias nas reuniões quinzenais do Observatório e eu ficara surpreso com a elevada preparação matemática de alguns químicos.

Lembrei ao Prof. Herculano que quando partira para Paris os grandes livros eram o Sommerfeld e o Gibbs. Que o nosso ensino de Cálculo de Probabilidades tinha Borel como fanal. No decorrer dos pequenos colóquios de Meudon compreendi que havia outros «sons de cloche» na própria França.

Nem Herculano de Carvalho nem eu conhecíamos (et pour cause!) o humorístico «The moderne doctor chemical» que ele haveria de traduzir com tanto êxito:

*«O protótipo eu sou do químico quantista
que escreve artigos mil com seus pontos de vista*

.....

.....»

Mas Herculano fez-me uma síntese admirável da evolução da Química já parcialmente fundida à Física e a reboque da Matemática.

D'Azambuja e Baldet haviam-me aconselhado em 1930 a seguir os cursos de Cálculo das Variações de Paul Lévy (Escola Politécnica) e as lições de Estatística Estelar de Georges Darmois (Instituto Henri Poincaré). Em 1931 eu tinha tido a ventura de ouvir três conferências de Von Mises e verificara que probabilistas de outros países estavam trilhando sendas completamente diferentes daquelas por onde o espírito francês se havia embrenhado, na cola dos Laplace e dos Poincaré.

Já parecia claro que as chamadas Ciências Exactas se expandiriam como Ciências do Aleatório.

Fiquei encantado com o jovem professor que, prevendo que a Ciência toda estava prestes a renovar-se, duvidava que do desenvolvimento certo da Matemática, da Física, da Química e da Biologia se viessem sempre a colher proveitos para a Humanidade.

Pela minha parte — confesso-o humildemente! — nunca pensei que o desenvolvimento e a renovação da Matemática viessem a ser a causa de sucessivas revoluções tecnológicas que acabariam por instaurar novas formas de vivência e de nos forçar (àqueles que haviam nascido na charneira dos séculos) a uma nova vida.

Quando, em 1934, regresssei de França e, inesperadamente, fui eleito Secretário Geral da então Junta de Educação Nacional tive o grato ensejo de passar a colaborar de perto com Herculano de Carvalho.

Datam de então a nossa amizade e a minha admiração pela inteligência e pelas qualidades morais do distinto Mestre.

Durante a Segunda Guerra Mundial (época destrutiva mas cientificamente construtiva) a nova Matemática foi tomando corpo e premindo aquela que nós havíamos aprendido a respeitar como edifício de fundações tão robustas que desafiavam a corrosão do tempo.

Fomos mudando de pele científica, contestando axiomas e substituindo teoremas.

Herculano de Carvalho era um dos respeitados consultores da Junta (e depois do Instituto de Alta Cultura). O seu papel na escolha e na orientação dos bolseiros foi de grande importância e mais importante se tornou a partir de 1948.

Neste ano, quando ainda era geral a emoção provocada pela bomba atômica, tive repetidas trocas de impressões com o Ministro da Educação Nacional (que era então o Prof. Dr. Fernando Pires de Lima) sobre o urânio português, o seu valor económico e o seu aproveitamento como fonte de energia.

As ideias foram assentando, mercê do amparo científico que ia recebendo de especialistas como Herculano de Carvalho.

Por toda a parte só se encontrava o «segredo atômico» dentro de ambiente do livro policial e de espionagem.

Isto não pode ser hoje compreendido. Só pode ser recordado por quem esteve mergulhado num período de transição.

O Prof. Pires de Lima, catedrático de Direito, mostrou-se rapidamente permeável à nossa certeza: era imperioso que se lançasse uma prospecção geral de urânio na Metrópole e no Ultramar.

Porém os orçamentos (modestíssimos para a grandeza do problema) aterravam numa época em que se julgava indispensável aumentar os saldos das Contas Públicas.

Fomos sondando físicos e geólogos nacionais e estrangeiros. As portas dos laboratórios lá de fora não se deixavam entreabrir.

Conseguimos ser persistentes.

Só em 1951 começou a funcionar «em segredo» uma Comissão de Energia Atómica e nos foram dados uns patacos. Isto mercê da compreensão do Ministro.

E algum trabalho se conseguiu realizar até 1954, quando da criação da Junta de Energia Nuclear e da Comissão de Estudos do Instituto de Alta Cultura «não secreta».

E depois um trabalho gigantesco onde a figura do Prof. Eng.º A. Herculano de Carvalho avulta entre as de alguns a quem o País ficou devendo um inestimável serviço.

Associo-me, do coração, à homenagem que alunos e discípulos do Prof. Herculano de Carvalho lhe devem e lhe prestam.

No fim da minha segunda vida vejo vir de cambulhada uma terceira vida necessariamente mais curta. Gostaria que a pudesse enfrentar com a calma que me ofereceu a primeira e com a fé com que vivi a segunda, mercê dos exemplos como este que nos deu calmamente o crente e o poeta que tanto admirámos e admiramos.

F. Leite Pinto

LISTA DAS PUBLICAÇÕES DO PROF. A. HERCULANO DE CARVALHO

Livros:

- Romaria das Curvas (versos) *Coimbra (1918)*.
- No Domínio dos Símbolos (versos) *Coimbra (1920)*.
- Musa de Quatro Idiomas (versos — traduções) *Ática, Lisboa (1945)*.
- Guia de Análise Química das Águas, *Técnica, Lisboa (1961)*.

Artigos Científicos:

- Contribuição para o Estudo das Águas do Gerès (Em colaboração com Charles Lepierre) Lisboa, 1927.
- Os «Modos de Representação» das Águas Minerais. *Rev. Brotéria*, **9** (1929).
- As Águas Minerais Portuguesas. *Bol. Instituto Superior Técnico*, **1** (1929).
- Présence de l'Uranium dans les Eaux Minérales; Rapport de cet Élément avec le Radium. *Compt. Rend.*, **191**, 95 (1930).
- Quelques Propriétés Physico-Chimiques du Sang Chez les Hypertendus. (Em colaboração com Eduardo Coelho e José Rocheta) *Compt. Rend. Soc. Biol. (Lisbonne)*, **105**, 800 (1930).
- Sur les Constantes Physico-Chimiques de Quelques Sérums Normaux. (Em colaboração com Nuno dos Santos) *Compt. Rend. Soc. Biol. (Lisbonne)*, **105**, 804 (1930).
- Quelques Propriétés Physico-Chimiques du Sang

- dans la Glomérulo-Néphrite et la Sclérose Rénale. (Em colaboração com Eduardo Coelho e José Rocheta) *Compt. Rend. Soc. Biol. (Lisbonne)*, **105**, 707 (1930).
- Les Modifications Physico-Chimiques du Sérum Chez les Tuberculeux Pulmonaires. (Em colaboração com Lopo de Carvalho e Nuno dos Santos) *Compt. Rend. Soc. Biol. (Lisbonne)*, **105**, 802 (1930).
- Conductivité et Degré Interférométrique de Quelques Eaux Minérales Portugaises. XIII Congrès International d'Hydrologie, de Climatologie et de Géologie Médicales, Lisbonne, 1930.
- Les Eaux Radioactives de Caria. (Em colaboração com Charles Lepierre) XIII Congrès International d'Hydrologie, de Climatologie et de Géologie Médicales, Lisbonne, 1930.
- Contribution à l'Étude Physico-Chimique du Sang dans les Maladies des Reins et l'Hypertension Artérielle. (Em colaboração com Eduardo Coelho e José Rocheta) *Ann. Médecine (Lisbonne)*, **29** (1931).
- Ensaio de Carbonização a Baixa Temperatura de algumas Lenhites Portuguesas. *Técnica*, **178** (1931).
- A Concentração dos Iões de Hidrogénio. *Rev. Brotéria*, **12** (1931).
- Índice Crioscópico das Soluções de Ácido Carbónico. (Em colaboração com A. Pio Leite) *Rev. Brotéria*, **13**, (1931).
- Influência do Anidrido Carbónico Livre sobre o Índice Crioscópico das Águas Minerais. *Rev. Brotéria*, **13** (1931).
- Relações da Química Analítica com a Indústria. Alguns Métodos Modernos de «Controle» Industrial. Actas do I Congresso Nacional de Engenharia, Lisboa, 1931.

- Une Méthode pour l'Etude de l'Anatomie du Poumon (Moulage Broncho-Vasculaire). (Em colaboração com Lopo de Carvalho, Vasco de Lacerda e Carlos Vidal) *Folia Anatomica Universitatis Conimbricensis*, **8** (1933).
- Les Points Iso-Electriques dans le Sérum Sanguin des Tuberculeux Pulmonaires. (Em colaboração com Lopo de Carvalho) *Compt. Rend. Soc. Biol. (Lisbonne)*, **114**, 843 (1933).
- Investigação da «Água Densa» em algumas Águas Industriais e Minerais Portuguesas. (Em colaboração com L. de Faria e Maia) *Acad. Ciênc. Lisboa* (1934).
- Uma Modificação à Reacção de Vernes. (Em colaboração com Lopo de Carvalho) *Lisboa Médica*, **10**, 729 (1934).
- Determinação de Alguns Catiões na Água do Luso. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **1**, 179 (1936).
- Acção Protectora dos Sais de Quinino sobre o Cloreto de Prata Coloidal. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **1**, 185 (1936).
- Contribuição para o Estudo do Mecanismo da Acção Protectora dos Sais de Quinino sobre o Cloreto de Prata. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **1**, 187 (1936).
- O Doseamento do Fluor — Aplicações a Águas Minerais Portuguesas. *Rev. Quím. Pura Apl.*, **11**, 99 (1936).
- Efeito Catalítico das Cinzas na Hidrogenação do Carvão. *Acad. Ciênc. Lisboa*, (1939).
- Métodos de Análise Química das Cinzas. Edição do Instituto Português de Combustíveis, Lisboa, 1940.
- Sobre um Novo Tipo de Águas Minerais Portuguesas. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **3**, 211 (1941).
- Estudo Químico e Físico-Químico, Análise Bacteriológica e Medida da Radioactividade das Águas de Cabeço de Vide. *Bol. Ordem Eng.*, **54** (1941).
- Notas sobre a Determinação do Manganês nos seus Minérios. *Técnica*, **18**, 423 (1943).
- Método Volumétrico Expedito para o Doseamento do Volfrâmio nos seus Minérios. *Rev. Ordem Eng.*, **7** (1944).
- Combustíveis. Edição do Centro Universitário da Mocidade Portuguesa, Lisboa, 1944.
- Lavoisier e o Calórico. Comemorações do 2.º Centenário de Lavoisier. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **87** (1944).
- Elogio Histórico do Eminentíssimo Académico Prof. Achilles Machado, em Sessão de Homenagem de 24 de Março de 1945. *Bol. Acad. Ciênc. Lisboa*, **17** (1945).
- Nota sobre uma Condição Necessária do nosso Progresso Industrial. *Acad. Ciênc. Lisboa*, (1946).
- Determinação do Teor de Estanho no Metal. *Técnica*, **9**, 53 (1946).
- Representação da Análise das Águas Minerais. *Acad. Ciênc. Lisboa*, (1946).
- A Obra Científica de Charles Lepierre. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **5**, 21 (1947).
- O Prof. Charles Lepierre. *Técnica*, **21**, 675 (1946).
- Representação dos Resultados da Análise das Águas Industriais. II Congresso Nacional de Engenharia.
- Doseamento de Vestígios de Cloreto dos Sais Puros. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **5**, 163 (1947).
- Notas Sobre a Análise dum Minério Complexo. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **5**, 287 (1947).

- Análise Preliminar da Água Férrea de Cachopo. (Em colaboração com João Duarte de Almeida). I Congresso Luso-Espanhol de Hidrologia, 1948.
- Aspectos Actuais da Formação do Engenheiro. *Técnica*, **12**, 803 (1950).
- Um Processo de Cálculo de CO₂ Livre nas Águas. *Rev. Quím. Pura Apl.*, **33**, 99 (1950).
- Sobre o «Rádio Dissolvido» nas Águas Minerais. II Congresso Luso-Espanhol de Hidrologia, 1950.
- O Ião-Fluoreto nas Águas Sulfúreas Primitivas. II Congresso Luso-Espanhol de Hidrologia, 1950.
- Estado de Evolução e Tendências da Química Analítica. Actas do XIII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, Lisboa, 1950, p. 163.
- Alguns Aspectos Físico-Químicos das Águas Minerais Portuguesas. *Rev. Clínica, Higiene e Hidrologia* (1951).
- Físico-Química das Águas. *Rev. Quím. Pura Apl.*, **35**, (1952).
- Emprego das Permutites Orgânicas na Análise Corrente das Águas. *Técnica*, **25**, 73 (1952).
- Notas Sobre Algumas Transformações Industriais dos Combustíveis. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **5**, 401 (1953).
- Sobre a Composição dum Minério Complexo de Moçambique. (Em colaboração com J. Duarte de Almeida). *Bol. Acad. Ciênc. Lisboa*, **25** (1953).
- As Soluções Aquosas Naturais de Sílica (Nota Preliminar). *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a Série-B, **2**, 85 (1953).
- Uma Aplicação Analítica da Teoria das Soluções. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **6**, 357 (1954).
- Colorimetria Diferencial do Urânio. (Em colaboração com F. Marques Videira) *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, (1954).
- A Química Analítica e a Indústria. *Técnica*, 1954.
- Algumas Particularidades de Composição das Águas Minerais de S. Miguel (Açores). *Acad. Ciênc. Lisboa* (1954).
- Etude d'Une Méthode Rapide de Dosage de l'Uranium. (Em colaboração com F. Marques Videira) *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a Série, **3**, 55 (1954).
- Métodos de Análise dos Minérios de Urânio. *Técnica*, **46**, 621 (1954).
- Matérias-Primas para Fabrico de Amoníaco. Memória da Ordem dos Engenheiros n.º 71, 1954.
- L'Evolution de la Chimie Analytique: Quelques Aspects et Conséquences. XV Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada, Lisboa. *Experientia Supplementum*, 5, 225, Birkhauser Verlag, Basel, 1956.
- Informação sobre Radioactividade das Águas Minerais Portuguesas. *Rev. Quím. Pura Apl.*, **36**, 206 (1956).
- Equilíbrios Físico-Químicos Essenciais das Águas. *Bol. Acad. Ciênc. Lisboa*, **28** (1956).
- As Cadeiras Preparatórias. *Técnica*, **19**, 213 (1957).
- Os Cinquenta Anos do Instituto. *Técnica*, 409 (1959).
- Notas sobre a Separação com Tanino, do Tântalo, Nióbio e Titânio. (Em colaboração com Amélia Rézio e M. Legrand Moura) *Las Ciencias (Madrid)*, **25**, 459 (1958).

- O Urânio nas Cinzas das Antracites Portuguesas. (Em colaboração com M. Legrand Moura) *Técnica*, **22**, 449 (1960).
- Preuve Analytique Indirecte de l'Existence de l'Anion Silicate dans les Eaux Naturelles. *Rev. Port. Quím.*, **1**, 7 (1958).
- Alguns Pontos Singulares da Química Analítica. *Rev. Port. Quím.*, **4**, 79 (1962).
- A Dosagem Volumétrica de Fluoreto com Soluções de Tório. (Em colaboração com J. Duarte de Almeida e Maria Ivone de Barros) XXVI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, Porto, 1962.
- O Urânio em Carvões de Moçambique. (Em colaboração com M. Legrand Moura, M. Teresa Águas da Silva e M. Cristina Barahona e Costa) *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **8**, 319 (1959).
- Acção Inibidora do Quinino na Precipitação de Sais de Prata. I-Complexos de Prata (I) com Quinino. (Em colaboração com J. J. R. Fraústo da Silva) *Rev. Port. Quím.*, **4**, 119 (1962).
- Acção Inibidora do Quinino na Precipitação de Sais de Prata. (Em colaboração com J. J. R. Fraústo da Silva) *Bol. Acad. Ciênc. Lisboa*, **35**, 71 (1963).
- Água Fortemente Radioactiva do Sul de Portugal Continental. (Em colaboração com C. Moura Pulido) *Técnica*, **38**, 307 (1963).
- Méthode Colorimétrique de Dosage de l'Oxygène Dissous dans les Eaux Déminéralisées. (Em colaboração com J. Gonçalves Calado e M. Legrand Moura) *Rev. Port. Quím.*, **5**, 15 (1963).
- Estudo Preliminar da Alteração da Água do Gerês (Bica) após a Colheita. Livro de Homenagem ao Prof. Fernando Fonseca, Lisboa, 1965, p. 159.
- Composição Química dum Tubo de Chumbo da Época Romana (Caldas de Monchique). *Rev. Port. Quím.*, **6**, 35 (1964).
- Concentração e Pesquisa de Oligo-Elementos nas Águas. (Em colaboração com Carlos Moura Pulido e Albano Gouveia de Almeida) *Bol. Acad. Ciênc. Lisboa*, **36**, 352 (1964).
- Sobre o Envelhecimento Após a Colheita da Água do Gerês (Nascente da Bica) — II. *Rev. Port. Quím.*, **8**, 65 (1966).
- Caracterização Químico-Física Expedita das Águas Minerais Portuguesas. *Bol. Acad. Ciênc. Lisboa*, **38**, 30 (1966).
- Distribution dans l'Analyse des Eaux, de CO₂ «Total». *Revista dos Estudos Gerais Universitários de Moçambique*, **3**, 9 (1966).
- Doseamento de CO₂ Total nas Águas por Precipitação com BaCl₂ + NH₃. nH₂O e Fusão do Precipitado com Bórax (Método de Schaffgotsch). *Rev. Port. Quím.*, **9**, 65 (1967).
- Sobre as Águas das Nascentes Denominadas Fedegosas. *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **11**, 197 (1967).
- Le Fluor dans les Eaux Minérales Portugaises. *Rev. Port. Quím.*, **10**, 145 (1968).



ELECTROFORESE DE LANTANÍDEOS, Y, Sc, Th, U E Zr EM ÁCIDO LÁCTICO

M. MANUELA L. MOURA

R. GUEDES DE CARVALHO

Centro de Estudos de Química Nuclear
Faculdade de Engenharia
Porto

Estabelecem-se as melhores condições para separação electroforética de terras raras e outros elementos que frequentemente se encontram com elas associadas (Sc, Y, U, Th e Zr) quer em ácido láctico quer em misturas ácido láctico-lactato. Verifica-se a possibilidade de algumas separações quer de espécies catiónicas entre si, quer de espécies catiónicas de outras aniónicas. Estabelece-se uma comparação entre os resultados obtidos em meio láctico e em meio glicólico.

1 — INTRODUÇÃO

O presente trabalho constitui a segunda parte do estudo do comportamento electroforético de lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em ácidos hidrocarbóxicos. Na primeira parte (1) foi feito o estudo usando o ácido glicólico como electrólito. Nenhuma outra referência foi encontrada relativamente ao uso de ácido láctico em electroforese de terras raras, além das já citadas no trabalho anterior, em que KONRAD-JAKOVAC & PUCAR (2-4) usam o ácido láctico 0,05 M em separações de terras raras por electrocromatografia e CHOPPIN, HOLM & MOY (5) apresentam a mobilidade de Tm em soluções de lactato variando de 0,01 a 1,00 M. No presente trabalho faz-se um estudo das melhores condições de separação de terras raras entre si, bem como de outros elementos que com frequência a eles se encontram associados, usando ácido láctico, ou misturas deste com lactatos, como electrólito, numa técnica de electroforese unidireccional em papel.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

A técnica seguida neste trabalho foi a mesma que se seguiu no anterior (1) e que se encontra já descrita (6). Foram usadas soluções 0,2 M de percloratos dos elementos estudados, em ácido perclórico 0,05 M para evitar a hidrólise. Como substância não iónica de referência foi usada uma solução a 1 % de hidroquinona, cuja revelação era feita com uma solução 0,1 M de nitrato de prata em amónia a 8 %. A revelação das manchas de terras raras e dos restantes elementos foi feita com uma solução alcoólica amoniacal 0,05 % de 8-hidroxiquinolina.

Em todos os ensaios foi usada, por se ter verificado ser a mais conveniente, a voltagem de 11 V. cm⁻¹. O papel utilizado foi o Whatman n.º 1 em tiras de 57 mm × 10 mm. Como em cada tira de papel só se podiam colocar três manchas de cada vez, uma das quais necessariamente era a de referência, cada mobilidade apresentada é a média de três ensaios em que a posição relativa das manchas era sempre diferente, o que permite assim eliminar a influência dos bordos do papel.

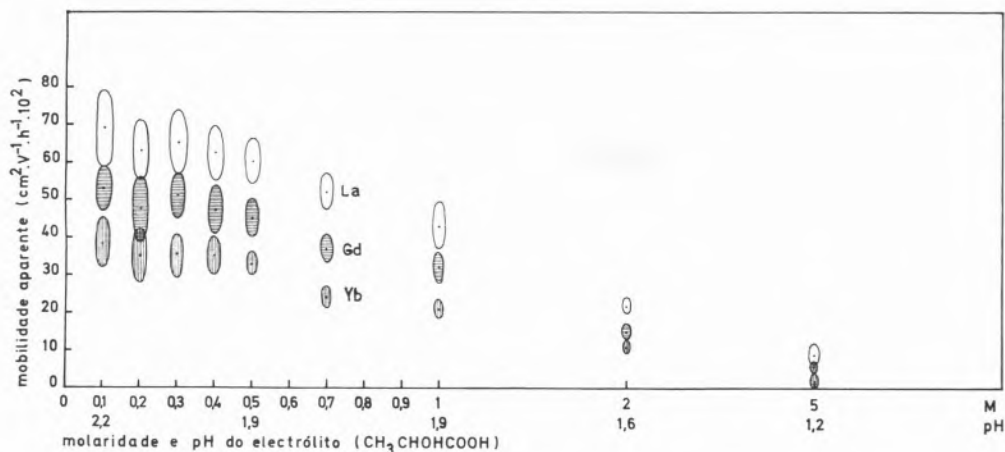


Fig. 1 — Mobilidade e pH do electrólito ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$). Variação da mobilidade do La, Gd, Yb com a molaridade do electrólito (ác. láctico). Manchas catiónicas. Voltagem: 11 V. cm^{-1} ; tempo: 3 h. Papel: Whatman n.º 1.

3 — RESULTADOS

3.1 — Electroforese em ácido láctico

Fizeram-se séries de ensaios usando La, Gd e Yb como representativos do grupo das terras raras, empregando o ácido láctico em solução aquosa como electrólito. Os resultados encontram-se condensados na fig. 1. Do exame dessa figura podem tirar-se as seguintes conclusões:

- As manchas são sempre catiónicas;
- O alongamento das manchas diminui à medida que aumenta a concentração do electrólito;
- O factor de separação das três manchas tem um máximo entre 0,5 e 1,0 M de ácido láctico. Ensaio intermédios indicam ser 0,7 M a concentração do electrólito que dá maiores factores de separação;
- Nas condições usadas a separação do La do Yb é sempre possível e a dos três elementos é possível entre 0,4 e 2,0 M.

Uma vez que a concentração 0,7 M de ácido láctico foi determinada como sendo a melhor, foram determinadas, nessas condições, as mobilidades de todos os elementos em estudo. Os resultados obtidos encontram-se na fig. 2. Do exame desta figura podem tirar-se as seguintes conclusões:

- As mobilidades seguem uma lei sensivelmente sinusoidal com uma quebra no Gd;

- O Y tem um comportamento semelhante ao Ho;
- O Sc e U têm mobilidades semelhantes às das terras raras pesadas Yb-Lu;
- O Th apresenta uma mobilidade muito pequena, sendo assim separável de todos os outros;
- O Zr parece formar um composto insolúvel, pelo que a sua mobilidade é nula, mostrando somente tendência catiónica;
- As separações possíveis podem ser estabelecidas pelo exame da figura.

Com o fim de tentar encontrar melhores condições de separação, foram experimentados papéis modificados, usando-se ácido láctico 0,7 M e as mesmas condições experimentais anteriores. Foram os seguintes os papéis utilizados:

Papéis permutadores catiónicos:

C M 50 (carboximetilcelulose, catiónico monofuncional, fracamente ácido) (Whatman).

C T 30 (celulose citratada, catiónico fraco) (Whatman).

K S S (papel catiónico) (Schleicher & Schull).

Papéis permutadores aniónicos:

A E 30 (aminoetilcelulose, aniónico monofuncional, fracamente básico) (Whatman).

E T 20 (ecteola celulose, aniónico monofuncional, fracamente básico) (Whatman).

A S S (papel aniónico) (Schleicher & Schull).

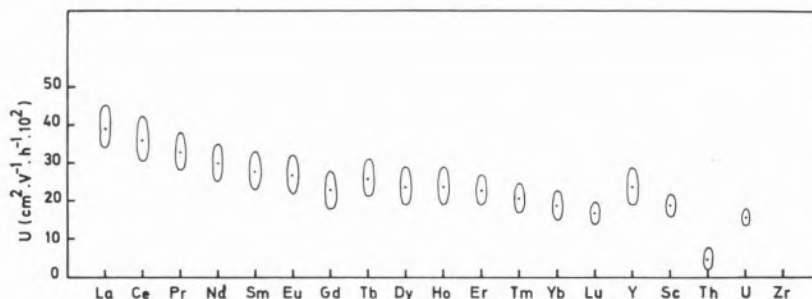


Fig. 2 — Mobildades no ácido láctico 0,7 M. Voltagem: 11 V. cm⁻¹; tempo 3 h. Papel: Whatman n.º 1 (W-1).

Os resultados obtidos com os papéis catiónicos não têm interesse sob o ponto de vista da separação, pois a mobilidade das espécies é muito pequena e com manchas alongadas, o que seria de esperar, dada a presença de várias espécies catiónicas. Com os papéis aniónicos as manchas são compactas, as mobilidades em geral elevadas e as separações semelhantes às obtidas com papel Whatman n.º 1. Como o papel E T 20 parecesse apresentar melhores factores de separação do que o papel Whatman n.º 1, foram feitos ensaios com todos os elementos em estudo, vendo-se na fig. 3 os resultados obtidos.

Foram efectuados alguns ensaios de electroforese usando a mesma concentração de ácido láctico em metanol: água (1:9), em dioxano e em dimetilformamida. No primeiro caso as mobilidades eram bastante menores, mas os factores de separação mantinham-se. Nos dois últimos casos as mobilidades eram quase nulas.

Sabendo-se da existência de espécies aniónicas formadas pelos lantanídeos com lactato, e que estas

espécies predominam em soluções de elevada concentração de lactato, procedeu-se a uma série de ensaios de electroforese em que se usavam como electrólitos soluções 1 M de ácido láctico parcialmente neutralizadas com NaOH, de forma a obter concentrações crescentes de lactato. O quadro 1 indica os resultados obtidos.

Os resultados do quadro 1 permitem encontrar boas condições de separação de terras raras leves (La-Eu) de pesadas (Gd-Lu) e ainda a separação de grupos dentro destas últimas.

Estas separações, embora tendo a vantagem de utilizar espécies de sinais contrários, têm o inconveniente de ser lentas, pois, nas condições experimentais usadas (7 V. cm⁻¹), exigem um mínimo de 8 horas para obter separações aceitáveis. O uso de voltagens mais elevadas obriga à utilização de sistemas de refrigeração do papel, quer por refrigeração das placas de vidro com uma mistura frigorífica, quer por imersão da tira de papel num líquido orgânico imiscível com a água (CCl₄, por exemplo).

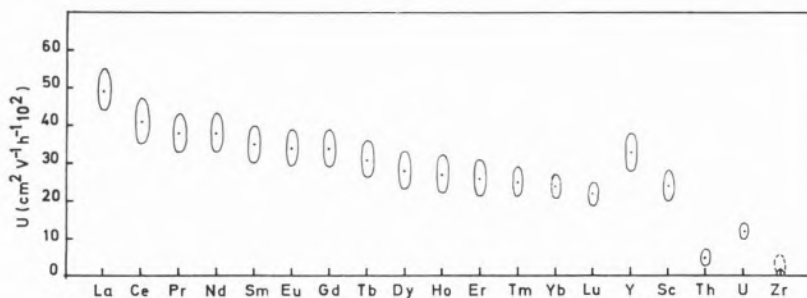


Fig. 3 — Mobildades no ácido láctico 0,7 M. Voltagem: 11 V. cm⁻¹; tempo: 3 h. Papel: ecteola celulose (E T 20) (permutador aniónico monofuncional fracamente básico).

Quadro I

Concentrações mínimas de lactato necessárias para inverter o sentido da migração electroforética das espécies formadas com as terras raras ([ácido láctico]+[lactato]=1 M)

Concentração de lactato acima da qual a espécie é negativa (M)	pH da solução	Elementos
0,25	3,20	Lu, Yb
0,30	3,33	Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd
0,35	3,50	Eu, Sm
0,55	3,92	Nd, Pr
0,60	4,30	Ce, La

Nota. — Para uma concentração 0,30 M de lactato nota-se já precipitação dos lactatos de terras raras desde o Gd ao Lu. Há, contudo, uma fracção solúvel que migra para o pólo positivo.

4 — DISCUSSÃO

O carácter mais acentuadamente sinusoidal da curva da fig. 2, quando comparada com a dos glicolatos (1), pode ser de atribuir ao facto de os complexos formados com o lactato serem mais estáveis do que os formados com o glicolato, pelo que a distribuição das espécies M^{3+} , ML^{2+} , ML_2^+ será diferente nos dois casos. Quando a espécie predominante é o ião metálico hidratado, a curva aproximar-se-á mais de uma recta, pois a mobilidade será função do raio do ião hidratado. Porém, à medida que predominam as espécies catiónicas mais complexas, a lei de variação deve estar mais dependente das respectivas constantes de estabilidade dos complexos formados e estas, conforme estabelecido por CHOPPIN *et al.* (7), seguem uma lei sinusoidal semelhante à evidenciada pela fig. 2 do presente trabalho.

A mesma razão, isto é, o facto de, em idênticas condições experimentais de concentração total de glicolato e lactato, predominarem espécies mais volumosas no caso dos lactatos, justifica que os valores das mobilidades encontradas sejam menores no caso dos lactatos do que no caso dos glicolatos.

Os limites mínimos de concentração de ligando necessários para haver predomínio das espécies aniónicas são mais elevados no caso dos lactatos do que no caso dos glicolatos. A interpretação

é difícil de fazer sem o conhecimento dos valores β_4 das constantes de estabilidade dos complexos ML_4^- que não foram ainda determinados. Alguns valores de β_3 referidos na literatura (7) para lactatos e glicolatos apresentam, por vezes, valores mais elevados para os glicolatos do que para os lactatos, o que podia permitir supor que as diferenças nos valores de β_4 fossem ainda maiores, talvez por dificuldades de distribuição espacial dos quatro ligandos lactato mais volumosos do que os glicolato. Outra explicação possível seria a já apresentada diferença de estabilidade das espécies catiónicas e neutras de glicolato e lactato, pelo que seria necessária uma concentração mais elevada de lactato para conseguir um predomínio das espécies negativas.

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, R. G., *J. Chromatog.*, **18**, 381 (1965).
2. Pucar, Z. e Konrad-Jakovac, Z., *J. Chromatog.*, **3**, 477 (1960).
3. Pucar, Z. e Konrad-Jakovac, Z., *J. Chromatog.*, **7**, 380 (1962).
4. Pucar, Z. e Konrad-Jakovac, Z., *J. Chromatog.*, **9**, 106 (1962).
5. Holm, L. W., Choppin, G. R. e Moy, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 251 (1961).
6. González, C. G. e Carvalho, R. G., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 188 (1963).
7. Choppin, G. R. e Chopporian, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 97 (1961).

Recebido 19. Março. 1969

ABSTRACT

The best conditions for lanthanide separation by electrophoresis in lactic acid were determined. Mobilities and separations of lanthanides, Y, Sc, Th, U and Zr were performed in 0.7M lactic acid. Minima lactate concentrations in lactate-lactic acid mixtures necessary to change the sign of the predominant species were determined. The results are compared with those obtained using glycolic acid.



ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

I — Cineol, limoneno e α -pineno em óleo de eucalipto

MARIA INÊS VALENTE SOARES

PAULETTE GUINT SANTOS PEREIRA

Laboratório de Química-Física
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa-6

Estudam-se as possibilidades de doseamento de cineol, limoneno e α -pineno em óleos de eucalipto. Doseia-se o cineol a 1078 cm^{-1} e o limoneno e o α -pineno respectivamente a 888 e 786 cm^{-1} , levando em consideração as interferências mútuas e a do cineol em ambos. Trabalha-se com soluções em sulfureto de carbono e calculam-se os erros de que os resultados vêm afectados.

1 — INTRODUÇÃO

Dentro do âmbito normal do nosso trabalho temos utilizado a espectrometria no infravermelho no estudo e resolução dos mais variados tipos de problemas explorando ao máximo as suas possibilidades. Do ponto de vista analítico esta técnica permite-nos:

- a caracterização de produtos orgânicos e minerais;
- a determinação dos seus graus de pureza;
- a identificação de produtos através das frequências de vibração características de determinados agrupamentos atômicos;
- o doseamento de componentes de misturas complexas.

Neste último campo temo-la aplicado ao doseamento de aditivos em óleos lubrificantes, de TNT, de misturas de ésteres, cânfora, altos polímeros (plásticos), aditivos alimentares, etc.

Actualmente temo-nos dedicado ao estudo das suas possibilidades de utilização no doseamento simultâneo de vários constituintes de óleos essenciais.

Este trabalho apresenta os primeiros resultados obtidos com estudos feitos sobre óleos essenciais de eucalipto no que diz respeito ao doseamento simultâneo de cineol, limoneno e α -pineno — o cineol já é doseado no nosso laboratório, por esta técnica, há alguns anos.

A grande vantagem da espectrometria no infravermelho sobre outras técnicas mais vulgarizadas (sobretudo as que recorrem a métodos químicos) é a sua especificidade no que se refere à identificação dos constituintes quer em produtos naturais quer em fracções de destilação ou de cromatografia, sendo uma técnica complementar da cromatografia em fase gasosa. Esta última está sendo aplicada no I.N.I.I., ao estudo de óleos essenciais. Neste caso específico, a espectrometria no I.V. é extremamente útil, pois além de permitir a identificação segura de um grande número de componentes, permite ainda (1, 2, 3, e 6) o doseamento de alguns deles além de facultar a detecção de adulterações, distinguindo entre uma essência natural e uma essência reconstituída.

A resolução do problema do doseamento simultâneo de vários constituintes numa mistura requer uma sequência de trabalho bem planificada e que se pode esquematizar nas operações seguintes:

- obtenção de substâncias puras utilizáveis como padrões;
- traçado dos seus espectros no I.V. e escolha das bandas chave para doseamento;
- verificação da lei de Beer aos comprimentos de onda anteriormente escolhidos e no domínio das concentrações mais prováveis dos produtos a dosear nas misturas em estudo;
- estudo das interferências mútuas dos componentes aos comprimentos de onda seleccionados;
- verificação do comportamento das absorptividades molares dos compostos a dosear, com a variação da concentração.

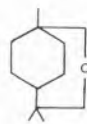
Deve procurar-se, tanto quanto possível, trabalhar a frequências em que não haja interferências mútuas, pois neste caso os cálculos tornam-se extremamente rápidos. Quando haja interferências e se verifique a lei de Beer há que resolver um sistema de equações.

Evidentemente que este estudo, acima esquematizado, é trabalhoso e tanto mais quanto maior o número de componentes que se pretenda dosear e as interferências mútuas. No entanto, uma vez estabelecidas todas as condições anteriores, o trabalho de doseamento torna-se mais simples uma vez que basta traçar o espectro do produto na zona de comprimentos de onda previamente seleccionada, e calcular sobre ele as concentrações desejadas.

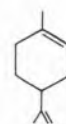
No caso particular dos óleos essenciais de eucalipto seguimos o plano de trabalho indicado estudando as características espectrais, entre 1750 e 650 cm^{-1} , dos constituintes principais do óleo e as condições de doseamento simultâneo de três desses componentes: cineol, limoneno e α -pineno. Contamos dosear, posteriormente, o β -pineno e o p-cimeno.

Estes doseamentos são realizados directamente no óleo, sem necessidade de o submeter a fraccionamentos prévios.

As fórmulas de estrutura admitidas para os três compostos doseados são as apresentadas (5)



cineol
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
 $M=154$



limoneno
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
 $M=136$



α -pineno
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
 $M=136$

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os espectros, entre 4000 e 650 cm^{-1} , foram registados num espectrofotómetro Perkin-Elmer 21 com prisma de cloreto de sódio.

Os ensaios foram realizados em célula fechada, de janelas de cloreto de sódio, com 0,209 mm de espessura (medida pelo método das interferências).

Utilizaram-se solventes orgânicos Merck ou Fisher para espectroscopia.

Os produtos padrão foram puros (>98 %) sendo o cineol e o limoneno Fluka e o α -pineno Carlo Erba.

2.2 — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os espectros foram traçados com velocidade de registo 2,0 e supressão 1 (para se obter uma boa definição das bandas de absorção) na escala $1\mu < > 5 \text{ cm}$ e ganho 5,5. As soluções foram preparadas e mantidas entre 20 e 21°, assim como os solventes, antes de passarem à célula, para minimizar o efeito da variação de temperaturas sobre os volumes (10 cm^3).

Dada a zona em que se realizou o doseamento, utilizaram-se soluções em sulfureto de carbono, tomando-se como linha de base o espectro do solvente puro traçado nas mesmas condições experimentais.

As curvas padrão, em sulfureto de carbono, foram traçadas (para verificação da Lei de Beer), com medições em relação à linha de base e à tangente à base das bandas. Os doseamentos

fizeram-se pela primeira destas duas técnicas, por a tangente à base variar de posição consoante as proporções em que os constituintes se encontravam misturados.

A posição exacta das bandas para doseamento (importante de calcular dada a possível interferência mútua dos constituintes do óleo de eucalipto) foi determinada registando o troço de espectro que interessava (8,8 a 13 μ) com velocidade muito baixa (1,0 e sem supressão) e fazendo a calibração de comprimentos de onda com amoníaco.

3 — RESULTADOS E CONCLUSÕES

3.1 — CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DOS TRÊS COMPOSTOS ESTUDADOS

Na fig. 1 apresentam-se os espectros de absorção do cineol, do limoneno e do α -pineno e na

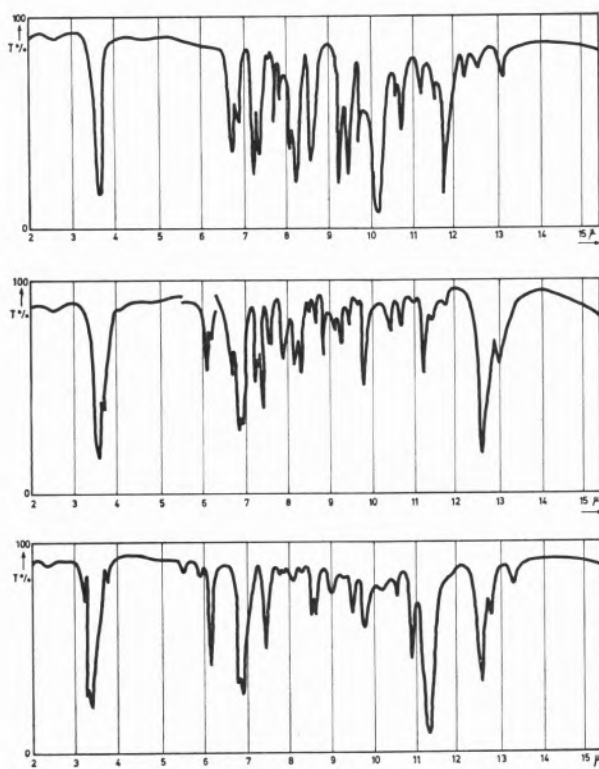


Fig. 1 — Espectros de absorção de cineol, limoneno e α -pineno.

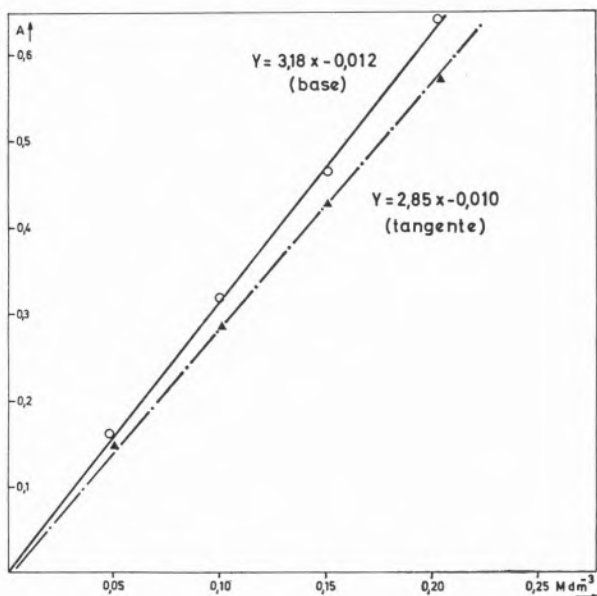
tabela I registam-se as bandas de absorção respectivas assim como as absorvidades molares aparentes de soluções em tetracloreto de carbono e em sulfureto de carbono, medidas em relação à tangente à base das bandas, para comparação mais cómoda das intensidades.

Os três compostos classificam-se perfeitamente como alicíclicos (região de 3000 cm^{-1}) sendo o cineol totalmente saturado (regiões de 3000 e de 1600 cm^{-1}). O limoneno (1680 e 1650 cm^{-1}) e o α -pineno (1655 cm^{-1}) são insaturados. O cineol e o α -pineno apresentam um duplete (1380

Tabela I
Características espectrais
(1700—650 cm^{-1})

Cineol		Limoneno		α -Pineno	
cm^{-1}	a_{ap}	cm^{-1}	a_{ap}	cm^{-1}	a_{ap}
1483	13	1670	7	1655	8
1466	80	1642	56	1469	40
1456	46	1452	70	1445	56
1376	131	1437	80	1436	48
1361	80	1378	49	1380	39
1338	10	1339	7	1375	29
1306	42	1310	9	1364	51
1272	30	1286	7	1335	12
1234	68	1243	8	1328	16
1213	153	1227	7	1304	2
1168	78	1204	5	1261	13
1078 (1)	148	1198	7	1218	16
1052	81	1155	21	1203	21
1015	40	1147	21	1180	9
984	269	1115	6	1164	12
928	11	1050	15	1124	19
919	31	1010	21	1098	12
885	11	984	5	1082	15
863	11	955	12	1062	9
842	71	912	40	1040	7
810	9	902	45	1031	5
787	5	888 (1)	182	1013	22
762	9	795	54	999	5
		787	23	951	16
		757	7	926	10
				903	4
				885	19
				875	10
				841	5
				786 (1)	90
				769	16

(1) Bandas escolhidas para doseamento — bandas chave.

Fig. 2 — Curvas padrão do cineol a 1078 cm⁻¹

e 1360 cm⁻¹) característico do agrupamento isopropilo. A dupla ligação do α -pineno (tri-substituída) corresponde a uma absorção forte a 786 cm⁻¹ enquanto que no limoneno o mesmo tipo de ligação absorve a 798 cm⁻¹ e a dupla ligação vinilídica (grupo isopropenilo) absorve a 888 cm⁻¹. O cineol apresenta duas bandas de absorção intensas (1213 e 1078 cm⁻¹) que poderão ser atribuídas (5) aos ciclos contendo o átomo de oxigénio (tetra-hidropirano).

3.2 — DOSEAMENTOS EM MISTURAS SINTÉTICAS

Para doseamento do cineol, do limoneno e do α -pineno escolheram-se as bandas chave atendendo a dois factores experimentais importantes:

- apresentarem uma intensidade apreciável sob concentrações fracas, e
- apresentarem o mínimo de interferências possível.

Baseando-nos em considerações de intensidade poderíamos escolher para doseamento do cineol uma de três bandas: 1213 ($a_t = 153$), 1078 ($a_t = 148$) e 984 cm⁻¹ ($a_t = 296$). Escolhemos a 2.^a banda por não apresentar interferência

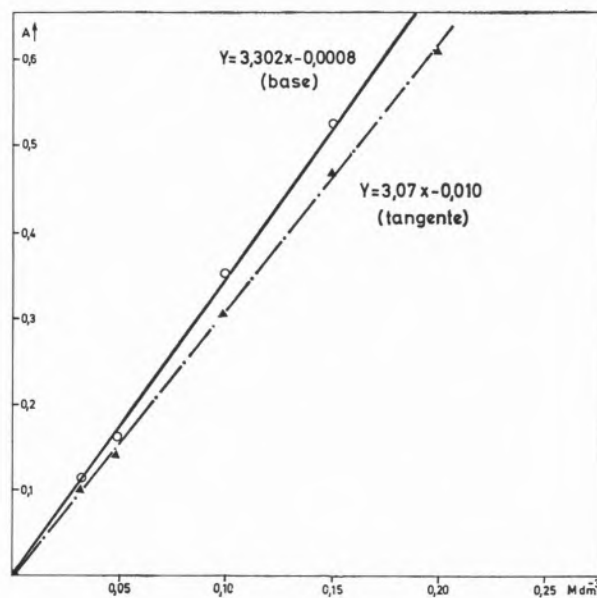
apreciável nem do α -pineno nem do limoneno e por permitir dosear os três componentes sem recorrer a diluições excessivas. Para o limoneno e para o α -pineno escolhemos as bandas mais intensas (888 e 786 cm⁻¹ respectivamente) que apresentam a vantagem de corresponder a características espectrais importantes destes dois componentes. A estas duas frequências há interferências mútuas e ainda interferência do cineol.

Verificou-se que àquelas frequências (expressas em números de onda) a lei de Beer era seguida, quer lendo as intensidades em relação à linha de base representada pelo espectro do solvente, quer em relação à tangente à base das bandas (figs. 2, 3, e 4). As rectas foram calculadas pelo método dos mínimos quadrados.

Foi assim possível dosear o cineol directamente na banda a 1078 cm⁻¹ doseando-se seguidamente o limoneno a 888 cm⁻¹ e o α -pineno a 786 cm⁻¹ compensando as interferências (fig. 5).

Resolveu-se portanto em cada caso o sistema de equações seguinte:

$$\begin{cases} A_1 = a_{11}C_1 \\ A_2 = (a_{12}C_1 + a_{22}C_2 + a_{32}C_3)l \\ A_3 = (a_{13}C_1 + a_{23}C_2 + a_{33}C_3)l \end{cases}$$

Fig. 3 — Curvas padrão do limoneno a 888 cm⁻¹

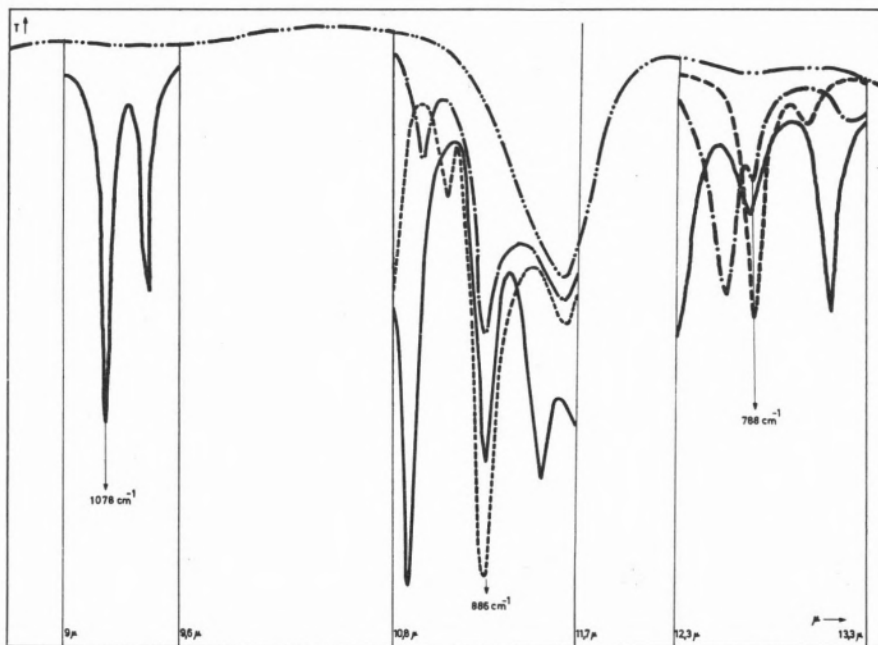


Fig. 5 — Interferências mútuas de cineol, limoneno e α -pineno a 1078, 888 e 786 cm^{-1}

— — cineol
 - - - - α -pineno
 - · - · - limoneno

em que:

l — espessura da célula utilizada

A_1, A_2, A_3 — absorvências lidas sobre os espectros, respectivamente a 1078, 888 e 786 cm^{-1}

a_{11}, a_{12} e a_{13} — absorvidades molares aparentes do cineol, respectivamente a 1078, 888 e 786 cm^{-1}

a_{22} e a_{23} — absorvidades molares aparentes do limoneno, respectivamente a 888 e 786 cm^{-1}

a_{32} e a_{33} — absorvidades molares aparentes do α -pineno, respectivamente a 888 e 786 cm^{-1}

C_1, C_2 e C_3 — concentrações molares, respectivamente do cineol, do limoneno e do α -pineno.

As absorvidades molares aparentes foram calculadas por média de, pelo menos, dez resultados experimentais e vêm afectadas dos desvios indicados na tabela II ($\delta\% = \frac{100\sigma}{\bar{x}}$ em que σ é o desvio tipo e \bar{x} a média dos resultados).

Verificou-se que as absorvidades molares aparentes dos três compostos variavam com a concentração, sendo estas variações desprezáveis no

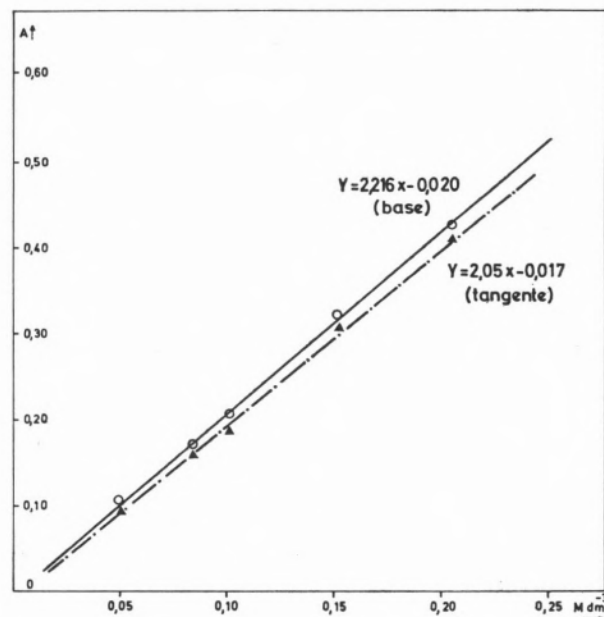


Fig. 4 — Curvas padrão do α -pineno a 786 cm^{-1}

Tabela III
Misturas sintéticas

Componentes	Mistura I		Mistura II		Mistura III		Mistura IV		Mistura V		δ %
	Adic %	Enc %	Adic %	Enc %	Adic %	Enc %	Adic %	Enc %	Adic %	Enc %	
Cineol	69,9	70,2	72,4	72,0	69,9	69,3	64,7	65,5	79,9	79,8	0,6
Limoneno	10,2	10,8	7,9	8,1	10,0	10,2	10,2	10,2	7,5	7,8	3,0
α -pineno	19,9	20,9	19,7	18,7	20,1	18,4	25,1	25,7	12,8	12,9	4,0

Tabela IV

Composição das amostras

Amostra	Cineol	Limoneno	α -Pineno
A	64,1	8,7	19,1
B	74,5	7,9	9,4
C	64,6	9,8	17,6

Tabela V

Identificação de constituintes

Bandas cm^{-1}	Identificação		
	Amostra A	Amostra B	Amostra C
1730	éster	—	éster
1710	aldeído	aldeído	aldeído
1690	—	—	limoneno
1640	limoneno	limoneno	limoneno
1630	α -pineno	α -pineno	—
1500	—	p-cimeno?	—
1465	cineol	cineol	cineol
1445	cineol	cineol	cineol
1378	cineol	cineol	cineol
1360	cineol	cineol	cineol
1306	cineol	cineol	cineol
1270	cineol	cineol	cineol
1232	cineol	cineol	cineol
1215	cineol	cineol	cineol
1168	cineol	cineol	cineol
1123	cineol	cineol	cineol
1078	cineol	cineol	cineol
1053	cineol	cineol	cineol
1013	—	—	—
985	cineol	cineol	cineol
952	—	—	α -pineno
926	cineol	cineol	cineol
920	cineol	cineol	cineol
888	limoneno	limoneno	limoneno
862	cineol	cineol	cineol
842	cineol	cineol	cineol
813	p-cimeno	p-cimeno	p-cimeno
786	α -pineno	α -pineno	α -pineno
760	cineol	cineol	cineol
730	—	—	—

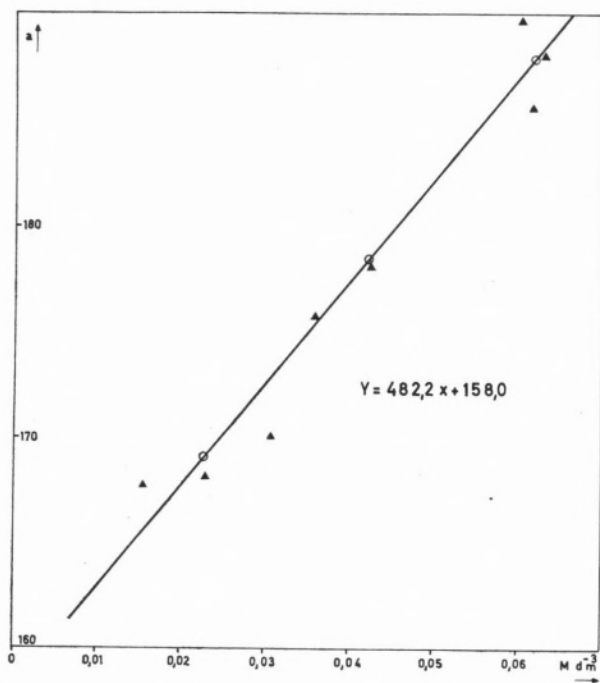


Fig. 6 — Curva de variação da absorvidade molar a 888 cm^{-1} , do limoneno com a concentração

caso do cineol e do α -pineno, mas significativas no caso do limoneno (fig. 6). A variação é como se vê linear, seguindo a lei $y=482,2x+158,0$ sendo possível calcular em cada caso a absorptividade molar para a concentração em causa. Uma vez obtidos os valores das absorptividades molares aparentes dosearam-se cinco misturas sintéticas contendo cineol, limoneno e α -pineno

Tabela II

Absorptividades molares aparentes

Composto	1078 cm ⁻¹		888 cm ⁻¹		786 cm ⁻¹	
	a	δ %	a	δ %	a	δ %
Cineol	175,4	1,2	14,0	1,5	4,4	1,6
limoneno	—	—	—	—	17,9	1,3
α -pineno	—	—	25,0	2,0 ¹⁾	94,8	1,0

¹⁾ Este desvio deve-se à forte absorção do solvente nesta região

em proporções próximas das mais prováveis em óleos de eucalipto. Pudemos assim controlar as possibilidades de aplicação do método.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela III referindo-se as primeiras colunas à composição das misturas, as segundas aos resultados encontrados e indicando-se os erros de que as determinações vêm afectadas (cada resultado é a média de cinco determinações).

3.3 — DOSEAMENTOS EM ÓLEOS DE EUCALIPTO

Aplicou-se o método estudado do doseamento de cineol, limoneno e α -pineno, a três óleos de eucalipto comerciais portugueses.

Na tabela IV apresentam-se as bandas de absorção dos óleos e a identificação correspondente. Na tabela V figuram os resultados encontrados para os teores nos três componentes.

Na fig. 7 apresentam-se os espectros dos óleos estudados indicando-se sobre eles as bandas utilizadas nos doseamentos.

3.4 — CONCLUSÕES

Verificou-se ser possível fazer o doseamento simultâneo de cineol, limoneno e α -pineno em óleos de eucalipto com desvios médios respectiva-

mente de ordem de 1, 3 e 4 %. Assim, e para o óleo A (¹⁾), obtém-se $64,1 \pm 0,3$ % de cineol, $8,7 \pm 0,2$ % de limoneno e $19,1 \pm 0,4$ % de α -pineno que são resultados perfeitamente aceitáveis e equivalentes, senão superiores em precisão, aos obtidos por outros métodos analíticos (colorimetria (7), sem possibilidade de eliminação de interferentes e cromatografia em fase gasosa com dificuldades provocadas pela presença de componentes menores).

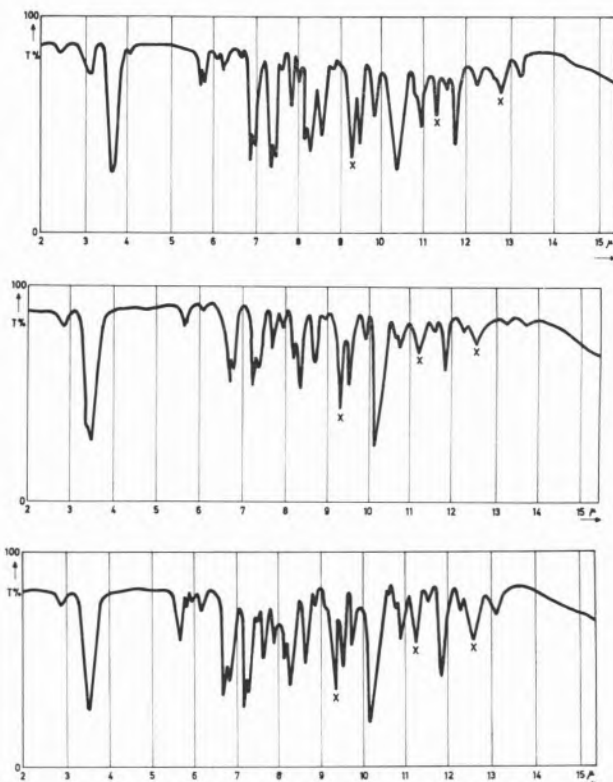


Fig. 7 — Espectros de absorção dos óleos de eucalipto A, B e C.

A presença de outros componentes, que designamos por menores por existirem em teores baixos, afecta certamente os resultados encontrados por I.V. pois há sempre possibilidade de interferência aos comprimentos de onda escolhidos. No entanto, e exactamente por se tratar de fracas concentrações, essa

(¹⁾ Este óleo foi doseado por cromatografia em fase gasosa, no Laboratório de Química Orgânica do I.N.I.I. obtendo-se resultados concordantes com os do I.V.

influência é pequena e traduz-se somente na obtenção de resultados ligeiramente superiores aos exactos incidindo principalmente nos teores de limoneno e α -pineno. A título de exemplo e para melhor apreciação deste efeito, verificámos que para o óleo A, se obteria um teor de α -pineno de 19,9 % em vez de 19,1 % se não fosse considerada a interferência do limoneno. Evidentemente que a influência de um constituinte presente em concentração inferior à do limoneno terá efeito muito menor.

Uma vez calculadas todas as absorvidades dos componentes em estudo, o método, embora lento, permite dosear em série óleos, sendo útil em estudos de destilação, extractos e separações várias nos óleos brutos.

BIBLIOGRAFIA

1. Carrol, M. F. e Price, W. J., *Perfumery Essent. Oil Record*, **55**, 114 (1964).
2. Lewis, Y. S. e Namburidi, E. S., *Perfumery Essent. Oil Record*, **58**, 613 (1967).
3. Kalsi, P. S., *Perfumery Essent. Oil Record*, **59**, 437 (1968).
4. Fenardi, G., «Le Sostanza Aromatiche», Vol. 1, Ulrico Hoepli, Milão, 1963.
5. Jones, N. e Sandorfy, C., «Chemical Applications of Spectroscopy», *Technique of Organic Chemistry*, Vol. 9, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
6. Vellejo, M. C. G., Bellanato, J., Hidalgo, A. e Martin, D. G., *Parfum. Cosmet. Savons*, **12**, 1 (1969).
7. Costa, M. M. M., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 129 (1967).

Recebido 7. Agosto . 1969

ABSTRACT

Quantitative determinations of cineole, limonene and α -pinene in essential eucalyptus oils are studied. Determinations are performed at 1078 cm^{-1} for cineole, 888 cm^{-1} for limonene and 786 cm^{-1} for α -pinene, taking in account reciprocal interferences. Carbon sulphide solutions are employed and errors are presented.



O EFEITO DO VOLUME LIVRE NA MIGRAÇÃO IÓNICA

F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa - 2

Analisa-se o efeito do volume livre na condutibilidade equivalente. Verifica-se, com auxílio de resultados experimentais, que a variação isotérmica da condutibilidade equivalente com o volume livre é linear. Conjugado o efeito com o da temperatura, é possível obter uma interpretação em termos da teoria dos estados de transição.

A descrição da migração iónica pode fazer-se com apreciável rigor, tomando como base o modelo estabelecido em termos da teoria dos estados de transição (1,2). A aplicação pormenorizada dos princípios e a análise dos resultados experimentais confirmam a exactidão do modelo ou, pelo menos, a sua capacidade para uma interpretação fenomenológica (3, 4, 5).

O tratamento básico não contém, em princípio, quaisquer considerações mecanísticas relativamente à realização dos saltos que estão na base do fenómeno translacional, limitando-se a um balanço de energias livres. A teoria supõe a existência de um equilíbrio transitório entre uma pequena fracção de estados activados e o conjunto dos estados inactivados. Entende-se, nestas circunstâncias, como estados activados todas as configurações que conduzem a um acto de translação. Há uma distribuição de estados de energia e a energia livre média por mole é definida por $\Delta G^* = -RT \ln K$, onde K é a constante de equilíbrio para a reacção $A \rightarrow A^*$, que resulta ser igual à fracção das espécies activadas.

Um tratamento deste processo em termos da mecânica estatística, bem assim como da descrição geral do conjunto de moléculas, seria o complemento necessário a este esquema. Tal objectivo encontra-se longe de estar realizado. RICE *et al.* (6) tentaram o cálculo fundamental dos parâmetros dos fenómenos de transporte em termos de funções radiais dependentes do tempo. A utilização de tais quantidades não é fácil e conduz a um único coeficiente de fricção. As hipóteses da teoria são muito simplificadas e não existe um processo óbvio de ajustar a teoria em termos de parâmetros experimentais.

A utilização da teoria dos estados de transição permite desdobrar a condutibilidade em parâmetros mais simples, tais como E_p , E_v e ΔV^* , que podem ser analisados de uma forma modelar conduzindo ao conceito do salto organizado das moléculas do líquido entre posições consecutivas que são condicionadas pela energia limiar necessária para o salto e desde que se encontrem disponíveis as posições necessárias para a nova ocupação. A teoria de COHEN & TURNBULL (7) do volume livre oferece, por seu lado, uma descrição da viscosidade com a introdução deste conceito. Tal contexto teórico foi utilizado com sucesso por

DOOLITTLE (8) e WILLIAMS *et al.* (9) para correlacionar os dados experimentais obtidos nas determinações de viscosidade de hidrocarbonetos, metais fundidos e outros líquidos complexos.

MACEDO & LITOVITZ (10), em face do sucesso destas duas aceções na interpretação dos dados experimentais, estabeleceram um tratamento conjunto, admitindo que a probabilidade da realização de um salto entre duas posições consecutivas das moléculas se pode decompor no produto de dois factores, um energético e o outro dependente do volume livre.

Para os diferentes processos de transporte teríamos

$$\eta_i D_i \Lambda_i \text{ etc.} \propto p_E \cdot p_V$$

No cálculo do termo energético está contida a hipó-

tese de que o salto se realiza sem alteração do volume livre, isto é, que, na envoltura de cada molécula em movimento, se dão as alterações necessárias à custa de um rearranjo do conjunto molecular, sem alterar o volume livre, contando só com uma redistribuição.

O desenvolvimento destes princípios conduz à equação híbrida de MACEDO & LITOVITZ, que para a condutibilidade, pode ser escrita sob a forma

$$\Lambda^o = A_o \exp \left[\frac{E_V}{RT} + \frac{V - V_o}{V_o} \right]$$

A mesma equação foi estabelecida sem necessidade de recorrer à hibridização de conceitos, por forma directa, por CHUNG (11), que utilizou um tratamento mecânico-estatístico.

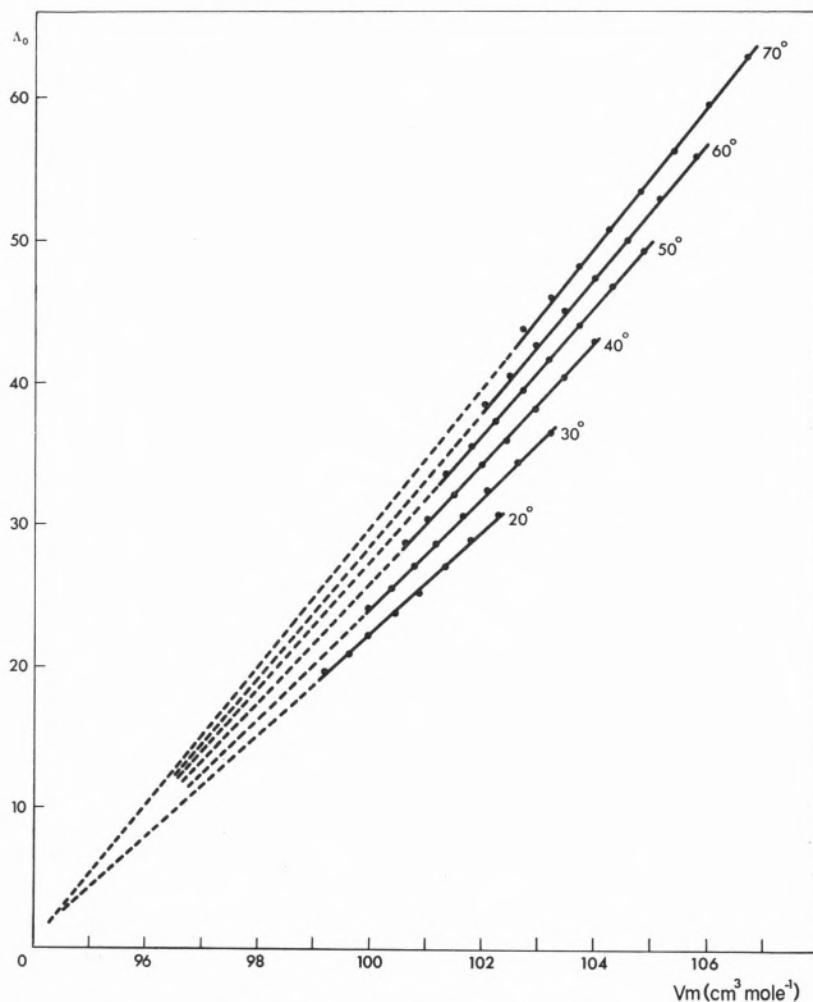


Fig. 1 — Isotérmicas da condutibilidade equivalente-limite de soluções de picrato de tetra-metilamónio em nitrobenzeno, em função do volume do solvente.

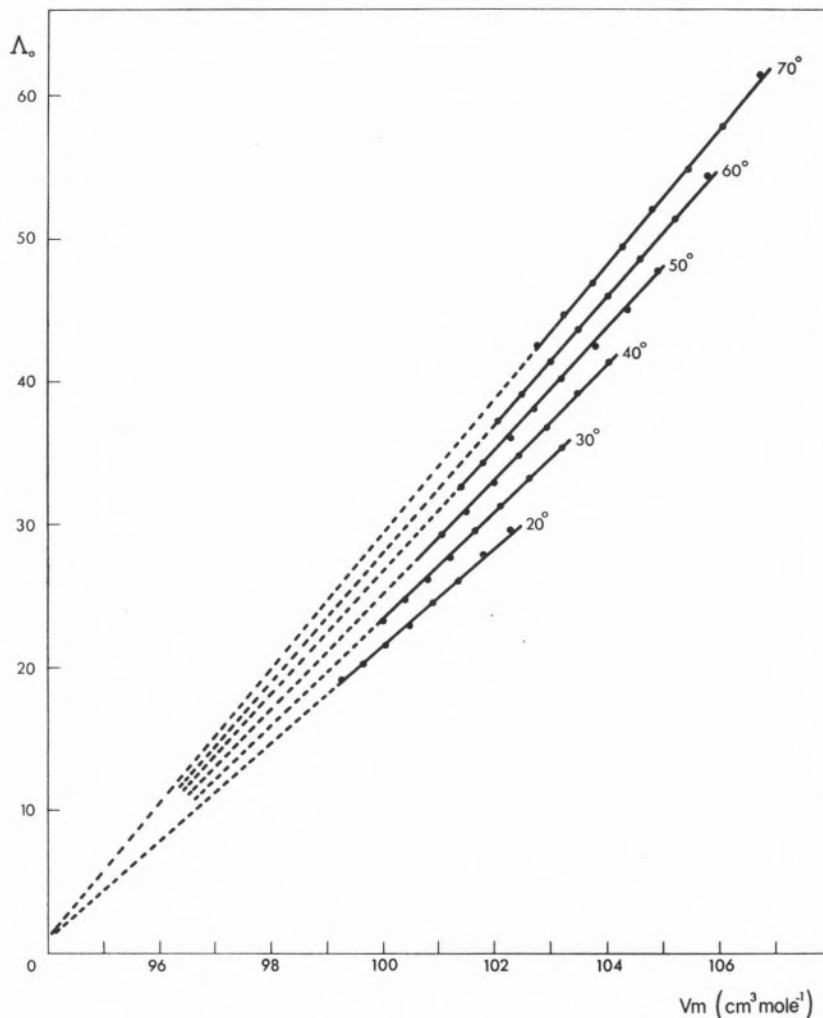


Fig. 2 — Isotérmicas da condutibilidade equivalente-limite de soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno, em função do volume molar do solvente.

Estas expressões que, por si ou com pequenas alterações de carácter empírico (5), traduzem muito bem os resultados experimentais, podem, no entanto, ser criticadas nas hipóteses de base. Foi admitido que a energia de activação E_v seria uma quantidade constante (em particular não dependente das variações de volume), dado que toda a influência que resulta de variações de volume deve estar contida na segunda parcela da exponencial. Só assim é possível separar os dois termos de probabilidade e desdobrar a probabilidade do salto no produto de dois factores.

Os resultados experimentais (3, 4, 5) mostram que E_v aumenta nitidamente com a densidade do sistema, como foi assinalado por BRUMMER (12).

Outro tanto se pode verificar a partir do tratamento de ANGELL (13), que se baseia na equação mais geral de ADAM & GIBBS (14), constatando-se que E_v está directamente ligada à entropia configuracional, que será função da entropia do sistema, e esta varia com a pressão.

Assim se pode admitir que o acordo entre os dados experimentais e as previsões das expressões de MACEDO & LITOVITZ e CHUNG são fortuitas, resultando de uma interdependência entre E_v e V . Em particular, a dependência linear de $\ln \Lambda$ com $(V - V_0)/V_0$ (15), que já foi constatada.

A análise preliminar de dados experimentais sugere, por outro lado, a existência de uma relação linear entre Λ e $(V - V_0)$, que não é compatível com o tratamento híbrido de MACEDO & LITOVITZ.

Ensaámos a validade sistemática de tal relação na análise de resultados por nós já publicados (5) e que consistem numa série sistemática de determinações da condutibilidade equivalente de soluções de picratos de *tetra*-alquilamónio (metil, etil, *n*-propil e *n*-butil) em nitrobenzeno, no intervalo de temperaturas de 20 a 70°C e sob pressões variáveis de 0 a 700 atm. Os parâmetros exteriores variaram o suficiente para que as alterações possam ser significativas. Nas figs. 1, 2, 3 e 4 representam-se as variações isotérmicas da condutibilidade equivalente-limite em função do volume molar do solvente. A relação linear é universalmente verificada para os quatro sais, sendo ainda mais

saliente o facto de todas as rectas convergirem para um ponto comum que corresponde muito aproximadamente ao volume molar do dissolvente sólido e a uma condutibilidade praticamente nula. A condutibilidade equivalente estará relacionada com o volume molar pela relação

$$\Lambda^{\circ} = K \frac{V - V_0}{V_0}$$

que é verificada para $V_0 = 94,2$ (volume molar do nitrobenzeno sólido $91,0 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$).

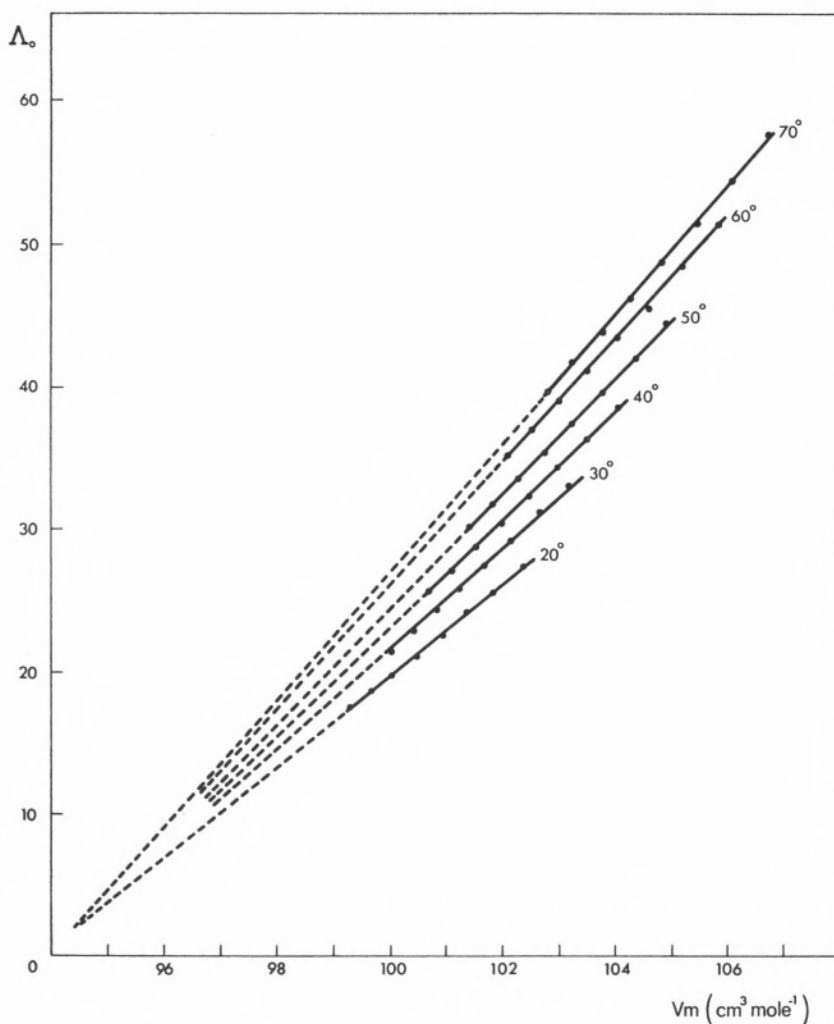


Fig. 3 — Isotérmicas da condutibilidade equivalente-limite de soluções de picrato de *tetra-n*-propilamónio em nitrobenzeno, em função do volume molar do solvente.

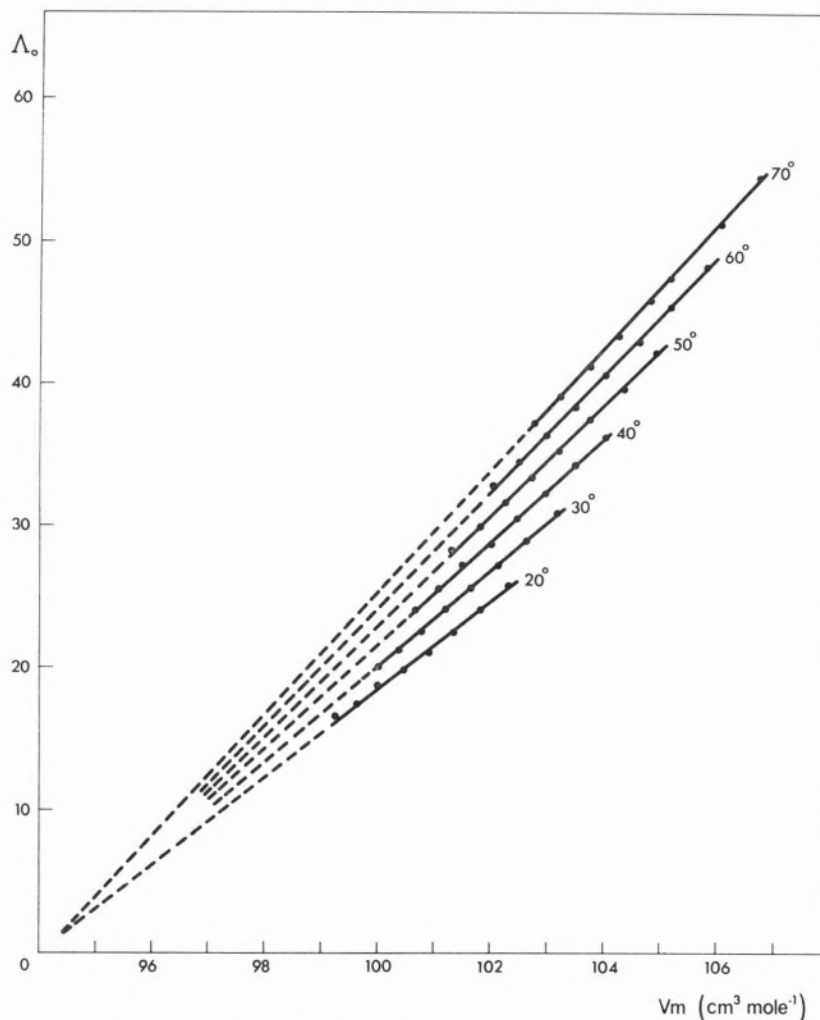


Fig. 4 — Isotérmicas da condutibilidade equivalente-limite de soluções de picrato de tetra-*n*-butilamónio em nitrobenzeno, em função do volume molar do solvente.

Não incluímos termo independente de $(V - V_0)$, embora a ordenada na origem não seja rigorosamente 0, mas a diferença é de tal ordem que pode ser tomada como devida a erros experimentais, dada a extensão da extrapolação efectuada.

Os logaritmos dos coeficientes angulares das rectas variam linearmente com o inverso da temperatura (fig. 5), ou seja

$$\log K = \alpha + \frac{\beta}{T} .$$

Combinando as duas expressões anteriores, obtém-se

$$\Lambda^{\circ} = \frac{V - V_0}{V_0} \exp\left(\alpha + \frac{\beta}{T}\right)$$

onde aparece a dependência, bem conhecida, do

logaritmo da condutibilidade equivalente-limite com o inverso da temperatura.

Relações lineares entre a condutibilidade equivalente e a densidade do sistema foram já assinaladas por QUIST *et al.* (16), trabalhando com soluções aquosas de cloreto de sódio e hidrogenossulfato de potássio a temperaturas entre 200 e 800°C. No intervalo de 400 a 800°C a linha é comum a todas as temperaturas estudadas. Para temperaturas mais baixas as isotérmicas são distintas umas das outras. Este resultado é dificilmente generalizável, dados os sistemas em que foi obtido.

A integração num contexto teórico da relação linear entre a condutibilidade equivalente e o volume molar pode ser tentada em termos da teoria dos estados de transição.

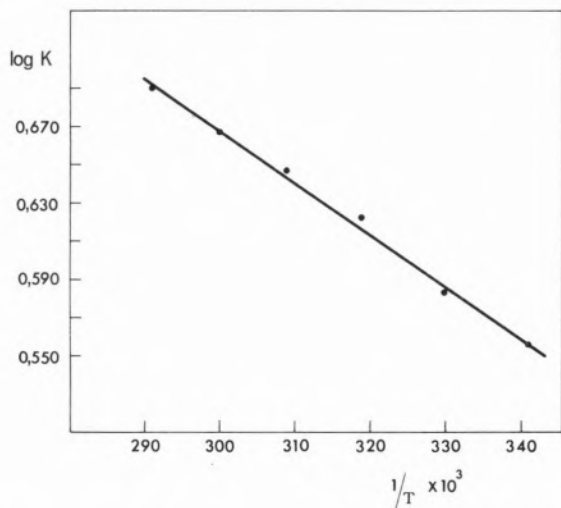


Fig. 5 — Variação com a temperatura dos coeficientes angulares das rectas da fig. 1.

Na equação fundamental

$$i_i^o = \frac{Z_i e_o F \bar{L}^2}{6h} \exp \frac{-\Delta G_o^*}{RT}$$

figura o parâmetro \bar{L} , que não temos forma de determinar independentemente. Este parâmetro foi considerado com uma dimensão linear e tomado (4, 5) como proporcional à potência 1/3 do volume molar, para aplicação da teoria, ou seja

$$\bar{L}^2 = kV^{2/3}$$

A nossa verificação implica que \bar{L}^2 seja proporcional à potência 1 do volume livre

$$\bar{L} = K' \left(\frac{V - V_o}{V_o} \right)^{1/2}$$

Esta conclusão não invalida a anterior utilização da hipótese $\bar{L} = kV^{1/3}$, pois que ela foi usada no cálculo de energias e volumes de activação, e os dados experimentais não são, em geral, suficientemente precisos para, neste estágio da análise, permitir distinguir entre uma e outra das relações. Só uma análise mais pormenorizada com outros sistemas permitiria decidir entre as diferentes possibilidades.

BIBLIOGRAFIA

1. Stearn, A. E. e Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, **44**, 955 (1940).
2. Bockris, J. O'M., Kitchener, J.A., Ignatowicz, S. e Tomlinson, J.W., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 75 (1952).
3. Brummer, S. B. e Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1823 (1961).
4. Brummer, S. B., *J. Chem. Phys.*, **42**, 4317 (1965).
5. Barreira, F. e Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1359 (1967).
6. Rice, S. A. e Allnatt, A. R., *J. Chem. Phys.*, **34**, 409 (1961).
7. Cohen, M. H. e Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
8. Doolittle, A. K., *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951); **23**, 236 (1952).
9. Williams, M. L., Landel, R. F. e Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
10. Macedo, P. B. e Litovitz, T. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
11. Chung, H. S., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1362 (1966).
12. Brummer, S. B., *J. Chem. Phys.*, **42**, 4317 (1965).
13. Angell, C. A., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2793 (1966).
14. Adam, G. e Gibbs, J. H., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
15. Henderson, I. H. S., comunicação privada.
16. Quist, A. S., e Marshal, W. L., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3714 (1966); **72**, 684 (1968).

Recebido 11 . Fevereiro . 1969

ABSTRACT

The free volume effect on the conductance is discussed. The experimental results are consistent with a linear isothermal dependence between the conductance and the free volume. Taking on account the temperature effect it is possible to discuss such relationship on the basis of the transition state theory.



CONDUTIBILIDADE E DENSIDADE DE SOLUÇÕES CONCENTRADAS DE PICRATO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A 25°C

M. LUSA BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa-2

Estudou-se a condutibilidade, até ao limite da solubilidade, de soluções concentradas de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C. Os resultados são discutidos e interpretados em termos dos modelos geralmente aceites. Calcula-se também o volume parcial molar.

1 — INTRODUÇÃO

A aceitação do modelo hidrodinâmico para fundamentação da migração iónica, com a sua consequente dependência da viscosidade, fez com que o interesse principal se situasse no estudo das propriedades das soluções diluídas, com o fim de se obterem valores da condutibilidade limite. A sua análise, tem sido muito frequentemente realizada com base na regra de Walden, que é uma das suas consequências.

A adopção de um tal modelo é muito questionável, em virtude do conhecimento que se possui das propriedades estruturais dos líquidos e da sua incapacidade para justificar os resultados experimentais obtidos.

Esta incapacidade aparece, especialmente, na análise das experiências feitas, empregando solventes de alta viscosidade (1, 2). As limitações de carácter teórico que foram discutidas por BRUMMER & HILLS (3) sugerem antes a adopção de um modelo cinético que, no entanto e por agora, está simplesmente apto a fundamentar a análise das condutibilidades equivalentes limites, e não a do efeito da concentração. Com uma aproximação razoável, o modelo cinético pode ser utilizado directamente para soluções diluídas e permitir, mesmo nestas condições, o cálculo de parâmetros energéticos, que são mais significativos que a condutibilidade por si própria. A materialização de tal modelo, em que a condutibilidade e a viscosidade dependem de características comuns dos líquidos, conduz ao conceito de volume livre, ou seja aquele de que as partículas na solução dispõem, para a realização dos processos de transporte, conforme os gradientes a que estejam sujeitas. A sua existência foi admitida em bases teóricas por MACEDO & LITOVITZ (4), que consideram que o salto de uma posição a outra depende de dois acontecimentos distintos: ser possível vencer a barreira energética que se opõe ao salto e haver a disponibilidade de espaço necessário para que a partícula ocupe nova posição. O comportamento dos volumes de activação isotérmicos obtidos para soluções de picratos de tetra-alquilamónio em nitrobenzeno claramente apoia esta hipótese (5), na medida em que todos convergem para um valor comum quando o volume molar do solvente tende para o valor que tem à temperatura de fusão. O valor comum

do volume de activação não é nulo, ficando, portanto, uma parcela residual correspondente a um volume não utilizável no processo de transporte. A variação isotérmica da condutibilidade equivalente em função do volume do solvente tem comportamento análogo (6), com a simples diferença de que a convergência se dá para valor nulo da condutibilidade, em conformidade com o que seria previsível.

ANGELL (7) considerou o problema em termos paralelos, admitindo a existência de um estado vítreo caracterizado por uma temperatura T_o , abaixo da qual os fenómenos de transporte deixam de ter lugar. A expressão a que chega é uma forma particular da expressão mais geral de ADAM & GIBBS (8), que envolve a entropia configuracional do líquido. Uma extensão do modelo de Angell permitiu-lhe a criação de um estado análogo ao caracterizado pela temperatura T_o , por aumento da concentração do dissolvido até um valor tal que o movimento se torna impossível, por consumo do solvente em fenómenos de solvatação. No caso de soluções de partículas carregadas não associadas, num solvente molecular a energia coulombiana é determinada pela concentração de cargas iónicas e Angell admitiu, com esta base, que há uma relação entre T_o e a concentração da forma

$$T_o = Qc + T_o(c=0) \quad (1)$$

Associando as diferentes equações e admitindo que é possível encontrar um valor c_o de c para o qual T_o iguala a temperatura T da experiência e a condutibilidade se reduz a 0, obtemos finalmente

$$\Lambda = A \exp \left[- \frac{k}{Q} \times \frac{1}{c_o - c} \right] \quad (2)$$

Esta equação contém mais um parâmetro, c_o , que não pode ser determinado independentemente. O estabelecimento de (1) foi feito essencialmente para soluções aquosas concentradas, mas não há no seu conteúdo nada que impeça a sua utilização em condições mais moderadas e para outros solventes. Para comparação com os dados experimentais é

mais conveniente dar-lhe outra forma. Aplicando logaritmos, fica

$$\ln \Lambda = \ln A - \frac{k}{Q} \left(\frac{1}{c_o - c} \right) \quad (3)$$

recorrendo ao desenvolvimento em série de $\left(1 - \frac{c}{c_o}\right)^{-1}$ e desprezando os termos de ordem superior à primeira (soluções moderadamente concentradas), obtém-se, finalmente,

$$\ln \Lambda = \ln A - \frac{k}{Q} \frac{1}{c_o} + \frac{k}{Q} \frac{c}{c_o^2} \quad (4)$$

Este tratamento parece mais fundamentado que o mecanismo proposto por STRONG & KRAUS (9) para justificar o comportamento das soluções concentradas, tendo em conta uma dependência da viscosidade e da associação iónica.

As equações de ROBINSON & STOKES (10) e de WISHAW & STOKES (11) para soluções concentradas não são mais do que extensões do tratamento de Onsager para as soluções diluídas, baseadas no modelo hidrodinâmico. O seu ajustamento aos dados experimentais é aceitável para soluções aquosas de electrólitos uni-univalentes até concentrações 6M. Para soluções em solventes de mais baixa constante dieléctrica é de admitir que apresentem diferenças análogas à da equação de Onsager para soluções diluídas.

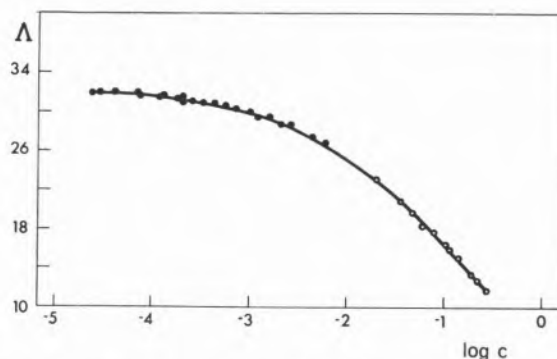


Fig. 1 — Variação da condutibilidade equivalente de soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C. • — este trabalho. o — Ref. 13.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

O nitrobenzeno empregado na preparação das soluções foi purificado por destilação a baixa pressão e passado numa coluna de alumina activada. O sal foi preparado pelo processo indicado por WALDEN *et al.* (12) e recristalizado duas vezes em água e duas em etanol. As soluções foram preparadas por pesagem e manipuladas numa caixa de luvas em atmosfera de azoto seco. Empregou-se uma célula de condutibilidade em forma de U com eléctrodos de platina platinada, tendo uma constante de $5,201 \text{ cm}^{-1}$. As determinações foram feitas empregando uma ponte com a precisão de 0,05 %. Utilizou-se a frequência de 1000 Hz. A variação das resistências observada era tão pequena que não se justificou a extrapolação para o valor infinito da frequência.

As densidades das soluções foram determinadas com um picnómetro de dupla haste graduada.

Todas as determinações de condutibilidade e densidade foram feitas a $25^\circ \pm 0,01$.

3 — RESULTADOS

Os resultados das determinações da densidade e condutibilidade equivalente para as soluções utilizadas, até ao limite da solubilidade do sal, a 25°C , estão representados no quadro I. Na fig. 1 está re-

Quadro I

Condutibilidade e densidade de soluções de picrato de tetra-etilamónio a 25°C

c	d	X	Λ_{exp}
0,2621	1,2071	$3,1305 \times 10^{-3}$	11,94
0,2151	1,2054	$2,796 \times 10^{-3}$	13,00
0,1898	1,2048	$2,576 \times 10^{-3}$	13,57
0,1398	1,2028	$2,104 \times 10^{-3}$	15,05
0,1111	1,2020	$1,790 \times 10^{-3}$	16,11
0,1102	1,2022	$1,777 \times 10^{-3}$	16,12
0,1009	1,2018	$1,670 \times 10^{-3}$	16,55
0,07714	1,2010	$1,364 \times 10^{-3}$	17,69
0,06010	1,2004	$1,132 \times 10^{-3}$	18,53
0,04679	1,2000	$0,9271 \times 10^{-3}$	19,81
0,03501	1,1992	$0,7348 \times 10^{-3}$	20,99
0,01974	1,1990	$0,4553 \times 10^{-3}$	23,11

presentada a variação da condutibilidade equivalente em função do logaritmo da concentração. Incluíram-se no gráfico os resultados obtidos, noutra trabalho (13), para soluções mais diluídas, para efeitos de comparação. Esta variação não é linear, dentro dos limites de concentração que utilizámos, ao contrário do que foi encontrado por CAMPBELL (1, 4) para soluções aquosas mais concentradas.

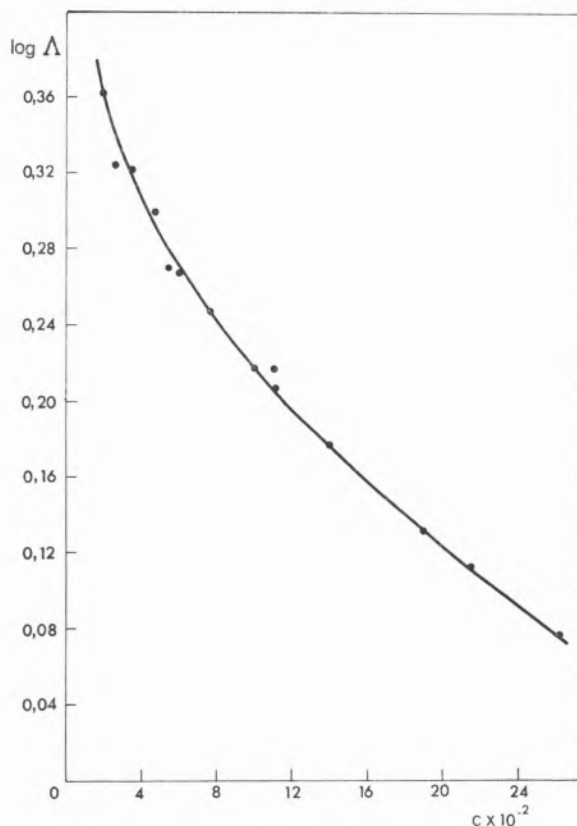


Fig. 2 — Variação do logaritmo da condutibilidade equivalente de soluções concentradas de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C .

4 — DISCUSSÃO

4.1 — Condutibilidade

Na fig. 2 está representada a variação do logaritmo da condutibilidade equivalente em função da concentração das soluções. A variação não é linear,

como seria previsto pela equação (4). Duas razões podem estar na base deste desacordo. Ou c_0 não é tão grande que justifique a aproximação que fizemos na dedução de (4), desprezando os termos

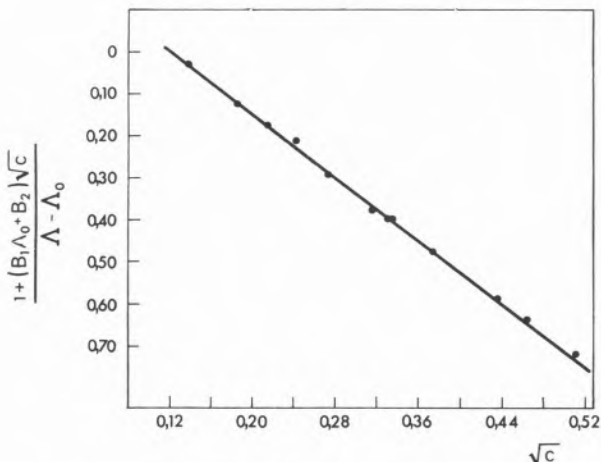


Fig. 3 — Representação gráfica da equação (6).

de ordem superior à primeira, no desenvolvimento em série, ou, pelo contrário, a hipótese admitida por Angell e contida na equação (1) não é válida para soluções de solventes orgânicos de baixa constante dielétrica. Não possuímos dados que permitam decidir sobre as duas hipóteses, mas o facto de a curva tender para a linearidade à medida que a concentração aumenta é contrária à primeira. Não parece, por outro lado, ter grande significado o atribuir valores a c_0 , com o simples objectivo de obter uma concordância entre a equação (4) e os dados experimentais, visto c_0 não poder ser calculado de forma independente.

A equação de ROBINSON & STOKES (10)

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{(B_1\Lambda_0 + B_2)\sqrt{c}}{1 + B a \sqrt{c}} \quad (5)$$

foi também ensaiada para estas soluções em nitrobenzeno.

Utilizou-se a forma

$$1 + \frac{(B_1\Lambda_0 + B_2)\sqrt{c}}{\Lambda - \Lambda_0} = - Ba\sqrt{c} \quad (6)$$

usando para Λ_0 o valor 32,45, determinado anteriormente (13), e para a constante dielétrica e viscosidade do solvente, respectivamente, 34,79 u.c.g.s. e 0,01855 P.

Se a equação for válida, a representação gráfica

do primeiro membro em função de $c^{1/2}$ deverá ser uma recta, passando pela origem e de cujo coeficiente angular se pode deduzir o parâmetro a . Obtém-se efectivamente uma recta que está representada na fig. 3. A análise efectuada pelo método dos mínimos quadrados conduziu a uma ordenada na origem ligeiramente diferente de zero (0,0225). Pelo coeficiente angular da recta determinou-se para o parâmetro a o valor 3,8 Å, que difere substancialmente do resultado 2,5 Å obtido anteriormente (13) para soluções diluídas.

A equação de Wishaw & Stokes (11) da forma

$$\Lambda = \left(\Lambda_0 - \frac{B_2\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \right) \times \left(1 - \frac{B_1\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \times F \right) \quad (7)$$

Quadro II

Comparação entre o valor experimental da condutibilidade equivalente e o valor calculado, segundo a equação (7)

$c^{1/2}$	Λ_{exp}	Λ_{cal} a=2,5	$\frac{\Lambda_{cal}-\Lambda_{exp}}{\Lambda_{exp}} \times 100$	Λ_{cal} a=3,8	$\frac{\Lambda_{cal}-\Lambda_{exp}}{\Lambda_{exp}} \times 100$
0,5120	11,94	13,74	15,1	16,13	35,1
0,4638	13,00	14,69	13,0	16,89	29,9
0,4357	13,57	15,30	11,3	17,34	22,7
0,3739	15,05	16,76	11,4	18,50	22,9
0,3333	16,11	17,83	10,7	19,37	20,2
0,3320	16,12	18,11	12,3	19,64	21,8
0,3177	16,55	18,27	10,4	19,73	19,2
0,2777	17,69	19,47	10,1	20,72	17,1
0,2450	18,53	20,54	10,8	21,61	16,6
0,2163	19,81	21,23	7,22	22,46	13,4
0,1871	20,99	22,66	7,95	23,40	11,5
0,1405	23,11	24,62	6,53	25,11	8,65

foi igualmente ensaiada. Fez-se o cálculo do valor de Λ para cada concentração, com o objectivo de o comparar com os resultados experimentais. Utilizou-se para o parâmetro a quer o valor 2,5, obtido para soluções diluídas (13), quer o valor 3,8, calculado anteriormente. No quadro II registam-se os valores da condutibilidade equivalente determinado experimentalmente e os valores calculados. Indicam-se ainda os desvios como percentagem do valor experimental. É manifesto que o desacordo é apreciável, sendo maiores os desvios quando se atribuiu ao parâmetro a o valor obtido pela análise da equação (5). Se bem que longe de serem aceitáveis, os desvios são muito menores quando se usa o valor 2,5, que foi obtido com soluções diluídas. Parece, portanto, que o valor do parâmetro a

Quadro III

Volumes molares aparentes de soluções de picrato de tetra-etilamónio a 25°C

$c_{\text{mole}}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}$	$\Phi_{\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}}$
0,5120	268,3
0,4638	268,1
0,4357	266,6
0,3739	266,9
0,3333	264,6
0,3320	262,7
0,3177	262,7
0,2777	260,2
0,2450	257,4
0,2163	252,7
0,1871	256,2
0,1405	231,4

deve ser bastante inferior a 2,5 Å, o que não é muito aceitável em face das dimensões dos iões do sal. Os desvios diminuem quando a concentração baixa, donde se conclui que a equação não é válida para estas concentrações, contrariamente ao que se supõe na sua dedução.

4.2 — Densidades

As densidades das soluções são correctamente descritas pela equação

$$d = 1,1974 - 0,01074 c + 0,01236 c^{\frac{3}{2}}$$

até à concentração cerca de 0,16 mole dm^{-3} . As soluções mais concentradas afastam-se apreciavelmente. Este facto é aceitável na medida em que esta equação foi estabelecida a partir dos resultados da teoria de DEBYE-HÜCKEL (15), com aproximações que deixam de ser válidas para soluções concentradas e cuja utilização é discutível em relação às soluções em solventes não aquosos. Com os valores das densidades calcularam-se os volumes molares aparentes que constam do quadro III utilizando a equação

$$\Phi = \frac{M}{d_0} - \frac{1\,000}{d_0} \frac{(d - d_0)}{c} \quad (8)$$

onde M é a massa molecular do sal, c a concentração em moles dm^{-3} e d e d_0 são as densidades da solução e do solvente, respectivamente.

A variação dos volumes molares aparentes com a concentração é traduzida pela equação

$$\Phi = \Phi_0 + S c^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

que descreve os valores calculados por (8) até à concentração 0,16 mole dm^{-3} . Pelo método dos mínimos quadrados encontrou-se o volume molar $\Phi_0 = 240,8 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ e para S o valor 68,5, valores que comparam com os que se encontram na literatura para outros solventes, tendo presentes as diferenças características.

BIBLIOGRAFIA

1. Stockes, J. M. e Stockes, R. H., *J. Phys. Chem.*, **62**, 497 (1958).
2. Treiner, C. e Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2576 (1965).

3. Brummer, S. B. e Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1816 (1961).
4. Macedo P. B. e Litovitz, T. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
5. Barreira, F. e Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1359 (1968).
6. Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 34 (1969).
7. Angell, C. A., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3988 (1966).
8. Adam, G. e Gibbs, J. H., *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).
9. Strong, L. E. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 166 (1950).
10. Robinson, R. A. e Stokes, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1991 (1954).
11. Wishaw, B. F. e Stockes, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2065 (1954).
12. Walden, P., Ulich, H. e Buch, G., *Z. Physik. Chem.*, **123**, 438 (1926).
13. Santos, M. C., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 50 (1969).
14. Campbell, A. N. e Debus, G. H., *Can. J. Chem.*, **34**, 1232 (1956).
15. Root, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 850 (1933)

ABSTRACT

The conductance of concentrated solutions of tetra-ethylammonium picrate in nitrobenzene at 25°C was studied up to the limit of the solubility. The results were discussed in terms of the generally accepted models. The molar partial volume is also evaluated.

Recebido 11 . Fevereiro . 1969



CONDUTIBILIDADE DE SOLUÇÕES DE IODETO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A 25.°C.

M. ALICE INOCÊNCIO

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

Determinou-se a condutibilidade de soluções de iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C. Os resultados foram analisados em termos da teoria de Shedlovsky e de Fuoss-Onsager e comparados com os obtidos noutros solventes.

1 — INTRODUÇÃO

Dentro de um programa que visa o estudo sistemático de fenómenos de transporte em fase líquida, tem sido realizada neste laboratório uma série de trabalhos (1, 2, 3) que tiveram como tema geral o estudo da condutibilidade de soluções de picratos de *tetra*-alquilamónio em nitrobenzeno. Trata-se de um dissolvente que apresenta propriedades tais como constante dieléctrica relativamente elevada e não associação, que permitem uma larga generalização dos resultados obtidos nas suas soluções. Os picratos dos iões *tetra*-alquilamónio caracterizam-se por serem formados por iões volumosos e de dimensões semelhantes, o que tem permitido, por vezes, adoptar, com razoável aproximação, que os respectivos números de transporte sejam iguais a 0,5.

Interessa estudar, paralelamente, o comportamento de sais em que isto se não verifica, para averiguar em que medida é possível generalizar as conclusões obtidas e mostrar que elas não resultam daquela circunstância particular.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

O nitrobenzeno utilizado na preparação das soluções foi purificado por duas destilações sucessivas a baixa pressão e passado por uma coluna de alumina activada, para eliminar os nitrofenóis que têm pontos de ebulição muito próximos do dissolvente.

Utilizou-se um iodeto de *tetra*-etilamónio comercial que foi purificado por dissolução numa mistura de metanol e clorofórmio 1/20 (v/v) seguida de precipitação por adição de benzeno (4).

As soluções foram preparadas por pesagem e manipuladas numa caixa seca onde se realizou também a última fase da purificação do nitrobenzeno. No cálculo das concentrações admitiu-se que a densidade das soluções era igual à do dissolvente puro (a concentração das soluções não foi além de $3,7 \times 10^{-3}$ moles dm^{-3}).

Na determinação da condutibilidade das soluções usaram-se células do tipo devido a Washburn com eléctrodos maciços de platina que foram submetidos a uma ligeira platinização. Utilizaram-se duas células com as constantes $0,1363 \text{ cm}^{-1}$ e $0,1377 \text{ cm}^{-1}$,

que foram determinadas com soluções de cloreto de potássio cuja condutibilidade específica se calculou pela equação de Lind *et al.* (5). A ponte de condutibilidade era constituída por componentes com precisão não inferior a 0,05 % e mostrou ser sensivelmente independente da frequência. A variação observada na resistência das soluções quando a frequência variava entre 1000 e 4000 Hz era da ordem da imprecisão da medida e assim não se justificava a extrapolação para frequência infinita. Todas as determinações foram feitas, utilizando a frequência de 1000 Hz.

Usou-se um termóstato de óleo mantido a 25,00° C.

3 — RESULTADOS

Os resultados das determinações estão registados no quadro I. A variação da condutibilidade equivalente em função da raiz quadrada da concentração encontra-se na fig. 1.

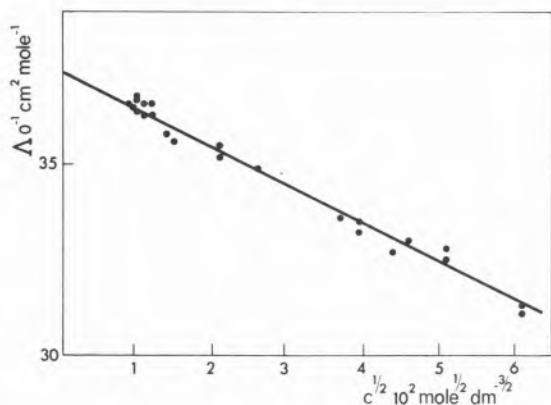


Fig. 1 — Variação com a concentração da condutibilidade equivalente de soluções de iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C.

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com os valores do quadro I calculámos a condutibilidade equivalente limite, admitindo como primeira aproximação uma simples extrapolação linear em $c^{1/2}$. O cálculo dos coeficientes da recta, pelo método dos mínimos quadrados, conduz a

$$\Lambda = 37,41 - 99,05 c^{1/2} \quad (1)$$

O coeficiente angular, — 99,05, é bastante diferente do valor limite de Onsager, — 72,81, que se obtém utilizando para a viscosidade e constante dielétrica do nitrobenzeno, respectivamente, os valores 1,844 cP e 34,87 c. g. s. Esta diferença sugere que haja associação iónica, razão por que os resultados experimentais foram analisados pelo método de FUOSS & KRAUS (6), obtendo-se $\Lambda_o = 37,25$, valor que pode considerar-se não significativamente diferente do anterior. A constante de dissociação resulta, por este cálculo, igual a 0,04157, ou seja $K_A = 24,06$.

Os resultados anteriores são de molde a justificar a análise por equação de FUOSS & ONSAGER (6).

$$\Lambda = \Lambda_o - S(c\gamma)^{1/2} + Ec\gamma \log c\gamma + Jc\gamma - K_A \Lambda_o f^2 c\gamma \quad (2)$$

para electrólitos associados.

Para a avaliação dos parâmetros desconhecidos da equação (2) utilizou-se o programa de KAY (7), recorrendo a um computador I. B. M. 650 (1). Os resultados foram:

$$\Lambda_o = 37,33 \quad K_A = 38,21 \quad a = 7,9 \quad A^\circ$$

A concordância com os valores anteriormente indicados, em termos de Λ_o , é perfeitamente aceitável. A constante de associação difere bastante do valor anteriormente encontrado pelo método de Fuoss e Kraus.

Os três valores que obtivemos para Λ_o , que são praticamente constantes em face dos erros experimentais, podem ser comparados com o resultado que se obtém à custa das condutibilidades iónicas $\lambda_{I^-} = 21,25$ e $\lambda_{Et_4N^+} = 16,1$ obtidas por COETZEE & CUNNINGHAM (8) ($\Lambda_o = 37,35$). A concordância é muito boa, o que vem confirmar a validade das hipóteses, um tanto discutíveis *a priori*, que foram utilizadas para a obtenção destas condutibilidades

(1) Agradecemos ao Dr. R. L. Kay do Mellon Institute (U. S. A.) a cedência do programa, ao director do Centro de Cálculo Científico da Fundação Calouste Gulbenkian a autorização para a realização dos cálculos no seu computador e ao Dr. António Cadete a adaptação do programa e a assistência durante a realização dos cálculos.

iónicas. Nessas condições podemos aceitar com certa confiança o valor $\lambda_{Et,N^+} = 16,1$, com o que, recorrendo a trabalho anterior (2), se obtém para o ião picrato $\lambda_{Pi^-} = 16,4$.

Quadro I

Condutibilidades equivalentes de soluções de iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C

C mole dm ⁻³	Λ	$\Delta_1\Lambda$	$\Delta_2\Lambda$
0,8581 × 10 ⁻⁴	36,61	+0,12	+0,05
0,9019 × 10 ⁻⁴	36,47	0	-0,07
1,014 × 10 ⁻⁴	36,78	+0,37	+0,30
1,035 × 10 ⁻⁴	36,39	-0,01	-0,09
1,035 × 10 ⁻⁴	36,70	+0,30	+0,22
1,278 × 10 ⁻⁴	36,25	-0,04	-0,13
1,278 × 10 ⁻⁴	36,63	+0,34	+0,25
1,474 × 10 ⁻⁴	36,32	+0,11	+0,02
1,474 × 10 ⁻⁴	36,56	+0,34	+0,26
2,085 × 10 ⁻⁴	35,78	-0,20	-0,30
2,176 × 10 ⁻⁴	35,66	-0,35	-0,46
4,392 × 10 ⁻⁴	35,15	-0,18	-0,31
4,392 × 10 ⁻⁴	35,54	+0,11	+0,08
6,573 × 10 ⁻⁴	34,89	+0,03	-0,11
12,88 × 10 ⁻⁴	33,56	-0,33	-0,49
13,60 × 10 ⁻⁴	33,51	-0,22	-0,45
15,58 × 10 ⁻⁴	33,24	-0,26	-0,49
15,58 × 10 ⁻⁴	33,54	+0,04	-0,19
19,61 × 10 ⁻⁴	32,66	-0,37	-0,66
21,02 × 10 ⁻⁴	33,05	+0,18	-0,10
25,72 × 10 ⁻⁴	32,52	+0,13	-0,24
25,72 × 10 ⁻⁴	32,84	+0,45	+0,08
37,59 × 10 ⁻⁴	31,11	-0,23	-0,90
37,59 × 10 ⁻⁴	31,32	-0,02	-0,69

$\Delta_1\Lambda$ — desvios em relação aos valores calculados pela equação (1)

$\Delta_2\Lambda$ — desvios em relação aos valores calculados pela equação (2)

Embora a regra de Walden possa ser muito discutível, em termos teóricos, ela constitui uma relação aproximada, fenomenologicamente aceitável, que tem sido muitas vezes utilizada para a avaliação de condutibilidades equivalentes limites em sistemas não estudados directamente. DAGGETT, BAIR & KRAUS (9) determinaram para a condutibilidade

iónica dos iões iodeto e tetra-etilamónio, na água, respectivamente 76,80 e 32,66. Utilizando para a água a viscosidade $8,949 \times 10^{-3}$ P e recorrendo à regra de Walden, obter-se-ia para condutibilidade equivalente do iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno 53,12. Fazendo cálculo idêntico em relação ao valor de $\Lambda_0 = 186,61$ obtido por HARKNESS & DAGGETT (10) no etanonitrilo, obtém-se para Λ_0 no nitrobenzeno 34,83. Este valor é muito mais próximo do obtido experimentalmente por nós. Facto que não surpreende, na medida em que as constantes dieléctricas do nitrobenzeno e do etanonitrilo são próximas (respectivamente 34,87 e 36,1). Considerando os valores obtidos para a água, etanonitrilo e nitrobenzeno, a variação do produto de Walden não é monótona em relação à constante dieléctrica do solvente (0,979; 0,642; 0,688), como seria exigido pela relação de Fuoss

$R = R_\infty + BD^{-1}$ (11) que tem em consideração a relaxação dos dipolos do solvente. As relações mais completas devidas a BOYD (12) e ZWANZIG (13) implicam igualmente a variação monótona do produto de Walden em relação à constante dieléctrica do solvente. Uma vez mais, parece ser difícil aceitar a regra de Walden como mais do que uma aproximação que ao passar da água aos solventes orgânicos conduz a resultados bastante precários. A utilização da equação (2) na análise dos resultados experimentais conduziu para o parâmetro a ao valor 7,9 Å. Ele pode ser igualmente calculado a partir das constantes de associação, pelo teoria de Bjerrum. Recorrendo à constante de associação $K_A = 24,06$, como resulta da análise pelo método de Fuoss e Kraus, obtém-se para o parâmetro a o valor 3,37 Å. Fazendo cálculos análogos com os dados de HARKNESS & DAGGETT (10), relativos a soluções do mesmo sal em etanonitrilo, o valor de a viria igual a 4,98 Å. Este resultados não só não são coincidentes, como impõe a teoria, que admite a constância de a , como são incompatíveis com os valores 2,20 e 4,00 geralmente aceites para os raios iónicos do I e Et_4N^+ . O resultado obtido a partir da equação (2) é muito mais conforme com estes últimos.

Faz isto com que deva ser considerada com reserva a determinação destes parâmetros, que, na realidade, podem ter um simples carácter formal e o seu valor ser dependente do método de cálculo.

Ressalve-se, no entanto, que para estes valores da constante dielétrica (nitrobenzeno e etanonitrilo) a expressão de Bjerrum que dá a constante de associação é muito pouco sensível ao parâmetro a (14). Daí o cálculo em sentido contrário (cálculo de a a partir de K_A) poder estar afectado de erros apreciáveis que justifiquem, em certa medida, as discrepâncias encontradas.

BIBLIOGRAFIA

1. Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 72, (1963).
2. Santos, M. C., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 50 (1969).
3. Barreira, M. L., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 40 (1969).
4. Supin, G. S., *Zh. Analit. Khim.*, **16**, 359 (1961).
5. Lind, J. F., Zwolenik, J. J. e Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).
6. Fuoss, R. M. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
7. Kay, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2099 (1960).
8. Coetzee, J. F. Cunningham, G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2529 (1965).
9. Daggett Jr., H. M., Bair, E. J. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 799 (1951).
10. Harkness, A. C. e Daggett Jr., H. M., *Can. J. Chem.*, **43**, 1215 (1965).
11. Fuoss, R. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 807 (1959).
12. Boyd, R. H., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1281 (1961).
13. Zwanzig, R., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1603 (1963).
14. Kraus, C. A., *J. Phys. Chem.*, **60**, 129 (1956).

Recebido 11 . Fevereiro . 1969

ABSTRACT

The conductance of tetra-ethylammonium iodide in nitrobenzene at 25°C was determined and analysed in terms of the Shedlovsky and Fuoss-Onsager treatments. The behaviour on other solvents was compared.



CONDUCTANCES IN ETHYLENE GLYCOL

MARIA DO CARMO M. NUNES DOS SANTOS (1)

Department of Chemistry,
Imperial College of Science and Technology,
London, S. W. 7, England

The limiting equivalent conductances of several salts in ethylene glycol at 25°C have been reviewed and in many cases recalculated. Using the limiting transference number of KCl in glycol, the limiting equivalent conductances of the individual ions have been obtained.

Ethylene glycol is a solvent that in some respects is considered similar to water as was pointed out by GURNEY (16). Its dielectric constant (37.7²⁰) is high enough for most salts dissolved in it to be largely dissociated, and its main distinction is its very high viscosity (0.168 poise²).

Table I lists the limiting conductances (Λ^0) at 25°C obtained in glycol itself. It can be seen that two different values have been reported for KCl and it seems that the correct one is that given by ACCASCINA *et al.* (1) because in a private communication from Prof. ERDEY-GRÚZ (19) it was stated that the conductance of 0.01 M KCl in glycol is $8.66 \pm 0.01 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$ at 25°C.

Table I
Limiting conductances in pure glycol at 25°C

Salt	Λ^0	$10^4 K_{\text{diss}}$	Extrapolation method used	Ref.
HCl	21.2	—	?	8
KCl	9.693	33000 ^(a)	Fuoss-Onsager	1
KCl	8.1	—	?	8
NaCl	8.18	—	Fuoss-Onsager	2
LiCl	7.185	—	Fuoss-Onsager	3
TlCl	10.38	60 ^(a)	Shedlovsky	4
		1000	Shedlovsky	4
		46000	Onsager	4
PbCl ₂	7.73	26	?	5,15
NaBr	8.087	—	Fuoss-Onsager	6
Bu ₄ NBr	6.496	—	Fuoss-Onsager	7
HNO ₃	29.8	—	?	8
NaNO ₃	7.6	—	?	8
KNO ₃	9.6	—	?	8
AgNO ₃	9.93	3200	Shedlovsky	14
AgNO ₃	9.14	1100	Shedlovsky	9
AgNO ₂	9.038	14.3	Shedlovsky	10
Et ₄ NPic	4.41	1300	Fuoss-Onsager	13

(a) Values obtained by the author using the Shedlovsky method.

(1) On leave of absence from Núcleo de Química-Física (Comissão de Estudos da Energia Nuclear-I.A.C.)—Lisbon.

There are also two different values for $\Lambda^\circ(\text{AgNO}_3)$ differing by 8%. It would be interesting to find out which is the correct one and it might be pointed out that the higher value was obtained 40 years ago.

In the case of sulphuric acid (8), only specific conductivities have been published and these graphically, so that no accurate Λ° value can be derived.

In the case of barium and nickel perchlorates (17), Λ versus the square root of concentration gave curved plots which, when extrapolated to zero concentration, gave negative values for Λ° . No result can therefore be listed for these salts.

In order to get Λ° , the equations employed have been the Shedlovsky (1938) extrapolation method based on the Debye-Hückel-Onsager conductance equation

$$\Lambda/\alpha = \Lambda^\circ - (\sigma + \Theta\Lambda^\circ)\sqrt{\alpha c}$$

where Λ is equivalent conductance, Λ° limiting con-

ductance, α the degree of dissociation and c the concentration in equivalents per litre. Θ and σ are respectively equal to 0.688 and 4.64 in glycol at 25°C. This method is not so accurate as the Fuoss-Onsager method based on the equation (21)

$$\Lambda/\alpha = \Lambda^\circ - S\alpha^{\frac{1}{2}} c^{\frac{1}{2}} + E\alpha c \log \alpha c + J\alpha c$$

where $S = (\sigma + \Theta\Lambda^\circ)$ and E and J are parameters of the theory.

Looking at table I it is noticed that the strongest electrolytes are KCl , AgNO_3 and TlCl , but in all these cases K_{diss} is so big that value itself has no real significance. Several of the other salts, too, are effectively completely dissociated.

In several instances workers in the literature measured conductances in various water-glycol mixtures but not in pure glycol. These results are given in table II. Examination of the figures showed that, at any given salt concentration, plots of Λ versus the square root of the glycol concentration

Table II
Limiting conductances in water-glycol mixtures at 25°C

Glycol %	Salt	Λ°	$10^4 K_{\text{diss}}$	Extrapolation method used	Ref.
27.11	ZnSO_4	72.0	25.1	Fuoss-Kraus,	11
39.14	ZnSO_4	52.7	18.4	Shedlovsky	11
52.20	ZnSO_4	36.7	11.0	and Davies	11
100	ZnSO_4	$4.3 \pm 2^{(a)}$	—	—	—
35.03	CuSO_4	57.8	20.8	Fuoss-Kraus, Shedlovsky and Davies	11
18.65	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78.0	0.84	Fuoss-Kraus,	11
26.41	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63.0	0.64	Shedlovsky	11
33.19	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51.5	0.49	and	11
39.57	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42.0	0.38	Davies	11
100	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4.6 \pm 2^{(a)}$	—	—	—
24.25	$\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	87.0	—	Davies	12
32.26	$\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	71.0	—	Davies	12
37.14	$\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	65.0	—	Davies	12
42.47	$\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	57.0	—	Davies	12
100	$\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \pm 2^{(a)}$	—	—	—

(a) Extrapolation carried out by the author by plotting Λ° against square root of % of glycol as shown in fig. 1.

gave straight lines. (Straight lines were also obtained when plotting the specific conductivity of water-glycol solvent mixtures against the square root of the normality of water in the mixtures). Plots of Λ versus the glycol concentration itself, however, gave curved plots. Examples are shown in fig. 1 which shows how limiting conductances in pure glycol can be estimated from the intercepts of the square root plots.

In moving boundary transference work to be published (18), the limiting transference numbers of KCl were obtained. By combining these with the limiting conductances in glycol the limiting equivalent conductances of individual ions may be

obtained, and these are given in table III. It was not possible to get the limiting equivalent conductances of all the ions involved because not enough values of Λ° of the relevant electrolytes were available.

Inspection shows that for H^+ , Ag^+ , NO_3^- and NO_2^- ions the limiting conductance depends on the electrolyte chosen. The conductances of some electrolytes are therefore clearly incorrect, and further work is necessary.

Table III

Limiting ionic equivalent conductances in pure glycol
($cm^2 equiv^{-1} ohm^{-1}$) at 25° C

Cation	λ°_+	Anion	λ°_-
K ⁺	4.620	Cl ⁻	5.073
Na ⁺	3.11	Br ⁻	4.98
Li ⁺	2.112	NO ₃ ⁻	4.49 (b)
Tl ⁺	5.31	NO ₃ ⁻	4.98 (c)
Pb ⁺⁺	2.66	NO ₂ ⁻	3.60 (b); 4.10 (c)
Bu ₄ N ⁺	1.52	NO ₂ ⁻	4.39 (b); 4.88 (c)
H ⁺	16.1 (a)		
H ⁺	25.3 (b)		
H ⁺	24.8 (c)		
Ag ⁺¹⁴	5.44 (b); 4.94 (c)		
Ag ⁺⁹	4.65 (c); 4.16 (c)		

The superscripts refer to values obtained using the limiting conductances of (a) HCl, (b) NaNO₃ and (c) KNO₃.

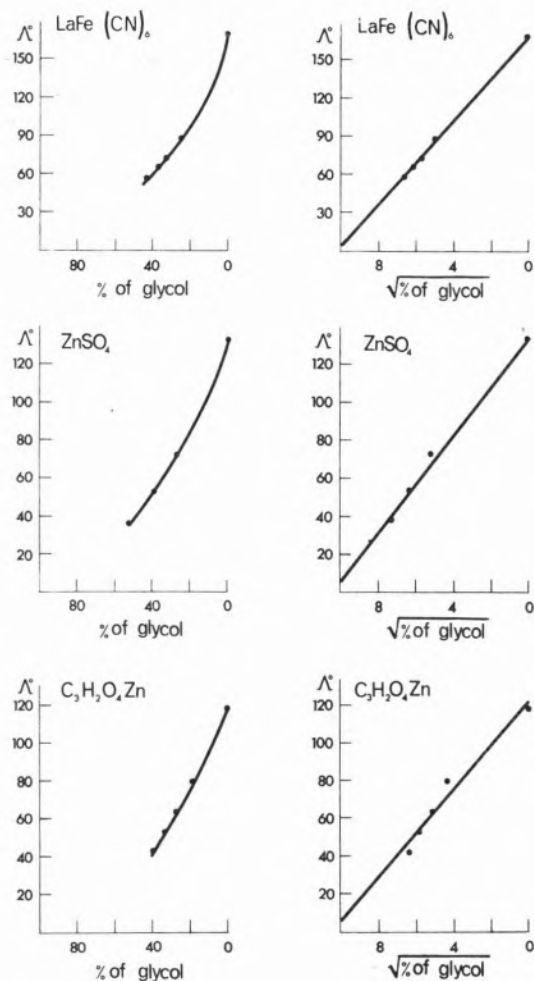


Fig. 1 — Limiting conductances of different salts in glycol-water mixtures.

It can be seen from table III that $\lambda^\circ(K^+) > \lambda^\circ(Na^+) > \lambda^\circ(Li^+)$, and the same relation is observed in water and many other solvents. Thus Li^+ is a more solvated ion in glycol than Na^+ , and Na^+ than K^+ . Similarly, the smaller Cl^- ion must be more heavily solvated than Br^- because their limiting equivalent conductances are practically the same. Hydrogen is much faster than any other ion which shows that it moves through glycol by a proton-jumping mechanism.

Since the main effect on λ^0 is that of the viscosity of the solvent (η^0), it is of interest to see how the simplest possible relation, Walden's rule

$$\lambda^0 \eta^0 = \text{constant}$$

holds for the largest ion (Bu_4N^+) and therefore the most favourable example. Table IV gives the data at 25°C for various solvents, with η^0 stated in centipoises.

Table IV

Solvent	Methanol ²²	Nitromethane ²⁴	Water ²³	Nitrobenzene ²⁴	Formamide ²⁵	Glycol
τ^0	0.5445	0.627	0.8951	1.83	3.30	16.8
λ^0	39.12	34.12	19.13	11.9	6.82	1.52
$\lambda^0 \tau^0$	0.213	0.214	0.171	0.218	0.225	0.255

$\lambda^0 \tau^0$ is abnormally small in water, constant for methanol and nitromethane and for the other more viscous solvents such as nitrobenzene, formamide and glycol there is an increase of the Walden product with increase of τ^0 . However, this increase is not so sudden as is the increase of τ^0 .

ACKNOWLEDGMENTS:

I wish to thank Dr M. Spiro for his interest and helpful suggestions during the course of the work. The author is also grateful for a N.A.T.O. Fellowship during the tenure of which this work was carried out.

REFERENCES

1. Accascina, F. and Petrucci, S., *Ric. Sci.*, **30**, 808 (1960).
2. Accascina, F., D'Aprano, A. and Goffredi, M., *Ric. Sci.*, **34**, 151 (1964).
3. Accascina, F. and Goffredi, M., *Ric. Sci.*, **37**, 1126 (1967).

4. Garrett, A. B. and Vellenga, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 225 (1945).
5. Norman, J. W. and Garrett, A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 110 (1947).
6. Accascina, F. and D'Aprano, A., *Ric. Sci.*, **36**, 257 (1966).
7. D'Aprano, A. and Triole, R., *Ric. Sci.*, **34**, 443 (1964).
8. Kirby, P. and Maass, O., *Can. J. Chem.*, **36**, 456 (1958).
9. Griffiths, V. S. and Lawrence, K. S., *J. Chem. Soc.*, 473 (1956).
10. Griffiths, V. S. and Pearce, M. L., *J. Chem. Soc.*, 3243 (1957).
11. James, J. C., *J. Chem. Soc.*, 153 (1951).
12. James, J. C., *J. Chem. Soc.*, 1094 (1950).
13. Accascina, F. and Petrucci, S., *Ric. Sci.*, **30**, 1164 (1960).
14. Müller, R., Raschka, V. and Wittmann, M., *Monatsh. Chem.*, **48**, 659 (1927).
15. James, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3243 (1949).
16. Gurney, R. W., «Ionic Processes in Solution», 1st ed., McGraw-Hill Book Co. Inc., London, 1953, p. 186.
17. Chaney, A. L. and Mann, C. A., *J. Phys. Chem.*, **35**, 2289 (1931).
18. Santos, M. C. and Spiro, M., to be published.
19. Erdey-Grúz, T., private communication to Dr. M. Spiro, Jan. 1969.
20. Akerlöf, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932).
21. Fuoss, R. M. and Onsager, L., *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).
22. Butler, J. P., Schiff, H. I. and Gordon, A. R., *J. Chem. Phys.*, **19**, 752 (1951).
23. Daggett, H. M., Bair, E. J. and Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 789 (1951).
24. Blum, S. and Schiff, H. I., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1220 (1963).
25. Notley, J. M., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1965, p. 134.

Recebido 11. Fevereiro. 1969

RESUMO

Faz-se a revisão dos dados sobre a condutibilidade equivalente-limite de soluções de vários sais em glicol etilénico a 25°C. Nalguns casos os valores foram recalculados. Obteve-se a condutibilidade equivalente-limite de vários iões usando os números de transferência para o KCl em glicol.



**STUDIES ON URANYL COMPLEXES — V
HEATS AND ENTROPIES OF FORMATION
OF URANYL CHELATES OF
POLYAMINOCARBOXYLIC ACIDS**

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. LOURDES SADLER SIMÕES

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

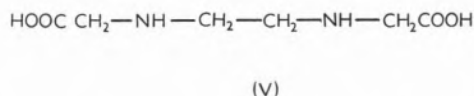
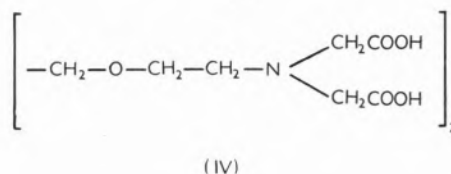
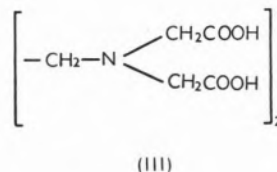
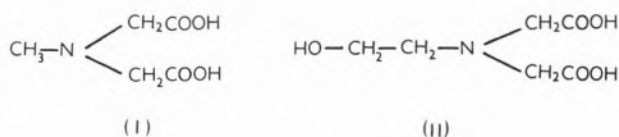
The heats and entropies of formation of the uranyl chelates of methyliminodiacetic acid, N-hydroxyethyliminodiacetic acid, ethylenediamine-NN'-diacetic acid, ethylenediaminetetracetic acid and ethyleneglycol-bis(aminoethyl ether) tetracetic acid have been determined by potentiometric titrations over a wide range of temperatures. Enthalpy effects are small and unfavourable; the reactions are determined by the entropy variations alone. The enthalpy and entropy variations on formation of the protonated species of the complexones are both favourable and the last ones may be correlated with the type of intramolecular hydrogen bridges which occurs in these systems.

1 — INTRODUCTION

The complexation of the uranyl cation by polyaminocarboxylic acids has been extensively investigated in our laboratories in recent years (1, 2) but only stability data has been reported, since these were enough to characterize the species formed and to evaluate possible analytical applications.

Yet, the enthalpy and entropy variations on complex formation are of great interest, since they allow a deeper insight into the nature of the reaction, clarifying the factors that determine the extent to which it takes place.

In no previous work have these functions been determined for the uranyl complexes of polyaminocarboxylate ligands and only in very few other instances for other complexes of this cation; in the present paper we report values of ΔH° and ΔS° for the simple species formed with methylimino diacetic acid (MIMDA) — I —, N-hydroxyethyliminodiacetic acid (HIMDA) — II —, ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) — III —, ethyleneglycol-bis(aminoethyl ether) tetracetic acid (EGTA) — IV — and ethylenediamine NN'-diacetic acid (EDDA) — V —.



The reason for this selection of ligands becomes obvious when their structures are considered; indeed, the molecules of MIMDA and HIMDA

correspond to one half the moiety of the molecules of EDTA and EGTA; EDDA is of particular interest since we have found that although it is a potentially less powerful ligand than EDTA or EGTA, it effectively acts as tetradentate towards the UO_2^{2+} ion whereas the others act only as terdentate.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTS

Methyliminodiacetic acid, ethylenediamine NN'-diacetic acid, ethylenediaminetetracetic acid and ethyleneglycol-bis (aminoethyl ether) tetracetic acid were obtained from commercial sources (B. D. H., K & K and Fluka); very pure products which titrated to 99.9% were obtained by repeated crystallizations from deionised water.

N-Hydroxyethyliminodiacetic acid was prepared from ethanolamine and β -chloroacetic acid by a standard procedure and recrystallized from water-ethanol mixtures until its purity was above 99.5% as determined by titration.

Uranyl nitrate. A Merck analytical grade product was used; solutions were standardized gravimetrically by ignition of precipitated ammonium diuranate to triuranium octaoxide.

Carbonate-free potassium hydroxyde, concentration $C_B = 0.100$ and 1.00 M was prepared according to the instructions of SCHWARZENBACH and BIEDERMAN (3); the ionic strength was adjusted by addition of potassium nitrate, to compensate for neutralization of hydroxide ions during the titrations.

2.2 — INSTRUMENTS

pH measurements and titrations were made with a Radiometer pH M4 instrument, using a Radiometer type G2025 B glass electrode and a saturated calomel electrode as reference.

2.3 — TECHNIQUE

Details of the experimental procedures have been given elsewhere (4); measurements were made in media of ionic strength 0.100 M maintained with

potassium nitrate; the temperature was controlled to $\pm 0.1^\circ\text{C}$ by circulating water through double-walled titration and reference cells.

Measurements were made at five different temperatures between 20° and 40°C , the concentration of both the uranyl ion and the ligands being of the order of 10^{-3} M.

At each temperature the glass-electrode was calibrated and checked for linearity; this eliminated possible errors due to inadequate temperature correction of the pH meter. Corrections due to the change in volume of the solutions were also made on the assumption that their coefficient of thermal expansion was the same as that of pure water, which is given by

$$\alpha = \frac{1}{V_t} \left(\frac{dV_t}{dt} \right) = 21 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

(relative to $t = 20^\circ\text{C}$)

The maximum correction (at 40°C) is about $+ 0.50$ ml.

Ionic products of water, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, are not known for nitrate media at temperatures other than 20.0°C ; it has, however, been shown (5) that the values obtained in chloride media may be used without appreciable error. In this work we preferred to derive the necessary values from a curve passing through the known K_w at 20.0°C and parallel to the other curves representing the variation of the ionic product of water in various media (4). Differences between these and the true values are not likely to be significant.

Experimental results are not given but will be made available on request. The formation constants of proton and uranyl complexes are presented in Table I; their respective thermodynamic functions are given in Tables II and III.

3 — CALCULATIONS

3.1 — THE STABILITY CONSTANTS OF PROTONATED AND NORMAL COMPLEXES

The expressions used to calculate the stability constants of protonated complexes (in the cases

Table I

Formation constants of proton and uranyl complexes of various ligands $\mu = 0.1 M (KNO_3)$. Temperature as indicated $\pm 0.1^\circ C$

Ligand		Temperature				
		20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
MIMDA (I)	$\log K_{HL}$	9.49	9.41	9.32	9.26	9.19
	$\log K_{ML}$	9.70	9.71	9.72	9.73	9.74
HIMDA (II)	$\log K_{HL}$	8.71	8.65	8.61	8.55	8.45
	$\log K_{ML}$	8.33	8.34	8.36	8.41	8.43
EDTA (III)	$\log K_{H_2L}$	6.24	6.16	6.11	6.08	6.02
	$\log K_{HL}$	10.22	10.20	10.15	10.12	10.04
	$\log K_{MHL}$	7.36	7.40	7.46	7.49	7.51
EGTA (IV)	$\log K_{H_2L}$	9.15	9.09	9.00	8.96	8.88
	$\log K_{HL}$	9.19	9.17	9.01	8.98	8.90
	$\log K_{MHL}$	9.48	9.49	9.52	9.55	9.56
EDDA (V)	$\log K_{H_2L}$	6.68	6.59	6.51	6.43	6.38
	$\log K_{HL}$	9.68	9.58	9.52	9.44	9.34
	$\log K_{ML}$	11.40	11.41	11.43	11.45	11.47

Table II

Free energy, enthalpy and entropy variations on the formation of proton complexes of several polyaminocarboxylic acids. $T = 25^\circ C$

Ligand	Complex	ΔG° Kcal/mole	ΔH° Kcal/mole	ΔS° e.u./mole
MIMDA	H ₂ L	-12.8	-6.3	22
HIMDA	H ₂ L	-11.8	-5.4	22
EDTA	H ₂ L	-13.8	-4.9	30
	HL	-8.6	-4.4	14
EGTA	HL	-12.5	-6.0	22
	HL	-12.4	-5.4	24
EDDA	HL	-13.1	-6.7	22
	H ₂ L	-9.0	-6.4	9

Table III

Free energy, enthalpy and entropy variations on the formation of uranyl complexes of polyaminocarboxylic acids. $T = 25^\circ C$

Ligand	Complex	ΔG° Kcal/mole	ΔH° Kcal/mole	ΔS° e.u./mole
MIMDA	ML	-13.2	1.0	48
HIMDA	ML	-11.4	2.2	46
EDTA	MHL	-10.1	3.2	45
EGTA	MHL	-13.0	2.4	51
EDDA	ML	-15.6	1.5	57

Table IV

Comparison between values of enthalpy and entropy variations of proton complexes of polyaminocarboxylic acids

Ligand	Complex	Function	This work	Previous work	Ref. e
MIMDA	HL	ΔH° Kcal/mole	-6.3	-6.8	(6)
		ΔS° e.u./mole	+22	+23	
EDTA	HL	ΔH° Kcal/mole	-4.9 (4)	-5.67	(7)
		ΔS° e.u./mole	+30	+32	
	HL	ΔH° Kcal/mole	-4.3 (9)	-4.34	
		ΔS° e.u./mole	+14	+13	

of EDTA and EGTA) and of normal complexes (in all the other cases), were derived in the usual manner, i.e., by considering the mass balances for the ligand and for the metal and introducing the electroneutrality condition (4).

These lead to

$$[M] = C_M - C_L + \alpha_H \cdot [L] \text{ or } [HL] \quad (1)$$

and

$$[L] \text{ or } [HL] = \frac{(n-a)C_L - [H] + [OH]}{\beta_H} \quad (2)$$

In these equations C_M and C_L are the total concentrations of the UO_2^{2+} ion and of the ligand, $[M]$ and $[L]$ (or $[HL]$) the free UO_2^{2+} ion and free ionised ligand, α is the «degree of neutralization», defined as the number of equivalents of base added per mole of ligand, and α_H and β_H are given by

$$\alpha_H = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^H [H]^i \quad (3)$$

$$\beta_H = \sum_{i=1}^n i \beta_i^H [H]^i$$

where the β_i^H are the overall formation constants of the species H_iL . The value of n depends on the ligand considered, being 2 for the normal complexes of MIMDA, HIMDA and EDDA and 3 for the protonated complexes of EDTA and EGTA (one proton remaining attached to the ligand). The stability constants of the MHL or the ML species were then calculated from the definition as

$$K_{MHL} = \frac{C_M - [M]}{[M][HL]} \quad \text{and} \quad K_{ML} = \frac{C_M - [M]}{[M][L]} \quad (4)$$

The formation constants of the species H_iL were calculated by standard procedures (4).

3.2 — Calculations of thermodynamic functions

The enthalpy change is obtained from the isobar equation

$$\frac{d \ln K_{ML}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5)$$

or

$$\frac{d \log K_{ML}}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{4.57} \quad (6)$$

Values of $\log K_{ML}$ (or $\log K_{MHL}$) at different temperatures are plotted against $1/T$, where T is the absolute temperature; when the temperature range is relatively small ΔH° remains approximately constant and the graph obtained is a straight line.

The gradient of this line is numerically equal to $-\frac{\Delta H^\circ}{4.57}$. The entropy change ΔS° is then calculated from the relation

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

where $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{ML}$ and T is the reference or standard temperature, which is usually taken to be 298.0 °K, i.e. 25.0°C.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained in this work are summarized in Table I, where formation constants for proton and uranyl complexes of the several polyaminocarboxylate ligands are given. All constants have a standard deviation which is equal to or better than ± 0.03 for the same titration or ± 0.05 for repeated titrations.

From the results, enthalpy and entropy variations on complex formation can be derived in the manner outlined in the calculation section. The values obtained for the proton complexes are summarized in Table II and the values for the uranyl complexes are presented in Table III.

Although it was appreciated that the accuracy of potentiometric methods is much below that of measurements in which the enthalpy changes are obtained by direct calorimetry, it was hoped that the sign and approximate magnitude of the enthalpy and entropy terms could be established.

This expectancy seems to have been exceeded, since the values of ΔH° and ΔS° for the proton complexes of methyliminodiacetic acid and ethylenediaminetetracetic acid obtained in this work agree quite well with the corresponding values obtained by previous investigators using both potentiometric and calorimetric techniques — Table IV.

On the other hand, the internal consistency of the values obtained is also a good indication of their reasonable accuracy and it seems likely that they can be used with relative confidence.

The results presented in Table II show that for proton complexes both the enthalpy and entropy variations are favourable, a situation similar to that

Table V

Entropy variations on proton complex formation with aminoacids and polyaminocarboxylic acids

1st Group			2nd Group			3rd Group		
Ligand	Complex	ΔS° e.u.	Ligand	Complex	ΔS° e.u.	Ligand	Complex	ΔS° e.u.
Glycine	HL	9	IMDA	HL ⁻	22	NITA	H ₃ L	32
Alanine	HL	8	MIMDA	HL ⁻	22	EDTA	HL ³⁻	28
β -alanine	HL	8	HIMDA	HL ⁻	22	CDTA	HL ³⁻	34
Serine	HL	8	NITA	H ₂ L ⁻	18	DTPA	HL ⁴⁻	30
MIMDA	H ₂ L	9	EDDA	HL ⁻	22	PDTA	HL ³⁻⁻	30
NITA	H ₂ L	9	UDA	HL ²⁻	19			
EDDA	H ₂ L	9	EGTA	HL ³⁻	22			
			CDTA	H ₂ L ²⁻	21			

Abbreviations:

IMDA — iminodiacetic acid

NITA — nitrilotriacetic acid

UDA — uramildiacetic acid

CDTA — cyclohexanediaminetetracetic acid

DTPA — diethylenetriaminepentacetic acid

PDTA — propylenediaminetetracetic acid

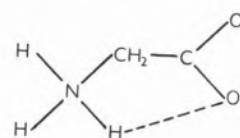
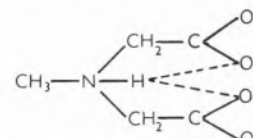
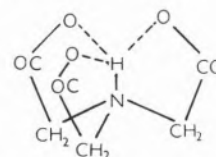
found for other polyaminocarboxylic acids. This is what one would expect from the small size and high degree of hydration of the proton.

It is however curious to note that the entropy variations can be divided into three groups: one, including the complex HL³⁻ of EDTA, for which ΔS° is about 30, a second for which ΔS° is of order of 22, including the complexes HL⁻ of MIMDA, HIMDA and EDDA, HL³⁻ (and probably H₂L²⁻ of EGTA) and a third group for which ΔS° is of the order of 9, represented by the H₂L complex of EDDA. For the H₂L²⁻ species of EDTA the value of ΔS° seems abnormally high.

These entropy variations can be compared with those determined for several amino-acids and other polyaminocarboxylic acids by previous authors or by ourselves from published data (8, 9) — Table V. A regularity is immediately obvious which does not depend on the charge of the species, the number of protons added, the structure of the complexones their basicity or similar features of the compounds.

We think that this behaviour can be correlated with the formation of simple, bifurcated and trifurcated hydrogen bonds in the respective complexes, as suggested by CHAPMAN, LLOYD and PRINCE,

on the basis of NMR and infrared studies (10), giving to this hypothesis a thermodynamic support.

Simple hydrogen bond
e.g.; glycine: HLBifurcated hydrogen bond
e.g. MIMDA: HL⁻Trifurcated hydrogen bond
e.g. NITA: HL²⁻

If this is the case, ΔS° should then be proportional to the number of hydrogen bonds formed and it appears that changes in the state of hydration of the proton are responsible for the variations. The fact that for polyaminocarboxylic acids, such as NITA, the values of ΔS_1° , ΔS_2° and ΔS_3° correspond approximately to the three groups, lends further support to this idea; obviously, on addition of further protons, a trifurcated hydrogen bond

becomes bifurcated and finally a simple hydrogen bond.

EGTA forms first one bifurcated hydrogen bond and then a second, explaining why ΔS_1° and ΔS_2° are of the same order of magnitude (22 and 24 e.u.).

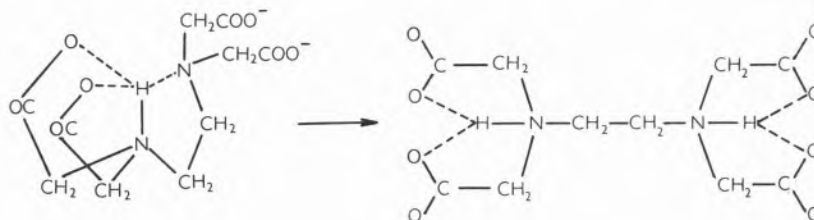


Table VI

Comparison of the thermodynamic changes associated with the formation of 1:1 polyaminocarboxylate complexes of several ions

Ligand	Metal ion	Thermodynamic changes per mole		
		ΔG° Kcal	ΔH° Kcal	ΔS° e.u.
IMDA ⁷	Mg ²⁺	- 3.94	+ 2.94	+ 23.5
	Ca ²⁺	- 3.47	+ 0.3	+ 12.7
	Sr ²⁺	- 2.99	+ 0.1	+ 10.5
	Ba ²⁺	- 2.24	+ 0.1	+ 8.0
	Cu ²⁺	- 14.25	- 5.05	+ 33.3
	Zn ²⁺	- 9.75	- 2.2	+ 25.7
	La ³⁺	- 7.64	+ 0.17	+ 25.6
MIMDA ¹⁴	Mg ²⁺	- 5.7	+ 2	+ 25
	Sr ²⁺	- 5.0	+ 2	+ 21
	Mn ²⁺	- 8.0	0	+ 26
	UO ₂ ²⁺	- 13.2	+ 1.0	+ 48
EDTA ¹²	Mg ²⁺	- 11.65	+ 3.49	+ 51.0
	Ca ²⁺	- 14.35	- 6.55	+ 26.6
	Sr ²⁺	- 11.57	- 4.08	+ 25.6
	Ba ²⁺	- 10.41	- 4.93	+ 18.7
	Mn ²⁺	- 18.51	- 4.56	+ 47.6
	Cu ²⁺	- 25.21	- 8.15	+ 58.2
	Zn ²⁺	- 22.13	- 4.85	+ 59.0
	La ³⁺	- 20.72	- 2.93	+ 59.7
UO ₂ ²⁺	- 10.1	+ 3.2	+ 45	
EGTA ⁷	Mg ²⁺	- 7.20	+ 5.49	+ 42.6
	Ca ²⁺	- 14.86	- 7.94	+ 23.2
	Sr ²⁺	- 11.50	- 5.74	+ 19.3
	Ba ²⁺	- 11.32	- 9.00	+ 7.8
	Mn ²⁺	- 16.46	- 8.16	+ 21.5
	Cu ²⁺	- 23.75	- 11.0	+ 43.5
	Zn ²⁺	- 17.55	+ 5.02	+ 42.1
	La ³⁺	- 21.17	- 5.46	+ 53.6
UO ₂ ²⁺	- 13.0	+ 2.4	+ 51	

For EDTA the process is more complex and less favourable, because one of the nitrogen atoms which is involved in a trifurcated hydrogen bond becomes, on addition of a second proton, involved in a bifurcated hydrogen bond.

As to the uranyl complexes, the results summarized in Table III show that the enthalpy variations are unfavourable and that complex formation is due to the high positive entropy variations.

The same happens in many other complexes of polyaminocarboxylate ligands particularly with the alkaline-earth and lanthanide ions. These are typical SCHWARZENBACH'S group A central elements (11) and so is uranium (VI) which has the xenon noble gas electronic configuration, although the statement cannot be accepted without some restrictions.

The positive ΔH° values result from the preference that these elements have to coordinate to oxygen rather than to nitrogen; the replacement of coordinated water molecules in the hydration sphere of UO₂²⁺ by the iminodiacetate group is then, despite the fact that the ligand is charged, an unfavourable thermal process and the less basic the complexone considered the more unfavourable it will be (in these respects EDDA cannot be compared with the others, since its structure is not analogous).

The positive entropy variations are essentially due to the increase in the number of particles in solution and are approximately equal for the MIMDA, HIMDA and EDTA complexes, in which the ligands behave in very much the same way, i.e., are all terdentate towards the UO₂²⁺ ion; for EDDA, ΔS° is larger, in agreement with tetradentate behaviour of the ligand. The slightly higher value obtained for the EGTA complex may also have some significance—the ligand is probably acting as intermediate between terdentate and tetradentate, as suggested in our previous work (2)—but

the accuracy of the data is not sufficient to allow a strict interpretation of the values.

It is curious to compare the thermodynamic changes found for the UO_2^{2+} complexes and the corresponding values obtained for other ions by different authors—Table VI—. Only for ethylenediaminetetracetic acid and ethylenoglycol-bis (aminoethylether) tetracetic acids are there sufficient data available; for methyliminodiacetic acid only in a few cases have ΔH° and ΔS° been determined, but we have included data for iminodiacetic acid which is not directly comparable due to the difference of basicity but gives the order of magnitude to be expected from terdentate behaviour of the ligands, allowing further insight into the problem.

In the cases of MIMDA and IMDA, which behave as terdentate towards all the ions indicated in the Table, the entropy variations on complex formation with UO_2^{2+} are much higher than for any other complex; indeed, they are almost twice as high as those found for the complexes of other group A ions (alkaline-earth metals and lanthanum), group B (zinc) and even group C (copper). The cases of EDTA and EGTA complement these observations: although these ligands act as terdentate towards the UO_2^{2+} (possibly tetradentate in the case of EGTA), they are certainly more powerful towards all the other ions. Nevertheless, the entropy change on formation of the UO_2^{2+} complex is still much higher than that obtained for the large alkaline-earth metals and compares favourably with the values obtained for the very small Mg^{2+} , the trivalent La^{3+} or the other group B and C metal ions in the Table.

The reason for this rather unexpected behaviour is probably found in the high degree of hydration which UO_2^{2+} seems to have in aqueous solution. This is also apparent in the value of the standard formation entropy of this ion in aqueous solution (-17 e.u.) which means that it is more hydrated than the majority of other group A cations.

There is no obvious reason why such a large ionic species should be so highly hydrated and we think that two main reasons may account for the effect: the possibility of hydrogen bonding to water molecules through the UO_2^{2+} oxygen atoms and a relatively low shielding of the inner core of the uranium atom in the equatorial plane of UO_2^{2+} which

may lead to rather strongly coordinated water molecules. These two effects which turn the large uranyl cation into a powerful «structure former» (13) are disturbed by formation of complexes and due to some special architecture around that cation, more than usually so, giving rise to high entropy variations.

This interpretation is, of course, rather speculative, but it seems to be the only one consistent with the data obtained. Further work and a different approach are however necessary to ascertain its reliability.

REFERENCES

1. Silva, J. J. R. F. and Simões, M. L. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, in print.
2. Silva, J. J. R. F. and Simões, M. L. S., *Talanta*, **15**, 609 (1968) and references therein.
3. Schwarzenbach, G. and Biederman, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
4. Silva, J. J. R. F., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 230 (1965).
5. Moeller, T. and Ferrius, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 261 (1961).
6. Ockerbloom, N. O. and Martell, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 267 (1956).
7. Anderegg, G. A., *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1801 (1964).
8. «Stability Constants», The Chemical Society Special Publication n.º 17, London, 1964.
9. Christensen, J. J., Izatt, R. M., Wrathalf, D. P. and Hansen, C. D., *J. Chem. Soc.*, 1212 (1969).
10. Chapman, D., Lloyd, D. R. and Prince, R. H., *J. Chem. Soc.* 3645 (1963)
11. Schwarzenbach, G., in «Advances in Inorganic and Radiochemistry», Vol. 3, Academic Press, New York, 1960.
12. Staveley, L. A. K. and Randall, T., *Discussions Faraday Soc.*, **26**, 157 (1958).
13. Frank, H. S. and Evans, M. W., *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
14. Martell, A. E., *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 781 (1956).

Recebido 7. Julho. 1969

RESUMO

Determinaram-se, por titulações potenciométricas entre 20° e 40°C, as entalpias e entropias de formação dos quelatos do ião uranilo com os ácidos metiliminodiacético, N-hidroxietiliminodiacético, etilenodiamino-NN'-diacético, etilenodiaminotetracético e etilenoglicol-bis(aminoetiléter) tetracético. As variações de entalpia são pequenas e desfavoráveis e as reações são somente determinadas por variações de entropia. Na formação de espécies protonadas das complexonas, tanto as variações de entalpia como as de entropia são favoráveis e estas últimas podem relacionar-se com o tipo de ligações de hidrogénio intramoleculares que se verificam nestes sistemas.



1 — INTRODUCTION

In the last few years there has been considerable interest in the study of sulphur containing metal carbonyls and the field was reviewed recently (1). In a previous communication (2) we reported the reactions of a new, versatile, ligand, namely the complexes $(\pi-C_5H_5)_2M(SR)_2$ (I) where $M=Mo$ or W and $R = Me, Et, Allyl, Bu^n$ or Ph . These ligands, containing already a metal atom, provide a very convenient way of preparing polynuclear metal complexes.

Here we describe the properties and discuss the structure of Group VI metal carbonyl derivatives of the ligands (I) of general formula $(\pi-C_5H_5)_2M(SR)_2M'(CO)_4$ where $M=Mo$ or W , $M'=Cr, Mo$ or W and $R = Ph$. These complexes are of interest as there are few metal carbonyl derivatives containing two different transition metal atoms bridged by sulphur although similar type of compounds containing nitrogen bridges were reported recently (3).

METAL CARBONYL DERIVATIVES CONTAINING NEW SULPHUR LIGANDS

A. R. DIAS and M. L. H. GREEN

Inorganic Chemistry Laboratory,
South Parks Road, Oxford

2 — CHEMICAL STUDIES

Solutions of the complexes (I) ($R = Ph$) in dry tetrahydrofuran or 1,2-dimethoxyethane were refluxed, under nitrogen, for 3 or 4 days with the stoichiometric amount of chromium, molybdenum or tungsten hexacarbonyls. In each case, with the exception of $(\pi-C_5H_5)_2Mo(SPh)_2$ and $Cr(CO)_6$, red or brown (yellow when powdered) crystalline compounds were obtained (II). As these compounds are virtually insoluble in all the common solvents and they are not volatile, no further purification was possible. The crystals were thoroughly washed with dichloromethane, then ether and dried under vacuum.

The analysis for carbon and hydrogen are consistent with the formulation of the complexes (II) as compounds of the type $(\pi-C_5H_5)_2M(SC_6H_5)_2M'(CO)_x$ but it does not distinguish between $x=3, 4$ or 5 . Analysis for carbon monoxide in two of the compounds suggested a tricarbonyl formulation, but independent analysis in two of the compounds for sulphur and oxygen did not give consistent results. Thus it appears that although the reaction

The preparation and properties of the new binuclear metal complexes $(\pi-C_5H_5)_2M(SPh)_2M'(CO)_x$ where $M=Mo$ or W and $M'=Cr, Mo$ or W , except when $M=Mo$ and $M'=Cr$, are described and structures are proposed.

products are large, well formed crystals, they are not pure.

The structure of one of these complexes has been determined by X-ray diffraction method. The preliminary results show it to be the monomeric *tetracarbonyl* derivative $(\pi-C_5H_5)_2W(SC_6H_5)_2Cr(CO)_4$ (fig. 1). The environment round the chromium atom is very nearly octahedral. The two phenyl groups adopt a *cis*- configuration and lie below the plane defined by the metal and sulphur atoms.

Due to the observed similarity of chemical and

carbonyls but in the case of the chromium and molybdenum carbonyl derivatives the two remaining carbonyls are lost simultaneously. The peaks at *m/e* appropriate to the fragments $(\pi-C_5H_5)_2M$ (SPh) $_2M'^+$ are very strong in all the three cases. The intensity of the peak at *m/e* corresponding to the fragment $(\pi-C_5H_5)_2MS_2M'^+$ is very strong when $M=M'$ but is weaker when $M=W$ and $M'=Cr$. As already found in other bis- π -cyclopentadienyl -molybdenum and -tungsten derivatives (4) the mass spectra also show a strong peak at *m/e*

Table I

Compound	Colour	M. P. °C	Analysis (%)		$\nu(C-O)^a$ cm			
			C	H				
$(\pi-C_5H_5)_2W(SPh)_2Cr(CO)_4$	red	d.220	Req.	44.82	2.87	2003	1892	1872
			Found	45.12	2.95	1855	1840	1820
$(\pi-C_5H_5)_2W(SPh)_2Mo(CO)_4$	brown	d.250	Req.	42.16	2.70	2010	1898	1870
			Found	42.36	3.08	1850	1842 ^b	1817
$(\pi-C_5H_5)_2W(SPh)_2W(CO)_4$	brown	d.260	Req.	37.68	2.42	2005	1886	1865
			Found	37.77	2.56	1845	1815	
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SPh)_2Mo(CO)_4$	red	d.250	Req.	47.85	3.06	2010	1900	1872
			Found	47.95	2.66	1852	1842	1820
$(\pi-C_5H_5)_2Mo(SPh)_2W(CO)_4$	red	d.260	Req.	42.16	2.70	2001	1885	1862
			Found	41.07	2.38	1840	1815	

a — strong b — shoulder

physical properties between this complex and the other members of the series it seems reasonable to assume that they are all tetracarbonyl derivatives.

Mass spectra of the complexes (II) ($M = M' = Mo$; $M = M' = W$ and $M = W$, $M' = Cr$) do not show a peak corresponding to the parent ion but they all show a peak which may be assigned to the dicarbonyl ions $(\pi-CH)_2M(SPh)_2M'(CO)_2^+$. The absence of the parent ion peak and of the peak corresponding to the tricarbonyl ion may be due to the fact that at the temperature of the source (270 - 290°C) decomposition occurs. It is interesting to note that in the case of the tungsten carbonyl derivative there is a successive loss of the

appropriate to the ion $(\pi-C_5H_5)_2M^+$ in the three compounds studied.

The complexes (II) (given in table I) are thermally stable up to 200°, stable to air oxidation and to reduction with $NaBH_4$. They do not dissolve in or react with strong hydrochloric acid or sodium hydroxide but are readily decomposed by concentrated nitric acid.

The complexes (II) react readily with the halogens; e.g. $(\pi-C_5H_5)_2Mo(SPh)_2Mo(CO)_4$ reacts with iodine to give a green compound which after recrystallisation from liquified SO_2 was characterised by infrared and analysis as the known di-iodide $(\pi-C_5H_5)_2MoI_2$.

Attempts to prepare more soluble carbonyl deri-

vatives using ligands (I) where $R = \text{Me, Et or Bu}^n$, thermally or by U. V. irradiation failed possibly due to the decomposition of the products during the reaction.

Treatment of tri-iron dodecacarbonyl in dry tetrahydrofuran with the ligands (I) gave red crystalline compounds. After recrystallisation from petrol they were identified as the sulphur bridged iron tricarbonyl dimers e.g. $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{SMe})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$. Compounds of this type are well known and have been made in a number of ways (1).

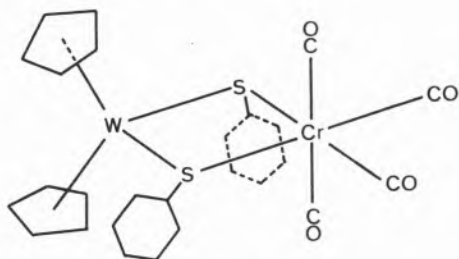


Fig. 1—Proposed structure of the complexes $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SPh})_2\text{M}'(\text{CO})_4$ ($M = \text{Mo or W}$ and $M' = \text{Cr, Mo or W}$)

3 — DISCUSSION

It has been reported recently that the reaction of $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ with molybdenum hexacarbonyl yields the tetracarbonyl derivative $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (11). In this complex the bis- π -cyclopentadienyl titanium bis-thiolato complex is acting as a four electron ligand through the sulphur atoms. The bis- π -cyclopentadienyl molybdenum and tungsten bis-thiolato derivatives differ from the analogous titanium compounds in that a potential lone pair may exist on the metal.

The presence of a lone pair has been clearly established in the dihydrides $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$ (III) ($M = \text{Mo or W, X} = \text{H}$) where it is thought to lie between the two metal-hydride bonds and it is available for further bonding, for example: the hydrides are easily protonated in aqueous acid to give the trihydride cations $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_3^+$ (5); also they react with BF_3 and $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ to give the adducts $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2\text{M}'\text{R}_3$ (12, 13), and with tetrahydrofuran— $\text{M}'(\text{CO})_5$ ($M' = \text{Cr, Mo or W}$) the binuclear complexes $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_2(\text{M}'(\text{CO})_5)$ are formed (14).

In the case of the dihalides ($X = \text{Cl, Br or I}$) no hydride intermediates have been detected in acid solution (6). This can be understood on the basis of a reduced availability of the metal lone pair in the halides due to the greater electronegativity of the halogens compared to hydrogen. As the dithiolato derivatives react readily with HCl to give the parent dichloride⁷ the availability of the lone pair in these complexes cannot be tested but they may be expected to be more basic than the dihalides. On the other hand the fact that in bis- π -cyclopentadienyl (toluene-3,4-dithiolato) molybdenum the S-Mo-S angle is only 76° (much smaller than the 150° calculated by BALLHAUSEN) (8), what has been argued against the localisation of a lone pair between the metal-sulphur bonds (9).

It could therefore be argued *a priori* that in the reactions described above the bis- π -cyclopentadienyl molybdenum, -tungsten, bis-thiolato complexes could act either as four — or six-electron ligands thus forming tetra- or tricarbonyl derivatives. The structure of $(\pi - \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ as determined by X-ray diffraction clearly establishes that in this complex the tungsten bis-thiolato complex acts as a four electron donor,

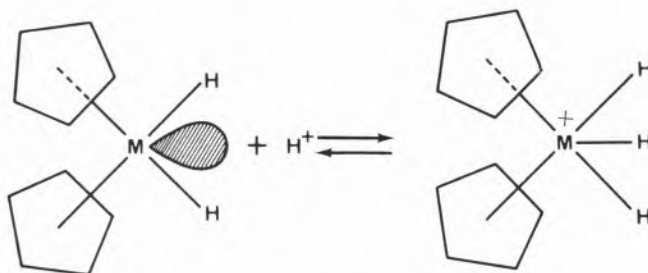


Fig. 2

and the S-W-S angle observed (72°) is even smaller than those observed in other sulphur derivatives. An interesting feature of the structure is the large metal-metal distance (4.0 Å), i.e. small S-M-S angles, presumably reflecting some electronic interaction between the electron rich chromium atom and some electron density localised on the tungsten. The X-ray studies have not, so far, produced any simple explanation for the extreme insolubility of these compounds, as no unusual intermolecular interactions are apparent at this stage. In this context it is noteworthy that the diphenyl sulphide complexes are frequently very insoluble. The complexity of the carbonyl stretching frequency pattern in the infra-red cannot be explained simply on the basis of the proposed structure and the extra bands may arise from solid state site effects.

4 — EXPERIMENTAL

All the preparations were carried out under nitrogen.

The complexes $(\pi-C_5H_5)_2M(SR)_2(I)$ were prepared and purified according to the method reported by GREEN *et al.* (4, 7) and $Fe_3(CO)_{12}$ was prepared by the method of MCFARLANE and WILKINSON (10) and purified by extraction with petrol 40-60°.

4.1 — PREPARATION OF THE COMPLEXES



A typical preparation is described. The dithiolato complex $(\pi-C_5H_5)_2M(SPh)_2$ (0.80g, $1.8 \cdot 10^{-3}$ mole) was added to a solution of molybdenum hexacarbonyl (0.475 g, $1.8 \cdot 10^{-3}$ mole) in 1,2-dimethoxyethane (100 ml). The mixture was refluxed for four days during which time red crystals precipitated. These were collected by filtration, washed with dichloromethane and ether and dried in vacuum. Yield $\sim 70\%$.

4.2 — INFRARED SPECTRA

Spectra, in mulls, of the complexes reported were recorded from 4000-400 cm^{-1} with a Perkin-Elmer 237 spectrometer and they are consistent with the

suggested structure. The carbonyl stretching frequency region was studied in a Perkin-Elmer 225 spectrometer. Spectra were calibrated against polystyrene film.

ACKNOWLEDGEMENT

We acknowledge Dr. K. Prout and Mr. G. V. Rees for the previous communication of the results of the x-ray diffraction studies.

We thank N. A. T. O. for a research grant (to A. R. D.).

REFERENCES

1. Abel, E. W., *Organomet. Chem. Rev.*, **2**, 443 (1967).
2. Dias, A. R. and Green, M. L. H., *Chem. Commun.*, 962 (1969).
3. Bradley, D. C. and Kasenelly, A. S., *Chem. Commun.*, 1430 (1968).
4. Green, M. L. H., Harriss, M. and Lindsell, W. E., *J. Chem. Soc. (A)*, 1453 (1969).
5. Green, M. L. H., McCleverty J. H., Pratt, L. and Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 4854 (1961).
6. Cooper, R. L. and Green, M. L. H., *J. Chem. Soc. (A)*, 1155 (1967).
7. Green, M. L. H. and Lindsell, W. E., *J. Chem. Soc. (A)*, 1455 (1967).
8. Ballhausen, C. J. and Dahl, J. P., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1333 (1961).
9. Knox, J. R. and Prout, C. K., *Chem. Commun.*, 1277 (1967).
10. McFarlane and Wilkinson, G., *Inorg. Syn.*, **8**, 181 (1966).
11. H. Köpf and K. H. Rätthlein, private communication (in press in *Angew. Chem.*)
12. M. P. Johnson and D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 301.
13. H. Brunner, P. C. Wailes and H. D. Kaez, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, 1965, **1**, 125.
14. B. Deubzer and H. D. Kaez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3276.

RESUMO

Descrevem-se a preparação e as propriedades dos novos complexos metálicos binucleares $(\pi-C_5H_5)_2M(SPh)_2M'(CO)_6$, em que $M = Mo$ ou W e $M' = Cr, Mo$ ou W , excepto quando $M = Mo$ e $M' = Cr$, e propõem-se estruturas para os mesmos.



MOLAR VOLUMES OF KRYPTON-METHANE MIXTURES AND THE AVERAGE POTENTIAL MODEL

J. C. G. CALADO *

L. A. K. STAVELEY

The Inorganic Chemistry Laboratory
Oxford University
Oxford, England.

The molar volumes of liquid mixtures of krypton and methane have been measured at the krypton triple-point $T=115.77$ K, the lowest temperature at which the whole composition range can be covered. The excess volumes were found to be negative and very small. The experimental values have been compared with those calculated from the Average Potential Model in its refined form. A discussion on the validity of the combination rules, quantum effects and form of the intermolecular potential has been included.

1 — INTRODUCTION

In recent years attention has been drawn to the measurement of molar volumes of binary mixtures of simple liquids, with the aim of testing statistical theories of solutions of non-electrolytes, in particular the so-called Average Potential Model developed by PRIGOGINE and his co-workers (1,2) and also independently by SCOTT (3). For this purpose mixtures of very simple molecules have been selected, involving primarily the rare gases, diatomic molecules like oxygen, nitrogen, and carbon monoxide, and molecules of high symmetry like methane. In most cases the agreement is only moderately good; even when the theory gives a fair account of other thermodynamic properties like the Gibbs energy, it fails with the molar volume, proving to be only of qualitative value at the best(4).

For this reason it is useful to make a careful study of an almost ideal system, since in some respects the theories which we seek to test should then stand the best chance of being successful. Krypton-Methane is such a system, and although it has been dealt with before(5,6) there are reasons for believing that the previous results are not very accurate; moreover the published figures for the excess Gibbs energy(5,6) and the excess molar volume (6,7) are somewhat contradictory. It seemed therefore worthwhile to re-investigate this system in order to check and complete the work already done; the results reported here are part of a detailed investigation on the thermodynamics of liquid mixtures of krypton and methane which will be published elsewhere.

2 — EXPERIMENTAL

Molar volume measurements of methane-krypton mixtures and their pure components were carried out at the triple-point temperature of krypton $T = 115.77$ K, the lowest temperature at which the whole composition range can be studied.

Cylinder gases of the highest purity available were used; they were further purified by fractional

* On leave from Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.), Lisbon - Portugal.

distillation using a Podbielniak-type column with a Dixon-Lessing gauze rings filling (8). The purity was checked by mass-spectrometric analysis and by measuring the constancy of the triple-point pressure during melting. Values obtained were

$$\text{KRYPTON } P_t = 72\,996 \pm 3 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{METHANE } P_t = 11\,691 \pm 2 \text{ Nm}^{-2}$$

in excellent agreement with values reported in the literature.

The apparatus used has been described before (8) and consists essentially of a glass pycnometer of $\sim 1.8 \text{ cm}^3$ capacity, surrounded by another glass vessel which contains the cryostat material kept at its triple-point; this double-vessel is in turn surrounded by a jacket to ensure the heat transfer control in the usual way. The refrigerant was liquid oxygen and thermal contact was achieved through an immersed copper rod attached to the base of a cylindrical copper shield enclosing the pycnometer assembly. In this way the temperature could be kept constant within $\pm 0.001 \text{ K}$ for 2-3 hours, long enough to take the readings.

The procedures for making the mixture and for the determination of the molar volume have also been reported before (8,9) and will not be repeated here.

The compositions of the mixtures (liquid and vapour) were computed by an iterative process, using a modified Barker's procedure for the calculation of the activity coefficients (10). Virial coefficients used were those determined by STAVELEY *et al.* at low temperatures (11) and by several authors at room temperature, as quoted by BREWER (12).

Table 1

Molar Volumes (in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) of liquid mixtures of krypton and methane at $T=115.77 \text{ K}$

x_{CH_4}	v	$v_{p=0}$	v^E	r_v
0	34.312	34.316	0	—
0.33822	35.756	35.762	-0.020	-0.002
0.43100	36.153	36.160	-0.025	-0.002
0.50801	36.489	36.497	-0.022	+0.003
0.60417	36.900	36.909	-0.027	0
0.70169	37.327	37.336	-0.022	+0.004
0.79454	37.723	37.733	-0.028	+0.006
1	38.640	38.652	0	—

The results obtained are presented in table 1, together with the corrected values at zero pressure, as the theoretical expressions for the excess functions refer to a constant total pressure usually taken to be zero. The values of the compressibilities of the pure liquids used in the calculations were determined from recent measurements of the velocity of sound in liquid krypton and methane (13,14), and for the mixtures it was assumed that the compressibility is a linear function of the composition.

The values of V^E , the excess molar volume of mixing, were, of course, given by

$$V^E = V - x_1 V_{01} - x_2 V_{02} \quad (1)$$

where V , V_{01} and V_{02} are respectively the molar volumes of the mixture and components 1 and 2,

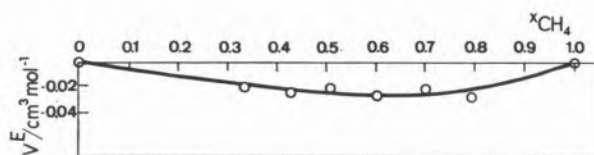


Fig. 1—Plot of V^E in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ against methane mole fraction at $T=115.77 \text{ K}$.

and x_1 and x_2 the respective mole fractions. These values of V^E fit the equation

$$V^E = x(1-x)[-0.101 - 0.058(2x-1)] \quad (2)$$

where x is the mole fraction of the more volatile component, methane (fig. 1).

The last column of Table 1 gives the excess volume residuals

$$r^v = V_{\text{exp}}^E - V_{\text{calc}}^E \quad (3)$$

where V_{calc}^E is given by equation (2).

The excess molar volumes of krypton-methane mixtures are, therefore, negative, in opposition to the results of FUKS and BELLEMANS (15) who found for the $x_{\text{CH}_4} = 0.4318$ solution

$$V^E = +0.02 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

MATHOT and LEFEBVRE (7) have also found

$$V^E = -0.01 \mp 0.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

over the whole composition range. Our results are, however, more accurate and more reliable than theirs.

For the equimolar solution $x_1 = x_2 = 0.5$ the calculated value of V^E is small

$$V^E = -0.025 \mp 0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Together with the small value for the excess entropy of mixing $S^E = +0.15 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (16) this shows that the krypton-methane mixtures are almost regular solutions in the HILDEBRAND sense. (17).

3 — DISCUSSION

Although there are several versions of the Average Potential Model, we will only deal with the refined version as described by BELLEMANS *et al.* (18), which seems to be the most successful of them all.

The Average Potential Model is a combination of the cell model for liquids and the concept of average potential on the one hand, and the theorem of corresponding states, on the other. As usual it is assumed that any pair of molecules A and B interact according to the 12-6 potential function of Lennard-Jones

$$\Phi_{AB}(r) = \varepsilon_{AB}^* \left[\left(\frac{r_{AB}^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{AB}^*}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

where r is the intermolecular separation and r_{AB}^* , ε_{AB}^* the coordinates of the minimum of the intermolecular potential energy $\Phi_{AB}(r)$.

The parameters ε^* , r^* for the pure components are calculated from some particular properties like viscosity, critical constants and second virial coefficients; values differ according to the property

chosen, so averages were taken as the best way of minimizing errors (18). For the crossed pair AB it is much more difficult to get reliable direct data and it is common practice to use the combination rules of the arithmetic and geometric means

$$r_{AB}^* = \frac{1}{2} [r_{AA}^* + r_{BB}^*] \quad (5)$$

$$\varepsilon_{AB}^* = (\varepsilon_{AA}^* \cdot \varepsilon_{BB}^*)^{1/2} \quad (6)$$

The first one is known to be a very good approximation but the second one less so.

Table 2

Molecular parameters for krypton and methane

		BELLEMANS	BOATO and CASANOVA	LENNARD-JONES 18-6
Kr	ε^*/k (K)	169.3	165.2	222.4
	r^* (Å)	3.998	4.111	3.922
CH ₄	ε^*/k (K)	153.5	152.4	197.8
	r^* (Å)	4.198	4.194	4.115

The final expressions for the excess thermodynamic functions depend ultimately on these parameters and are, in fact, very sensitive to them.

The calculated value of V^E , for the equimolar mixture, is $+0.008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, very small but positive. Among the possible reasons for this lack of agreement are the importance of multi-body forces, quantum effects, deficiencies of the intermolecular potential function, and failure of the combination rules.

It has been suggested (19) that a correction factor $0 < k_{AB} < 1$ should be introduced to account for deviations from the geometric mean

$$\varepsilon_{AB}^* = (1 - k_{AB}) (\varepsilon_{AA}^* \cdot \varepsilon_{BB}^*)^{1/2} \quad (7)$$

The London theory of dispersion forces indicates in this case $k_{AB} = +0.0025$, which has the effect of bringing the theoretical value of V^E up to $+0.034 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a change in the wrong direction. For agreement between the experimental and the

calculated values of V^E , a negative k_{AB} is needed, which is contrary to the evidence for most of the binary systems studied hitherto.

Quantum effects can be introduced in the form of DE BOER plots (20) which enabled BOATO and CASANOVA to devise a new method of deriving a self-consistent set of molecular parameters for the rare gases, based on accurate vapour pressure data for different isotopic species (21). We have extended their treatment to methane and the final values are reported in Table 2, along with the previous ones due to BELLEMANS *et al.*

The calculated value is now $V^E = -0.030 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, in excellent agreement with the experiment, but it should be said that the agreement for the excess Gibbs function is a little worse (16).

Table 3

Experimental and calculated values of the excess molar volume for the equimolar mixture of krypton and methane at $T=115.77 \text{ K}$

Experimental	-0.025
BELLEMANS	+0.008
BOATO and CASANOVA	-0.030
LENNARD-JONES 18-6	+0.032

Finally we consider the possibility of using another form of intermolecular potential; it is known that general experimental evidence requires a pair-potential which is shallower than (1) at large separations, but deeper and steeper near the minimum. A better potential is that due to KIHARA which involves 3 parameters (22), and, for that reason, makes it a less attractive function to deal with. It has been shown, however, that the 18-6 Lennard-Jones function is a good alternative to the Kihara potential, at least as far as virial coefficients, transport and lattice properties are concerned (11,23). Application to the present case gives $V^E = +0.032 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, in very bad agreement with the experimental value, perhaps because multi-body interactions cannot be ignored in the liquid state. It is interesting that the 12-6 function, although it proves a poor approximation to pure two-body interactions, somehow gives a better

account of the overall effect, behaving like an «effective potential».

In conclusion, this paper illustrates the difficulties involved in quantitatively testing statistical theories of solutions of the type such as the Average Potential Model. The postulates and assumptions made in these theories are such that the quantitative predictions are mostly likely to succeed for mixtures of small, symmetrical and very similar molecules. In this respect, one could scarcely improve on krypton-methane as a test system. But the excess thermodynamic functions are then only slightly different from zero, and while the theories may be said to be successful in correctly forecasting very small excess functions, the actual values which they predict for these functions are still very sensitively dependent on the numerical values which must be introduced into the relevant equations, on the correctness or otherwise of the assumptions used in deriving these equations, and so on.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to the Calouste Gulbenkian Foundation (Lisbon) for the award of a research fellowship to J. C. G. C.

REFERENCES

1. Prigogine, I., Bellemans, A. and Englert-Chwoles, A., *J. Chem. Phys.*, **24**, 518 (1956).
2. Prigogine, I., «The Molecular Theory of Solutions», North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957.
3. Scott, R. L., *J. Chem. Phys.*, **25**, 193 (1956).
4. Parsonage, N. G. and Staveley, L. A. K., *Quart. Revs.*, **13**, 306 (1959).
5. Thorp, N. and Scott, R. L., *J. Phys. Chem.*, **60**, 670 (1956).
6. Fuks, S. and Bellemans, A., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **76**, 290 (1967).

7. Mathot, V. and Lefebvre, C., cf. Fuks and Bellemans, *ibid.*
8. Davies, R. H., Duncan, A. G., Saville, G. and Staveley, L. A. K., *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 855 (1967).
9. Mathot, V., Staveley, L. A. K., Young, J. A. and Parsonage, N. G., *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 1488 (1956).
10. Barker, J. A., *Austral. J. Chem.*, **6**, 207 (1953).
11. Byrne, M. A., Jones, M. R. and Staveley, L. A. K., *Trans. Farad. Soc.*, **64**, 1747 (1968).
12. Brewer, J., «Determination of mixed virial coefficients», AFOSR No 67-2795, Dec. 1967.
13. Aziz, R. A., Bowman, D. H. and Lim, C. C., *Canad. J. Chem.*, **45**, 2079 (1967).
14. Van Dael, W., Van Itterbeek, A., Thoen, J. and Cops, A., *Physica*, **31**, 1643, (1965).
15. Fuks, S. and Bellemans, A., *Physica*, **32**, 594 (1966).
16. Calado, J. C. G. and Staveley, L. A. K., in publication.
17. Hildebrand, J. H. and Scott, R. L., «Regular Solutions», Prentice-Hall, New Jersey, 1962.
18. Bellemans, A., Mathot, V. and Simon, M., *Adv. Chem. Phys.*, **11**, 117 (1967).
19. Eckert, C. A., Renon, H. and Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. (Fund)*, **6**, 58 (1967).
20. De Boer, J., *Physica*, **14**, 139 (1948).
21. Boato, G. and Casanova, G., *Physica*, **27**, 571 (1961).
22. Kihara, T., *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 831 (1953); *Adv. Chem. Phys.*, **5**, 147 (1963).
23. Dymond, J. H., Rigby, M. and Smith, E. B., *Physics Fluids*, **9**, 1222 (1967).

RESUMO

Determinaram-se os volumes molares de soluções líquidas binárias de cripton e metano à temperatura do ponto triplo do cripton $T=115,77$ K. Calcularam-se os volumes de excesso à pressão $p=0$, que são negativos e muito pequenos. Finalmente compararam-se estes volumes com os previstos pelas teorias estatísticas do estado líquido, em particular o modelo do potencial médio, fazendo-se algumas considerações sobre as hipóteses básicas desta teoria nomeadamente regras de combinação para os parâmetros intermoleculares, efeitos quânticos e forma do potencial de interacção.



«RULES OF EIGHT» AND THE SHAPES OF SMALL MOLECULES

R. D. GILLARD

Inorganic Chemistry Research Laboratories,
The University of Kent, Canterbury, Kent.

The generalizations of Walsh for molecules of the type AB_2 and AB_3 are extended to non-hydrogenic molecules of the type AB_n . These will have the most regular stereochemistry (e.g. tetrahedral for $n = 4$, octahedral for $n = 6$) when the total of valence electrons from A and nB is $8n$. The more the number of electrons departs from $8n$ the less regular the stereochemistry. Molecules AB_3 with 40 valence electrons will have the trigonal bipyramidal configuration, but with 42 electrons will be square pyramidal. Rules for electron counting are given with examples, and extensions are made for hydrogenic molecules. A comment is made on certain transition metal complexes, and the shapes of their excited states.

1 — INTRODUCTION

The teaching of the theory of valency is commonly based on the molecular orbital approach. However, the existence and stereochemistry of small molecules is still usually tied (¹) to the concept of a bond as localized (e.g. hybridization, lone pair repulsion, inert pair). It is the purpose of this note to suggest a series of rationalizations of stereochemistry based on the total numbers of electrons involved in the bonding of small molecules without the need to assume localization of electrons. The electrons considered are those of the highest quantum level of each atom present, in the ground state of that atom when uncombined, (i.e. the electronic configurations of atoms deduced from the Aufbau principle, and Hund's rule).

The approach outlined here is due to an attempt to extend those of Walsh's rules which were originally stated (1) for triatomic (AB_2) and tetraatomic (AB_3) molecules to other cases. This indebtedness to Walsh's penetration is clear throughout the present treatment.

2 — NON-HYDROGENIC MOLECULES

These are molecules where no hydrogen atom is directly attached to the central atom A. The octet rule implies that to bind together two atoms A and B there will be a closed shell of eight electrons round each. Walsh's rules suggest that to bind together in the most symmetrical configuration (linear) 3 atoms AB_2 , 16 electrons are required, and similarly for 4 atoms in their most symmetrical configuration, a trigonal plane, 24 electrons. This progression suggests that the existence of compounds may be described by a rule of eight. A molecule of the type AB_n will frequently contain $8n$ valency electrons. The validity of this rule is clear from Tables 1-10 for coordination numbers 2-9. Also abundantly clear from these tables is the paucity of odd electron molecules; there is a quite remarkable alternation in abundance between odd and even electron systems.

(¹) And, of course, as explained so clearly by Coulson («Valence» 2nd Ed., pp. 146) this approximation is of great value. However, undergraduates do appreciate even a simple demonstration that M. O. ideas are equivalent to those of V. B.

There is a stereochemical consequence also. If molecules of the type $A(B, C, \dots D)_n$ (i.e. n coordinate A) contain a total of $8n$ valency electrons, then their shape will be linear for $n = 2$, triangular planar (*) for $n = 3$, tetrahedral for $n = 4$, trigonal bipyramidal for $n = 5$, octahedral for $n = 6$ and less certainly square antiprism (or perhaps cubic) for $n = 8$, and pentagonal bipyramidal for $n = 7$. In the last case, there is no accepted or obvious «regular» stereochemistry for $n = 7$, the 1:3:3, 1:4:2, and the 1:5:1 possibilities being of roughly equal energy. This stereochemical consequence of the total numbers of electrons involved in bonding is also borne out by Tables 1-10. These Tables are by no means comprehensive, merely serving to illustrate the generalizations.

Walsh pointed out, for AB_2 and AB_3 , that the more the total number of valency electrons increased above $8n$ (i.e. 16 or 24 respectively) the greater the deviation from linearity of AB_2 or from planarity of AB_3 . This may be extended to: the greater the deviation of the total number of valency electrons above $8n$, the more the molecule AB_n will deviate from the regular shape.

The case of AB_3 is interesting, since it does appear that molecules with $8n (= 40)$ electrons are trigonal bipyramidal, this being the nearest to spherical symmetry possible, whereas molecules with 42 electrons ($8n + 2$) are square pyramidal.

There are several points which arise from this approach which are advantageous from the teaching viewpoint. Considering first the compounds AB_n , and using only s and p orbitals for forming molecular orbitals, then, since each atom has 4 such orbitals, the molecule has $4(n + 1)$ resultant molecular orbitals. Table 1A shows the numbers of orbitals for each coordination number in AB_n and the maximum and preferred numbers of electrons. Table 1B shows the same results for AH_n (where only the $1s$ orbital of hydrogen is used, giving $(4 + n)$ total molecular orbitals). Similar results are found for any compound, $A((B)(C)(D) \dots H)_n$, i.e. that there is room for only 8 electrons above the «preferred» number. Quite valuable is the notion (†) of «abundance» ($> 8n$) or «deficiency» ($< 8n$) of electrons. The molecules with $> 8n$ electrons are often Lewis bases, donors, nucleophiles, and may be reducing agents, whereas

the molecules with $< 8n$ electrons are likely to be Lewis acids, acceptors, electrophiles and may be oxidizing agents.

3 — COUNTING ELECTRONS

3.1 — For non-hydrogenic molecules, the numbers of valence electrons of each atom present are added together. For example:

- i) CCl_4 has 4 from the carbon and 4×7 from the chlorines, $\Sigma = 32$.
- ii) $(SnCl_3)^-$ has 4 from the tin, 3×7 from the chlorines, and 1 negative charge; $\Sigma = 26$.
- iii) $(AsF_6)^-$ has 5 from As, 6×7 from F, and one negative charge; $\Sigma = 48$.

Molecules with a central atom A, and attached atoms (*not* hydrogen), B, C, D ... I, of formula type AB_2 , ABC; AB_3 , AB_2C , ABCD; AB_4 ... ABCDE; AB_5 ... ABCDEF; AB_6 ... ABCDEFG; and so on are thus the simplest case.

3.2 — Where a hydrogen atom is attached to an atom, B, C, D, etc. other than the central one A, then its electron density is available to B, C, D, ..., and hence to A. The total number of valence electrons is given by adding in those from the hydrogen. For example:

- i) $(HO)_2SO_2$; 2×1 (H) + 2×6 (O_H) + 2×6 (O) + 6 (S) = 32, so sulphuric acid is tetrahedral.
- ii) Similarly, for the carbonyl carbon of acetone; $(H_3C)_2C = O$: 2×3 (H) + 2×4 (C_{H_3}) + 4 (C) + 6 (O) = 24, so that acetone is trigonal planar.

(*) The truly regular stereochemistries (D_{3h} , T_d , D_{3h} , O_h , etc.) will apply rigorously only to the molecules AB_n . The inequalities implicit in a formula such as AB_3C are neglected here.

(†) This is familiar to students at the atomic level, that sodium has an abundance of electrons and chlorine a deficiency.

Most of these hydrogenic molecules could be regarded as containing pseudo halide groups; thus, CH_3 , NH_2 and OH have 7 electrons; NH_3 and H_2O have 8; sulphamide, $[\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2]$ is tetrahedral (6 from S, 2×6 from O, 2×7 from $(\text{NH}_2) = 32$).

3.3 — For compounds containing halogen atoms or pseudohalogen groups attached to a non central atom, the electron occupancy at the central atom A is increased by one, as in the hypothetical $\text{F}_3\text{B-C-O}$, where the stereochemistry at the carbon is predictable on the basis Σ at carbon = 3 from F's + 3 from B + 4 from C + 6 from O = 16 and the B-C-O bond is linear.

Similarly for F-N-N-F ,
 $\begin{matrix} & \text{F} & \text{N} & \text{N} & \text{F} \\ & \text{a} & \text{b} & \text{b} & \end{matrix}$

Σ at nitrogen (b) = 1 from F_a + 5 from N_a + 5 from N_b + 7 from $\text{F}_b = 18$, i.e. $\angle \text{N-N-F}$ is $< 180^\circ$.

For Cl-S-S-Cl
 $\begin{matrix} & \text{Cl} & \text{S} & \text{S} & \text{Cl} \\ & \text{a} & \text{a} & \text{b} & \text{b} \end{matrix}$

Σ at $\text{S}_b = 1$ from Cl_a + 6 from S_a + 6 from S_b + 7 from $\text{Cl}_b = 20 < \text{S-S-Cl}$ is ca 100° (found $103^\circ \pm 2$). This type of electron counting may be extended to pseudo halide groups such as CF_3 (cf CH_3 in (2) above) and certain other common groups such as phenyl. For example:

i) $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$. Σ at Hg = 2×7 (CF_3) + 7 (X) + 2 (Hg), + 1 (anion) = 24, so that the ion is trigonal planar.

ii) $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$,
 Σ at Hg = 2×7 (CF_3) + 2×7 (X) + 2 (Hg) + 2 (anion) = 32

The ion is regular tetrahedral.

iii) ArIO , (Ar being an aromatic group such as phenyl)

Σ at I = 7 (Ar) + 7 (I) + 6 (O) = 20

The ion is bent (as is the 20 electron compound $[\text{ArIAr}]^+$).

3.4 — The present approach is not applicable to most compounds of transition metals involving d-electrons in the valence level with the exception of compounds discussed in the Appendix. However, it may of course be used for the metals in their highest oxidation states, e.g. Cr^{VI} , Mn^{VII} , U^{VI} , and all the lanthanides in the (III) oxidation state.

For $(\text{MnO}_3)^+$,

Σ at Mn = 7 (Mn) + 3×6 (O) - 1 (cation) = 24; the ion is trigonal planar.

Results for transition metals are collected in Table 11.

4 — HYDROGENIC MOLECULES. AH_xB_y

Walsh pointed out (1) that since H departs from the octet rule by 6, then for each replacement of a B atom in AB_n by H, the «pure numbers» will decrease by 6. Thus linear AH_2 will have 4 electrons, linear ABH will have 10 electrons (e.g. HCN), trigonal planar AH_3 will have 6 electrons, trigonal planar ABH_2 will have 12 electrons, trigonal planar AB_2H will have 18 electrons.

To these we add —

AH_4 will be tetrahedral with 8 e.g. BH_4^- , CH_4 , NH_4^+

AH_3B will be tetrahedral with 14 e.g. CH_3Cl , SiH_3Cl

AH_2B_2 (?) will be tetrahedral with 20 e.g. CH_2Cl_2

AHB_3 (?) etc. will be tetrahedral with 26 e.g. CHCl_3

AH_5	will be trigonal bipyramidal with 10
AH_4B	will be trigonal bipyramidal with 16
AH_3B_2	will be trigonal bipyramidal with 22
AH_2B_3	will be trigonal bipyramidal with 28
AHB_4	will be trigonal bipyramidal with 34
AH_6	will be octahedral with 12
AH_5B	will be octahedral with 18
AH_4B_2	will be octahedral with 24
AH_3B_3	will be octahedral with 30
AH_2B_4	will be octahedral with 36
AHB_5	will be octahedral with 42
AH_7	will be pentagonal bipyramidal with 14 and so on
AH_8	cubic with 16
AH_9	face-centred trigonal prismatic with 18

Rationalizations of stereochemical effects in hydrogenic molecules are then possible in exactly the

(?) And AH_2BC

(?) And AHB_2C , AHBCD . The same applies through the remaining examples. Examples of many of the molecules containing bonds from A to hydrogen are given in Table 12.

Table I
AB₂ Triatomic Molecules

A \ B	16				17	18				19	20	21	22
	V	VI	VII	VIII		V	VI	VII	VIII				
0												(XeF ₂) ⁺ in mass spec.	XeF ₂
I			AuCl ₂ AgCl ₂										
II			BeCl ₂ HgCl ₂ ZnI ₂										
III													
IV		CO ₂ CS ₂ CSe ₂					SnCl ₂ SnBr ₂						
V	N ₃ ⁻	NO ₂ ⁺			NO ₂		NO ₂ ⁻			.NF ₂			
VI						O ₃ SO ₂ SeO ₂			O ₃ ⁻	OBr ₂ OF ₂ OCl ₂ SCl ₂ (S ₃) ²⁻			
VII									ClO ₂ BrO ₂	FCl ₂ ⁺ ClI ₂ ⁺ ICl ₂ ⁺ ClO ₂ ⁻ ClF ₂ ⁺ BrF ₂ ⁺ Br ₃ ⁺ F ₃ ⁺		ICl ₂ ⁻ I ₃ ⁻ Br ₃ ⁻ (IBr ₂) ⁻	

N (= sum of valence electrons from A + nB) refers to the horizontal row. These numbers are the sums of valence electrons in the compounds. The column headings in row B are the Periodic Group in which the atom B of the molecule AB₂ occurs (e.g. Cl in Group VII). Similarly the column headed A gives the Periodic Group in which the atom A of the molecule AB₂ occurs. Note that 16 electron AB₂ is linear, and 17-20 depart from linearity increasingly. The difficulty exists here (as with other simple stereochemical models) that 22 electron systems are linear.

Table 1A
Non-hydrogenic Molecules

	AB ₂	AB ₃	AB ₄	AB ₅	AB ₆	AB ₇	AB ₈
Total orbitals [4(n+1)]	12	16	20	24	28	32	36
Maximum electrons (M)	24	32	40	48	56	64	72
Preferred number. (8n) (P)	16	24	32	40	48	56	64
(M - P) (i.e. 8(n+1) - 8n)	8	8	8	8	8	8	8

Table 1B
Hydrogenic Molecules

	AH ₂	AH ₃	AH ₄	AH ₅	AH ₆	AH ₇	AH ₈
Total orbitals (n+4)	6	7	8	9	10	11	12
Maximum electrons (M)(2n+8)	12	14	16	18	20	22	24
Preferred number (P) (2n)	4	6	8	10	12	14	16
(M-P) (i.e. 2n+8-2n)	8	8	8	8	8	8	8

Table 2
ABC Triatomic Molecules

A \ B	16				17	18	19	20	21	22
	V	VI	VII	VIII						
I	(R ₃ P)AuX ^(*)									
II										
III										
IV	NCO— NCS— NCSe—	TeCS COS	ICN BrCN ClCN							
V	N ₂ O				NOCl NOF					
VI										
VII										BrICl—
VIII										

(*) X = halogen

Table 3
ABC and A(BH_x)(CH_y)

N		16				17	18	19	20	
A \ B										
	IV	V	VI	VII						
I	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺									
II	CH ₃ HgCl (CH ₃) ₂ Hg (CH ₃) ₂ Zn	[Hg(NH ₃) ₂] ²⁺								
III	[(CH ₃) ₂ Tl] ⁺									
IV	H ₃ C $\overline{\text{CN}}$ H ₃ BCO H ₂ C:C:CH ₂	H $\overline{\text{NCO}}$ (*) CH ₃ $\overline{\text{NCS}}$ (*) H $\overline{\text{NCS}}$ (*)								
V	H ₃ C $\overline{\text{NCO}}$ (*) H ₂ C:N:N H ₃ C $\overline{\text{NC}}$ ^a					H ₂ C.NO				
VI					O(CH ₃) ₂ S(CH ₃) ₂ O(SiH ₃) ₂					
VII										

(*) In these cases, the total of valence electrons at the head of the column refers to the atom underlined i.e. In H $\overline{\text{NCO}}$, the bonding at the carbon atom is linear (since there are 16 electrons in the tri-atomic system of which it is the central atom).

Table 4
Molecules Containing Three Coordinate A of the Type AB₃

n		24				26					
A \ B	20	21	22	23	25				27	28	
	V				VI	VII	III	V	VI	VII	
I											
II	(HgI ₃) ⁻										
III	(BO ₃) ²⁻				BF ₃ BCl ₃						

Table 4 (cont.)

Molecules containing Three Coordinate A of the Type AB₃

A \ B	n			24			26			
	20	21	22	23	25	27	28			
				V	VI	VII	III	V	VI	VII
IV					(CO ₃) ²⁻	(CCl ₃) ⁺				SnCl ₃ ⁻ CCl ₃
V	P ₄ As ₄				(NO ₃) ⁻				PO ₃ ³⁻	PF ₃ , PBr ₃ , PCl ₃ NG ₃ , NCl ₃ AsCl ₃ , SbCl ₃
VI					SO ₃				SO ₃ ²⁻ SeO ₃ ²⁻	(SCl ₃) ⁺
VII							ClO ₃		BrO ₃ ⁻ ClO ₃ ⁻ IO ₃ ⁻	ClF ₃ BrF ₃ ICl ₃
0									XeO ₃	

Table 5

Molecules Containing Three Coordinate A of the Types AB₂C, ABCD, and Hydrogenic Analogues

A/n	20	21	22	23	24	25	26	27	28
I									[(CH ₃) ₂ PPh] ₂ AgI
II									(CH ₃) ₂ Be.N(CH ₃) ₃
IV									(HCO) ₃ ⁻ [C(NH ₂) ₃] ⁺ COCl ₂ CH ₃ COO ⁻
V									NO ₂ F H ₃ C-NO ₂ HNO ₃ H ₂ N-NO ₂
VI									SOCl ₂ SOBr ₂ SeOCl ₂ SOF ₂
VII									ClO ₂ F IO ₂ F ∅ICl ₂

Table 6

Molecules Containing Four Coordinate A of the Type AB₄

A \ B	n		32								33	34	35	36 (*)
	30	31	II	III	IV	V	VI	VIII						
I										(CuCl ₄) ⁻				
II										BeF ₄ ²⁻ HgI ₄ ²⁻ ZnCl ₄ ²⁻				
III										BF ₄ ⁻ , AlCl ₄ ⁻ , InCl ₄ ⁻				
IV										CBr ₄ , CF ₄ , TiCl ₄ SiF ₄ , GeCl ₄ , SnCl ₄				
V								PO ₄ ³⁻		PCl ₄ ⁺ NF ₄ ⁺ PBr ₄ ⁺		(AsCl ₄) ⁻ SbF ₄ ⁻ (SbCl ₄) ⁻		
VI								SO ₄ ²⁻				SF ₄ SCl ₄ SeF ₄ TeCl ₄		
VII		IO ₄ ClO ₄						BrO ₄ ⁻ ClO ₄ ⁻ IO ₄ ⁻				(IF ₄) ⁺		ClF ₄ ⁻ BrF ₄ ⁻ ICl ₄ ⁻
0								XeO ₄						KrF ₄ XeF ₄

(*) It appears that 36 electron systems AB₄ are square planar. This may be explained by the notion that once the symmetrical 8n electronic configuration (32 for AB₄) has been reached, addition of further electron pairs will follow the Gillespie-Nyholm rules. Thus, two electron pairs will add to the 32 electron tetrahedral configuration as far apart as possible, leading to a planar structure.

Table 7

Molecules Containing Four Coordinate A of the Type ABCDE and Hydrogenic Analogues

II							33	34	35	36
n	32									
A \ B	III	IV	V	VI	VII					
II					(Et ₂ O) ₂ BeCl ₂					
III					[(HO) ₂ BF ₂] ⁻ [(HO)BF ₃] ⁻ R ₂ O.BX ₃					
IV										
V		(H ₃ C) ₃ NO [(H ₃ C) ₃ AsBr] ⁺ [» I] ⁺			POCl ₃ PSCl ₃ PSF ₃ NSF ₃ (PO ₃ F) ²⁻			(CH ₃) ₂ TeCl ₂ ∅TeBr ₂ (pCH ₃ ∅) ₂ SeBr ₂ (pCH ₃ ∅) ₂ SeCl ₂		
VI			[SO ₃ (NH ₂)] ⁻		(SOF ₃) ⁺ (S ₂ O ₃) ²⁻ (SO ₃ F) ⁻ SF ₃ N SO ₂ Cl ₂ (F ₂ SNO) ⁻					
VII				(NCIO ₃) ²⁻		FCIO ₃ IO ₃ F		IOF ₃ (I ₂ OF ₂) ⁻		
0										

Table 8
Molecules Containing Five Coordinate A, AB₅ etc.

40 (Trigonal bipyramid)				42 (Square pyramid)			
III	IV	V	VI	V	VI	VII	0
		PF ₅	SOF ₄	SbCl ₅ ²⁻	SF ₄ .NR ₃	BrF ₅	XeOF ₄
		PCl ₅		(SbF ₅) ²⁻	(TeF ₅) ⁻	IF ₅	
[InCl ₅] ²⁻ (^a)	SnCl ₅ ⁻	PBr ₅					
	[(CH ₃) ₂ SnCl ₃] ⁻	PF ₃ Cl ₂					
		SbCl ₅					
		(CH ₃)PF ₄					
		(CH ₃) ₂ PF ₃					
		(CH ₃) ₂ SbX ₂					
		(CH ₂) ₂ AsX					

(^a) This anion (as its tetraethylammonium salt) has recently been shown by X-ray methods to have the square pyramidal structure. (D. S. Brown, F. W. B. Einstein, and D. G. Tuck, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 14). This is unique among 40-electron systems, and the authors suggested that the unusual structure might be stabilized by crystal lattice forces.

Table 9
(AB₆ Molecules)

46	47	48						49	50
	II	III	IV	V	VI	VII	0		
[TeCl ₆] ²⁺	[Mg(H ₂ O) ₆] ²⁺	[AlF ₆] ³⁻	[SiF ₆] ²⁻	(PF ₆) ⁻	SF ₆			[SbBr ₆] ³⁻	
[TeBr ₆] ²⁺		[TiCl ₆] ³⁻	[GeF ₆] ²⁻	(AsF ₆) ⁻	SeF ₆			[SeCl ₆] ²⁻	
			[SnF ₆] ²⁻			[IO ₆] ⁵⁻	[XeO ₆] ⁴⁻	[IF ₆] ⁻	
			[SnCl ₆] ²⁻					[TeCl ₆] ²⁻	
			[PbCl ₆] ²⁻						
			[SnI ₆] ²⁻					XeF ₆	

Table 10
7, 8, or 9 Coordinated A

	56 electrons		
AB ₇	V	VI	VII
	(SbF ₇) ²⁻		IF ₇
AB ₈	64 electrons		
	[Sr(H ₂ O) ₈] ²⁺		
AB ₉	72 electrons		
	[Gd(H ₂ O) ₉] ³⁺		
	[Nd(H ₂ O) ₉] ³⁺		

Table 11
Regular Stereochemistries in Highest Oxidation States of Transition Metals

Type	III	IV	V	VI	VII	VIII
AB ₂			(VO ₂) ⁺	(MoO ₂) ²⁺ (UO ₂) ²⁺		
AB ₃				CrO ₃	(MnO ₃) ⁺	
AB ₄			NbOBr ₃	(CrO ₄) ²⁻	(MnO ₄) ⁻	RuO ₄
				MO ₂ X ₂ (^a)	(ReO ₄) ⁻ ReO ₃ Cl	OsO ₄ (OsO ₃ N) ⁻
AB ₅			VCl ₅ NbX ₅ (Cl,F)	py ₂ CrO ₃ WOX ₄ (^a)		
AB ₆		(TiF ₆) ²⁻	TaF ₅ (VF ₆) ⁻	MoF ₆ (MoO ₂ Cl ₄) ²⁻ (MoO ₃ F ₃) ²⁻		
AB ₇		[ZrF ₇] ³⁻ [HfF ₇] ³⁻	[TaF ₇] ²⁻ [NbF ₇] ²⁻ [NbOF ₆] ²⁻ [TaF ₈] ³⁻	[UO ₂ F ₃] ³⁻		
AB ₈						
AB ₉	[Gd(H ₂ O) ₉] ³⁺ [Nd(H ₂ O) ₉] ³⁺				[ReH ₉] ²⁻	

(^a) M=Cr, Mo, W, U; X=F, Cl, Br.

Table 12
(AH_nB_n) etc.

	n	n + 1	n + 2	n + 3	n + 4
AH ₂	4				8 H ₂ O H ₂ S H ₂ Se H ₂ Te
ABH	10 HCN				HONH ₂ HOBr HOCl
AH ₃	6 BH ₃ , CH ₃ ⁺		NH ₃ , H ₃ O ⁺ PH ₃ , AsH ₃		
ABH ₂	12 H ₂ CO		H ₂ NF H ₂ NOH		

Table 12 (cont.)

 $(AH_n B_n)$ etc.

	n	n + 1	n + 2	n + 3	n + 4
AB ₂ H	18 HCO ₂ ⁽⁻⁾				
AH ₄	8 BH ₄ ⁻ CH ₄ NH ₄ ⁺ AlH ₄ ⁻ SiH ₄ PH ₄ ⁺				
AH ₃ B	14 CH ₃ Cl				
AH ₂ B ₂	20 CH ₂ Cl ₂				
AHB ₃	26 CHCl ₃				
AH ₅	18 (ReH ₅) ²⁻				

Table 13

Spherically Symmetric d-electron Configurations

Coordination No.	Magnetic State	d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
4	spin free	×		×			×		×			×
6	spin free	×			×		×			×		×
	spin paired	×			×			×		×		×

Table 14
Four Coordinated Species

d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
TiCl ₄	VCl ₄				FeCl ₄ ⁻		CoCl ₄ ²⁻		CuCl ₄ ²⁻	CuCl ₄ ⁻ ZnCl ₄ ²⁻
T _d ^(a)		T _d			T _d		T _d			T _d

(^a) This description, T_d, is appended only to those species which are regular tetrahedral.

Table 15
Regular Octahedral
Six Coordinated Spin Free Species

d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
[TiCl ₆] ²⁻			[CrCl ₆] ³⁻		[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺				[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	

Table 16
Regular Octahedral
Six Coordinated Spin Paired Species

d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
						[Co(NH ₃) ₆] ³⁺				

same way as for the non hydrogenic molecules described earlier. For example:

- i) Consider H_2O_2 , as $H-O-O-H$. The sum of electrons at oxygen $b = 1$ (from H_a) + 6 (from O_a) + 6 (from O_b) + 1 (from H_b), so that the molecule is non linear (for linearity ABH requires 10 electrons). The angle will be about the same as that in other $(n + 4)$ molecules, i.e. *ca.* 100° , as found.
- ii) Similarly for hydrazine H_2NNH_2 , the angle at N_b may be predicted: $\Sigma = 2$ (from H_a) + 5 (from N_a) + 5 (from N_b) + 2 (from H_b) = 14 ($n + 2$ for ABH_2), so that the angle at N will be about the same as that in other $(n + 2)$ systems (NH_3 or H_2NF).

5—CONCLUSION

The present suggestion represents nothing more than the combination of extensions of the pure number generalizations due to Walsh with the idea that only those electrons in the highest quantum shell are involved in bonding but that *all* of these are involved.

From experience with undergraduates, the approach offers several advantages.

- i) It does not make any assumption about the bonding other than that molecular orbitals are formed from *all* the electrons in the highest energy levels.
- ii) It is as easy to predict simple organic structures from the rules as inorganic.
- iii) It is easy to use for beginning students.
- iv) Even after a short acquaintance with the method, several chemically useful concepts emerge (the similarities between iso-electronic species, the paucity of stable free radicals, etc.).
- v) Connections may readily be made with spectroscopy, since the present «pure number» method can also deal with excited states.
- vi) The importance of pure number as a unifying theme in physical science is shown (cf. nuclear «magic numbers», the rules of Hume-Rothery on alloy composition, the eighteen electron rule etc.).

6—TRANSITION METALS

The stereochemistries of a rather large number of transition metal compounds can be predicted using these pure number generalizations, with the one proviso that the *d* electron configuration is spherically symmetrical.

This is true for d^0 and for d^{10} in any stereochemistry, and examples of both have already been given. The spherically symmetrical *d*-electron configuration for various stereochemistries are listed in Table 13, and Tables 14-16 give examples of the regular stereochemistries expected for various complexes.

To ascertain whether the stereochemistry of the ground state of a four (or six) coordinate compound is regular tetrahedral (octahedral), the rules developed above are applied. As examples, $(FeCl_4)^-$ a d^5 four coordinate compound: Σ electrons = 4×7 from Cl + 1 from anion + 3 from Fe^{3+} = 32. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, a d^8 six coordinate compound: Σ electrons = 6×8 from NH_3 + 2 from Ni^{II} - 2 (cation) = 48. $[PtCl_6]^{2-}$, a d^8 spin paired six coordinate compound. Σ electrons = 6×7 from Cl, + 2 from anion + 4 from Pt = 48.

An important spectroscopic point emerges, which is that any excited state of these regular stereochemistries will be distorted. In fact, the 1st excited state of the molecule $[M^I L_n]^{m+}$ will be the same shape as the ground state of the molecule $[M^{II} L_n]^{m+}$ where M^I has d^n and M^{II} has $d^{(n+1)}$.

REFERENCES

1. Walsh, A. B., «Progress in Stereochemistry», Vol. 1, W. Klyne, 1954, pp. 1 and references therein.

RESUMO

As generalizações de Walsh para moléculas dos tipos AB_2 e AB_3 são extensíveis a moléculas não hidrogeniônicas do tipo AB_n . Estas terão as configurações mais regulares possíveis (por exemplo, tetraédrica para $n = 4$, octoédrica para $n = 6$) se o mínimo total de electrodos de valência de A e $n \times B$ for $8n$. As configurações tornam-se cada vez menos regulares à medida que este número se afasta de $8n$; assim, moléculas AB_3 com 40 electrões de valência apresenta estruturas de bipirâmida trigonal, mas com 42 electrões já apresentam uma estrutura de pirâmide quadrangular. Indicam-se as regras de contagem do número de electrões e generalizam-se as conclusões para moléculas hidrogeniônicas. Comenta-se ainda o caso de certos complexos de metais de transição e as configurações dos seus estados excitados.



DOSAGEM DE ALGUNS ELEMENTOS EM ÁGUAS MINERO-MEDICINAIS PORTUGUESAS

CARLOS PULIDO

MARIA CRISTINA MOREIRA DE ALMEIDA

ANTÓNIO ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

Apresentam-se métodos e resultados de dosagem, em 25 águas portuguesas, de Li, K, Mg, Sr, Cr, Mn, Ni, Cu e Zn, por espectrofotometria de absorção atómica, de Na e Ca por espectrofotometria de chama, de B por espectrofotometria de absorção e de Br por volumetria. Comparam-se estes valores com os obtidos anteriormente por outros métodos. Consegue-se, além de elevada sensibilidade e boa precisão, considerável redução nas dimensões da amostra e no tempo necessário para a análise.

1 — INTRODUÇÃO

1.1 — CONSIDERAÇÕES GERAIS

Há perto de sessenta anos que o Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico vem efectuando análises completas da maioria das águas minero-medicinais portuguesas, primeiro sob a direcção do Prof. Charles Lepierre e depois sob a do Prof. A. Herculano de Carvalho.

Estas análises incluem a determinação de muitos elementos, cujas dosagens se fizeram por métodos variáveis ao longo do tempo, de acordo com o progresso das técnicas analíticas.

1.2 — MÉTODOS DE ANÁLISE

Na execução de análises pelos métodos gravimétrico e volumétrico consome-se a maior parte do tempo em operações de separação, com vista à eliminação de interferências.

Já em 1933, LUNDELL (1) no seu célebre artigo «The Chemical Analysis of Things as They Are» comparava estes métodos com o processo de caça aos pássaros que se recomenda às crianças: polvilhar-lhes a cauda com sal, o que obriga a apanhar previamente o pássaro.

Toda a perícia de um analista bem treinado era necessária para efectuar separações em várias fases que parcialmente se sobrepunham, completavam ou repetiam, levando a determinações, por exemplo, de sódio mais lítio, cálcio mais estrôncio, etc.

Os erros acumulados eram, por vezes, importantes, atendendo ao grande número de operações a efectuar. Assim Lundell no artigo citado (1) indica que para determinação corrente dos cinco constituintes (Si O_2 , $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Ca O e Mg O) de uma bauxite havia necessidade de fazer 7 pesagens, 3 fusões, 6 calcinações, 4 filtrações, 3 precipitações e 1 titulação. Mesmo com a maior perícia eram necessários, pelo menos, quatro dias, para um analista especializado efectuar esta série de operações. Além disso, um pequeno desvio numa determinação, devido a dificuldades de separação, afectava vários resultados.

Pode dizer-se que, de 1905 a 1930, não houve progresso aparente na análise química. No caso da análise aplicada também o progresso não foi

grande de 1930 a 1955, mas é por esta altura que começam a vulgarizar-se as técnicas com utilização do EDTA que permitiram simplificar a análise de cálcio e magnésio, sem no entanto melhorar sensivelmente a reprodutibilidade de resultados para estes elementos.

A generalização do emprego dos métodos fotométricos, devida em grande parte aos progressos verificados na instrumentação, aliada ao desenvolvimento de processos rápidos de separação, permitiu larga aplicação de novas técnicas à análise de águas. Passou a ser cada vez mais corrente a utilização de fotometria para a maioria dos elementos metálicos, mas poucas reacções de formação de cor são específicas, obrigando portanto a recorrer a processos de separação ou de extracção, para eliminar iões interferentes. Estes métodos têm, no entanto, o mérito de serem de grande sensibilidade e de as suas curvas de calibração serem facilmente verificáveis, desde que se mantenham as diferentes fases da execução.

É só depois da adopção da fotometria de chama para determinação dos metais alcalinos, que começa a ser possível a dosagem destes sem separações prévias, possibilidade que se acentua com a substituição dos fotómetros de filtro, por espectrofotómetros. A introdução destes últimos nas análises de rotina por fotometria de chama, permite, em certas condições, a utilização deste método para determinação dos elementos alcalino-terrosos (2).

No entanto, o problema de dosagem dos elementos menos abundantes continua a ocupar o analista durante muitas horas de manipulação, até surgir a possibilidade de utilização da espectrofotometria por absorção atómica (A.A.) nestas análises.

Pelo que se refere a métodos electroquímicos, embora menos utilizados em análise de rotina, competem favoravelmente com os de A.A. quando as determinações não exigem separações prévias. Por outro lado, a A.A. não tem as possibilidades da coulometria em determinados casos específicos, nem as do desgaste anódico, quando este pode descer a valores de 10^{-9} M.

LEWIS (3) dá para diferentes métodos de análise química os limites úteis indicados na fig. 1. Estes valores não devem ser tomados rigorosamente,

mas servem apenas para dar uma ideia de relação entre os diferentes métodos, susceptível de variar, para cada caso particular, com o tratamento da amostra, especialmente com as possibilidades de concentração.

1.3 — DOSAGENS POR A.A.

O extraordinário avanço verificado nos últimos dez anos, deve-se em grande parte ao desenvolvimento da aparelhagem de espectrofotometria por absorção atómica. É já hoje corrente a utilização desta técnica na determinação de mais de sessenta elementos, em milhares de laboratórios de rotina, espalhados por todo o mundo, devido sobretudo à sua grande especificidade e elevada sensibilidade; estas características permitem, na maior parte dos casos, reduzir o tratamento das amostras a um simples processo de dissolução.

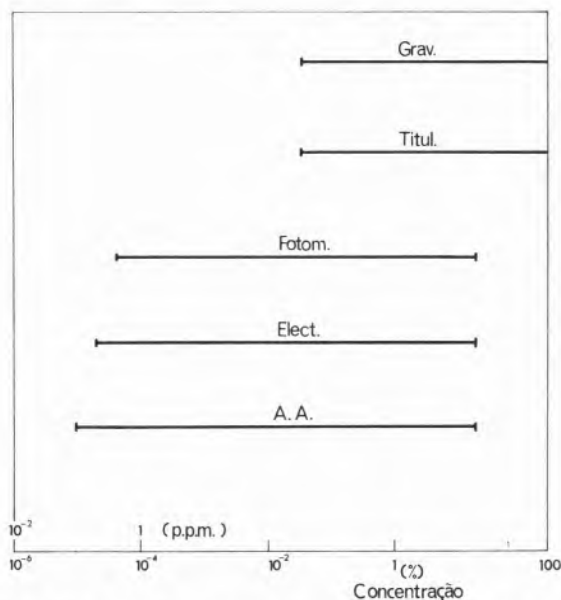


Fig. 1 — Limites quantitativos úteis de diversos métodos químicos de análise

A especificidade deste método provém de a radiação característica do elemento a determinar, emitida por uma lâmpada cujo cátodo é constituído pelo próprio elemento, ser apenas absorvida por átomos livres do mesmo elemento, em solução. Apenas em alguns casos há que ter em conta a formação, na chama, de compostos não dissociáveis que provocam interferências químicas.

Ainda dentro do carácter de especificidade há a considerar que, por não haver normalmente, necessidade de separações prévias, estas determinações são menos dependentes da perícia do analista.

A elevada sensibilidade da A.A. permite, com frequência, dosar directamente elementos que, por outros métodos, exigiam tomas de grandes volumes e concentrações demoradas. Além disto, atendendo à especificidade da A.A., a toma inicial pode ser utilizada para determinação de vários elementos.

Não significam estas considerações que a utilização da A.A. tenha vindo resolver definitivamente as dificuldades e causas de erros inerentes a estas análises. Basta considerar, por exemplo, que se trata de um método de dosagem por comparação com padrões, dependendo portanto todos os resultados da exactidão desses padrões. Tem, por isso, de haver o máximo rigor não só na sua preparação, mas também na sua conservação, atendendo criteriosamente à «vida útil» de cada solução, dependente de vários factores, em que predominam a ordem de concentração e o material da embalagem em que está contida.

Num estudo comparativo de precisão de métodos MEDDINGS e KAISER (4) concluem que os «coeficientes de variação»⁽¹⁾ para métodos gravimétricos e titulimétricos são de cerca de 0,1 % para as determinações mais cuidadas e de 1 a 2 % para a maioria das análises de rotina. Os seus valores, para dosagens por A.A. com equipamento de leitura digital e lâmpadas de grande brilho são 0,3 a 0,9 %. Estes valores incluem a totalidade do método, compreendendo amostragem, dissolução da amostra, etc.

Não estão ainda completamente exploradas as possibilidades desta técnica, nem pode considerar-se como definitiva a apreciação crítica do valor real da A.A. No entanto, as facilidades que ela já hoje nos oferece permitiram-nos repetir, em poucas semanas, a maioria das determinações dos elementos contidos em águas minero-medicinais portuguesas feitas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico nas últimas seis décadas.

Estas determinações fizeram-se com o intuito de actualizar e verificar, com utilização de novas técnicas, valores obtidos primeiramente por gra-

vimetria e volumetria e depois, de há vinte anos para cá, por fotometria de chama, fotometria de absorção e espectrografia de emissão.

2 — MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 — MÉTODOS UTILIZADOS EM ANÁLISES ANTERIORES

As análises de águas efectuadas desde a fundação do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, em 1911, até 1939, baseiam-se na separação de iões segundo a técnica da marcha geral da análise, efectuada a partir do resíduo seco obtido por evaporação de determinada quantidade de água. A fixação da quantidade de água dependia do próprio resíduo seco e do facto de se tratar de determinações gravimétricas ou volumétricas, mas atingia frequentemente valores da ordem de várias dezenas de litros.

À medida que novas técnicas, mais sensíveis, iam sendo adoptadas, o volume das tomas de água ia diminuindo.

Sendo estes métodos amplamente conhecidos, por terem sido praticados e citados em inúmeros trabalhos, vamos apenas proceder à sua rápida enumeração, acompanhada de referências à bibliografia, quando necessário.

Algumas determinações contiuiam hoje a ser executadas por métodos, nas suas linhas gerais, semelhantes aos anteriormente usados, ou porque os mais recentes não se mostraram suficientemente vantajosos para justificar a sua adopção, ou porque os antigos são bastante simples, precisos e rápidos.

Por isso, apenas se apresenta neste trabalho a dosagem de:

lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, crómio, manganês, níquel, cobre, zinco, boro e bromo.

Assim, os elementos alcalinos foram determinados, até 1951 por gravimetria (5) começando, nessa data, a adoptar-se progressivamente a fotometria de chama.

(¹) «Coeficiente de variação» definido como o desvio padrão de um conjunto de resultados expresso em percentagem da média:

$$\text{coefic. de var. (\%)} = \frac{\text{desvio padrão} \times 100}{\text{média}}$$

O magnésio, primeiramente doseado por volumetria pelo método do fosfato (5) passou, a partir de 1951, a ser determinado colorimetricamente pelo amarelo de titânio e, depois de 1954, por titulação com EDTA.

O cálcio, determinado inicialmente no estado de oxalato (5) passou depois a ser titulado por complexometria com EDTA (5).

O estrôncio, doseado sob a forma de sulfato, passou mais tarde a ser separado por permuta iônica e doseado por fotometria de chama (2).

O crómio não era doseado, por não serem suficientemente sensíveis os métodos então existentes, para as concentrações deste elemento que se supõe existirem em águas.

O manganês era doseado colorimetricamente pelo método de periodato (5).

O níquel era extraído por ditizona, do resíduo de evaporação de vários litros de água e avaliado por reacção de gota (5).

O cobre era determinado electroliticamente com dietilditiocarbamato de sódio, no produto de extracção com ditizona (5).

O zinco era separado, primeiramente, por precipitação, seguindo a marcha geral da análise, depois, por extracção com ditizona e avaliado por reacções de gota (5).

O boro doseava-se potenciometricamente pelo método de Wilcox (13).

O bromo doseava-se colorimetricamente pela técnica de Dénigès-Chelle (5).

2.2 — MÉTODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

2.2.1 — Elementos doseados por A.A.

Por espectrofotometria de absorção atômica doseiam-se:

lítio, potássio, magnésio, estrôncio, crómio, manganês, níquel, cobre e zinco.

Para dosagem de lítio parte-se de uma toma de 500 ml de água, concentrada a 100 ml, em meio ácido, ou de toma directa, consoante a concentração esperada na água, em face de resultados das análises anteriores. Os padrões são constituídos por soluções de LiCl, compreendidos entre 0,25 e 1,00 p.p.m. de Li.

O potássio doseia-se em tomas de água, diluídas por forma a obter concentrações compreendidas entre 1 e 5 p.p.m.; utilizam-se padrões de KCl.

Tratando-se de amostras em que, por vezes, a concentração de sódio é muito elevada em relação à de potássio, há que considerar a interferência daquele elemento, na ionização do potássio. Com efeito, a introdução de um elemento facilmente ionizável, desloca o equilíbrio entre os iões e os átomos neutros do elemento a dosear aumentando a proporção destes e provocando, portanto, um aumento de valor da absorção. Verificou-se, nas condições experimentais utilizadas, que concentrações de sódio dez vezes superiores às de potássio, podem provocar interferência, levando a valores até 10 % superiores aos reais, quando medidos com padrões isentos de sódio. Por isso, incluem-se nos padrões de potássio, sempre que necessário, quantidades conhecidas de sódio, da ordem de grandeza das presentes nas amostras.

Doseia-se magnésio em tomas de água, diluídas por forma a que a concentração em Mg, no líquido a ensaiar esteja compreendida entre 0,25 e 2 p.p.m., limites dos padrões usados para comparação.

Para dosagem de estrôncio concentram-se 500 ml de água, a 100 ml, em meio ácido. Os padrões, de SrCl₂, têm concentrações entre 0,25 e 2,00 p.p.m. de Sr.

O crómio doseia-se directamente por A.A. em concentrações da ordem de 0,2 a 0,5 p.p.m. sendo, portanto, necessário proceder à sua concentração nas águas. A recolha de amostra tem de ser feita em recipiente contendo HCl, por forma a garantir um valor de pH abaixo de 2. A concentração é, depois, feita por co-precipitação em meio alcalino, filtração, dissolução do resíduo e extracção por 2,4 pentanodiona e clorofórmio em mistura a 1:1, para separação de ferro; doseia-se o crómio na fase aquosa levada a volume conhecido (6).

Manganês e cobre doseiam-se com a mesma lâmpada, comum a vários elementos, em concentrações entre 0,25 a 1 p.p.m., sendo portanto necessário concentrar as águas em todos os casos em que estes elementos estejam presentes em diluições maiores. Para maior simplicidade, os padrões contêm simultaneamente estes dois elementos, além de zinco, que não interferem uns com os outros nas concentrações em que se trabalha.

O níquel doseia-se com lâmpada de vários elementos. Sendo de 2 a 5 p.p.m. a melhor zona de trabalho, há que concentrar as águas, o que se faz por permuta iónica com resina quelante (7). Obtém-se assim uma concentração de 20 vezes, ao mesmo tempo que se eliminam os elementos alcalinos e alcalino-terrosos. O eluído da coluna permutadora, se necessário, é ainda concentrado por evaporação (operação facilitada pela eliminação dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos) depois de eliminados os sais de amónio; é possível assim uma concentração de 100 vezes. Como, na maioria dos casos, ainda se não atinge com esta concentração a zona óptima de trabalho, adiciona-se a este concentrado quantidade rigorosamente conhecida de padrão de níquel, para trazer a concentração da solução a valores entre 2 e 5 p.p.m. Os numerosos ensaios executados por esta técnica e o estudo dos erros inerentes às várias manipulações, levaram-nos à conclusão de que as dosagens assim efectuadas fornecem indicação suficientemente válida da ausência ou existência de níquel nas águas e, neste caso, da ordem de grandeza da sua concentração. A precisão dos resultados referentes a este elemento não pode, no entanto, comparar-se com os outros, como o zinco e o manganês que, ou por beneficiarem de muito maior sensibilidade ou por existirem em concentrações mais elevadas, não necessitam de técnicas tão elaboradas. É no entanto, possível dosear níquel em melhores condições, extraíndo-o por meio de solvente orgânico (8), técnica que não foi seguida neste trabalho.

A dosagem de zinco faz-se em tomas de 500 ml concentradas a 100 ml, em meio ácido, contra padrões de cloreto de zinco com concentrações de 0,25 a 0,5 p.p.m.

Estes padrões contêm manganês e cobre, por maior simplicidade de trabalho e por não haver interferência nestas concentrações.

2.2.2 — Elementos doseados por fotometria de chama

Por este método doseiam-se: sódio e cálcio.

Para dosear sódio é, normalmente, necessário diluir a água, por forma a obter concentrações entre 1 e 25 p.p.m. Fazem-se as leituras em presença de padrões contendo sódio em concentra-

ções da mesma ordem de grandeza. Nas condições utilizadas não há qualquer acção interferente, a não ser a de HCO_3^- em águas fortemente bicarbonatadas; impede-se esta acção com adição, a amostras e padrões, de quantidades conhecidas de HCl.

O cálcio doseia-se em tomas de água calculadas de modo que as soluções de leitura contenham Ca em concentrações de 2 a 25 p.p.m. A fim de eliminar a acção de vários interferentes, de natureza química, adiciona-se às amostras e aos padrões a mesma quantidade de solução de cloreto de lantânio, agente libertador cuja acção foi já estudada neste laboratório (9).

2.2.3 — Elementos doseados por outros métodos

Além da absorção atómica e fotometria de chama, utilizaram-se ainda métodos de espectrofotometria de absorção e de volumetria, respectivamente para boro e bromo.

O boro doseia-se colorimetricamente pelo método do ácido carmínico (10) seguindo as modificações propostas por BURRIEL MARTÍ *et al.* (11). Este método, escolhido pela sua simplicidade, foi sempre praticado sobre tomas de água de 100 ml, não exigindo qualquer separação ou destilação prévia. Os resultados apresentam muito boa reprodutibilidade. Deve, no entanto, salientar-se desde já que a utilização, actualmente corrente, de material de polietileno em análises de boro, evitando a contaminação do boro contido no material de vidro, leva a valores normalmente inferiores aos das análises anteriores.

O bromo doseia-se por titulação iodométrica, depois de oxidação a bromato, em presença de tampão (12). A escolha deste método resultou da sua comparação com diversos métodos colorimétricos, praticados em diferentes laboratórios, usando vermelho de fenol (14,15) ou rosanilina (16). Estes últimos, de grande sensibilidade, são de execução extremamente delicada por exigirem oxidação dos iões brometo em condições rigorosamente controladas e difíceis de reproduzir com exactidão em análises correntes. Além disto, o método do vermelho de fenol mostrou ser influenciado pela composição das águas, a ponto de não poderem comparar-se valores obtidos em águas de tipos diferentes.

2.2.4 — *Aparelhagem utilizada*

Espectrofotómetro de absorção atómica Perkin-Elmer 290 B, com queimador Boling, alimentado a acetileno e ar e registador Hitachi-Perkin-Elmer modelo 165. As lâmpadas utilizadas vão indicadas na tabela 1.

Espectrofotómetro de absorção Beckman DU, com fotomultiplicador, conjunto de acessórios de fotometria de chama nº 9200 e queimador 4020 alimentado com hidrogénio e oxigénio.

Aparelho medidor de pH Metrohm E 396 B.

2.2.5 — *Sequência das determinações efectuadas*

A primeira operação efectuada em todos os casos é a medição de pH, feita no laboratório, imediatamente a seguir à recepção da água e abertura do recipiente. Esta medição, efectuada por técnica corrente, serve para verificação das condições de colheita e transporte das águas para o laboratório.

Tabela 1

Condições experimentais de medida

Absorção Atómica			
Elemento	Lâmpada n.º	Comp. onda (nm)	Fenda (A)
Lítio	303 - 6040	670,8	7 (¹)
Potássio	303 - 6052	766,5	7 (¹)
Magnésio	303 - 6099	285,2	7
Estrôncio	303 - 6066	460,7	7
Crómio	303 - 6094	357,9	2
Manganês	303 - 6094	279,5	7
Níquel	303 - 6094	232,0	2
Cobre	303 - 6094	324,7	7
Zinco	303 - 6081	213,8	20

(¹) Filtro vermelho 290 - 1070.

Fotometria de Chama		
Elemento	Comp. onda (nm)	Fenda (mm)
Sódio	589,3	0,02
Cálcio	422,7	0,02

Numa toma de 500 cm³, concentrada por evaporação, a 100, determinam-se (vd. 2.2.1) lítio, estrôncio, manganês, cobre e zinco.

Numa outra toma, de 1 a 75 cm³, conforme a concentração, determina-se cálcio (vd. 2.2.2).

De uma fracção de 50 cm³ tomam-se diferentes alíquotas que, depois de convenientemente diluídas, são utilizadas para dosagem de sódio (vd. 2.2.2), potássio e magnésio (vd. 2.2.1).

Numa amostra de 100 cm³ doseia-se boro (vd. 2.2.3).

Uma toma de 500 cm³, depois de ajustado o pH, concentra-se a 100, para titulação de bromo (vd. 2.2.3).

A dosagem de níquel exige uma toma de 1000 cm³, para concentração e eliminação de interferentes por permuta iónica (vd. 2.2.1).

Para dosear crómio é necessária uma toma de 5 litros, levada a pH não superior a 2, com HCl, no momento da colheita (vd. 2.2.1).

Todas estas determinações devem fazer-se em duplicado.

Portanto, no caso de não ser necessário dosear níquel nem crómio, uma amostra com 2500 cm³ de água é suficiente para, em duplicado, dosear: lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, manganês, cobre, zinco, boro e bromo. A necessidade de dosear níquel exige mais 2 litros de água e para dosagem de crómio são necessários mais 10 litros.

Os resultados das dosagens de todos estes iões podem ser dados dois dias e meio depois da entrada das amostras no laboratório.

3 — *RESULTADOS OBTIDOS*3.1 — *CONSIDERAÇÕES GERAIS*

As concentrações determinadas para os diferentes elementos doseados estão indicadas na tabela 2, expressas em miligramas por litro.

A escolha desta unidade resultou da conveniência em uniformizar todas as determinações, cujos resultados variam de alguns microgramas por litro, no caso do crómio, a milhares de miligramas por litro, no caso do sódio. Este facto explica que o número de casas decimais apresentadas não seja o mesmo em todas as colunas.

Tabela 2
Concentrações determinadas (1969)
(mg/l)

Água	pH	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	B	Br
Azenha	7,5	0,003	118	8,4	33,8	40	0,132				0,001	0,014	0,050	0,373
Cabeço de Vide — Copa	11,3	—	64,4	5,063	0,045	65	0,245		0,008	—	0,018	0,018	0,265	0,200
Caldas da Cavaca	8,4	0,218	77,2	3,64	0,114	3,71	0,015		0,022	0,005	0,020	0,010	0,024	0,120
Caldas de Vizela	9,32	0,043	92	3,4	0,023	—	0,011		—	0,004	—	0,017	0,155	0,103
Carvalhelhos	7,89	0,052	40,6	1,011	0,706	6,8	0,014		0,007	—	0,018	0,018	0,005	0,022
Castelo de Vide — Argo	6,9	0,020	4,25	2,05	4,7	—	—		0,031	—	0,024	0,032	0,005	0,057
Castelo de Vide — Mealhada	6,82	—	6,75	2,66	38,3	8,0	0,041		—	0,007	0,018	0,047	—	0,042
Castelo de Vide — Ribeirinho	5,7	—	4,25	1,63	0,67	—	0,011		0,012	0,018	0,029	0,031	0,004	0,010
Castelo de Vide — Vila	7,0	0,006	150	80,7	60	76,3	0,089	0,052	0,003	0,016	0,043	0,032	—	0,206
Cucos	7,2	0,043	950	8,3	41,7	130	3,0		0,010	0,008	0,038	0,013	0,099	0,433
Felgueira — Gruta	8,3	0,457	114	2,352	0,088	6,3	0,046		0,018	—	0,040	0,024	0,175	0,260
Foz da Sertã	3,95	0,003	4,64	2,4	6,9	14,6	0,010		0,293	0,168	0,266	0,120	0,013	0,043
Gerês								0,002						
Mouchão da Póvoa	6,75	0,056	2960	57,6	500	1625	28,9		0,452	—	0,092	0,050	0,027	—
Niza — Fadagosa	7,7	0,205	98	2,84	0,81	2,4	0,072		0,044	—	0,025	0,035	0,362	0,333
Pedras Salgadas — D. Fernando	6,0	0,673	444	17,0	16,1	100	0,278		0,580	—	0,033	0,022	0,080	0,067
Pedras Salgadas — Penedo	6,0	0,677	444	21,8	16,82	102	0,167		0,323	—	0,025	0,016	0,326	0,133
S. Paulo (Arsenal)	7,7	0,008	730	48	100	68,8	0,539		0,038	0,008	0,015	0,020	0,429	1,654
Serra do Trigo (Furnas)	5,1	0,002	22,6	8,16	3,43	4,1	0,014		0,118	0,001	0,026	0,040	0,009	0,080
Vidago — I	6,5	2,68	1375	94,5	43,8	245	0,727		0,212	—	0,022	0,016	0,468	0,027
Vidago — II	6,15	1,043	494	26,7	8,8	47	0,167		0,158	—	0,022	0,019	0,280	0,113
Vidago — Salus	6,25	1,80	894	68,2	9,6	102	0,111		0,160	—	0,025	0,018	0,140	0,107
Vidigueira	7,05	0,008	52,5		14,1	43,3	0,050	0,00013	0,004	—	0,022	0,045	0,016	0,120
Vimeiro — Frades	7,0	0,026	1250	20,0	125	180	1,89		0,023	—	0,028	0,035	0,338	3,400
Vimeiro — S. Isabel	7,15	0,006	177	7,34	38,6	96	0,68		0,027	—	0,031	0,175	0,110	0,700

Nota às tabelas 2 e 3 — As casas deixadas em branco correspondem a valores que não foram determinados. Um traço significa que o elemento em questão não foi detectado, pelo método utilizado.

Tabela 3

Concentrações determinadas anteriormente (1937 a 1968)
(mg/l)

Água	pH	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Ni	Cu	Zn	B	Br
Azenha	7,43	0,009	113	6,0	23,4	55,7	0,130	0,120	—	—	—	0,044	—
Cabeço de Vide — Copa	11,68	0,25	67,11	6,24	0,17	21,73	0,37	0,005	—	0,009	vest.	—	0,33
Caldas da Cavaca	8,40	0,43	114,83	3,25	0,52	6,50	—	0,06	—	—	—	0,025	0,020
Caldas de Vizela	9,55	vest.	91,6	3,7	0,7	4,0	vest.	vest.	—	vest.	—	0,531	—
Carvalhelhos	7,89	0,028	53,6	1,6	0,62	6,2	0,032	0,042	—	0,0075	vest.	—	0,045
Castelo de Vide — Argo													
Castelo de Vide — Mealhada													
Castelo de Vide — Ribeirinho													
Castelo de Vide — Vila		0,55	149,2	85,5	69,1	104,0	0,88	0,005	—	—	—	—	vest.
Cucos	7,12	3,1	975,1	13,9	37,7	153,8	8,0	0,04	—	0,025	—	—	0,350
Felgueira — Gruta	8,20	0,68	107,5	2,1	0,73	5,7	vest.	0,001	—	0,069	—	—	0,160
Foz da Sertã	4,01	0,04	5,22	2,20	4,5	15,8	vest.	0,42	0,086	0,200	0,093	—	0,190
Gerês													
Mouchão da Póvoa	6,90	23,2	2973,9	64,9	459,3	1684,9	14,4	0,030	—	vest.	vest.	0,129	7,3
Niza — Fadagosa	7,92	vest.	110,9	2,2	0,62	10,1	vest.	0,054	—	0,0013	—	0,706	8,3
Pedras Salgadas — D. Fernando	6,01	vest.	561	25	26	156	—	vest.	—	—	—	—	—
Pedras Salgadas — Penedo	6,05	1,80	487	29	26	147	0,16	0,07	—	vest.	vest.	vest.	0,010
S. Paulo (Arsenal)													
Serra do Trigo (Furnas)	4,85	0,08	26,4	10,1	2,00	6,57	—	0,13	—	—	—	—	—
Vidago — I	6,5	8,8	1362	100,2	44,4	254	0,45	0,36	—	vest.	vest.	0,075	0,020
Vidago — II	6,17	vest.	572	36,2	12	59	—	vest.	—	—	—	—	—
Vidago — Salus	6,26	5,3	919	60	21	131	0,31	0,3	—	vest.	vest.	0,047	0,020
Vidigueira													
Vimeiro — Frades	6,84	vest.	914,4	25,2	88,8	180,8	0,57	0,002	vest.	0,0455	0,252	0,371	0,280
Vimeiro — S. Isabel	6,96	vest.	157,7	23,2	28,0	118,2	0,95	0,008	—	0,019	0,307	0,123	0,050

Vd. nota à tabela 2.

Na tabela 3 indicam-se, para a quase totalidade das mesmas águas, as concentrações determinadas anteriormente no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, nas condições indicadas atrás (vd. 2.1).

Para poder comparar os valores das duas tabelas é necessário ter em conta, antes de mais, a diferença de sensibilidades dos métodos instrumentais actuais e dos que eram anteriormente praticados. Há ainda que notar a prática corrente, anteriormente, de obter por diferença a concentração de alguns elementos, o que levava a que os desvios por excesso, de uns, provocassem o aparecimento de resultados com desvios por defeito, de outros, como era o caso de alguns alcalinos e alcalino-terrosos. É também possível que, ao longo de três ou quatro dezenas de anos, se

tenham modificado as composições de algumas das águas analisadas ou que tenha havido alterações nas suas condições de captação. É o caso, por exemplo, das águas de Pedras Salgadas e Vidago em que foram feitas novas captagens, resultantes duma campanha de sondagens geológicas, o que pode ter levado a alterar a concentração de alguns dos constituintes, sem no entanto ter modificado as características das águas.

3.2 — COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Atendendo às diferenças de sensibilidade e precisão dos métodos utilizados para cada um dos elementos, é necessário analisar os resultados encontrados, para cada elemento em separado.

Tabela 4
Concentrações de elementos alcalinos (mili-equivalentes por litro)

Água	Análises Actuais				Análises Anteriores			
	Li	Na	K	Total	Li	Na	K	Total
Azenha	—	5,1	0,2	5,3	0,009	4,91	0,15	5,02
Cabeço de Vide — Copa	—	2,8	0,13	2,9	0,036	2,918	0,160	3,11
Caldas da Cavaca	0,03	3,4	0,1	3,5	0,06	4,992	0,083	5,14
Caldas de Vizela	—	4,0	0,1	4,1	—	4,0	0,1	4,1
Carvalhelhos	—	1,8	0,03	1,8	—	2,33	0,04	2,37
Castelo de Vide — Argo	—	0,18	0,05	0,23				
Castelo de Vide — Mealhada	—	0,25	0,07	0,32				
Castelo de Vide — Ribeirinho	—	0,18	0,04	0,22				
Castelo de Vide — Vila	—	6,5	2,1	8,6	0,08	6,5	2,1	8,68
Cucos	—	41,4	0,2	41,6	0,450	42,185	0,355	43,0
Felgueira — Gruta	0,06	5,0	0,06	5,1	0,098	4,674	0,054	4,83
Foz da Sertã	—	0,2	0,06	0,3	0,006	0,227	0,056	0,29
Gerês								
Mouchão da Póvoa	—	129	1,5	130,5	3,34	129,3	1,66	133,2
Niza — Fadagosa	0,03	4,3	0,1	4,4	—	4,82	0,05	4,87
Pedras Salgadas — D. Fernando	0,1	19,3	0,4	19,8	—	24,4	0,6	25,0
Pedras Salgadas — Penedo	0,1	19,3	0,6	20,0	0,3	21,2	0,7	22,2
S. Paulo (Arsenal)	—	31,7	1,2	32,9				
Serra do Trigo (Furnas)	—	1,0	0,2	1,2	0,012	1,149	0,260	1,42
Vidago — I	0,4	59,8	2,4	62,6	1,3	59,2	2,6	63,1
Vidago — II	0,1	21,5	0,7	22,3	—	24,9	0,9	25,8
Vidago — Salus	0,3	38,9	1,7	40,9	0,8	40,0	1,5	42,3
Vidigueira	—	2,3						
Vimeiro — Frades	—	54,3	0,5	54,8	—	39,76	0,644	40,4
Vimeiro — S. Isabel	—	7,7	0,2	7,9	—	6,856	0,596	7,45

Para facilitar a comparação de resultados dos elementos alcalinos e do cálcio e magnésio, apresentamos nas tabelas 4 e 5 as concentrações obtidas para estes elementos, agora expressas em mili-equivalentes por litro, assim como as somas das concentrações dos elementos de cada um destes dois grupos, o que torna evidente a concordância de resultados e as causas das discrepâncias notadas, quando se comparam as concentrações de cada um dos elementos. As dificuldades experimentadas nos métodos anteriormente utilizados para separação e determinação destes elementos conduziam a resultados por vezes ligeiramente superiores aos actuais.

3.2.1 — *Lítio*

Em relação a este elemento é necessário notar, desde já que a A.A. permite determinar, facilmente, milésimos de miligrama por litro. Por isso indicamos resultados numéricos para a concentração deste elemento, quando anteriormente apenas se indicava a existência de vestígios ténues, se os havia. Quando, nas análises anteriores, há indicação numérica de concentrações, os valores indicados são, normalmente, mais elevados que os actuais, visto serem grandemente afectados pela presença de outros elementos alcalinos, muito difíceis de separar.

Tabela 5
Concentrações de magnésio e cálcio (mili-equivalentes por litro)

Água	Análises Actuais			Análises Anteriores		
	Mg	Ca	Total	Mg	Ca	Total
Azenha	2,7	2,0	4,7	1,92	2,78	4,70
Cabeço de Vide — Copa	0,003	3,3	3,3	0,014	1,084	1,10
Caldas da Cavaca	0,008	0,2	0,21	0,043	0,325	0,37
Caldas de Vizela	0,001	—	0,001	0,05	0,2	0,25
Carvalhelhos	0,06	0,3	0,36	0,05	0,31	0,36
Castelo de Vide — Argo	0,39	—	0,39			
Castelo de Vide — Mealhada	0,22	0,4	0,62			
Castelo de Vide — Ribeirinho	0,06	—	0,06			
Castelo de Vide — Vila	4,5	3,8	8,3	5,6	5,2	10,8
Cucos	3,4	6,5	9,9	3,100	7,675	10,78
Felgueira — Gruta	0,008	0,3	0,31	0,060	0,285	0,35
Foz da Sertã	0,5	0,7	1,2	0,370	0,790	1,16
Gerês						
Mouchão da Póvoa	40,9	81	121,9	37,77	84,03	121,8
Niza — Fadagosa	0,07	0,1	0,17	0,05	0,50	0,55
Pedras Salgadas — D. Fernando	1,3	5,0	6,3	2,1	7,8	9,9
Pedras Salgadas — Penedo	1,3	5,1	6,4	2,1	7,4	9,5
S. Paulo (Arsenal)	8,1	3,4	11,5			
Serra do Trigo (Furnas)	0,2	0,2	0,4	0,164	0,329	0,49
Vidago — I	3,6	12,2	15,8	3,6	12,7	16,3
Vidago — II	0,7	2,4	3,1	1,0	2,9	3,9
Vidago — Salus	0,8	5,1	5,9	1,7	6,6	8,3
Vidigueira	1,2	2,2	3,4			
Vimeiro — Frades	10,1	9,0	19,1	7,30	9,02	16,32
Vimeiro — S. Isabel	3,1	4,8	7,9	2,30	5,90	8,20

3.2.2 — Sódio

Os valores encontrados para a concentração do sódio nas águas, pelos métodos anteriores e pelos actuais, não podem comparar-se sem fazer primeiro algumas observações.

Em primeiro lugar, a escolha da unidade miligrama por litro não é, geralmente, a mais apropriada para o elemento alcalino mais abundante nas águas por salientar exageradamente diferenças de concentrações que, na realidade, não têm a importância que os números levariam a concluir. Em segundo lugar a sensibilidade da fotometria de chama é exagerada para este tipo de determinação, obrigando a praticar diluições das águas naturais. Não pretende com isto dizer-se que não deva ser este o método seguido para dosagem de sódio em águas, pois a sua simplicidade, rapidez e pouca influência de interferentes, tornam-no indiscutível. Mas tem de notar-se que o analista é forçado a optar entre diminuir a sensibilidade instrumental, aumentando o erro de leitura, ou fazer diluições que aumentam o erro do resultado final.

No decurso deste trabalho verificou-se que os valores da concentração de sódio compreendidos entre 500 e 1000 miligramas por litro acarretam o erro médio de 20 mg/l, enquanto que, para determinações entre 10 e 25 miligramas por litro, esse erro é apenas de 0,2 mg/l; por outro lado, a diluição de águas contendo concentrações da ordem dos gramas de sódio por litro, conduz, inevitavelmente, a erros semelhantes no resultado final. Por isso se optou pela diluição prévia, visto conduzir a soluções de menor viscosidade, com menos inconvenientes para a medida e, além disso, permitir a redução de interferências. Tendo em atenção que anteriormente a determinação de concentrações dos elementos alcalinos envolvia cálculos por diferença, é evidente que apenas os totais dados para estes elementos têm pleno significado à luz das possibilidades actuais.

Por outro lado, os valores das concentrações de sódio agora determinadas para águas fortemente bicarbonatadas, são mais baixos que os anteriores, possivelmente devido ao erro provocado pela presença dos iões carbonato e bicarbonato na determinação de sódio por fotometria de chama,

erro esse que pode atingir 3 % (17). Embora as águas nestas condições (Pedras Salgadas e Vidago) tenham sido tratadas com HCl, para eliminação desta interferência, a impossibilidade de exceder a concentração de cloreto considerada óptima para determinação do sódio, pode ter tornado esta supressão incompleta. Atendendo a que também o boro e o fosfato podem ter acção depressora sobre a emissão de sódio, julgamos necessário rever este problema, em trabalho futuro, tanto mais que, como se indica em 3.1, foram feitas novas captagens para estas águas.

3.2.3 — Potássio

A sensibilidade da determinação de potássio por A.A. e o método de eliminação de interferências, foram já referidos (vd. 2.2.1). As concentrações agora determinadas concordam, de maneira geral, com as indicadas anteriormente, o que salienta o rigor das análises anteriores cujos resultados eram obtidos à custa de laboriosas separações. Nalguns casos a concentração agora determinada é um pouco inferior à anterior, sendo de notar que este facto se dá em águas em que também a concentração de sódio é inferior às anteriormente indicadas. Visto não termos referências sobre acções depressivas em relação à determinação do potássio por A.A., nem termos notado estas acções, julgamos ser de aceitar a hipótese de, para esses casos, ter havido alterações na colheita das águas ou na sua composição.

3.2.4 — Magnésio

Pode dosear-se magnésio com elevada sensibilidade por A.A. (18). As concentrações determinadas actualmente são, com poucas excepções, superiores às das análises anteriores, ao contrário do que acontece com as concentrações determinadas para o cálcio.

Atendendo aos métodos anteriormente utilizados, é possível admitir que a presença do magnésio afectasse ligeiramente a titulação do cálcio, facto que poderia atribuir-se a uma acção sobre a viragem do indicador.

A extrema sensibilidade da A.A., aliada à reprodutibilidade e rapidez de determinação, tornam este método, o mais indicado para dosagem do magnésio em águas.

3.2.5 — *Cálcio*

As concentrações agora encontradas para o cálcio são, em geral, inferiores às indicadas anteriormente, o que concorda com o que acima se diz para o magnésio.

A comparação dos valores da tabela 5 mostra concordância satisfatória para as somas das concentrações de cálcio e magnésio, determinadas anteriormente e neste trabalho. Não podemos esquecer que a fotometria de chama, para o cálcio e a A.A., para o magnésio, são muito mais sensíveis que os métodos anteriores, razão que, forçosamente trará diferenças nos resultados. No caso da análise da água da Fonte dos Frades (Vimeiro) nota-se uma maior diferença, mas este facto repete-se em outras determinações efectuadas para esta água, razão por que tem de admitir-se que a amostra recebida para este trabalho, não é equivalente à analisada em 1958. Uma observação especial deve fazer-se em relação aos resultados agora obtidos para os elementos alcalino-terrosos das águas de Vidago (Salus), Pedras Salgadas (D. Fernando) e Pedras Salgadas (Penedo). Em trabalho anterior (9) estudou-se a acção do lantânio como agente libertador de interferências na dosagem do cálcio, nomeadamente no caso do ião bicarbonato. A análise destas águas levou-nos, porém, a concluir que a eliminação desta interferência pode exigir, além da presença de lantânio em meio clorídrico, aquecimento em copo, acompanhado de agitação. Julgamos, no entanto, ser de admitir que, no caso destas águas, algum cálcio e magnésio tenham precipitado durante o transporte para o laboratório, o que não teria acontecido nas análises anteriores em que as colheitas de amostras foram feitas pelos próprios analistas, que tomaram as precauções devidas para não se dar essa precipitação.

3.2.6 — *Estrôncio*

Para este elemento pode repetir-se o que se disse em relação ao lítio. O método actual é tão sensível e isento de interferências que permite determinar a concentração de estrôncio em águas em que este elemento não tenha ainda sido determinado ou apenas tenha sido referido como existindo em vestígios.

A concentração de estrôncio, em mili-equivalentes por litro, não figura na tabela 5, por ser muito reduzida e não afectar de modo significativo, o total de alcalino-terrosos e magnésio.

3.2.7 — *Crómio*

Este elemento não tinha ainda sido determinado em nenhuma das águas que estudámos e julgamos que não foi até agora referido em nenhuma água minero-medicinal portuguesa, pois embora a sua acção terapêutica tenha sido recentemente posta em evidência, a concentração em que se apresenta é sempre tão baixa que tem escapado aos métodos de dosagem praticados.

A utilização da A.A. veio permitir a dosagem do crómio em águas, desde que a colheita da amostra se faça em condições adequadas. A técnica de concentração estabelecida por CHAU, SIM e WONG (6) é simples e muito eficiente, mas apenas tivemos ocasião de a aplicar a três águas, por dificuldades de colheita de amostra nos outros casos.

As dosagens efectuadas foram acompanhadas de ensaios com soluções contendo crómio em concentrações conhecidas e da mesma ordem de grandeza das concentrações que teóricamente se previam para as águas, o que permitiu verificar o rigor do método.

É de notar que no caso da água do Gerez não foi possível proceder à co-precipitação de ferro e crómio como indica a técnica referida acima, devido à presença de flúor. A acção complexante deste elemento exigiu a presença de cloreto de lantânio na co-precipitação em meio alcalino, a fim de destruir o complexo e permitir a separação. Verificou-se não haver qualquer acção interferente sobre as leituras por A.A., devida à presença de quantidades variáveis de cloreto de lantânio.

O exame dos resultados permitiu verificar a enorme sensibilidade deste método, de aplicação simples e relativamente rápido. Julgamos, por isso, ser do maior interesse prosseguir o doseamento do crómio, pelo menos nas águas em que as aplicações terapêuticas o justifiquem.

3.2.8 — *Manganês, cobre e zinco*

Para comparar os valores encontrados para as concentrações destes elementos, em análises ante-

riores e no decurso deste trabalho, deve atender-se aos limites de detecção inerentes a métodos praticados em épocas diferentes. São de certo modo, semelhantes as conclusões a tirar para estes três elementos, para os quais havia anteriormente necessidade de efectuar longas e difíceis separações, para eliminação de interferências.

Os limites de detecção a que a A.A. permite descer (18) sem necessidade de eliminar interferências, dão-nos possibilidade de dosagem em condições incomparavelmente mais favoráveis do que anteriormente (vd. 2.1). Deve, no entanto, frizar-se que, apesar desta enorme diferença, pode considerar-se favoravelmente a comparação dos resultados obtidos anteriormente, com os actuais, sobretudo se verificarmos que se trata de concentrações geralmente compreendidas entre poucos microgramas por litro e alguns decimigramas por litro. É de notar que estas dosagens só eram possíveis à custa de laboriosas e demoradas concentrações e eliminações de interferências; só uma apurada técnica de análise permitia obter resultados como os que vão indicados para estes elementos na tabela 3, que podem considerar-se confirmados, dentro das incertezas inerentes a esta zona de concentrações, pelos valores agora obtidos por A.A., método incomparavelmente mais simples e sensível, além de quase isento de interferências.

3.2.9 — *Níquel*

Como se indica atrás, este elemento apenas fora anteriormente doseado na água da Foz da Sertã, visto nos outros casos existir sempre em concentração muito reduzida e inferior às possibilidades dos métodos utilizados. Não dispomos, por isso, de referências que nos permitam comparar resultados.

A determinação deste elemento, nas concentrações em que se apresenta nas águas, por A.A. obriga a efectuar concentrações e separações várias. Nas 24 águas estudadas, encontrou-se e doseou-se níquel em 10, em concentrações que vão de 0,001 a 0,168 miligramas por litro, o que concorda com as concentrações correntemente presentes em águas de tipos semelhantes, analisadas noutros países.

3.2.10 — *Boro*

A sensibilidade e ausência de interferências do método colorimétrico utilizado, aliás empregado em grande número de laboratórios, permite a obtenção de resultados com boa precisão. Os valores encontrados são ligeiramente inferiores aos indicados anteriormente, o que pode explicar-se pela utilização, agora corrente, de material de polietileno, com a vantagem de eliminar a contaminação devida ao boro contido no vidro dos recipientes.

3.2.11 — *Bromo*

As concentrações do bromo agora encontradas nas águas em que se doseou este elemento, diferem por vezes das indicadas nas análises anteriores, sendo contudo da mesma ordem de grandeza. Ensaíram-se vários métodos colorimétricos de boa sensibilidade mas verificou-se conduzirem todos a resultados relativamente pouco reprodutíveis. O método volumétrico seguido (vd. 2.2.3) pode ser sensível a pequenas variações no acondicionamento das amostras, mas para o mesmo lote de águas, os numerosos ensaios executados, acompanhados sempre de ensaios em branco e de titulações de quantidades conhecidas de bromo, apresentam excelente concordância.

4 — *CONCLUSÕES*

Há longos séculos que são largamente conhecidas as águas minero-medicinais portuguesas e a sua acção terapêutica. O inventário destas águas foi feito sistematicamente, já em 1726, pelo Doutor FRANCISCO DA FONSECA HENRIQUES (19) no seu «Aquilégio Medicinal em que se dá notícia das águas de Caldas, de Fontes, Rios, Poços, Lagoas e Cisternas, do Reino de Portugal e dos Algarves, que ou pelas virtudes medicinais que têm, ou por alguma outra singularidade, são dignas de particular memória».

Há portanto, um conhecimento relativamente profundo da acção terapêutica da maioria destas águas, conhecimento este empírico e confirmado ao longo dos séculos.

Atendendo às possibilidades actuais de doseagem dos constituintes destas águas, julgamos chegado o momento de imprimir considerável avanço ao trabalho iniciado há séculos, no sentido de melhorar o conhecimento das águas minero-medicinais portuguesas e, simultaneamente relacionar a sua acção terapêutica com a composição química, especialmente pelo que se refere aos oligo-elementos, cuja acção tem sido largamente estudada nos últimos anos.

Neste artigo apenas houve a preocupação de apresentar as possibilidades dos novos métodos, sem procurar analisar completamente todas as águas portuguesas inventariadas, o que não estava compreendido na índole do trabalho em curso.

AGRADECIMENTO

Ao Director do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, Ex.^{mo} Sr. Prof. A. Herculano de Carvalho agradecemos todas as facilidades concedidas para preparação deste trabalho, assim como a possibilidade de consulta dos arquivos referentes às análises efectuadas no mesmo Laboratório. A todos os concessionários das águas analisadas agradecemos a amável colaboração prestada e a cedência de amostras. Ao secretário do Instituto de Hidrologia de Lisboa, Sr. Jorge de Castro Ferreira agradecemos toda a colaboração, que muito facilitou a execução deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Lundell, G. E. F., *Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, **5**, 221 (1933).
2. Pulido, C., Almeida, M. C. M. e Almeida, A. A. G., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 78 (1965).
3. Lewis, L. L., *Anal. Chem.*, **40**, 28 A (1968).
4. Meddings, B. e Kaiser, H., *At. Abs. Newsletter*, **6**, 28 (1967).
5. Carvalho, A. H., «Guia de Análise Química das Águas», Lisboa, 1961.
6. Chau, Y., Sim, S. e Wong, Y., *Anal. Chim. Acta*, **43**, 13 (1968).
7. Biechler, D. G., *Anal. Chem.*, **37**, 1054 (1965).
8. Sprague, S. e Slavin, W., *At. Abs. Newsletter*, **3**, 160 (1964).
9. Pulido, C., Almeida, M. C. M. e Almeida, A. A. G., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 79 (1967).
10. «Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water», 12.^a ed., American Public Health Association, New York, 1965, pp. 63.
11. Marti, F. B., Gómez, S. J. e Peña, M. R., *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), Ser. B*, **54**, 35 (1957).
12. «Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung», Verlag Chemie, Weinheim, 1960, pp. D2.
13. «Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils», United States Salinity Laboratory Staff, United States Department of Agriculture, Washington DC., 1954, pp. 140.
14. «Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water», 12.^a ed., American Public Health Association, New York 1965, pp. 66.
15. «Colorimetric Determination of Nonmetals», D. F. Boltz, Interscience, New York, 1958, pp. 193.
16. Moldal, B. e Zyka, J., *Microchem. J.*, **13**, 357 (1968).
17. Dean, J. A., «Flame Photometry», McGraw-Hill, New York, 1960, pp. 166.
18. Koirtyohann, S. R., *At. Abs. Newsletter*, **6**, 77 (1967).
19. Henriques, F. F., «Aquilégio Medicinal», Oficina da Música, Lisboa, 1726.

Recebido 10. Julho. 1969.

ABSTRACT

Determination of several elements in 25 waters is studied. Li, K, Mg, Sr, Cr, Mn, Ni, Cu and Zn are determined by A.A., Na and Ca by flame photometry, B by absorption spectrophotometry and Br by a volumetric method. Results are compared with previous ones obtained by other methods. It is found that the sample size and time required are largely reduced together with a higher sensitivity and better precision.



A QUÍMICA NA APRECIÇÃO DO VALOR MEDICINAL DAS ÁGUAS

AMARO D'ALMEIDA

Instituto de Hidrologia de Lisboa
Instituto Superior Técnico
Lisboa-1

Descrevem-se os factores de classificação medicinal de uma água: temperatura, resíduo fixo, mineralização acrescória, radioactividade, ião HS⁻, potencial hidrogeniónico. Apresentam-se métodos de classificação e de interpretação baseados na classificação descrita.

1 — INTRODUÇÃO

O exame químico é imprescindível para se poder avaliar a natureza medicinal de uma água e daí deduzir, mais precisamente, as suas indicações terapêuticas.

Na verdade esse exame nem sempre é elucidativo nem decisivo mas, sem ele, não é possível classificar uma água pois que um boletim de análise funciona como verdadeiro cartão de visita que, de forma mais ou menos lacónica, mais ou menos protocolar, nos anuncia as características da água.

2 — FACTORES DE CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS

2.1 — TEMPERATURA NA NASCENTE

Se uma água nasce fria nada podemos concluir sobre a possibilidade de ela ser ou não medicinal, pois outras razões valerão contra ou a seu favor. Mas se a sua temperatura na origem for superior a 25°C, isso já constitui um elemento a tomar em consideração, sobre o qual outros virão certamente acumular-se.

Mais ainda a temperatura é afirmativa quando, na origem, for superior a 35°C.

Realmente é uma característica física pobre, tanto porque uma água fria pode ser medicinal como porque uma água que brota quente da Natureza tem provavelmente aplicações medicinais, mas não podemos ir mais além.

Frise-se o caso da Fonte da Burga, em Orense, onde a água brota à temperatura de 68°C. O povo serve-se dela para usos domésticos. Tem-se utilizado, em certa medida, para combater afecções reumatismais. Os mestres da Hidrologia espanhola são controversos quanto ao seu valor medicinal e, em boa verdade, o povo, sábio na ciência empírica, nunca lhe atribuiu grande merecimento.

2.2 — RESÍDUO. FIXO

O resíduo fixo, incluído num boletim de análise é um elemento de real valor. Baixos resíduos afirmam uma marcada hipotonicidade. As águas de mineralização muito baixa têm os seus componentes em estado de maior dissociação, é mais fácil a

sua difusão através dos tecidos, onde chegam os iões mais activos pela sua maior «liberdade», às vezes iões de catálise que apenas, pela sua presença vão equilibrar cadeias bioquímicas. São águas marcadamente hipossalinas, também chamadas oligometálicas pela quantidade, mas polimetálicas pela qualidade e pela actividade dos elementos nelas contidos.

Assim, quando uma água possui um resíduo fixo inferior a 50 mg/l, considera-se muito possível o seu valor medicinal. Se esse resíduo for compreendido entre 50 e 100 mg ainda é provável a sua natureza terapêutica mas se for superior a 100 mg é melhor nada afirmar e rejeitar o resíduo fixo como elemento de apreciação.

De facto, acima de 100 mg começamos a aproximar-nos da zona dos valores dos resíduos das águas de uso comum. Dum modo geral, estas contêm resíduos nem muito baixos nem muito elevados.

Consideramos a «zona muda» dos resíduos compreendida entre 100 e 1000 mg/l. Águas medicinais ou águas de uso corrente podem ter valores aqui compreendidos.

Acima de 1000 mg voltamos a entrar numa zona significativa. Se o resíduo fixo for superior a 1000 mg/l a água é certamente medicinal.

Se mais nada houvesse a considerar bastaria recorrer à interpretação farmacológica para vermos explicados os efeitos de tais águas pois que os sais dissolvidos, neste caso, atingem os valores ponderais das doses terapêuticas galénicas. Sejam bicarbonatos, sulfatos ou cloretos, sejam sais de sódio, de cálcio ou de magnésio, administrados em doses farmacêuticas, têm necessariamente acções sobre o organismo.

2.3 — MINERALIZAÇÃO ACESSÓRIA

Alguns elementos marcam a sua presença nas águas medicinais, não como elementos classificadores (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) mas em quantidades tão notáveis que se costumam referir como mineralização acessória. Acessória por não servir para dar à água o seu nome químico. Naturalmente esta mineralização não é acessória mas de real valor quanto ao significado terapêutico.

Considerando os quantitativos mínimos apreciáveis desses elementos (em mg/l), temos:

Br ... 1,00	Li ... 1,00	SiO ₂ ... 65,00
I ... 0,20	Sr ... 1,20	TiO ₂ ... 0,50
F ... 5,00	Ba ... 0,60	B ₂ O ₃ ... 0,50
PO ₄ ... 3,00	Mn ... 1,00	CO ₂ ... 500,00
NO ₃ ... 6,00	Fe ... 5,00	N ₂ ... 15 cm ³
	Al ... 10,00	

Se, portanto, encontrarmos mineralização acessória acima destes valores temos que lhe atribuir um certo significado. Visto as suas acções serem ainda hoje mal conhecidas, a presença dos elementos de mineralização acessória dá-nos a presunção, mas não a certeza dum determinado valor terapêutico. Outras razões virão em seu favor.

2.4 — RADIOACTIVIDADE

A radioactividade é, sem dúvida, um factor que só por si nos permite afirmar que uma água é medicinal quando for superior a 30nC/l. Incontáveis trabalhos experimentais demonstram a acção sedante da radioactividade, sedante dum modo geral e no espasmo da fibra lisa, em particular.

Tanto assim que as águas fortemente radioactivas têm sempre a sua indicação nos casos de hipertensão arterial em que se procura uma diminuição da excitabilidade do sistema nervoso central e do espasmo arteriolar como nas situações em que domina o espasmo e a irritabilidade digestiva, o espasmo brônquico ou, mesmo, quando domina o prurido ou o carácter irritativo duma dermatose. Não sendo, contudo, a radioactividade único e exclusivo agente terapêutico das águas, logicamente só pela radioactividade não nos cabe afirmar sempre que uma água é medicinal só por que é radioactiva.

Contemos, deste modo, com o valor dessa radioactividade:

- 1) Valores de 10 a 20nC/l dizem-nos que a água é suspeita de ser medicinal. Procurar-se-ão outros elementos confirmativos.
- 2) Valores compreendidos entre 20 e 30nC/l dizem-nos que a água é muito suspeita de ser medicinal. Pouco mais será preciso para o afirmarmos com certeza.

- 3) Valores superiores a 30nC/1 dão como certa a sua natureza terapêutica.
- 4) Valores abaixo de 10nC/1, só por si, não têm qualquer significado.

2.5 — IÃO HS⁻

A presença do anião HS⁻, sem necessidade de mais confirmações, atesta valor medicinal a uma água.

O sulfuretião faz parte dum meio fisicoquímico tão particular e tão complexo que se torna sempre de alto interesse na correcção de certos estados mórbidos.

Veremos que há situações de carência de ácido condroitinossulfúrico, de ácido mucoitinossulfúrico e de glutatião em que as águas sulfúreas, como sistemas oxi-redutores mais ou menos ricos em HS⁻, actuam favoravelmente na correcção dessas situações.

2.6 — POTENCIAL HIDROGENIÓNICO

O potencial hidrogeniónico indicado no boletim de análise é muitas vezes elemento de apreciação bastante valioso.

Grandes desvios de pH, quer no sentido da acidez quer no sentido da alcalinidade, revelam, necessariamente, alguma particularidade química que torna a água diferente das águas vulgares de consumo. A acidez das águas alumínicas e carbogasosas e a alcalinidade das sulfúreas primitivas são exemplos perfeitos.

Aceitamos que valores de pH menores que 5 ou maiores que 8 bastam para que se considere que uma água possui muito provavelmente propriedades terapêuticas.

3 — CLASSIFICAÇÃO POR COMPARAÇÃO

O chamado método comparativo presta muitas vezes notável auxílio na caracterização duma água mas, infelizmente, tem-se abusado dele, dando-se por decisivo quando muitas vezes não tem qualquer merecimento.

Em primeiro lugar é preciso que a análise química não seja o avoengo cartaz de sais, composição hipotética que ainda vemos aparecer. Em segundo

lugar deve transpor-se, em gráfico, a composição referida aos iões classificadores: Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ e Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.

4 — CLASSIFICAÇÃO PELO MÉTODO TRIANGULAR

Seguimos no Instituto de Hidrologia de Lisboa o método triangular de Messink e Becking que temos divulgado desde 1956, quando das Jornadas Hidrológicas realizadas nos Açores.

Como é assunto já publicado (1) limitamo-nos a repetir, aqui, em resumo, a maneira prática de marcar os valores analíticos para obtenção da «seta» cuja posição define a composição química. Num triângulo equilátero cada vértice corresponde a um dos três aniões:

Cl⁻ vértice superior,
SO₄²⁻ vértice inferior esquerdo,
HCO₃⁻ vértice inferior direito.

Aos mesmos vértices correspondem, respectivamente, os catiões Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.

Se considerarmos cada lado dividido em 100 mval %, marcamos os valores em mval % que a análise dá para cada ião no lado respectivo. Assim:

Ao vértice inferior esquerdo corresponde 0 % de mval de Cl⁻ e ao vértice superior 100 % de mval de Cl⁻;

Ao vértice superior corresponde 0 % de mval de HCO₃⁻ e ao vértice inferior direito 100 % de mval de HCO₃⁻;

Ao vértice inferior direito corresponde 0 % de mval de SO₄²⁻ e ao vértice inferior esquerdo 100 % de mval de SO₄²⁻.

Do mesmo modo:

Ao vértice inferior esquerdo corresponde 0 % de mval de Na⁺ e ao vértice superior 100 % de mval de Na⁺;

Ao vértice superior corresponde 0 % de mval de Mg²⁺ e ao vértice inferior direito 100 % de mval de Mg²⁺;

Ao vértice inferior direito corresponde 0 % de mval de Ca²⁺ e ao vértice inferior esquerdo 100 % de mval de Ca²⁺.

Marcando nos lados os valores correspondentes a dois aniões e tirando paralelas ao outro lado, estas encontram-se num ponto A cuja posição define a composição aniónica relativa.

Marcando os valores correspondentes a dois catiões e tirando paralelas estas encontram-se num ponto C cuja posição define a composição catiónica respectiva (fig. 1).

Se quisermos prescindir das letras A e C unimos estes dois pontos e convencionamos que o ponto C seja a ponta duma seta.

Temos, finalmente, dentro dum triângulo, uma seta cuja origem marca a composição aniónica relativa e cuja ponta marca a composição catiónica (fig. 2). Na interpretação basta que nos lembremos que cada vértice atrai para si o ião de maior massa equivalente, para que num relance possamos conhecer a água pela proporção dos seus elementos classificadores.

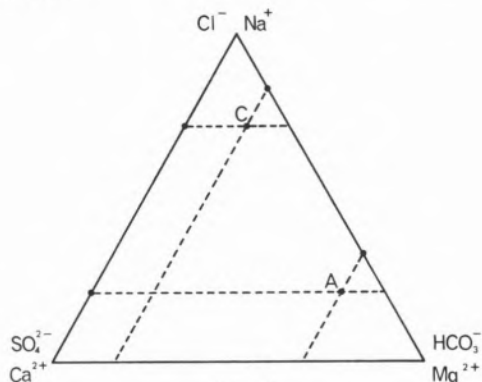


Fig. 1

É imprescindível anotar na base do triângulo o resíduo fixo, podendo também apontar-se no lado esquerdo a temperatura, no lado direito a radioactividade e, no interior, a mineralização acessória. Teremos na fig. 3 o exemplo da água de Vidago (Principal), cuja composição química aqui resumimos:

Aniões			Catiões				
mg/l	mval/l	mval %	mg/l	mvl/l	mval%		
Cl⁻	77,4	2,18	2,9	Na⁺	1382,8	60,12	79,1
F⁻	4,2	0,22	0,3	Ca²⁺	313,2	15,66	20,6
SO₄²⁻	4,8	0,10	0,1	Fe²⁺	6,03	0,22	0,3
HCO₃⁻	4483,5	73,50	96,7				
	4569,9	76,00	100,0		1702,0	76,00	100,0

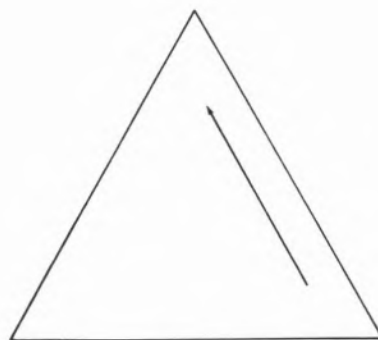


Fig. 2

Os gráficos prestam-nos valioso auxílio no processo comparativo da avaliação das propriedades terapêuticas das águas visto um rápido olhar nos poder dizer, imediatamente, se há grande aproximação, semelhança ou desigualdade entre dois desenhos que são, afinal, duas composições químicas que pretendemos pôr em paralelo. Mas teremos também que anotar um facto importante que é a valorização deste método comparativo consoante o valor dos resíduos.

Quanto mais baixo é o resíduo da água em estudo menor valor tem a comparação, como vemos neste quadro que elaborámos a partir de vasta compilação de resultados de análises:

Resíduo	Valor do método	Grau
< 200 mg	nulo	0
200 mg — 1000 mg	duvidoso	I
1000 mg — 2000 mg	apreciável	II
> 2000 mg	seguro	III



Fig. 3

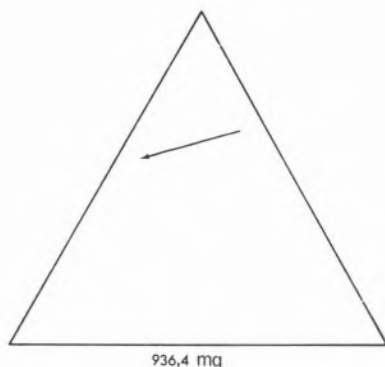


Fig. 4

Isto significa que ao procurarmos conhecer uma água comparamos o seu crenograma com o doutra já conhecida, a mais semelhante no desenho e mais próxima no resíduo, e o grau de segurança das conclusões é expresso no quadro anterior.

Não sendo possível que as duas águas que se comparam tenham rigorosamente o mesmo resíduo (acaso singular) considera-se na consulta do quadro o resíduo de menor valor.

Vejamos um exemplo, extraído do 1.º vol. do Inventário Hidrológico de Portugal (1). Descreve-se, aqui, pela primeira vez, a água da Meia-Praia, da freguesia e concelho de Lagos. A análise química mostra que é uma cloretada sódica fracamente mineralizada, relativamente rica em bicarbonato e cátions alcalino-terrosos, como vemos pela fórmula de Stabler e respectivo crenograma (fig. 4):

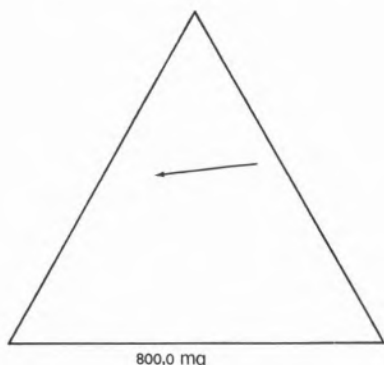
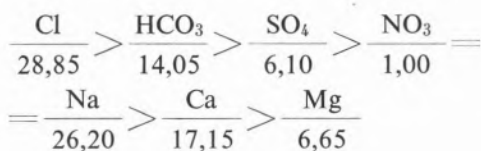


Fig. 5

As outras águas cloretadas sódicas Algarvias diferem bastante desta, pelo resíduo e não têm crenogramas muito sobreponíveis.

Verificámos, contudo, que a conhecida água da Amieira possui um resíduo fixo da mesma ordem de grandeza e o seu crenograma é bastante ajustável (fig. 5).

Como esta água da Beira Litoral tem sido largamente aplicada em doenças de pele e do aparelho digestivo, a semelhança gráfica permitir-nos-ia concluir o mesmo tipo de especialização nas águas da Meia-Praia. Simplesmente, o resíduo de 800 mg conduz a uma comparação do Grau I e, portanto, as conclusões que, só por aqui, podemos tirar não são seguras nem sequer apreciáveis, são duvidosas.

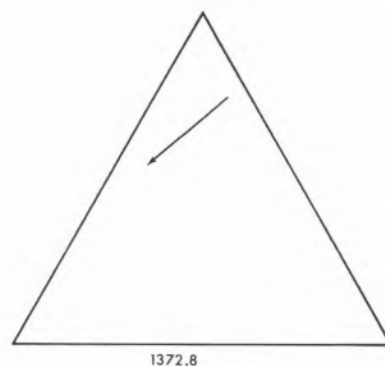
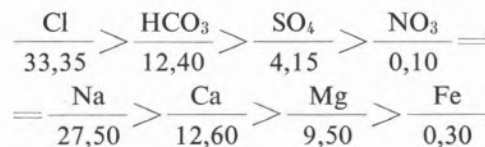


Fig. 6

Também no Algarve encontramos uma água cloretada sódica que descrevemos pela primeira vez, a dos Olhos de Água, da freguesia e concelho de Albufeira. Tem a fórmula de Stabler:



e corresponde-lhe o crenograma da fig. 6.

Procurámos identificá-la com a conhecida água da Tojeira cujo gráfico é bastante sobreponível e o resíduo muito aproximado (fig. 7).

Dado que já são conhecidas as propriedades terapêuticas da água da Estremadura e que o grau de comparação é Grau II, o método é apreciável e não são de desdenhar as mesmas propriedades terapêuticas na dos Olhos de Água, até hoje sem aplicação clínica.

Podemos encontrar, na obra citada, um caso em que o método comparativo é seguro, o caso da água do Vale dos Pereiros, da freguesia de Ferragudo, concelho de Lagoa, que tem a seguinte fórmula de Stabler:

$$\begin{array}{cccc} \frac{\text{Cl}}{36,52} > \frac{\text{HCO}_3}{8,54} > \frac{\text{SO}_4}{4,88} > \frac{\text{NO}_3}{0,14} = \\ = \frac{\text{Na}}{32,61} > \frac{\text{Ca}}{9,49} > \frac{\text{Mg}}{7,87} > \frac{\text{Fe}}{0,02} \end{array}$$

representada no crenograma da fig. 8. A água ribatejana de Alcanhões tem uma composição química relativa bastante semelhante como podemos ver no crenograma da fig. 9.

Dado que os resíduos são superiores a 2000 mg permitimo-nos afirmar, com segurança, uma semelhança terapêutica. A água do Vale dos Pereiros

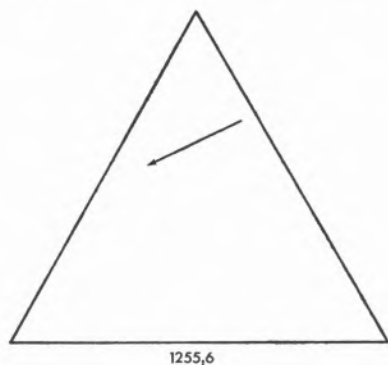


Fig. 7

tem indicações sobreponíveis à água de Alcanhões, havendo desta, já, larga experiência clínica.

São, assim, três exemplos em que o método comparativo tem valores diferentes conforme a salinidade das águas em questão:

- 1) A água da Meia-Praia é gráficamente semelhante à da Amieira mas tal semelhança não permite atribuir com segurança propriedades terapêuticas à primeira.
- 2) A dos Olhos de Água é gráficamente semelhante à da Tojeira. Em princípio é de julgar que possui idênticas aplicações terapêuticas, facto que requiere confirmação.
- 3) A água do Vale dos Pereiros é gráficamente semelhante à de Alcanhões e podemos afirmar, seguramente, que tem as mesmas indicações gerais.



Fig. 8

5 — INTERPRETAÇÃO FARMACOLÓGICA

A interpretação farmacológica está também dependente da análise química.

Se quisermos comparar uma água medicinal com um soluto salino galénico — e isso só será certo e, aliás, parcialmente, quando a mineralização for elevada — recorreremos ao conhecimento da acção farmacológica daqueles sais para concluir qual a sua acção terapêutica.

Se mais nada houvesse num «quarto» de Vidago (250 ml de Vidago Principal), por exemplo, haveria pelo menos 1,6 gramas de bicarbonato de sódio, sal cuja acção terapêutica nesta dose é segura e conhecida.

E as águas purgativas de Rubinat e Carabaña não actuam, sobretudo, como solutos salinos, certamente, pelo elevado resíduo?

São águas mais químicas que fisicoquímicas, estão mais próximas dos solutos preparados da arte farmacêutica.

As águas, de baixo resíduo, são complexos iónicos



Fig. 9

sensíveis aos «traumatismos» da luz e calor, facilmente alteráveis na presença do oxigénio, logo transformadas pela perda dos seus gases, de radioactividade diminuída de instante para instante e desaparecida horas depois.

6 — CONCLUSÕES

a) O estudo químico de uma água só nos pode garantir que ela possui propriedades terapêuticas quando se verifique, pelo menos, uma das três condições seguintes:

- 1) Resíduo superior a 1000 mg/l.
- 2) Radioactividade superior a 30 nC/l.
- 3) Ser água sulfúrea (HS⁻).

b) Excluindo estes casos, a análise química indica-nos como muito provável a natureza medicinal duma água quando, pelo menos, se verifique uma das quatro condições seguintes:

- 1) Temperatura nascente superior a 35°C.
- 2) Resíduo superior a 50 mg/l.
- 3) Radioactividade entre 20 e 30 nC/l.
- 4) pH menor que 5 ou maior que 8.

c) A análise química ainda nos pode dar uma indicação da qualidade medicinal duma água quando se verifique, pelo menos, uma das condições seguintes:

- 1) Temperatura nascente entre 25 e 35°C.
- 2) Resíduo entre 50 e 100 mg/l.
- 3) Existência dalgum elemento de mineralização acessória.
- 4) Radioactividade compreendida entre 10 e 20 nC/l.

	Provável	Provável	Certa
Temperatura	> 25°C	> 35°C	
Resíduo	< 100 mg	< 50 mg	> 1000 mg
Mineralização acessória	+		
Radioactividade	> 10 nC	> 20 nC	> 30 nC
Presença de HS ⁻			+
pH	< 5 ou > 8		

Nos três casos da alínea a) a análise química permite afirmar categoricamente que a água analisada é medicinal.

Nos casos das alíneas b) e c) é necessária a experimentação quer crenodinâmica quer clínica, para melhor garantir a qualidade da água.

Sem dúvida, os ensaios biológicos, humorais, enzimáticos e crenodinâmicos, procurando acções em órgãos animais isolados ou *in situ*, são uma atitude científica muitas vezes válida, mas que não permite menosprezar o ensaio clínico.

A Medicina encontra-se hoje enriquecida por inúmeros recursos auxiliares de observação — bioquímicos, radiológicos e electrográficos — que são importantes na investigação que, sob ponto de vista hidrológico, deve ter primazia visto ser a verdade mais próxima da verdade — a aplicação da água como fármaco ao homem doente. Enquanto que a análise química é o cartão de visita da água a sua aplicação directa no homem é a água em pessoa.

BIBLIOGRAFIA

1. Almeida, A. e Almeida, J. D., «Anuário Hidrológico de Portugal», Instituto de Hidrologia de Lisboa (I.S.T.), Lisboa, 1966.

Recebido 7. Maio. 1969.

ABSTRACT

The important parameters for the medical classification of waters are described: temperature, residue, subsidiary mineralization, radioactivity, HS⁻ ion and pH. Methods for classification and interpretation are presented based on these parameters.



ESTUDO DA AGRESSIVIDADE DA ÁGUA DO TEJO NO PORTO DE LISBOA

CARLOS EDUARDO BORGES FLORENCIO

MARIA MADALENA LOPES DA CRUZ

Núcleo de Electroquímica e Corrosão
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa - 2

Fez-se o estudo das características hidrológicas da água do Tejo em quatro estações de ensaio no Porto de Lisboa. O valor do pH, o teor em cloreto, a salinidade, o oxigénio dissolvido e a percentagem de saturação vão aumentando de montante para jusante, enquanto que nesse sentido a temperatura vai diminuindo. Não há diferenças muito acentuadas entre os valores obtidos na preia-mar e na baixa-mar, pelo que não podemos tirar conclusões válidas sobre a influência das marés. As águas destas estações de ensaio têm características de menor agressividade que as de estações semelhantes montadas em La Rochelle, Miami, Portsmouth e Génova.

1 — INTRODUÇÃO

A construção naval consome por ano cerca de 250 000 t de aço, valor que é praticamente duplicado se lhe juntarmos o metal consumido nas instalações portuárias ou costeiras, sob a forma de pontes, comportas, reservatórios, tubos, etc.

Por outro lado, a corrosão é um dos problemas mais importantes da técnica naval, sendo bastante pesado o tributo que lhe é pago anualmente pelas companhias armadoras na medida em que é o factor que mais concorre para aumentar o custo de manutenção de uma frota.

Isto mesmo foi sentido pela O. C. D. E. (Organização de Cooperação e Desenvolvimento Económico), que criou em 1959 um Grupo de Peritos sobre «Preservação de Materiais em Meio Marinho», que estabeleceu um programa de estudos cooperativos sobre a caracterização dos diferentes ambientes marinhos, tanto sob o ponto de vista biológico como químico. Um dos temas designados pela O. C. D. E. englobava precisamente a caracterização da agressividade das águas dos principais portos dos países membros.

A realização destes estudos tem sido em cada país da responsabilidade de um grupo de peritos nacionais, do qual, em Portugal, faz parte um dos autores deste artigo (C. E. B. F.).

As características das águas que interessa principalmente determinar, no sentido da racionalização da luta contra a corrosão de materiais, são a temperatura, o pH, a salinidade (sobretudo a devida ao cloreto), o oxigénio dissolvido e a percentagem de saturação. A influência destes factores é por demais evidente:

- para valores normais nas águas dos portos, um aumento de temperatura está directamente ligado a um aumento de deterioração;
- a diminuição de pH, até valores característicos de uma certa acidez, provoca maior corrosão;
- a salinidade e, sobretudo, o teor de cloreto têm influência variável, porquanto, até 10 g/l o aumento da concentração de cloreto corresponde a um acréscimo de corrosão, a partir do que se dá uma diminuição (é de notar que o andamento desta relação é de tal forma que a um teor de 20 g/l de cloreto ainda corresponde um valor elevado de corrosão);

— o oxigénio, não tendo qualquer papel inibidor na água do mar devido à destruição dos óxidos protectores pelo ião cloreto, tem uma acção sempre acelerada da corrosão.

O presente artigo refere-se precisamente ao estudo da agressividade da água do rio Tejo, no porto de Lisboa, determinando-se as grandezas acima mencionadas para posterior verificação da sua influência na corrosão que será sentida no estuário do rio.

As determinações efectuaram-se no próprio local ou em laboratório, sobre amostras recolhidas por funcionários da Administração-Geral do Porto de Lisboa, entidade cuja colaboração foi não só valiosa como indispensável, em virtude de, sem o seu auxílio, ser praticamente impossível fazer-se recolha sistemática de amostras a ensaiar.

2 — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

2.1 — ESTAÇÕES

As estações onde se determinaram as características hidrológicas localizaram-se na Praça do Comércio, Santo Amaro, Belém e Pedrouços, respectivamente representadas na fig. 1 por 1M, 2M, 3M e 4M e com as seguintes coordenadas geográficas: Praça do Comércio (1M) — long. 9° 08' 06", lat. 38° 42' 18"

Santo Amaro (2M) — long. 9° 10' 40", lat. 38° 41' 50"

Belém (3M) — long. 9° 12' 08", lat. 38° 41' 33"

Pedrouços (4M) — long. 9° 13' 25", lat. 38° 41' 28"

2.2 — DETERMINAÇÕES EFECTUADAS

As determinações do pH, temperatura, cloreto, salinidade, oxigénio dissolvido e percentagem de saturação efectuaram-se diariamente, com excepção de sábados, domingos e feriados, numa baixa-mar e numa preia-mar.

As recolhas das amostras foram feitas em águas superficiais em frascos que só se abriam abaixo da superfície livre, de modo a evitar a entrada de materiais flutuantes.

2.2.1 — Determinação do pH

As determinações do pH fizeram-se pelo método electrométrico no próprio local da recolha (1).

2.2.2 — Determinação da temperatura

As determinações da temperatura efectuaram-se no próprio local da recolha (2).

2.2.3 — Determinação do cloreto

O cloreto determinou-se pelo método volumétrico de Mohr (3).

2.2.4 — Determinação da salinidade

Usou-se o método de Knudsen, obtendo-se a salinidade a partir do teor de cloreto, em gramas por litro de cloro, pela fórmula:

$$S = 0,03 + 1,805 (C1) \quad (4)$$

2.2.5 — Determinação do oxigénio dissolvido

O oxigénio dissolvido determinou-se pelo método iodométrico de Winckler com adição de azida (5).

2.2.6 — Determinação da percentagem de saturação

A percentagem de saturação obtém-se dividindo a quantidade de oxigénio dissolvido determinada na amostra de água recolhida pela quantidade de oxigénio dissolvido na mesma água saturada, multiplicando-se por 100 o valor encontrado (6).



Fig. 1 — Localização das estações de ensaio.

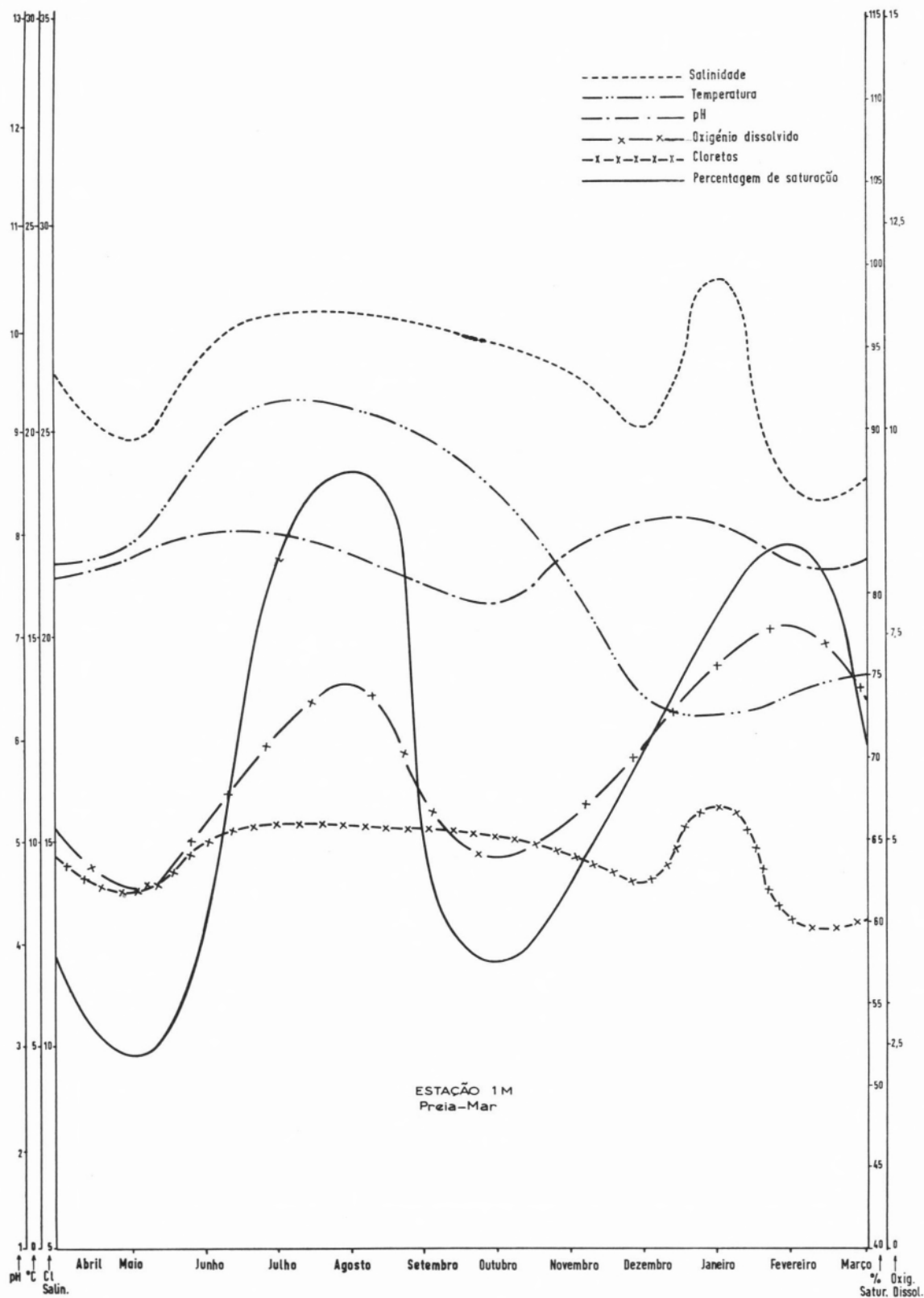


Fig. 2 — Variações médias das características da água do Tejo na Praça do Comércio na preia-mar.

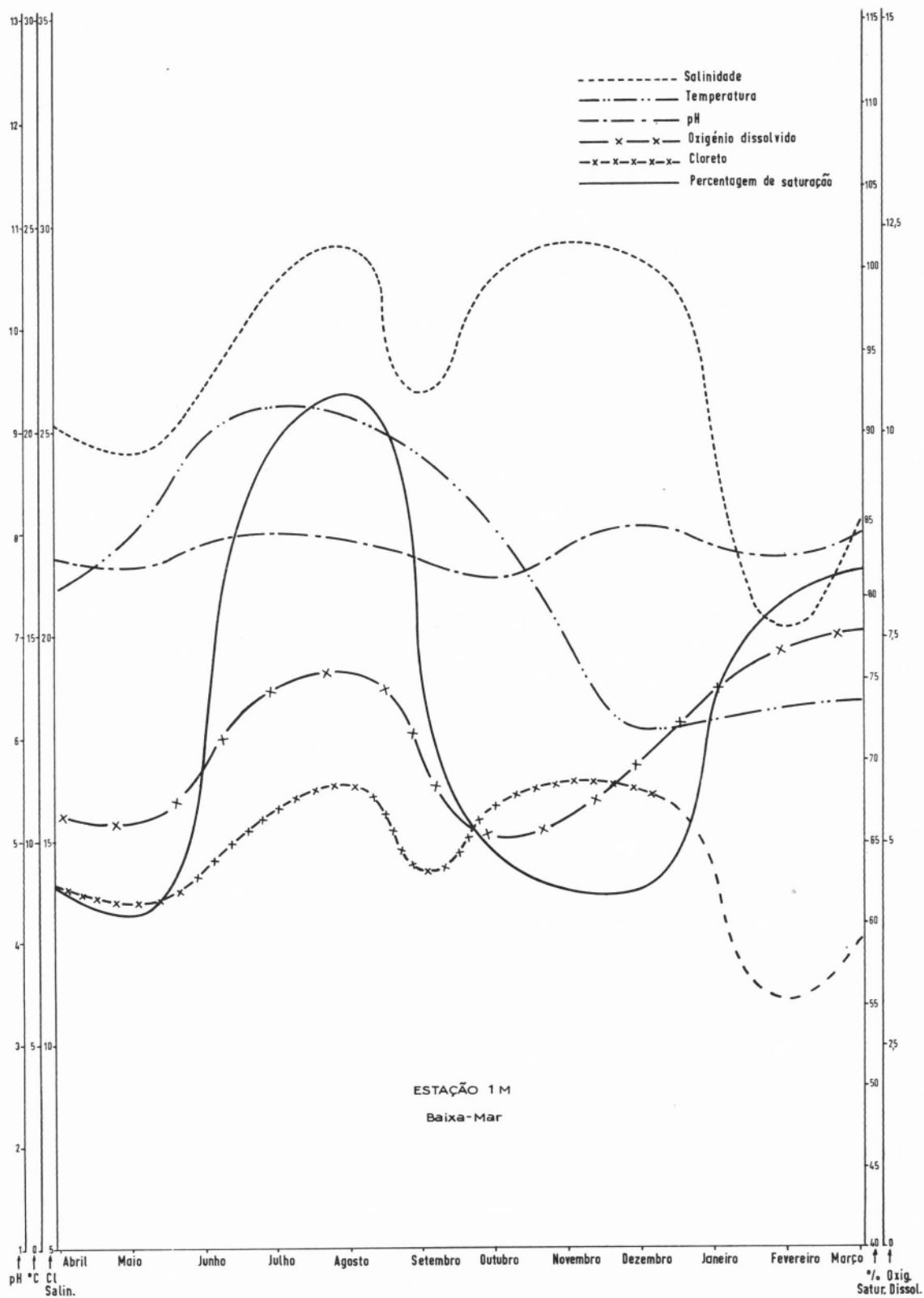
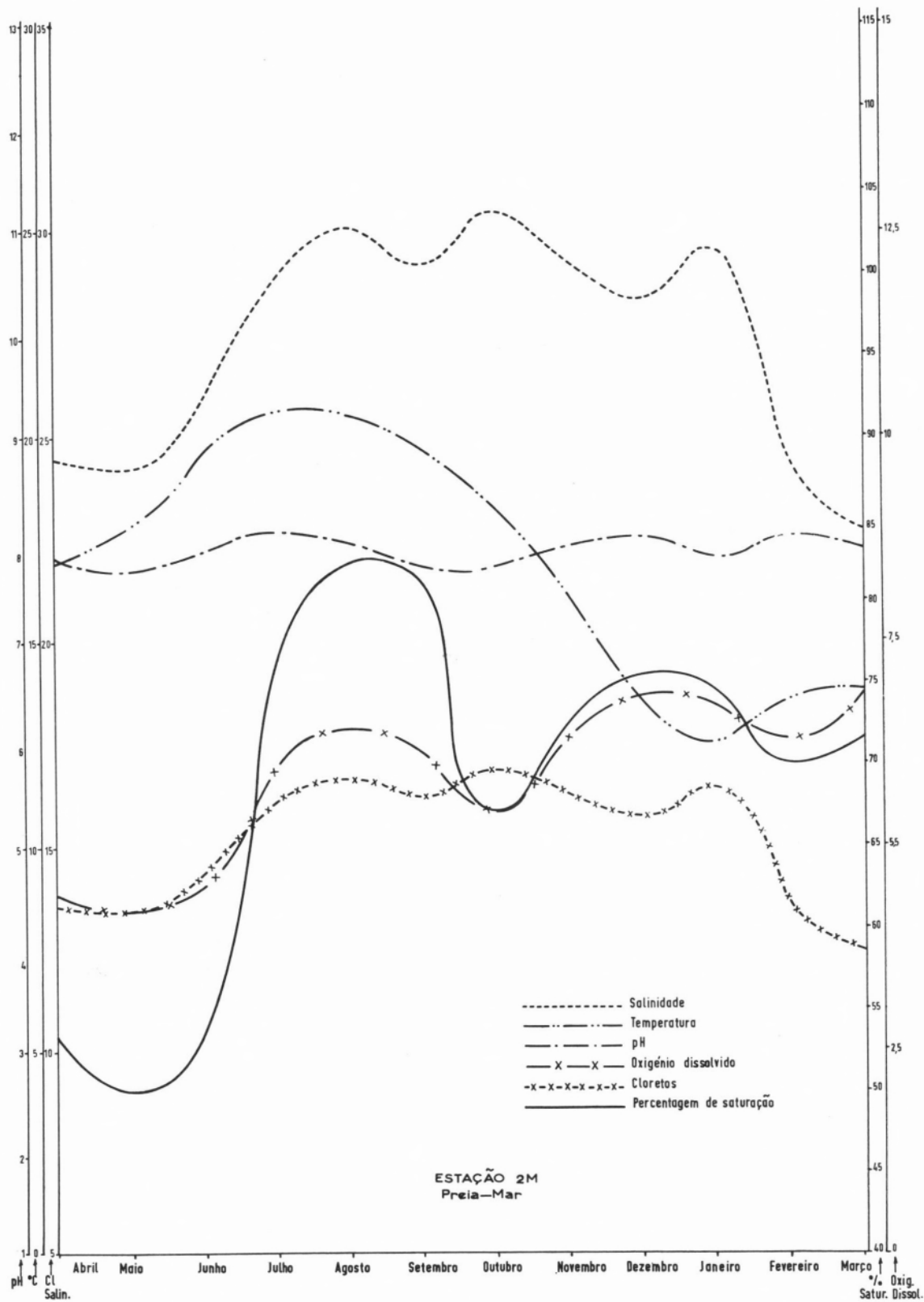


Fig. 3 — Variações médias das características da água do Tejo na Praça do Comércio na baixa-mar.



Fi. 4 — Variações médias das características da água do Tejo em Santo Amaro na preia-mar.

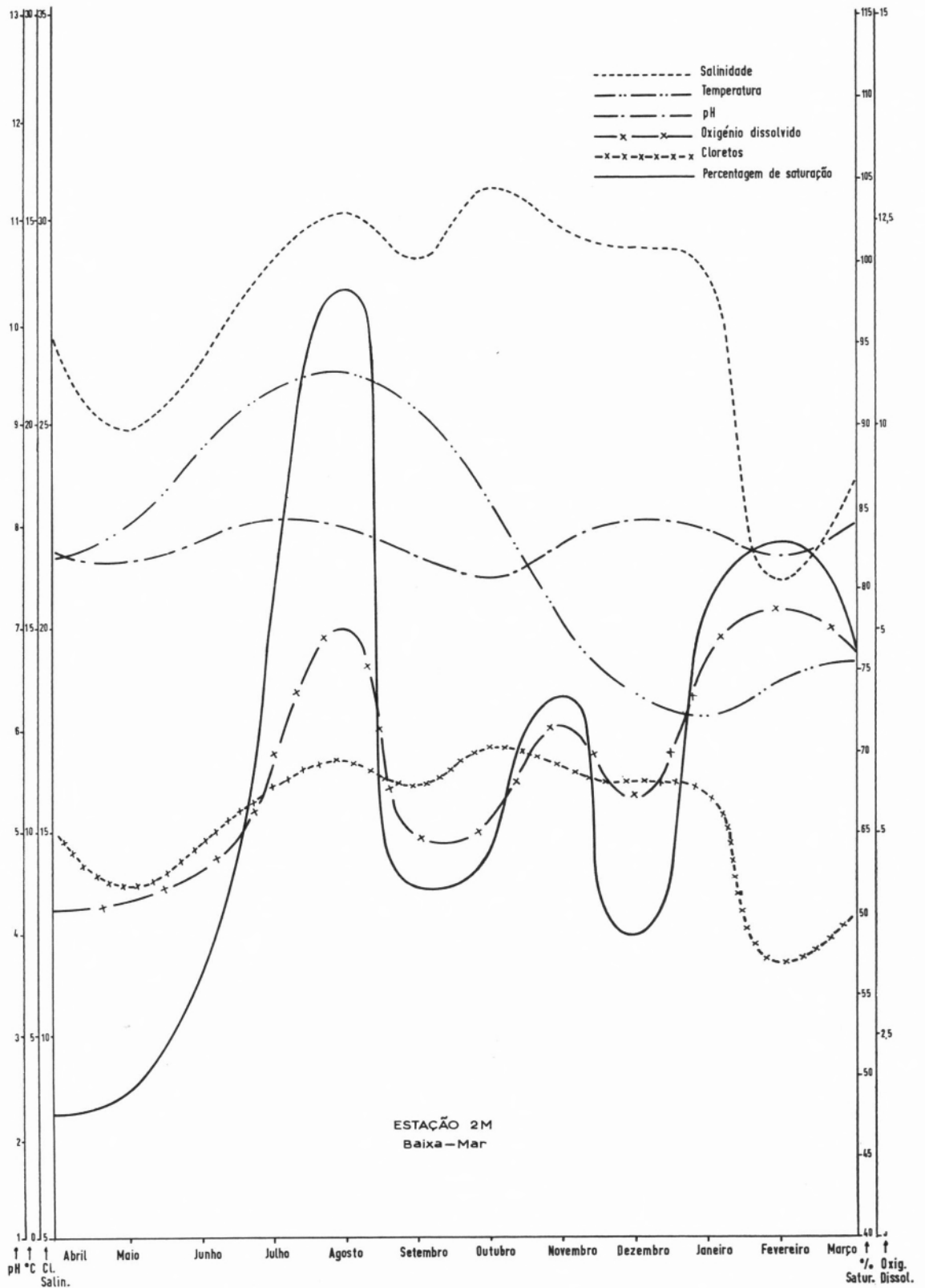


Fig. 5 — Variações médias das características da água do Tejo em Santo Amaro na baixa-mar.

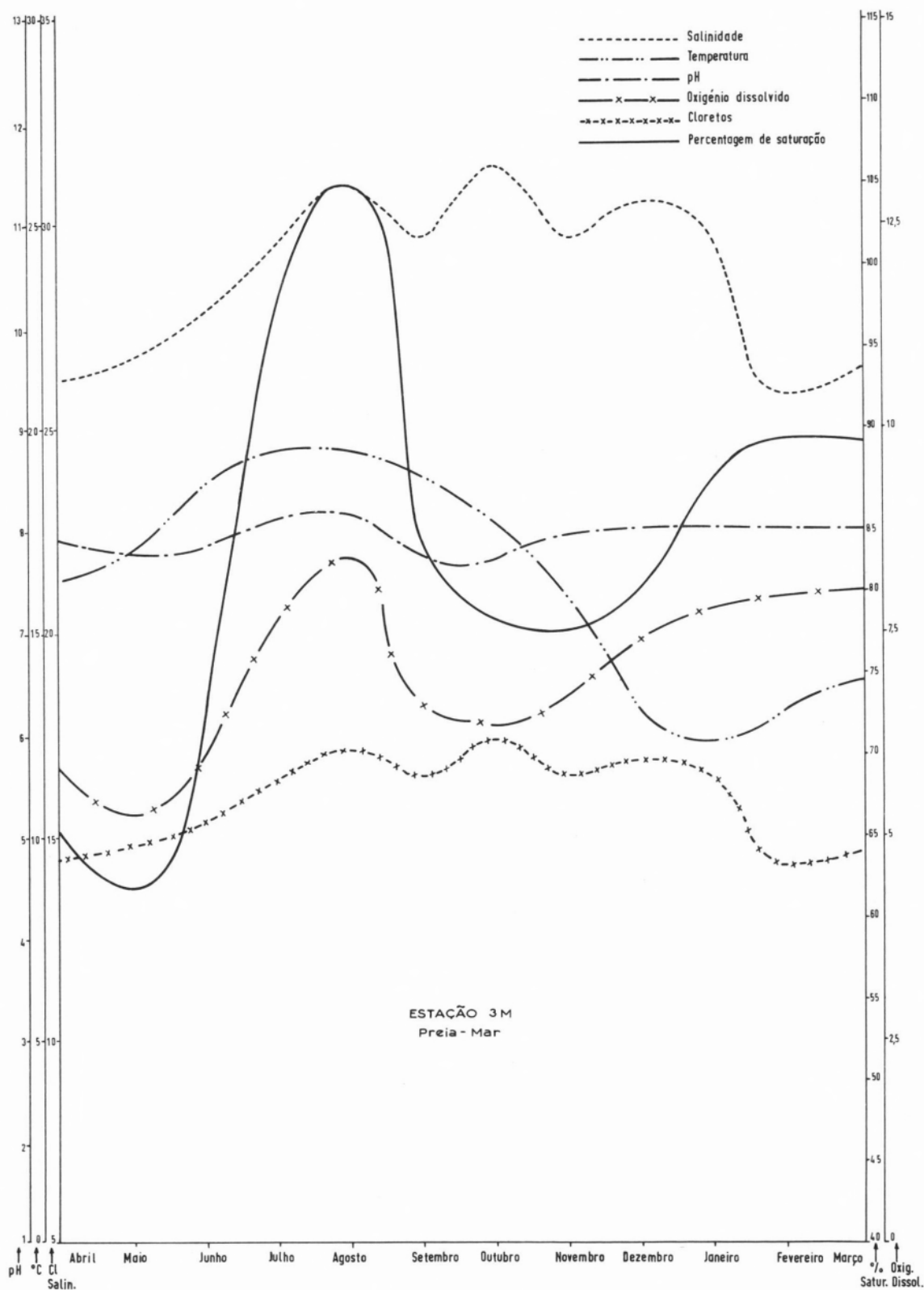


Fig. 6 — Variações médias das características da água do Tejo em Belém na preia-mar.

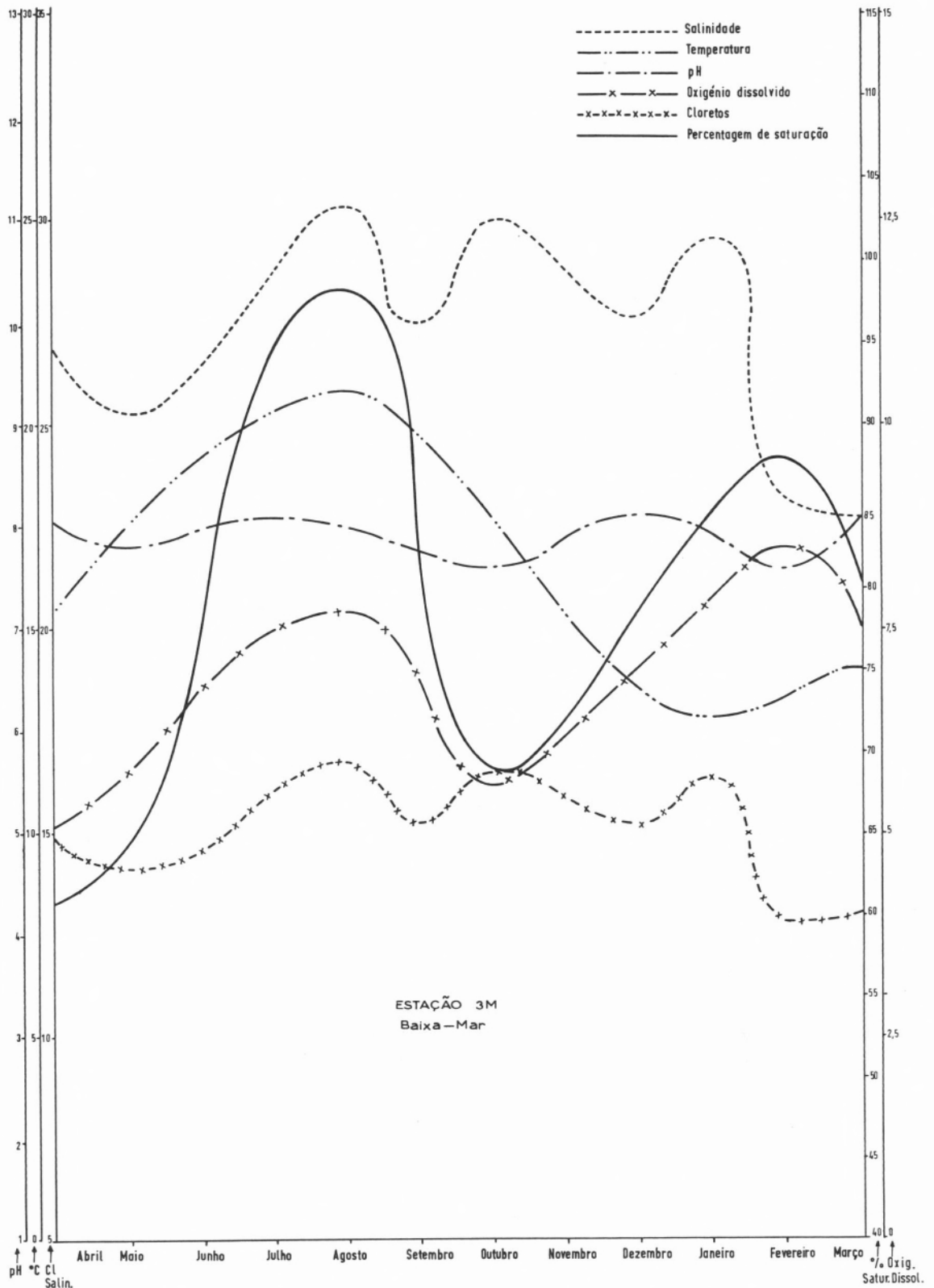


Fig. 7 — Variações médias das características da água do Tejo em Belém na baixa-mar.

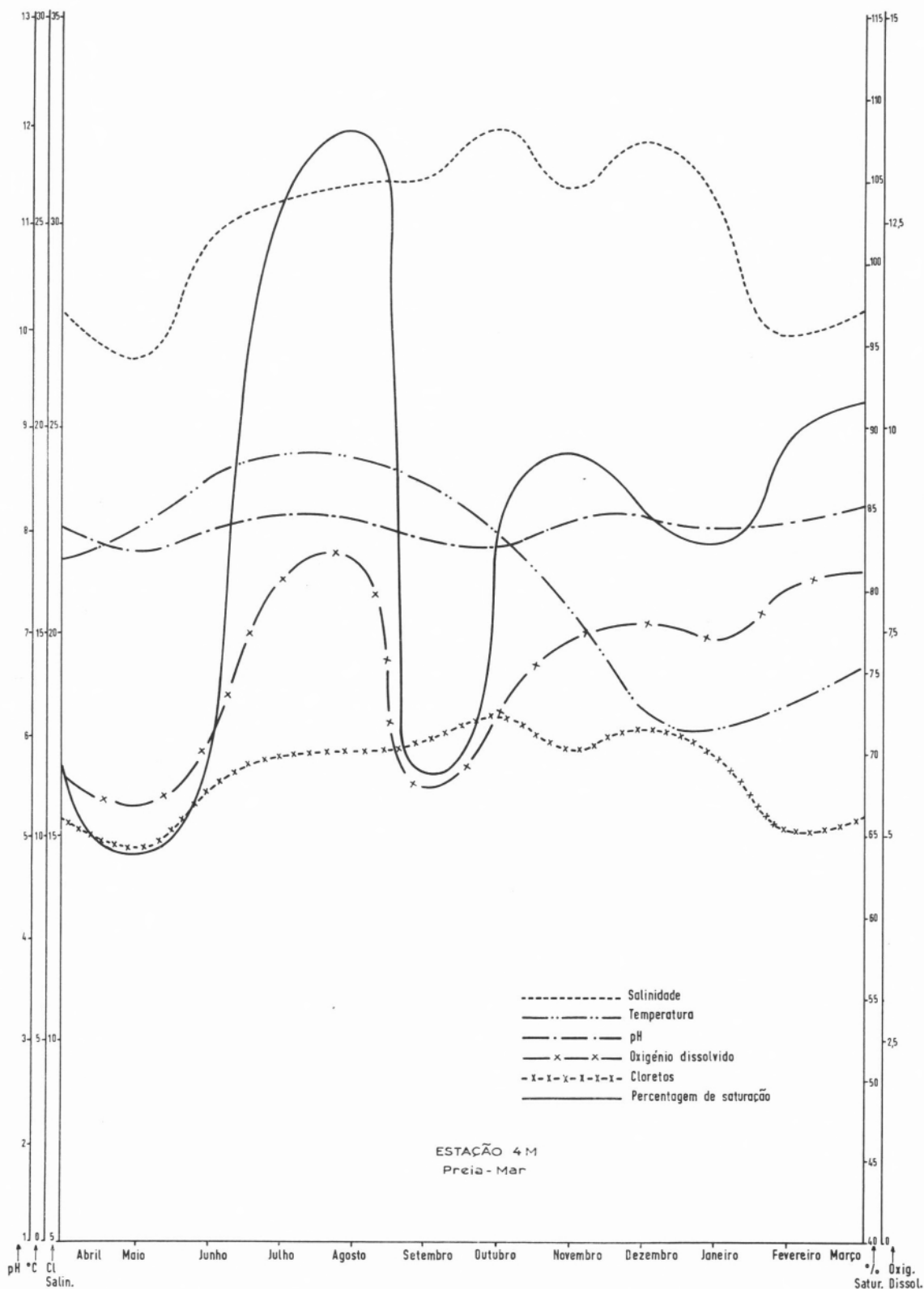


Fig. 8 — Variações médias das características da água do Tejo em Pedrouços na preia-mar.

3 — RESULTADOS

Apresentam-se nas figs. 2 a 9 as variações médias das características da água do Tejo atrás referidas, no período de 1 de Abril de 1967 a 31 de Março de 1968, na baixa e na preia-mar para as quatro estações de ensaio.

Na fig. 10 apresenta-se a pluviosidade média no mesmo período de tempo (7).

4 — CONCLUSÕES

É evidente que só com um ano de ensaios não podem produzir-se afirmações absolutamente generalizáveis; no entanto, os valores já obtidos permitem-nos tirar as seguintes conclusões:

4.1 — COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS NAS QUATRO ESTAÇÕES DE ENSAIO

Resumem-se no quadro 1 os resultados desta comparação.

4.2 — COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE AGRESSIVIDADE DAS QUATRO ESTAÇÕES DE ENSAIO

A estação com maiores condições de agressividade é a da Praça do Comércio, porquanto tem os valores mais baixos de pH, os mais altos de temperatura, os mais baixos de cloretos (é de notar que os valores normais do teor de cloreto ultrapassam os 10 g/l, pelo que já estão no ramo descendente da curva de variação, conseqüentemente um aumento de teor corresponde a diminuição das condições de agressividade) e valores de oxigénio dissolvido maiores que os de Santo Amaro, embora menores que os de Belém e Pedrouços.

Das outras estações podemos também considerar a de Santo Amaro como a estação de agressividade imediata, embora os valores de oxigénio dissolvido sejam os mais baixos de todas as estações (é importante frisar que os valores de oxigénio dissolvido não são altos em nenhuma das estações estudadas).

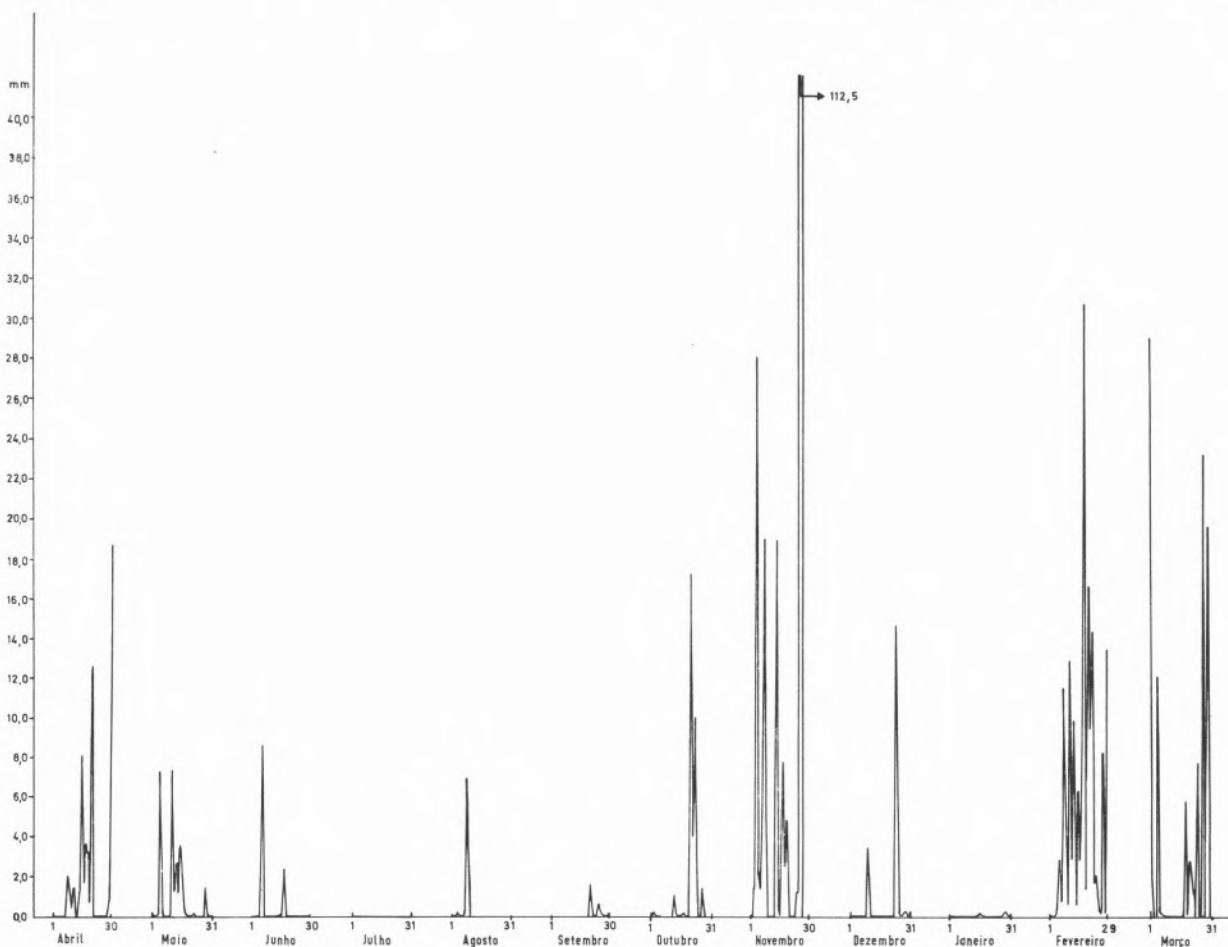


Fig. 10 — Pluviosidade média entre 1 de Abril de 1967 e 31 de Março de 1968.

Entre Belém e Pedrouços a diferença de agressividade deve ser muito pouco sensível, embora Pedrouços talvez seja mais agressiva.

4.3 — *COMPARAÇÃO DA AGRESSIVIDADE NO PORTO DE LISBOA COM A AGRESSIVIDADE NOS PORTOS DE LA ROCHELLE (FRANÇA), PORTSMOUTH (INGLATERRA), GÉNOVA (ITÁLIA) E MIAMI (E. U. A.) (8).*

Nas figs. 11 a 13 resumem-se as características de agressividade média dos portos indicados. Por elas pode concluir-se o seguinte:

A estação de Lisboa tem características de menor agressividade do que qualquer das outras, tomadas

como comparação, porquanto os teores em cloreto, a salinidade, o oxigénio dissolvido e a percentagem de saturação são dos mais baixos encontrados.

No que se refere à temperatura, só a estação de Portsmouth é que não apresenta temperaturas máximas mais elevadas que as de Lisboa.

4.4 — *Conclusões finais*

É fundamental continuar-se estes estudos por mais anos e, sobretudo, desejável que se acompanhem com ensaios de corrosão para se poderem tirar conclusões válidas, no referente à agressividade das águas do Tejo e sua correlação com as características determinadas.

Quadro I

Características	Variação no estuário	Amplitude		Variações mensais		Variação de marés	Valor máx.	Valor mín.	Valor médio
		Mensal máx.	Anual média	Valor máx.	Valor mín.				
pH	Aumento de montante p/jusante	1,5 P. Comércio (Janeiro) Preia-mar	0,7	Julho Agosto Dezembro	Maio Outubro		8,5 Pedrouços Preia-mar	6,7 P. Comércio Baixa-mar	7,9
Temperatura	Diminuição de montante p/jusante	7,0 Belém (Dezembro) Baixa-mar	3,7	Julho Agosto	Janeiro		23,5°C S. Amaro Baixa-mar	11° C Pedrouços 2 marés	16,6°C
Cloreto	Aumento de montante p/jusante	12,29 P. Comércio (Fevereiro) Baixa-mar	5,21	Agosto Setembro Outubro	Fevereiro Março	Não há diferença significativa	19,62 g/l Pedrouços Preia-mar	5,07 g/l P. Comércio Baixa-mar	15,36 g/l
Salinidade	Aumento de montante p/jusante	22,21 P. Comércio (Fevereiro) Baixa-mar	9,43	Agosto Setembro Outubro	Fevereiro Março		35,44 g/l Pedrouços Preia-mar	9,18 g/l P. Comércio Baixa-mar	27,75 g/l
Oxigénio dissolvido	Aumento de montante p/jusante	7,4 S. Amaro (Agosto) Baixa-mar	3,7	Agosto Fevereiro	Abril Maio		11,2 mg/l S. Amaro Baixa-mar	1,4 mg/l S. Amaro Preia-mar	6,1 mg/l
Saturação (%)	Aumento de montante p/jusante	96,85 S. Amaro (Agosto) Baixa-mar	46,11	Agosto Fevereiro	Abril Maio		146,78 % S. Amaro Baixa-mar	16,11 % S. Amaro Preia-mar	74,21 %

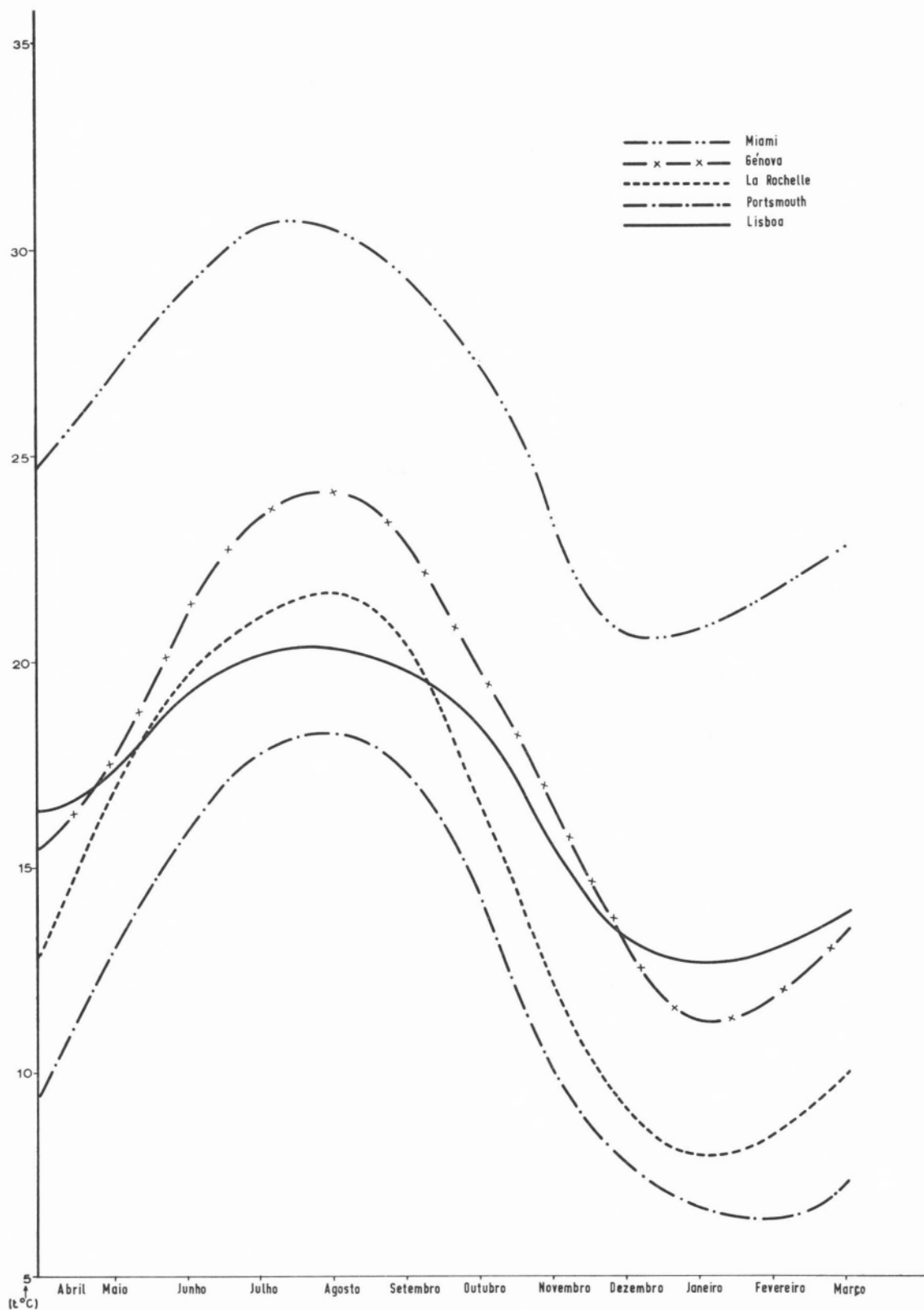


Fig. 11 — Temperaturas médias em Lisboa, La Rochelle, Portsmouth, Génova e Miami.

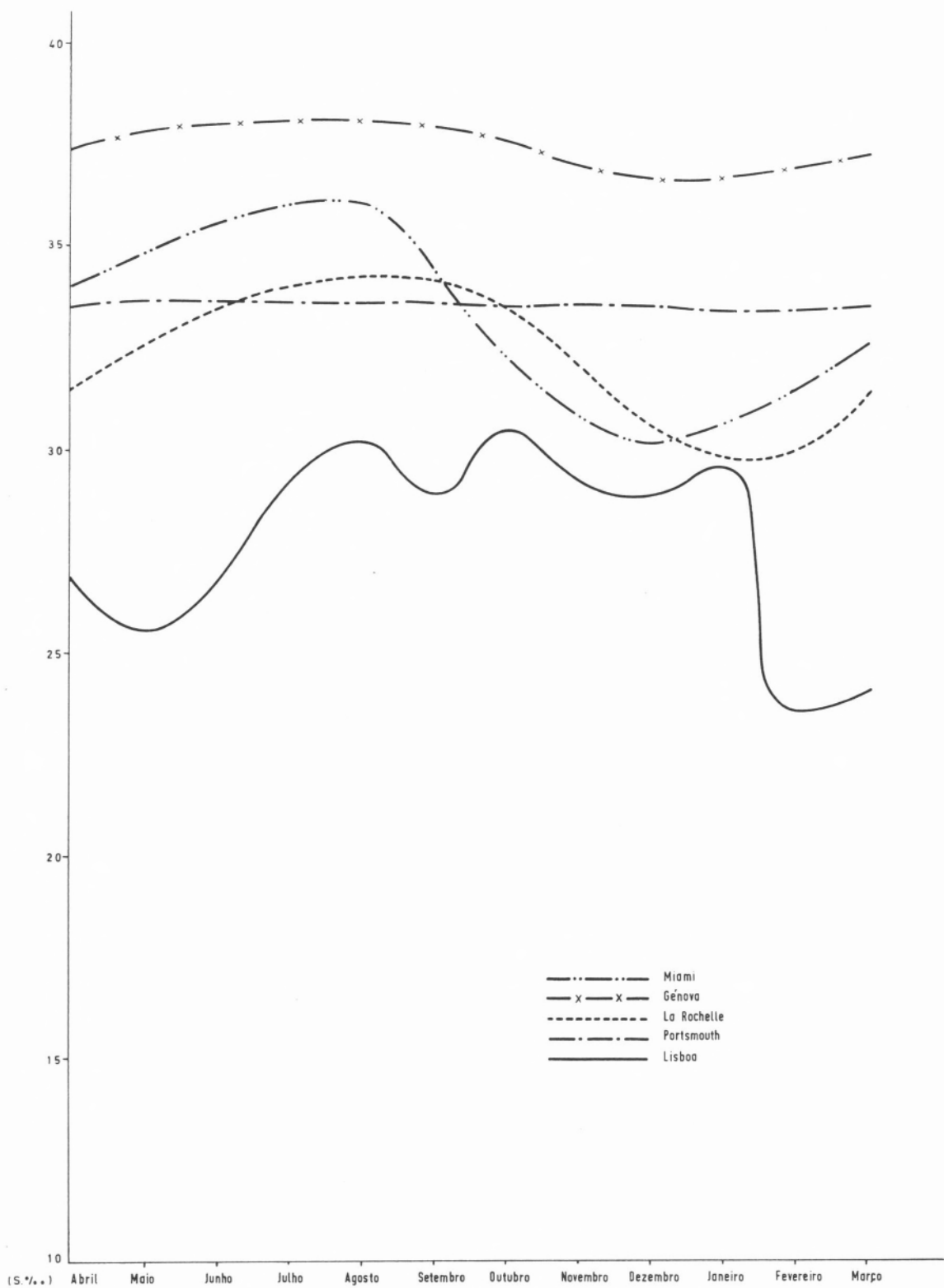


Fig. 12 — Salinidades médias em Lisboa, La Rochelle, Portsmouth, Génova e Miami.

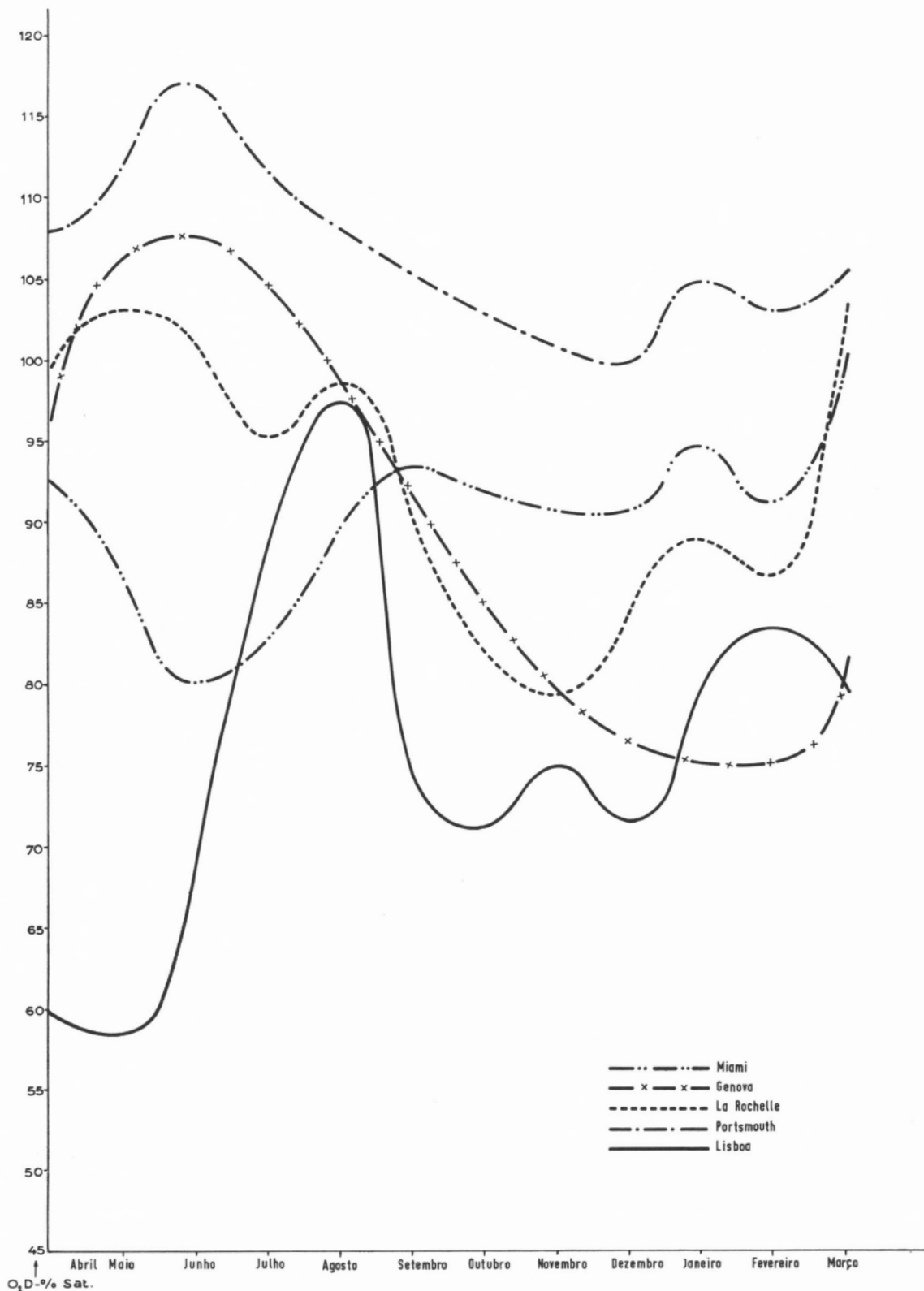


Fig. 13 — Percentagem de saturação em Lisboa, La Rochelle, Portsmouth e Miami.

BIBLIOGRAFIA

1. Norma Portuguesa NP-411, Lisboa, Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, 1966.
2. Norma Portuguesa NP-410, Lisboa, Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, 1966.
3. Norma Portuguesa NP-423, Lisboa, Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, 1966.
4. Klein, L., «River Pollution. 1: Chemical Analysis», Butterworths Scientific Publication, London, 1959.
5. Norma Portuguesa NP-I-795, Lisboa, Inspeção-Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, 1967.
6. Subov, N. N., «Oceanographical Tables», Oceanographical Institute of U. R. S. S., Moscovo, 1931.
7. Dados fornecidos pelo Instituto Geofísico (Estação da Tapada da Ajuda, Lisboa).
8. «Préservation des Matériaux dans le Milieu Marin», O. C. D. E., Paris, 1964.

Recebido 10 . Abril . 1969

ABSTRACT

The study of the hydrologic characteristics of the waters of the river Tagus has been done in four testing stations in the Lisbon harbour. pH, chloride content, salinity, oxygen dissolved and percentage of saturation increase from the source to the mouth of the river Tagus, while in the same direction the temperature decreases. There are no remarkable differences between the values obtained at the high-tide and those at the low-tide. Therefore is not possible to conclude on the influence of the tides. The waters in the testing stations have some characteristics of least aggressivity than those of similar stations in La Rochelle, Miami, Portsmouth and Genoa.



ACTION DE L'ANEURINE ET DE L'HYOSCINE SUR L'ACTIVITÉ DES CHOLINESTÉRASES

KURT JACOBSON

M. DEODATA AZEVEDO

Institut Rocha Cabral, Lisbonne

On a vérifié que l'aneurine est un inhibiteur non-compétitif de l'acétyl- et de la butyryl-cholinestérase. Parmi les composés analogues de l'aneurine seulement la neo-pyri-thiamine provoque une inhibition plus marquée que l'aneurine. D'un autre côté, l'hydrolyse de l'acétylcholine est plus fortement inhibée par l'aneurine que celle d'autres esters de choline. On admet que l'aneurine exerce son action inhibitrice par fixation au acyl-enzyme, formé au cours de l'hydrolyse. L'hyoscine n'a aucune influence sur la butyryl-cholinestérase mais elle est un inhibiteur compétitif de l'acétyl-cholinestérase. Ce résultat permet de conclure, d'accord avec d'autres auteurs, que les deux enzymes sont différentes.

1 — INTRODUCTION

L'étude de l'effet de l'aneurine et de l'hyoscine sur l'activité de l'acétyl- et de la butyryl-cholinestérases (respectivement E. C. 3.1.1.7 et E. C. 3.1.1.8) a été provoquée par la connaissance des actions anti-cholinergiques de ce deux composés.

Cependant, les premiers résultats obtenus, en ce qui concerne l'aneurine, ont été tout-à-fait contradictoires. Ainsi, GLICK et ANTOPOL (1) et AMMON (2) ont vérifié, *in vitro*, que la cholinestérase était inhibée par l'aneurine, mais BAYER et HARPUEDER (3) et d'autres auteurs ont arrivé au résultat opposé. *In vivo*, ANTOPOL (4) et LISSAK (5), par exemple, ont obtenu une activation de l'activité cholinestérasique du muscle et du sérum sanguin chez des animaux atteints de bériberi, mais ZELER et BIRKHAUSER (6) et MIRABEAU CRUZ (7) ont trouvé que l'activité de cet enzyme était diminuée chez des animaux en avitaminose B₁.

En 1956, TODRICK (8), avec des homogenats d'intestin et de cerveau de rats, les premiers étant riches en butyryl-cholinestérase et les secondes en acétyl-cholinestérase, a vérifié que l'hyoscine inhibe l'activité enzymatique des deux préparations, mais celle de l'intestin était plus fortement inhibée que celle du cerveau.

Depuis quelques années, nous avons repris ces études avec des cholinestérases pures, en essayant d'expliquer soit le mécanisme des effets observés soit un possible parallélisme entre les actions enzymatiques et physiologiques. Nos résultats sont décrits dans ce travail.

2 — PARTIE EXPERIMENTALE

Comme préparations fermentaires on a employé, dans ces essais, de l'acétyl-cholinestérase purifiée d'érythrocytes de boeuf et de la butyryl-cholinestérase de plasma humain de la maison «Sigma Chemical Co.». L'acétylcholine, HBr, ainsi que l'hyoscine, HCl, ont été des produits «B. D. H.» et l'aneurine, HCl, a été produit par «Hoffman-la-Roche».

Les incubations ont été réalisées toujours à 37°C; les solutions des liqueurs d'essai ont été préparées, en général, avec du tampon de phosphate M/15 pH = 7,0. Pour étudier la variation de l'inhibition

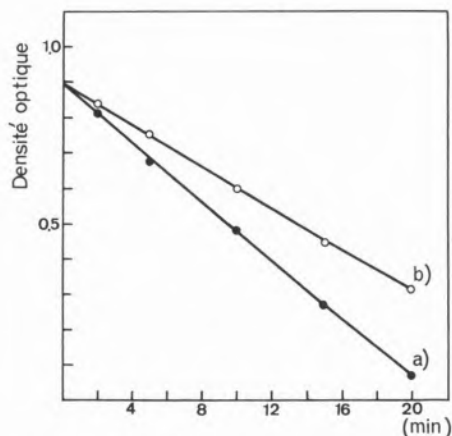


Fig. 1 — Variation de la densité optique à $\lambda = 540$ nm, en fonction du temps de l'hydrolyse de l'acétylcholine produite par l'acétylcholinestérase en absence (a) et en présence (b) de l'aneurine.

Acétylcholine: 5×10^{-3} M
 Aneurine: 5×10^{-3} M
 Acétylcholinestérase: 8 U/ml
 Volume total: 1 ml

en fonction du pH, les solutions ont été préparées avec un tampon de phosphate au PH en question.

Pour le dosage de l'acétylcholine nous avons employé la méthode de l'acide hydroxamique de HESTRIN (9). Par cette technique on fait réagir l'acétylcholine avec de l'hydroxylamine en milieu alcalin, et l'acide hydroxamique formé est transformé dans le sel ferrique correspondant, en milieu acide. La densité optique de l'hydroxamate ferrique, proportionnelle à la concentration de l'acétylcholine, est déterminée à $\lambda = 540$ m μ avec un spectrophotomètre Beckman DU.

L'hyoscine, un ester de l'acide tropique, réage avec de l'hydroxylamine mais plus lentement que l'acétylcholine. Ainsi, nous avons conservé toutes les liqueurs contenant de l'hyoscine, pendant 15 minutes avec de l'hydroxylamine avant l'addition de l'acide chloridrique. Les déterminations spectrophotométriques ont été réalisées toujours contre des «blancs» sans acétylcholine et hyoscine.

Pour les essais avec de l'hyoscine, nous avons vérifié d'abord si, dans les conditions d'essai, ce composé est hydrolysé par les enzymes employés, mais les résultats ont été négatifs.

La densité optique d'une liqueur contenant, en même temps, de l'acétylcholine et de l'hyoscine correspond, de l'autre côté, à l'addition des valeurs relatives à chacune des deux substances.

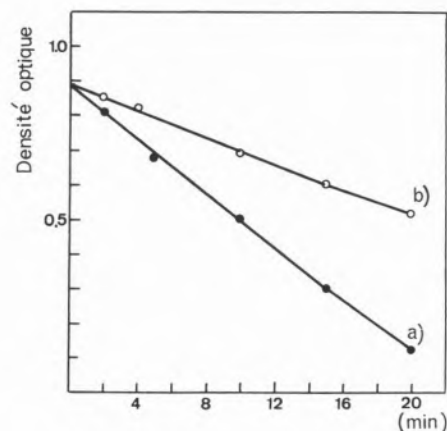


Fig. 2 — Variation de la densité optique à $\lambda = 540$ nm, en fonction du temps, de l'hydrolyse de l'acétylcholine produite par la butyrylcholinestérase en absence (a) et en présence (b) de l'aneurine. Les conditions d'essai sont les mêmes de la Fig. 1.

Butyrylcholinestérase: 8 U/ml

3 — RÉSULTATS

Pour rendre plus claire l'exposition nous allons présenter premièrement les résultats obtenus pour l'aneurine et, après, ceux qui traduisent l'action de l'hyoscine.

a) ANEURINE — Nous avons constaté que l'aneurine exerce une action inhibitrice sur les deux cholinestérases (10). Les valeurs d'inhibition observées (figs. 1 et 2), après 20 minutes de fermentation ont été de 30 et de 50 % respectivement pour l'acétylcholinestérase et la butyrylcholinestérase.

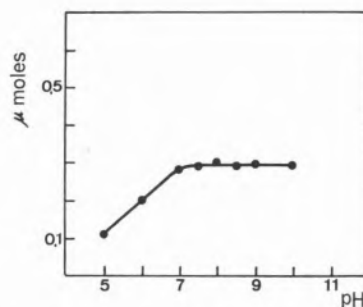


Fig. 3 — Vitesse de l'hydrolyse de l'acétylcholine en présence de l'aneurine (micromoles d'acétylcholine hydrolysée par minute) en fonction du pH.

Acétylcholine: 5×10^{-3} M
 Aneurine: 5×10^{-3} M
 Acétylcholinestérase: 4 U μ molaires/ml
 Volume total: 1 ml

Comme on observe avec d'autres composés avec un atome d'azote quaternaire l'inhibition provoquée par l'aneurine est indépendante du pH pour des valeurs supérieures à 7,0 (fig. 3) (11).

Dans le but d'étudier la spécificité de l'action de l'aneurine relativement à d'autres composés avec une structure analogue à celle-ci, on a procédé à des essais dont les résultats sont inscrits dans le tableau I.

Tableau I

Inhibiteur	Acétyl-cholinestérase	
	I	II
Aneurine	30	—
Thiocrome	20	—
Pyrophosphate d'aneurine	28	—
Cytosine	6	—
Oxythiamine	27	—
Néo-pyrithiamine	52	—
Aneurine + Cytosine	28	25
Aneurine + Oxythiamine	38	27
Aneurine + Néo-pyrithiamine	52	41
Aneurine + Pyrophosphate de aneurine	43	29

Concentration de l'inhibiteur: $\begin{cases} \text{I} - 5 \times 10^{-3} \text{ M} \\ \text{II} - 2,5 \times 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$
 Acétylcholine: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$
 Acétyl-cholinestérase: 8 U/ml
 Volume total: 1 ml
 Temps de fermentation: 30 minutes

Parmi les composés étudiés avec des structures analogues à celle de l'aneurine, seulement la néo-pyrithiamine exerce une inhibition plus forte que l'aneurine (10).

Pour déterminer le mécanisme de l'inhibition produite par l'aneurine on a eu recours à la représentation de Lineweaver-Burke. La fig. 4 démontre que l'aneurine, en des concentrations de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ et de 10^{-3} M , provoque une diminution de la vitesse maximale de l'hydrolyse de l'acétylcholine, ce qui traduit une inhibition non-compétitive (10), c'est-à-dire que l'aneurine ne compétitionne pas avec le substrat pour la formation d'un complexe avec l'enzyme.

Cependant, vu le mécanisme d'action particulier de ces enzymes (12) et la possibilité que l'aneurine soit fixée, comme les ions de tétra-alquylammonium, au centre anionique de l'enzyme, on a procédé à des essais avec incubation préalable de l'enzyme avec l'inhibiteur.

Dans ce but on a laissé, pendant 24 heures à 4°C , l'aneurine en contact avec une liqueur fermentaire concentrée. Après ce temps, on a dilué 1:100 avec du tampon de phosphate, en déterminant l'activité enzymatique immédiatement après la dilution et, en suite, de 2 en 2 minutes. Or, l'activité de l'enzyme s'est maintenue constante et égale à celle d'un autre essai, réalisé dans les mêmes conditions mais sans aneurine, ce qui prouve que l'aneurine ne forme pas de complexe avec l'enzyme libre, ou alors, que ce complexe est très instable pour qu'on puisse le détecter.

Il y avait encore la possibilité que ce complexe devienne stable par la présence du groupement acétyl lié au enzyme — l'acétyl-enzyme — formé comme intermédiaire de l'hydrolyse (13).

Dans le but de vérifier si cette hypothèse pourrait être démontrée par voie expérimentale, on a préparé 3 essais ayant tous la constitution suivante:

Acétyl-cholinestérase 8 U
 Acétylcholine $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 0,1 ml
 Tampon de phosphate jusqu'à 0,9 ml

Après 5 et 10 minutes on a ajouté à un de ces essais 0,1 ml de tampon et, immédiatement après, de l'hydroxylamine pour déterminer la quantité d'acétylcholine hydrolysée. Aux autres deux liqueurs d'essai on a additionné, après le même

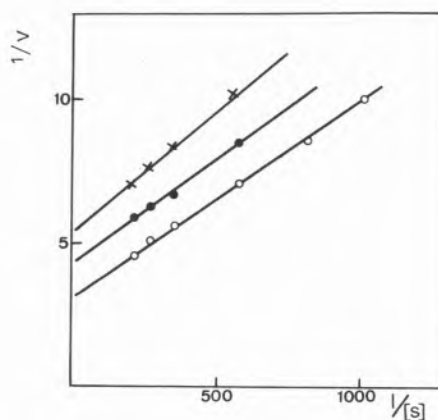


Fig. 4 — Représentation de Lineweaver-Burke de l'hydrolyse de l'acétylcholine produite par l'acétylcholinestérase en absence (-o-o-) de l'aneurine, en présence d'aneurine 10^{-3} M (-•••••), en présence d'aneurine $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (-x-x-).

$1/v = [\text{moles d'acétylcholine hydrolysée}] / \text{minute}^{-1}$

temps, respectivement 0,1 ml d'une solution d'aneurine 5×10^{-2} M et 0,1 ml de tampon. On a laissé poursuivre l'hydrolyse dans ces deux liqueurs. Après 5 minutes on a déterminé la quantité d'acétylcholine présente dans les liqueurs. Dans le tableau II on vérifié que l'inhibition provoquée par l'aneurine est plus forte quand on l'additionne pendant le cours de l'hydrolyse que si l'aneurine est présente dès le commencement.

Tableau II

Temps d'hydrolyse quand on a fait l'addition de l'aneurine	Inhibition de l'hydrolyse (p. 100) produite par l'aneurine *
0 minutes	34
5 minutes	50
10 minutes	44

* Valeurs moyennes de 3 essais

Dans le but de trouver un autre ester de choline dont l'hydrolyse subisse une inhibition plus forte par l'aneurine on a eu recours à la propionylcholine, à la butyrylcholine et à la succinylcholine comme des substrats des deux enzymes (14) (tableau III).

Tableau III

Substrat de l'hydrolyse	Acétyl-cholinestérase		Butyryl-cholinestérase	
	Sans aneurine	Avec aneurine	Sans aneurine	Avec aneurine
	Hydrolyse du substrat (p. 100):			
Acétylcholine	90	63	90	52
Propionylcholine	60	45	96	90
Butyrylcholine	12	6	93	92
Succinylcholine	2	2	10	5

Concentration du substrat: 5×10^{-3} M
 Concentration des enzymes: 8 U/ml
 Concentration de l'aneurine: 5×10^{-3} M

On a observé que l'action de l'aneurine se manifeste avec plus d'intensité sur l'hydrolyse de l'acétylcholine, ce qui démontre une spécificité par rapport au groupe acyl. L'hydrolyse de la propionylcholine n'est inhibée que si l'enzyme est l'acétyl-cholinestérase.

Dans des travaux en cours nous étudions l'action de l'aneurine sur l'activité estérasiq

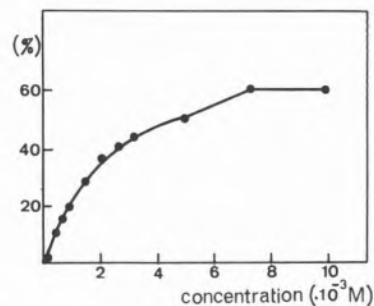


Fig. 5 — Pourcentage d'inhibition de l'hydrolyse de la butyryl-cholinestérase en fonction de concentrations variables d'hyoscine.
 Butyryl-cholinestérase: 8 U/ml
 Acétylcholine: 4×10^{-3} M.
 (%) = inhibition de l'hydrolyse.

motrypsine qui, comme les cholinestérase, est une B-estérase et qui a le même mécanisme d'action. Des résultats déjà obtenus démontrent que l'aneurine est aussi un inhibiteur de cet enzyme mais que l'inhibition est compétitive.

b) HYOSCINE — L'hyoscine en concentrations de 2×10^{-4} M jusqu'à 2×10^{-2} M ne provoque aucune action sur l'activité de l'acétyl-cholinestérase. Cependant, la butyryl-cholinestérase est inhibée par ce composé comme on peut constater par la fig. 5.

La représentation graphique de Lineweaver-Burke démontre que cette inhibition est compétitive en relation à l'acétylcholine (15) fig. 6.

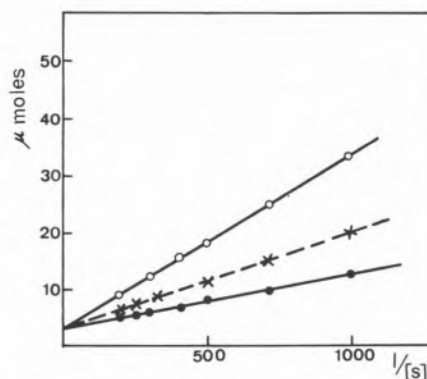


Fig. 6 — Représentation de Lineweaver-Burk de l'hydrolyse de l'acétylcholine en absence de l'hyoscine (-●-●-), en présence d'hyoscine 10^{-3} M (-x-x-), et en présence de l'hyoscine 2×10^{-3} M (-o-o-).
 Butyryl-cholinestérase: 8 U/ml.

DISCUSSION

Les résultats décrits ci-dessus nous permettent conclure que les deux protéines enzymatiques étudiées sont tout à fait différentes. En effet, la présence de l'hyoscine produit des actions qualitativement différentes, tandis que l'aneurine produit seulement des différences quantitatives.

D'autres auteurs ont déjà vérifié des différences entre l'acétyl-cholinestérase et la butyryl-cholinestérase. Ainsi, par exemple, ALLES et HAWES (16) ont vérifié que la vitesse de l'hydrolyse de l'acétylcholine par la butyryl-cholinestérase augmente avec la concentration du substrat, mais est inhibée par excès de substrat quand l'enzyme est l'acétylcholinestérase. Des travaux réalisés sur l'action protectrice exercée par les composés de la série CT (comme l'iodure de triméthylène-bis [oxi (5-hydroxy-m-phénylène) bis-triméthyl-ammonium]) avec un et deux atomes d'azote quaternaire, de l'action inhibitrice de la prostigmine sur les deux enzymes (17) font admettre, d'accord avec les hypothèses de BERGMAN (18) qu'il y a seulement un centre anionique chez la butyryl-cholinestérase et que l'acétylcholinestérase en a deux centres.

Dans des essais maintenant en cours sur l'influence du citrate sur les mêmes enzymes, des résultats préliminaires ont démontré que la butyryl-cholinestérase est inhibée par ce composé, tandis que, au contraire, l'acétylcholinestérase est activée.

Mais les différences entre les deux enzymes sont encore plus importantes au point de vue physiologique. D'accord avec la moderne théorie des récepteurs cholinergiques on admet que l'acétylcholine exerce son action par fixation sur le récepteur, existant possiblement dans la paroi cellulaire. L'activité anti-cholinergique de certains composés serait le résultat de sa liaison au récepteur, en empêchant la fixation de l'acétylcholine.

Depuis quelques années on admet que se récepteur est une protéine, et on suppose une possible identité entre une de ces cholinestérases et la protéine réceptrice, vu que toutes les trois contiennent un radical sérine au centre actif. Suivant ces théories, on doit signaler le parallélisme entre les actions de l'hyoscine sur l'activité de la butyryl-cholinestérase et sur le récepteurs cholinergique (19): les deux actions sont des inhibitions compétitives par rapport à l'acétylcholine.

BIBLIOGRAPHIE

- Glick, D. et Antopol, W., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **43**, 396 (1939).
- Ammon, R., *Ergeb. Enzymforsch.*, **9**, 35 (1942).
- Bayer, J. et Harpuder, K., *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, **70**, 328 (1940).
- Antopol, W. et Glick, D., *J. Biol. Chem.*, **132**, 669 (1940).
- Lissak, K., Kovacs, Y. et Nagy, E. K., *Pflugers Arch. Ges. Physiol.*, **247**, 124 (1943).
- Zeller, E. A. et Birkhauser, H., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1457 (1940).
- Cruz, J. Mirabeau, *Arch. Port. Sci. Biol.*, **9**, 36, Supl. (1946).
- Todrick, A., *Brit. J. Pharmacol.*, **9**, 76 (1954).
- Hestrin, S., *J. Biol. Chem.*, **180**, 249 (1949).
- Jacobsohn, K. et Azevedo, M. D., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **48**, 323 (1966).
- Azevedo, M. D., *Arquiv. Port. Bioquim.*, **11**, 34 (1968).
- Wilson, I. B. et Bergman, F., *J. Biol. Chem.*, **186**, 683 (1950).
- Davidson, A. N., *Biochem. J.*, **60**, 339 (1955).
- Azevedo, M. D., *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **160**, 1976 (1966).
- Azevedo, M. D., *Arch. Port. Sci. Biol.*, **16**, 71 (1967).
- Alles, J. A. et Hawes, R. C., *J. Biol. Chem.*, **133**, 375 (1940).
- Tazieff-Depierre, C., Rapoport, G. et Martin, L., *Compt. Rend.*, **260**, 2948 (1965).
- Bergman, F., *Discussions Faraday Soc.*, **20**, 126 (1955). Cité d'après «Comprehensive Biochemistry», R. A. Oosterban et H. S. Jansz, vol. 16., Elsevier Publishing Company, London, 1965, p. 18.

Reçu le 27 . Juin . 1969

RESUMO

Verificou-se que a aneurina é um inibidor não-competitivo da acetil-colinesterase e da butiril-colinesterase. Entre os compostos quimicamente análogos da aneurina, a neo-piritiamina é o inibidor mais intenso dessas esterases. Por outro lado, a hidrólise da acetilcolina é mais fortemente inibida pela aneurina do que a de outros ésteres de colina. Admite-se que a aneurina exerce a sua acção por ligação ao acil-enzima, formado como intermediário da hidrólise. A hioscina não tem qualquer influência sobre a butiril-colinesterase mas é um inibidor competitivo da acetil-colinesterase. Este resultado permite concluir, de acordo com outros autores, que os dois enzimas são distintos.



ACTION OF FLUORIDE ON SOME PATHWAYS OF LIPID METABOLISM

R. S. LEAL

M. PAZ RODRIGUES

Comissão de Estudos de Energia Nuclear
Instituto Bento da Rocha Cabral
Lisbon-2.

The influence of fluoride on lipid biosynthesis from several labeled precursors is investigated in rat liver slices. Fluoride was found to depress strongly the incorporation of ^{14}C -labeled acetate into the phospholipids and triglyceride fatty acids, while with ^{14}C -palmitate as substrate the labeling of the phospholipid fraction was increased. ^{14}C -glycine incorporation into the phospholipids is greatly suppressed by fluoride ion while the conversion ^{14}C -acetate to $^{14}\text{CO}_2$ and acetoacetate is also decreased but to a much lesser degree. Possible sites of fluoride action on some pathways of lipid metabolism are discussed.

1 — INTRODUCTION

Considerable data have accumulated in the past concerning the effect of the ionic composition of the medium on lipid metabolism. It is well established that many inorganic cations can exert a pronounced effect on lipid biosynthesis (1-11), and some of them are well known components of various enzyme systems. However, little attention has been given, in the past, to the possible role played by the negatively charged inorganic ions in the regulation of lipogenesis. Fluoride, for instance, is a potent and well known inhibitor of various enzymic reactions, and alterations induced by that anion on protein (12), carbohydrate (13, 14), nucleotide (15, 16) and lipid (17-19) metabolism have already been reported. Known effects of fluoride on other enzyme systems include inhibition of cytochrome oxidase (20), succinoxidase (21), cholinesterase (22, 23), enolase (24), acetoacetic decarboxylase (25) and phosphatases (26).

It is the purpose of this paper to report on the influence of fluoride on some pathways of lipid metabolism by comparing its effects with those of chloride on hepatic lipogenesis from different labeled precursors. Ketogenesis and CO_2 production from labeled acetate in the presence and absence of fluoride have also been studied in rat liver slices.

2 — MATERIALS AND METHODS

2.1 — REAGENTS

^{14}C -carboxyl labeled palmitic acid with a specific activity of 30.8 mc/mmole, ^{14}C -uniformly labeled glycine with a specific activity of 109 mc/mmole and ^{14}C -carboxyl labeled sodium acetate with a specific activity of 28.4 mc/mmole were obtained from the Radiochemical Centre, Amersham, U. K. Palmitic acid-1- ^{14}C was supplied in benzene solution. The solvent was evaporated under nitrogen at room temperature and the residue was dissolved in a small volume of NaOH 0.01 N by heating in a water bath at 60°. Just before use it was complexed with crystallized bovine albumin (British Drug Houses, Ltd. Poole, Dorset, U. K.) by the technique described by GLENN *et al.* (27). All other reagents were of analytical grade.

2.2 — ANIMALS

The experimental animals were mature rats of the hooded Norwegian strain reared on a standard pellet diet. In the experiments designed to investigate the effects of fluoride on the levels of plasma and liver esterified fatty acids the potassium halide was given in drinking water to groups of female rats. In all other experiments males were used. They were killed by cervical dislocation and the livers were rapidly excised, washed and placed in ice-cold 0.25 M sucrose solution.

2.3 — INCUBATION PROCEDURE

Each liver was sliced with a STADIE-RIGGS (28) microtome and 650 mg of thin slices were rapidly weighed in a torsion balance and placed in 5 cm³ of a solution containing 119 micromoles of sodium bicarbonate buffer pH 7.4, 5.7 micromoles of KH₂PO₄, 5.7 micromoles of MgSO₄, 0.5 microcuries of ¹⁴C-labeled substrate and either KCl or KF at different concentrations. The flasks were gassed with CO₂+O₂ (5:95) and incubated at 37° for 90 minutes. A single rat liver provided all the slices for each experiment.

2.4 — EXTRACTION AND PURIFICATION OF LIPIDS

After the incubation period, 5 cm³ of cold 10 % trichloroacetic acid (TCA) were added and the whole centrifuged. The supernatant was set aside and the residue was homogenized in 5 cm³ of 5 % TCA in an all-glass POTTER-FLVEHJEM (29) homogenizer. After centrifuging, the supernatant was combined with the supernatant from the first centrifugation. These combined supernatants (solution A) were stored in a refrigerator and later used to study the conversion of labeled acetate into acetoacetate (see below).

The residue was suspended in 6 cm³ of absolute ethanol and left overnight at room temperature. The extract was then separated by centrifuging and the residue extracted twice with ethanol-ether (3:1) and once with ether. The combined solvents were removed by evaporation and the new residue was extracted twice with 5 cm³ portions of petroleum ether (b.p. 70°) and once with chloroform (1 cm³). From the combined extracts the phospholipids

were isolated, purified and counted as described previously (7).

The lipids remaining in the acetone solution after the first precipitation of phospholipids were evaporated to dryness, 2.5 cm³ of ethanol and 2.5 cm³ of 2 N aqueous sodium hydroxide were added and the whole was saponified for two hours at 80°. After extraction of the unsaponifiable fraction by light petroleum the aqueous layer was acidified with 5 N HCl and fatty acids were extracted with light petroleum. These fatty acids are derived mainly from glycerides and are referred to as «triglyceride fatty acids» in this paper.

In the experiments on the incorporation of labeled palmitate into the non-phospholipid glycerides the solution of neutral lipids in acetone was evaporated to dryness, the residue dissolved in petroleum ether and freed of labeled palmitic acid as described elsewhere (30).

2.5 — CONVERSION OF LABELED ACETATE INTO ACETOACETATE AND CARBON DIOXIDE

Solution A (see above) was used for studies on the conversion of acetate-1-¹⁴C into acetoacetate by a minor modification of the technique described by EXTON (31). 13 cm³ of solution A were neutralized by addition of a measured volume of 2 N sodium hydroxide, and 1.5 cm³ of 0.3 N barium hydroxide and 1.0 cm³ of 5 % ZnSO₄ · 7H₂O solution were added. After 10 minutes the mixture was centrifuged. To 14 cm³ of the supernatant, 3 cm³ of 20 % CuSO₄ · 5H₂O solution and 3 cm³ of 10 % calcium hydroxide suspension were added and the mixture was allowed to stand for 30 minutes with frequent stirring. It was then centrifuged. To 7 cm³ portions of this supernatant 0.22 cm³ of a mixture acetone-water (1:30) were added and the whole thoroughly mixed. 7 cm³ of Denigé's reagent (3.5 vol. of 10 % HgSO₄ solution + 1 vol. 50 % H₂SO₄ solution) were added, the flask stoppered, evacuated and heated in an oven at 80° for 2 hours. The acetone-Hg complex precipitated was separated by centrifuging, washed with water (3 × 30 cm³) and dried at 108° for 90 minutes. After cooling, the dry powder was transferred to nickel planchets and the radioactivity measured under a thin-end-window Geiger-Müller tube. This gives essentially the ¹⁴C content of carbon atom number 3 of acetoacetate.

The conversion of labeled acetate to $^{14}\text{C}\text{O}_2$ was investigated in a separate set of experiments. 300 mg of rat liver slices, prepared as above, were suspended in 2.5 cm³ of a phosphate buffer solution, pH 7.4, containing labeled acetate, and were incubated at 37° for 90 minutes with shaking. Incubations were carried out in conical Warburg flasks. The center wells of vessels contained 0.3 cm³ of 30 % potassium hydroxide solution and filter paper. The main compartment contained 0.25 microcuries of ^{14}C -carboxyl labeled sodium acetate, 2.8 micromoles of MgSO_4 , 40.5 micromoles of Na_2HPO_4 and either KCl or KF of various concentrations. After 90 minutes of incubation 0.2 cm³ of 2N H_2SO_4 were added and shaking was allowed to continue for further 30 minutes. The potassium hydroxide in the center well was removed and the $^{14}\text{C}\text{O}_2$ counted infinitely thick as barium carbonate.

2.6—PLASMA AND LIVER ESTERIFIED FATTY ACIDS

In the experiments designed to investigate the effect of fluoride on the levels of liver and blood lipids, either KF or KCl at concentrations of 0.002 M was given with tap water to groups of rats for 30 days. Controls drank tap water. After that period of time, blood samples were drawn by heart puncture under light anesthesia, the animals were killed and liver and plasma esterified fatty acids were extracted with a mixture of ethanol-ether 3:1. Total esterified fatty acids were determined as the ferric hydroxamates by the method of STERN and SHAPIRO (32).

3—RESULTS AND DISCUSSION

The effects of fluoride ion, at different concentrations, on the incorporation of ^{14}C from carboxyl labeled acetate into the phospholipids and glycerides of rat liver slices are summarized in table 1. It will be seen that the level of radioactivity incorporated into the lipids is much lower when fluoride is present in the incubating medium. This decrease in the labeling of the phospholipids and triglycerides from ^{14}C -acetate when chloride ion is replaced by fluoride in the incubating medium is more pronounced at higher concentrations of the po-

tassium halides. However, even at the lowest concentration used (0.003 M) an inhibition by fluoride ion can still be detected. It is also apparent from the results quoted in table 1 that higher degrees of inhibition by fluoride are observed for the triglyceride fatty acids than for phospholipids, with acetate-1- ^{14}C as substrate. It thus appears that fluoride affects phospholipids and triglycerides differently.

Table I

Effect of fluoride on the incorporation of acetate-1- ^{14}C into the phospholipids and triglycerides of rat liver slices

Concentration of potassium halide	Specific radioactivity of phospholipids and triglycerides (counts/5 min./mg)					
	Phospholipids			Triglycerides		
	Fluoride	Chloride	Ratio	Fluoride	Chloride	Ratio
0.126 M	28	236	8.4	46	609	13.2
0.05 M	28	150	5.4	50	503	10.1
0.01 M	49	149	3.0	81	656	8.1
0.003 M	83	132	1.6	154	356	2.3

Each flask contained in a total volume of 5 cm³ 119 micromoles of sodium bicarbonate buffer pH 7.4, 5.7 micromoles of KH_2PO_4 , 5.7 micromoles of MgSO_4 , 0.5 microcuries of carboxyl labeled sodium acetate, either KF or KCl at different concentrations as indicated and 650 mg of rat liver slices. Gas phase: $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (5:95).

When a labeled long chain fatty acid, such as palmitic, is used as the precursor of the lipid molecule, the effect of fluoride on the labeling of the lipids differs greatly from that observed with acetate as substrate. Table 2 presents the results of some experiments which show the effect of replacing chloride by fluoride in the incubating medium on the rate of incorporation of ^{14}C -carboxyl labeled palmitate into the phospholipids and triglycerides of liver slices. It can be seen that the radioactivity of ^{14}C from palmitate incorporated into the triglycerides is about the same or just slightly lower in the presence of fluoride. However, the picture for the labeling of the phospholipid fraction is much different. It can clearly be seen from the results presented in table 2 that fluoride increases the rate of incorporation of labeled palmitate into the phospholipids. This discrepancy between the effects of fluoride on the labeling of lipids from acetate (table 1) and palmitate (table 2) apparently points out to the inhibition of some step(s) on the formation of long chain fatty acids from acetate.

Table 2

Effect of fluoride on the incorporation of palmitate-1-¹⁴C into the phospholipids and triglycerides of rat liver slices

Concentration of potassium halide	Specific radioactivity of phospholipids and triglycerides (counts/5 min./mg)					
	Phospholipids			Triglycerides		
	Fluoride	Chloride	Ratio	Fluoride	Chloride	Ratio
0.126 M	2967	1400	0.47	8858	12982	1.47
0.05 M	2245	1627	0.72	9253	11592	1.25
0.01 M	2090	1869	0.87	9510	11449	1.20

Conditions of incubation as for table 1 except that palmitate-1-¹⁴C as its albumin complex was substituted for acetate-1-¹⁴C.

It remains, however, to be explained the differences in the effects of fluoride on the incorporation of either acetate or palmitate into the two lipid fractions.

In this context it must be mentioned that JEDEIKIN and WEINHOUSE (33) also found differences in the action of some agents on phospholipid and glyceride fractions. They reported that an inhibitor of respiration, such as cyanide, or inhibitors of coupled phosphorylation, such as azide and dinitrophenol, greatly impair incorporation of palmitate into phospholipids, but have little or no effect on its incorporation into non-phospholipid of liver homogenates. They also found that the incorporation of palmitate into added phosphatides promoted by fresh extracts of acetone powder of pigeon liver was not decreased by fluoride. Their «aged» extracts incorporated palmitate into phospholipids at a rate about 1.8-fold higher when fluoride was present in the incubating medium.

As has been shown by KENNEDY (34), diglycerides are common precursors for both triglycerides and phospholipids. Thus, the differences reported in the rates of incorporation of the labeled substrate in those two lipid fractions could, in theory, be explained by the alteration of some step beyond the formation of diglycerides. It should be noted, however, that not all classes of phospholipids are formed directly from diglycerides. The biosynthetic pathways of phosphatidyl inositol and phosphatidyl serine, for instance, differ from that of phosphatidyl choline (lecithin) and phosphatidyl ethanolamine (35, 36).

It is also to be noted that diglycerides are a complex mixture which is composed of diglycerides that give rise to phospholipids but not triglycerides, diglycerides that give rise to triglycerides but not phospholipids and diglycerides that give rise to both, and fluoride may affect these three classes differently.

At present two pathways are known for the *de novo* biosynthesis of lecithin: the reaction of cytidine diphosphate choline (CDP choline) with diglycerides (11) and a stepwise methylation of phosphatidyl ethanolamine using the methyl groups from adenosyl methionine (37, 38). Although this methylating pathway for lecithin biosynthesis seems to be of minor importance in extrahepatic tissues, it is of considerable quantitative importance in the liver (39).

Lecithin can also be formed by acylation of lysolecithin by means of acyl CoA (40). Since lysolecithin is probably formed by hydrolysis of lecithin, this pathway does not represent a *de novo* synthesis of lecithin. It is, however, possible that this transacylation pathway be of some importance in the labeling of phospholipids from ¹⁴C labeled fatty acids.

Since glycine is only incorporated into the base of phospholipids (41) we thought it would be of interest to investigate the effect of fluoride on the incorporation of that aminoacid into the phospholipids of liver slices in a medium with the same composition as used before for the incorporation of the other two labeled substrates. This permits to study the labeling of the nitrogenous base and the fatty acid moieties of the phosphatides independently.

Table 3 shows the results of some experiments in which the rates of incorporation of glycine-1,2-¹⁴C into the phospholipids of liver slices in the presence of either chloride or fluoride are compared. As will be seen, in all experiments shown in table 3 the rate of incorporation of the labeled aminoacid into the phospholipids is greatly decreased when fluoride is present in the incubating medium, the effect varying considerably with the concentration of the halide. For higher concentrations the incorporation of labeled glycine into the phospholipid molecule is almost completely blocked by fluoride ion.

Table 3

Effect of fluoride on the incorporation of glycine-1,2-¹⁴C into the phospholipids of rat liver slices

Concentration of potassium halide	Specific radioactivity of the phospholipids (counts. 5 min. mg)		
	Fluoride	Chloride	Ratio
0.126 M	6	223	37
0.05 M	34	225	6.6
0.01 M	61	196	3.2

Conditions of incubation as for table 1 with the exception that ¹⁴C-glycine was substituted for ¹⁴C-carboxyl labeled sodium acetate.

It is well known that glycine can be converted in the liver to serine (42), which, in turn, can be incorporated into phosphatidyl ethanolamine via phosphatidyl serine (43). By a stepwise methylation of phosphatidyl ethanolamine, lecithin can be formed (37, 38). The data presented here, however, do not permit to conclude which step(s) of the series of enzymic reactions leading from glycine to phospholipids is blocked by fluoride ion. However, since the labeling of the phospholipid molecule from palmitate-1-¹⁴C is not impaired by fluoride, it would appear that the site of action of fluoride on the incorporation of glycine into the phospholipids would be located prior to the formation of phosphatidyl serine.

In an attempt to investigate whether these actions of fluoride on acetate and palmitate metabolism result in some alterations on the levels of plasma and liver lipids, measurements were made of total esterified fatty acids in the livers and plasma of fluoride treated animals. These were given potassium fluoride in drinking water at a concen-

tration of 0.002 M for a period of 30 days, after which they were killed and their plasma and livers were analyzed for total esterified fatty acids and the results compared with those from animals receiving either potassium chloride in drinking water at the same concentration, or tap water alone. The results of these experiments are shown in table 4. It is apparent that there is little or no difference in the total esterified fatty acids between the experimental and control groups. In effect, a statistical treatment of the results show that the differences are not significant under the conditions used.

As seen in table 1, fluoride decreases the rate of incorporation of acetate-1-¹⁴C into the lipids. Since a large fraction of the labeled goes to ¹⁴CO₂ and ketone bodies, a decrease in the incorporation into lipids might result from an acceleration of either of these metabolic pathways, or both. We have thus investigated this possibility by comparing ¹⁴CO₂ production and acetoacetate formation from labeled acetate by liver slices in the presence of either potassium fluoride or potassium chloride. The results of these experiments are shown in table 5. It will be observed that, in presence of fluoride, liver slices convert acetate to carbon dioxide and acetoacetate at a rate lower than in presence of chloride. Fluoride depressions of acetate oxidation and ketone body formation, however, are smaller than the decrease in the incorporation of the same substrate into the phospholipids and triglyceride fatty acids. Apparently fluoride affects these synthetic and catabolic processes differently, the factor varying from 1.8-fold in the production of ¹⁴CO₂ to 13.2-fold in triglyceride formation from acetate, for the highest concentration of the halides used.

Table 4

Effect of fluoride (0.002 M) on the levels of liver and plasma esterified fatty acids (1)

Optical densities of the ferric hydroxamates					
Fluoride	Liver		Plasma		
	Chloride	Control	Fluoride	Chloride	Control
0.59 ± 0.034 (n. s.) ⁽¹⁾	0.67 ± 0.058 (n. s.)	0.75 ± 0.075	0.150 ± 0.037 (n. s.)	0.139 ± 0.020 (n. s.)	0.133 ± 0.082

(1) Mean ± S. E. of the mean.

) n. s. : not statistically significant.

Table 5

Effect of fluoride on the conversion of acetate-1-¹⁴C to ¹⁴CO₂ and acetoacetate in rat liver slices

Concentration of potassium halide	Radioactivity of ¹⁴ CO ₂ and acetoacetate (counts/5 min)					
	¹⁴ CO ₂ (*)			Acetoacetate (**)		
	Fluoride	Chloride	Ratio	Fluoride	Chloride	Ratio
0.126 M	1236	2209	1.8	39	120	3.1
0.05 M	980	1780	1.8	91	131	1.4
0.01 M	1227	1898	1.6	120	138	1.1

(*) Each reaction flask contained initially in 2.5 cm³ of solution: 2.8 micromoles of MgSO₄, 40.5 micromoles of sodium phosphate buffer pH 7.4, 0.25 microcuries of ¹⁴C-carboxyl labeled sodium acetate, either KF or KCl as indicated and 300 mg of rat liver slices. Temperature: 37°; gas phase; air, time of incubation: 90 minutes.

(**) Conditions of incubation as for table 1.

Long chain fatty acids biosynthesis from acetate includes, as main reactions, the activation of acetate to acetyl CoA, the carboxylation step, which gives rise to malonyl CoA, and the reaction of acetyl CoA with 7 moles of malonyl CoA to form palmitate. In this connection it is significant that an inhibition of acetate activation by fluoride has been reported by AISENBERG and POTTER (44) in kidney and liver homogenates. This could explain, at least in part, the decrease in acetate incorporation into the liver lipids observed by us with liver slices.

In all pathways of lipid metabolism herein investigated chloride and fluoride were found to behave quite differently in their abilities to depress or enhance the rate of hepatic lipogenesis from several labeled precursors. Although these two elements belong to the same group of the Periodic Table they are known to differ markedly in their chemical properties. Fluorine, for instance, is a much more electronegative element than chlorine and its tendency to form strong hydrogen bonds is well known. Therefore, it would seem natural that their halides should also differ in their biochemical properties. In this context it must also be mentioned that the ionic radius is considerably smaller for fluoride than for chloride and if the discrepancies reported here in these particular aspects of lipid metabolism may be interpreted as being due to a direct action of the halide at enzymic level, the ionic dimension must play an important part.

ACKNOWLEDGMENT

The technical assistance of Miss Noémia Baião is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Hokin, L. E., Hokin, M. R. and Mathison, D., *Biochim. Biophys. Acta*, **67**, 485 (1963).
- Brossard, M. and Quastel, J. H., *Can. J. Biochem.*, **41**, 1243 (1963).
- Hayashi, K., Kakamura, I. and Yamazoe, S., *J. Biochem. (Tokyo)*, **56**, 381 (1964).
- Klingman, J. D., *Life Sci.*, **5**, 1397 (1966).
- Cursan, G. L., *J. Biol. Chem.*, **210**, 765 (1954).
- Minard, F. N. and Davis, R. V., *J. Lipid Res.*, **2**, 369 (1961).
- Leal, R. S., *J. Lipid Res.*, **6**, 80 (1965).
- Leal, R. S. and Lyra, M. L. M., *Arch. Port. Sci. Biol.*, **16**, 5 (1967).
- Longmore, W. J., Hastings, A. B., Harrison, E. and Liem, H. H., *Am. J. Physiol.*, **212**, 221 (1967).
- Gallagher, C. H., Judah, J. D. and Rees, K. R., *Proc. Roy. Soc. (London), B*, **145**, 195 (1956).
- Kennedy, E. P. and Weiss, S. B., *J. Biol. Chem.*, **222**, 193 (1956).
- Lin, S. Y., Mosteller, R. D. and Hardesty, B., *J. Mol. Biol.*, **21**, 51 (1966).
- Yang, S. F. and Miller, G. W., *Biochem. J.*, **88**, 509 (1963).
- Rutter, W. J., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1576 (1957).
- Kornberg, A. and Pricer Jr., W. E., *J. Biol. Chem.*, **182**, 763 (1950).
- Opit, L. J., Potter, H. and Charnock, J. S., *Biochim. Biophys. Acta*, **120**, 159 (1966).
- Cheldelin, V. H. and Beinert, H., *Biochim. Biophys. Acta*, **9**, 661 (1952).
- Weinstein, S. S. and Wynne, A. M., *J. Biol. Chem.*, **112**, 649 (1935-36).
- Dawson, A. M. and Isselbacher, K. J., *J. Clin. Invest.*, **39**, 150 (1960).
- Slater, E. C., *Biochem. J.*, **44**, 305 (1949).
- Slater, E. C. and Bonner Jr., W. D., *Biochem. J.*, **52**, 185 (1952).
- Smallman, B. N. and Wolfe, L. S., *Enzymologia*, **17**, 133 (1954).
- Heilbronn, E., *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1333 (1965).
- Warburg, O. and Christian, W., *Biochem. Z.*, **310**, 384 (1942).
- Fridovich, I., *J. Biol. Chem.*, **238**, 592 (1963).
- Belfanti, S., Contardi, A. and Ercoli, A., *Biochem. J.*, **29**, 842 (1935).

27. Glenn, J. L., Opalka, E. and Tischer, K., *J. Biol. Chem.*, **238**, 1249 (1963).
28. Stadie, W. C. and Riggs, B. C., *J. Biol. Chem.*, **154**, 687 (1944).
29. Potter, V. R. and Elvehjem, C. A., *J. Biol. Chem.*, **114**, 495 (1936).
30. Leal, R. S. and Greenbaum, A. L., *Biochem. J.*, **80**, 27 (1961).
31. Exton, J. H., *Biochem. J.*, **92**, 457 (1964).
32. Stern, I. and Shapiro, B., *J. Clin. Pathol.*, **6**, 158 (1953).
33. Jedeikin, L. A. and Weinhouse, S., *Arch. Biochem. Biophys.*, **50**, 134 (1954).
34. Kennedy, E. P., *Ann. Rev. Biochem.*, **26**, 119 (1957).
35. Hübscher, G., Dils, R. R. and Pover, W. F. R., *Nature*, **182**, 1806 (1958).
36. Paulus, H. and Kennedy, E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4436 (1959).
37. Bremer, J., Figard, P. H. and Greenberg, D. M., *Biochim. Biophys. Acta*, **43**, 477 (1960).
38. Wilson, J. D., Gibson, K. D. and Udenfriend, J., *J. Biol. Chem.*, **235**, 3213 (1960).
39. Bjornstad, P. and Bremer, J., *J. Lipid Res.*, **7**, 38 (1966).
40. Lands, W. E. M. and Merkl, I., *J. Biol. Chem.*, **238**, 898 (1963).
41. Kline, D., McPherson, C., Pritchard, E. T. and Rossiter, R. J., *J. Biol. Chem.*, **222**, 219 (1956).
42. Broquist, H. P., *Ann. Rev. Biochem.*, **27**, 285 (1958).
43. Borkenhagen, L. F., Kennedy, E. P. and Fielding, L., *J. Biol. Chem.*, **236**, PC 28 (1961).
44. Aisenberg, A. C. and Potter, V. R., *J. Biol. Chem.*, **215**, 737 (1955).

Recebido 24 . Fevereiro . 1969

RESUMO

Estuda-se a influência do ião fluoreto na biossíntese dos lípidos em cortes hepáticos do rato a partir de vários precursores marcados. A incorporação do acetato, marcado com ^{14}C , nos fosfolípidos e nos triglicéridos é bastante menor em presença do ião fluoreto, mas a incorporação do palmitato- ^{14}C nos fosfolípidos é maior em presença de fluoreto. O ião fluoreto provoca também uma diminuição da incorporação da glicina- ^{14}C nos fosfolípidos, enquanto que a transformação de acetato- ^{14}C em $^{14}\text{CO}_2$ e acetoacetato é também diminuída, mas em menor grau. Discutem-se também possíveis pontos onde o ião fluoreto pode exercer a sua acção.



O cálculo das doses de radiação devidas a radioactividade artificial disseminada no ambiente é um problema complexo, sobretudo se se tiver em linha de conta o número muito grande de variáveis e o seu grau de precisão. No caso usual de produtos de cisão originados em experiências nucleares, o processo óbvio de obter estimativas aceitáveis deverá consistir em análises radioquímicas pormenorizadas em amostras representativas colhidas no ambiente, como primeiro passo para o cálculo das doses devidas a cada radionúclido cuja presença seja reconhecida. É, no entanto, indispensável recorrer, para esse cálculo, a considerações várias de natureza geofísica e ecológica, sem as quais poderão resultar erros de certa envergadura.

Vários métodos têm sido utilizados para a determinação da concentração local dos produtos de cisão depositos, muitos deles simplificando a tarefa que constitui uma determinação minuciosa dos isótopos radioactivos presentes, quer conduzindo a valores globais da radioactividade artificial, quer limitando essas determinações a alguns núclidos, seja porque constituem uma fracção importante da actividade total ou porque, pelas suas características físico-químicas, poderão mais facilmente ser introduzidos no organismo humano.

O solo é, em última análise, o local de deposição das poeiras contendo produtos radioactivos em suspensão na atmosfera e há indicação de que este depósito radioactivo constitui a origem de radiação externa mais importante durante o período imediatamente a seguir às experiências nucleares, para a população em geral (1), (2).

A amostragem directa do solo, seguida de determinações radioquímicas e com o recurso a técnicas tais como a espectrometria gama, poderá dar conta da determinação dos valores locais da actividade deposita (3), (4). No entanto, prefere-se por vezes uma amostragem indirecta com dispositivos ou em meios especiais nos quais se procede seguidamente às análises necessárias (5). Na realidade, apenas solos não afectados por explorações agrícolas, sem vegetação de certo porte e não sujeitos, por exemplo, a inundações temporárias ou perturbações de qualquer espécie, poderão constituir meios convenientes de amostragem.

Porém, poderão obviar-se as dificuldades inerentes a este tipo de determinações colhendo, a intervalos

**DOSES DE RADIAÇÃO EXTERNA DEVIDAS
A PRODUTOS DE CISÃO NUCLEAR
DEPOSITOS NA REGIÃO DE SACAVÉM
ENTRE OUTUBRO DE 1964 E MARÇO
DE 1968**

AUGUSTO JORGE RIBEIRO DA FONSECA

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

Uma versão modificada do método de Halden e Harley para o cálculo das doses de radiação externa devidas a uma distribuição plana e uniforme de produtos de cisão nuclear é aplicada às deposições de resíduos radioactivos observadas na região de Sacavém e provenientes de explosões nucleares que tiveram lugar entre Outubro de 1964 e Março de 1968. Apresentam-se os resultados desses cálculos e fazem-se algumas considerações sobre a aplicabilidade e precisão deste método.

regulares de tempo, as poeiras depositadas em superfícies adesivas expostas horizontalmente ao ar livre num local plano, suficientemente afastado de vegetação e edifícios de porte. O meio adesivo de amostragem é seguidamente calcinado e determina-se a radioactividade beta nas cinzas obtidas. A técnica é realmente bastante simples e conduz a resultados muito aceitáveis em climas temperados, de pluviosidade moderada, como é o nosso caso, onde a deposição se faz em geral por via seca, e não por arrastamento devido às chuvas. Nestas condições, a eficiência do método admite-se que seja da ordem de 60-65 % (6), tendo em linha de conta as perdas devidas a solubilização pela água das chuvas e durante as operações de calcinação.

Este processo, perfeitamente satisfatório para uma estimativa dos valores globais da deposição de produtos de cisão pois não afecta sensivelmente a actividade beta na amostra, é inadequado se se tiver em vista uma determinação radioquímica visando um dado isótopo radioactivo. O cálculo das doses pode, contudo, ser efectuado a partir dos valores da actividade beta se se conhecer a idade dos produtos de cisão nuclear (7).

No cálculo dos valores seguidamente apresentados usa-se como modelo geométrico uma superfície plana infinita contaminada com produtos de cisão nuclear distribuídos uniformemente (7), (8). Além disso: (i) admite-se que a radiação é monocromática, tomando-se para valor da sua energia um valor médio das energias da radiação gama emitida por uma mistura de produtos de cisão recentes; (ii) não se considera a dose devida à radiação difusa; (iii) utiliza-se a bem conhecida lei empírica de decadência devida a WAY & WIGNER (9); e, finalmente, (iv) tomam-se para abundância de cada radionúclido os valores calculados por HUNTER & BALLOU (10), a exemplo do que foi considerado por outros autores (7).

2 — CÁLCULO DAS DOSES DE RADIAÇÃO EXTERNA

A dose de radiação externa num ponto determinado devida a uma distribuição superficial, plana, uniforme e infinita de produtos radioactivos emi-

ndo a energia ε por unidade de tempo e área, num ponto situado à distância d do plano, é dada por

$$D = K\varepsilon\mu \int_d^{\infty} \frac{e^{-\mu r}}{r} dr \quad (2.1)$$

onde K é um factor de conversão da energia em rads, μ o valor médio do coeficiente mássico de absorção linear e r a distância do elemento de área elementar ds responsável pelo fluxo de energia ao ponto considerado.

A 1 m de distância do plano e nas condições normais de temperatura e pressão, a expressão (2.1) toma, em última análise, a forma (8)

$$D = 1,27 \times 10^{-9} N_{\gamma} \bar{E} \text{ rads/minuto} \quad (2.2)$$

onde $\bar{E} = 0,54$ MeV é a energia média da radiação gama emitida (7) e N_{γ} é o número de desintegrações gama por cm^2 e minuto na superfície plana. Se admitirmos o valor médio $N_{\beta}/N_{\gamma} = 1,2$, que é válido nos primeiros 120 dias após a cisão (7), teremos

$$D = 3,43 \times 10^{-2} N_{\beta} \mu\text{rad/hora} \quad (2.3)$$

Ainda, se a actividade decair segundo a lei empírica de WAY & WIGNER (9)

$$N_{\beta} = N_{\beta 0}^{\circ} t^{-1,2} \quad (2.4)$$

e se a medida teve lugar no instante Θ e o seu valor foi

$$N'_{\beta} = N_{\beta 0}^{\circ} \Theta^{-1,2}$$

teremos que

$$N_{\beta} = (N'_{\beta} \Theta^{1,2}) t^{-1,2}$$

e, portanto,

$$D = 3,43 \times 10^{-2} (N'_{\beta} \Theta^{1,2}) t^{-1,2} \mu\text{rad/hora} \quad (2.5)$$

ou seja, finalmente,

$$D = 7,61 \times 10^{-3} C \left(\frac{\Theta}{t} \right)^{1,2} \mu\text{rad/hora} \quad (2.6)$$

equação que nos dá a dose de radiação externa

em função do tempo e onde C é a actividade beta observada na amostra Θ dias após a formação dos produtos de cisão, expressa em mCi/km^2 .

Para o cálculo da dose cumulativa a partir dos valores encontrados para a actividade beta nas poeiras depositadas haverá que encontrar uma expressão que relacione o número total de desintegrações num intervalo de tempo dado teoricamente entre o dia da deposição Θ e infinito. A integração entre estes limites da expressão (2.4) conduz

$$\Sigma N_{\beta} = 5N_{\beta} \Theta^{-0.2} \quad (2.7)$$

desintegrações, transformando-se em

$$\Sigma N_{\beta} = 7,2 \times 10^3 (N_{\beta})_t \Theta^{-0.2} t^{1.2} \quad (2.8)$$

desintegrações, e onde $(N_{\beta})_t$ é a actividade em desintegrações por minuto no dia t após a cisão (8).

Se a relação $N_{\beta}/N_{\gamma} = 1$ fosse válida e se a energia média da radiação gama for $\bar{E} = 0,54 \text{ MeV}$, valor atrás mencionado, deduz-se de (2.2) a expressão

$$D_t = 6,86 \times 10^{-4} \times \Sigma N_{\beta} \mu\text{rad} \quad (2.9)$$

Contudo, a razão N_{β}/N_{γ} depende da idade dos produtos de cisão, e se, para $t < 120$ dias, o valor médio 1,2 pode ser adoptado sem grande erro, a partir dessa data outro critério terá de ser considerado. Estima-se, no entanto, que, por cada desintegração que tenha lugar para $t = 120$ dias, na amostra, verificar-se-á posteriormente até $t = \infty$ a emissão de $1,62 \times 10^5$ gamas (7). Considerando que N_{β} é a soma de duas parcelas, a primeira entre o dia da deposição Θ e $t = 120$ dias e a segunda a partir desta data, verifica-se que (8)

$$D_t = 6,86 \times 10^{-4} (N_{\beta})_t t^{1.2} [6,0 \times 10^3 \Theta^{-0.2} - 1,78 \times 10^3] \mu\text{rads} \quad (2.10)$$

Convirá agora adaptar esta expressão às condições experimentais de amostragem que têm vindo a ser utilizadas (11). A amostragem processa-se expondo as superfícies adesivas durante uma semana, finda a qual são retiradas e se procede à análise. Se tomarmos Θ como o último dia de amostragem, a actividade depositada no dia $\Theta - i$, onde $i < 7$, já decaiu significativamente. Se admitirmos que, durante a semana considerada, a deposição

diária não é muito diferente de um valor médio dado por $(\Sigma A_i)/i$, onde A_i é a deposição no dia $\Theta - i$, a expressão final da dose cumulativa será a soma de i termos semelhantes a (2.10) e então teremos (8)

$$D_t = 6,77 \times 10^{-5} C [t(t - \Theta)]^{1.2} \times \times [6,0 \times 10^3 \sum_{i=1}^7 (\Theta - i)^{-0.2} - 1,25 \times 10^4] \mu\text{rads} \quad (2.11)$$

onde C é agora a actividade em mCi/km^2 medida no dia t e correspondendo à amostragem efectuada no dia Θ , tempo medido após a cisão.

3 — PARTE EXPERIMENTAL

O método usado para medida das concentrações locais de radioactividade em poeiras depositadas foi previamente descrito com certo pormenor (11). Películas de Tesaprint auto-adesivo fabricado pela Beiersdorf Portuguesa, com as dimensões de $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ e cerca de $0,1 \text{ mm}$ de espessura, são expostas aos agentes atmosféricos durante o período de uma semana e em locais suficientemente afastados de edifícios e não arborizados. Tem sido verificado que, durante este período de tempo, as propriedades adesivas do Tesaprint não se alteram significativamente.

As amostras são seguidamente calcinadas em cadinhos de porcelana ou sílica, primeiramente em placa eléctrica durante cerca de duas horas e depois em mufla, subindo gradualmente a temperatura, durante duas horas, até 400°C , valor que se mantém até completa redução a cinzas, o que se verifica ao fim de um período de cerca de 12 horas. Verifica-se que uma calcinação mais rápida destas amostras conduz a uma emissão de fumos espessos contendo matéria não carbonizada, sendo aparentes as perdas até pelo peso final de cinzas obtido.

Finalmente, a actividade beta de uma alíquota das cinzas é determinada num conjunto de medida de baixo fundo Philips tipo 111.532, com um detector Geiger-Müller tipo 18516, rodeado de um detector de guarda 18518. Conseguem-se assim fundos inferiores a 1 contagem por minuto. A medida é feita durante um período não inferior a uma hora e, como padrão, usa-se o cloreto de potássio, p. a.,

recristalizado e seco, levando-se em linha de conta as necessárias correcções devidas ao fundo radioactivo e à absorção própria da amostra.

Os resultados são referidos ao dia da colheita da amostra, para o que se efectuam, normalmente, novas contagens espaçadas de alguns dias, com o fim de obter o período aparente da radioactividade na amostra, até que a actividade se reduza ao fundo, dentro dos limites do erro experimental.

Os erros de contagem são apenas da ordem de 2-3 % para actividades depositadas de 1 mCi/km², devendo a maior contribuição para as imprecisões do método residir na amostragem, nomeadamente na variedade de condições meteorológicas a que a superfície adesiva está exposta, e que poderão afectar, embora dentro de um limite não muito grande, a eficiência de colecção das poeiras atmosféricas.

Quatro amostras são normalmente analisadas por semana, três colhidas dentro do perímetro do L. F. E. N., outra 2 km ao sul, em Sacavém. Os resultados, nos quadros I e II, designados L.F.E.N., são a média dos valores obtidos nas três primeiras. Na generalidade, e logicamente, estes valores não diferem de forma significativa.

4 — ANÁLISES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados das medidas de radioactividade ambiente em torno do L. F. E. N. estão publicados até fins de 1965 (11). O presente trabalho refere-se a determinações da radioactividade artificial em poeiras depositadas durante o período entre Outubro de 1964 e Março de 1968. Esta radioactividade, sempre que significativa, foi seguramente originada pelas experiências nucleares chinesas, as únicas que se efectuaram no hemisfério norte durante o mencionado intervalo de tempo. As datas em que estas explosões tiveram lugar foram largamente mencionadas na imprensa diária e máximos de actividade foram observados a partir de cerca de doze dias após as mesmas. Em geral, os níveis de radioactividade ambiente de origem artificial foram relativamente baixos durante este período, sobretudo se os compararmos com valores obtidos pelo mesmo processo analítico entre fins de 1961 e princípios de 1963. As deposições nunca ultrapassa-

ram 5 mCi/km², em comparação com valores que chegaram a ser da ordem de 100 mCi/km² nos Outonos de 1961 e 1962 (11).

As características gerais da contaminação induzida pelas explosões chinesas, fácil identificação da idade dos produtos de cisão e intervalos entre si bastante espaçados, permitindo a decadência a níveis virtualmente abaixo dos limites de detecção por este método, são condições ideais para a utilização das expressões deduzidas no parágrafo 2. Em períodos anteriores, 1961 a 1963, as condições de aplicabilidade das mesmas fórmulas desaparecem e o cálculo reveste-se de dificuldades bastante maiores. Haveria então que recorrer a métodos mais elaborados, que conduzam, por exemplo, aos valores, num dado momento, das actividades devidas aos principais produtos de cisão decaindo por emissão gama (3), (4), (5).

A decadência da radioactividade observada nas poeiras depositadas e a que este trabalho se refere mostra obediência à lei $t^{-1.2}$ sempre que um «fundo» da ordem de 0,1 mCi/km² foi ultrapassado. Na fig. 1 estão representadas algumas dessas curvas de decadência.

Para efeitos do cálculo das doses de radiação externa consideram-se, pois, apenas os casos em que a actividade foi superior a 0,1 mCi/km² durante um período razoável, desde que a presença de «contaminação» foi aparente até que aquele valor foi novamente atingido. Estes períodos de tempo tiveram duração variável, que chegou a ser de meses nalguns dos casos.

Limitou-se assim o cálculo a produtos, de cisão de formação recente. Convirá relembrar que, se os mesmos forem depositados ao fim de um mínimo de 12 dias após formados, a contribuição desta fracção para a dose de radiação externa ao fim de 120 dias será da ordem de $10^{-1.2}$ do valor original, ou seja, apenas 6 % do mesmo.

As figs. 2, 3 e 4 mostram a variação da dose por unidade de tempo em μ rad/hora no L. F. E. N. calculada a partir da expressão

$$D = 2,58 \times 10^{-4} t^{-1.2} \times \sum C_i \theta_i^{1.2} \quad (4.1)$$

soma de i termos idênticos a (2.6). Este valor é relativamente correcto, conquanto não se ultrapasse demasiado o valor de $t=120$ dias. Nas referidas figs. 2 a 4 estão assinaladas as datas em

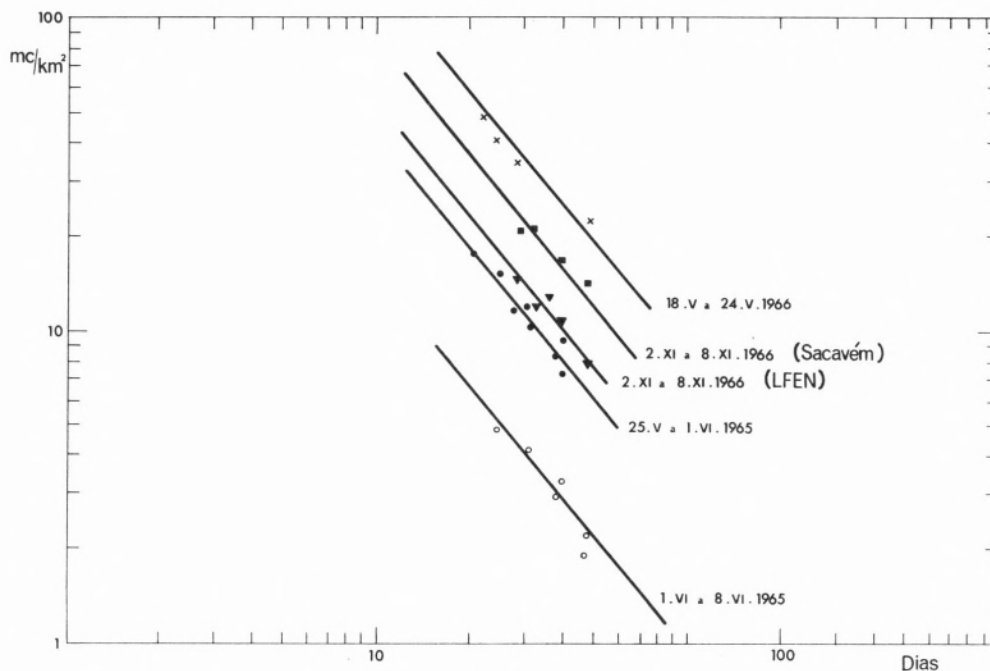


Fig. 1 — Curvas de decadência da actividade beta total em cinzas de películas adesivas.

que houve conhecimento de se terem verificado explosões nucleares atmosféricas. A assinalar o facto de que não se observou, por este método, qualquer aumento de actividade deposta após a experiência nuclear chinesa de 17-6-1967.

As doses cumulativas até $t = \infty$ para as deposições semanais observadas e obedecendo à lei $t^{-1,2}$ são apresentadas no quadro I. Foram calculadas

a partir de (2.10) e os valores da actividade mencionados referem-se ao dia em que a primeira contagem foi efectuada. São, na maioria, os valores medidos ou então extrapolados a partir da «melhor» curva de decadência. Alguns valores nulos no quadro I referem-se a determinações que conduziram a resultados da ordem ou inferiores ao fundo já mencionado, igual a 0,1 mCi/km².

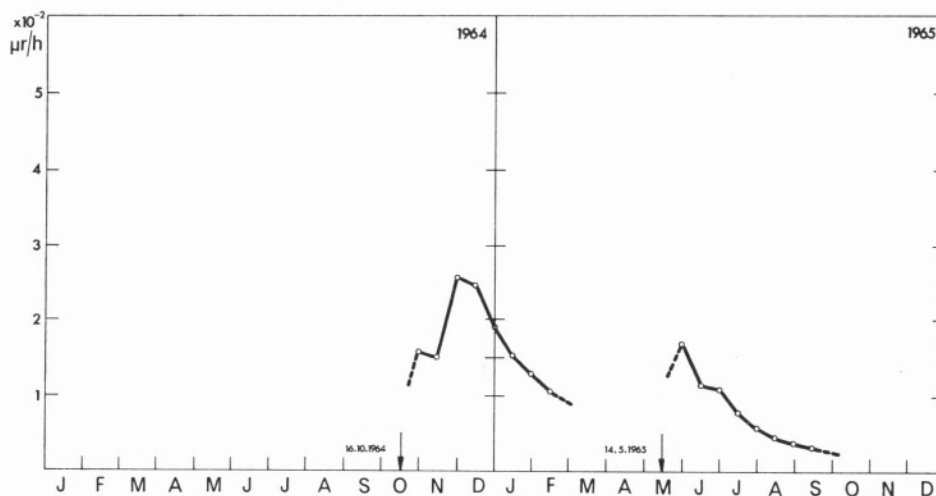


Fig. 2 — Doses calculadas de radiação externa devidas a produtos de cisão recentes depositos no L.F.E.N. em 1964 e 1965.

Quadro I

Doses cumulativas para tempo infinito devidas a produtos de cisão recentes (em mrad para deposições em mCi/km²)

Período de amostragem	Data de medida	L.F.E.N.		SACAVÉM	
		Deposição	Dose	Deposição	Dose
27/10 a 3/11/1964	5/11/1964	1,80	0,126	1,00	0,070
3/11 a 10/11/1964	18/12/1964	1,02	0,577	1,10	0,622
10/11 a 17/11/1964	—	—	—	—	—
17/11 a 24/11/1964	—	—	—	—	—
24/11 a 1/12/1964	—	—	—	—	—
1/12 a 8/12/1964	—	—	—	—	—
8/12 a 15/12/1964	13/1 /1965	0,30	1,330	0,30	1,330
15/12 a 22/12/1964	14/1 /1965	0,10	0,306	0,00	0,000
22/12 a 29/12/1964	19/1 /1965	0,00	0,000	0,00	0,000
25/5 a 1/6 /1965	5/6 /1965	1,72	0,310	1,70	0,306
1/6 a 8/6 /1965	9/6 /1965	0,52	0,018	0,20	0,007
8/6 a 15/6 /1965	21/6 /1965	0,00	0,000	0,00	0,000
15/6 a 22/6 /1965	25/6 /1965	0,00	0,000	0,00	0,000
22/6 a 29/6 /1965	5/7 /1965	0,44	0,217	0,45	0,222
18/5 a 24/5 /1966	1/6 /1966	5,10	2,450	5,00	2,400
24/5 a 31/5 /1966	4/6 /1966	1,27	0,447	1,80	0,633
31/5 a 7/6 /1966	8/6 /1966	2,10	0,081	0,85	0,033
7/6 a 14/6 /1966	15/6 /1966	0,83	0,036	0,93	0,041
14/6 a 21/6 /1966	22/6 /1966	0,16	0,008	0,00	0,000
2/11 a 8/11/1966	10/11/1966	3,40	0,194	4,08	0,232
8/11 a 15/11/1966	17/11/1966	0,43	0,031	0,44	0,032
15/11 a 22/11/1966	25/11/1966	0,22	0,032	0,10	0,013
3/1 a 10/1 /1967	11/1 /1967	3,60	0,089	3,80	0,094
10/1 a 17/1 /1967	20/1 /1967	1,11	0,145	0,39	0,051
17/1 a 24/1 /1967	26/1 /1967	3,00	0,270	3,40	0,306
24/1 a 31/1 /1967	2/2 /1967	0,62	0,063	0,64	0,065
31/1 a 7/2 /1967	9/2 /1967	0,00	0,000	0,00	0,000
7/2 a 14/2 /1967	15/2 /1967	0,85	0,045	0,81	0,043
14/2 a 21/2 /1967	22/2 /1967	0,98	0,058	1,52	0,086
21/2 a 28/2 /1967	1/3 /1967	0,38	0,023	0,43	0,026
28/2 a 7/3 /1967	8/3 /1967	0,42	0,027	0,37	0,024
7/3 a 14/3 /1967	15/3 /1967	0,25	0,017	0,33	0,022
14/3 a 21/3 /1967	22/3 /1967	0,00	0,000	0,00	0,000
21/3 a 28/3 /1967	29/3 /1967	0,15	0,011	0,00	0,008
2/1 a 9/1 /1968	10/1 /1968	1,06	0,069	0,86	0,056
9/1 a 16/1 /1968	17/1 /1968	0,40	0,013	0,20	0,007
16/1 a 23/1 /1968	24/1 /1968	0,29	0,011	0,24	0,009
23/1 a 30/1 /1968	1/2 /1968	0,18	0,008	0,19	0,008
30/1 a 6/2 /1968	9/2 /1968	0,38	0,044	0,32	0,037
6/2 a 13/2 /1968	14/2 /1968	0,89	0,048	1,19	0,064
13/2 a 20/2 /1968	23/2 /1968	1,16	0,158	1,55	0,210
20/2 a 27/2 /1968	29/2 /1968	0,28	0,017	—	—
27/2 a 5/3 /1968	6/3 /1968	0,55	0,036	0,14	0,009
5/3 a 12/3 /1968	13/3 /1968	0,17	0,011	0,10	0,006
12/3 a 19/3 /1968	22/3 /1968	0,20	0,054	0,24	0,065
19/3 a 26/3 /1968	28/3 /1968	0,31	0,027	0,61	0,044

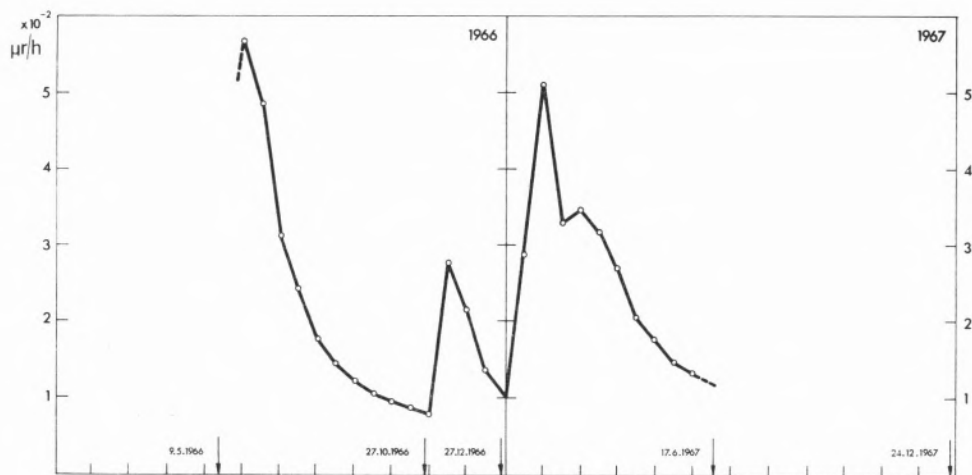


Fig. 3 — Doses calculadas de radiação externa devidas a produtos de cisão recentes depositos no L.F.E.N. em 1966 e 1967.

O quadro II é um resumo do anterior, dando as doses cumulativas associadas a cada experiência nuclear que teve lugar neste período. O total destes valores é 7 mrad.

Entre 10 de Novembro e 8 de Dezembro de 1964 não se efectuaram medidas, mas, para o cálculo das doses específicas (fig. 2), tomaram-se valores que parecem estar de acordo com a evolução da actividade deposita nos extremos deste período.

Quadro II

Doses cumulativas associadas a cada explosão nuclear observada

Data da explosão	Doses cumulativas (mrad)	
	L.F.E.N.	SACAVÉM
16/10/1964	> 2,00	> 2,00
14/5 /1965	0,54	0,54
9/5 /1966	3,02	3,11
27/10/1966	0,26	0,28
27/12/1966	0,75	0,72
17/6 /1967	—	—
24/12/1967	0,50	0,53

devida a produtos de cisão depositos no solo e originados em experiências nucleares. Resumindo, estas consistem em: (i) imprecisão quanto ao momento exacto da queda das precipitações radioactivas; (ii) a irregularidade do solo, não só natural, como também devida à presença de edifícios, em contraste com a hipótese postulada de uma superfície plana e perfeitamente lisa; (iii) acção dos agentes meteorológicos sobre os produtos depositos, que podem ter acções diametralmente opostas, diluindo a concentração dos produtos de cisão

5 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

EISENBUD (12) faz um resumo crítico das principais dificuldades e origens de imprecisão deste método de cálculo de doses de radiação externa

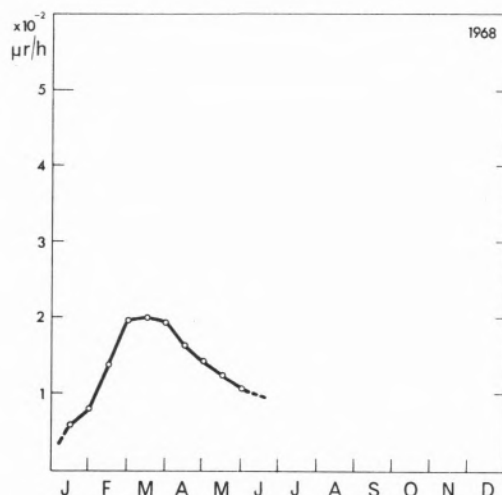


Fig. 4 — Doses calculadas de radiação externa devidas a produtos de cisão recentes depositos no L.F.E.N. nos três primeiros meses de 1968.

nuns locais e aumentando-a noutros; e (iv) atenuação da radiação por edifícios, que actuam como barreiras de protecção, dado que, para cada indivíduo, uma fracção muito importante do tempo é despendida no interior dos mesmos. Torna-se virtualmente impossível corrigir os valores obtidos ou mesmo apresentar o seu grau de imprecisão devido às causas mencionadas.

O solo, mesmo que não sujeito a explorações agrícolas que facilitem a penetração dos produtos de cisão depositos, não é de forma alguma uma superfície regular e física e quimicamente inerte para os mesmos. Permutas catiónicas no solo propriamente dito e actividade biológica no mesmo actuarão no sentido de provocar a difusão dos isótopos radioactivos depositos e este fenómeno reduzirá a dose, só por si, num certo factor, devido a atenuação da radiação gama emitida. Logicamente, estas características de penetração serão função do tipo de solo, pluviosidade e vegetação, mas sê-lo-ão também do tempo decorrido após a deposição. PEIRSON & SALMON verificaram que 95% dos produtos depositos se mantêm, dentro de um razoável período de tempo, até uma profundidade de cerca de 7 cm em solos ingleses (3). Por outro lado, BECK (4) conclui que, se os produtos radioactivos permanecerem no solo durante um período superior a um mês, apresentarão no mesmo uma concentração que varia com $\exp(-\alpha Z)$, onde Z é profundidade e $\alpha = 1/3 \text{ cm}^{-1}$. Nestas condições, a razão entre as doses específicas calculadas com base numa distribuição superficial e em profundidade dos principais emissores gama presentes é de cerca de 2,5.

Outro factor não considerado nesta análise é o aumento de dose devido à difusão da radiação gama no ar. Se este efeito fosse considerado, equivaleria a usar, em vez de (2.1), a expressão

$$D = K \int_s \frac{B(r) e^{-\lambda r}}{4\pi r^2} dS \quad (5.1)$$

onde $B(\lambda)$ é o factor de aumento de dose no ar para a energia considerada. CROCKER, CONNORS & WONG (13) incluíram este parâmetro no cálculo dos factores de conversão para doses de exposição devidas a uma distribuição superficial infinita

e uniforme para um grande número de isótopos radioactivos e computaram, usando o método dos mínimos quadrados, a expressão geral

$$D = (5,97 E - 1,21 E^2 + 0,201 E^3 - 0,013 E^4) \times 10^{-6} \quad (5.2)$$

que nos dá a dose de exposição em roentgens por hora, a uma altura de 3 pés acima de uma superfície uniformemente contaminada com um emissor gama decaindo com a intensidade de um fóton por cm^2 e segundo, sendo válida para uma energia E num intervalo entre 0,2 e 5,0 MeV.

Se em (5.2) fizermos $E = 0,54 \text{ MeV}$, valor usado nos nossos cálculos como energia média dos produtos de fissão e usando ainda o valor médio $N_\beta/N_\gamma = 1,2$, teremos

$$D = 7,84 \times 10^{-3} C_\beta \mu\text{rad/hora} \quad (5.3)$$

onde C_β é a actividade deposita em mCi/m^2 . Se compararmos esta expressão com (2.6), verifica-se que o erro devido a não se considerar a radiação difusa é da ordem de 3% apenas.

Resta fazer algumas considerações sobre os valores obtidos. As doses específicas, como as doses cumulativas, são pequenas não só em relação às resultantes da radioactividade natural como também em relação a medidas do mesmo tipo efectuadas em períodos anteriores. O máximo de actividade observado por este método no L. F. E. N. foi na segunda semana de Novembro de 1961, resultante de produtos de cisão provavelmente originados pela série de experiências nucleares soviéticas então em curso. O valor medido foi de 117 mCi/km^2 (11). A dose de radiação externa devida apenas a este valor, abstraindo de deposições anteriores, seria da ordem de $0,9 \mu\text{rad/hora}$, em comparação com $0,04 \mu\text{rad/hora}$, em idênticas condições na terceira semana de Maio de 1966, correspondendo ao maior valor observado (5 mCi/km^2) durante o período que estamos a considerar.

BECK (4) refere, para dose de radiação externa em New Jersey, cerca de $3 \mu\text{rad/hora}$, em fins de Novembro de 1961, devida a produtos de cisão depositos até essa data. Também o mesmo autor

calcula a dose cumulativa em Nova Iorque entre meados de 1960 e fins de 1964 (75,7 mrad), valor que pode, até certo ponto, por as latitudes não diferirem muito, servir de termo de comparação para o resultado de cerca de 7 mrad obtido, para tempo infinito, no L. F. E. N., entre Outubro de 1964 e Junho de 1968.

A ausência de deposição imediatamente após a explosão nuclear na China em 17-6-1967 sugere que a maioria dos resíduos da mesma deva ter sido injectada na estratosfera, em contraste flagrante com a origem nitidamente troposférica dos produtos depositos devidos às restantes explosões verificadas durante o período a que este trabalho se refere.

BIBLIOGRAFIA

1. Gustafson, P. F., *Radiology*, **75**, 282 (1960).
2. Gustafson, P. F. e Brar, S. S., *Health Phys.*, **9**, 629 (1963).
3. Peirson, D. H. e Salmon, L., *Nature*, **184**, 1678 (1959).
4. Beck, H. L., *Health Phys.*, **12**, 313 (1966).
5. Collins, Jr., W. R., Welford, G. A. e Morse, R. S., *Science*, **134**, 980 (1961).

6. Eisenbud, M. e Harley, J. H., *Science*, **128**, 299 (1958).
7. Halden, N. A. e Harley, J. H., *USAEC Publ., NYO-4857* (1957).
8. Fonseca, A. J. R., Publicação do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, L.F.E.N.-N.I. 27, Sacavém, 1966.
9. Way, K. e Wigner, E. P., *Phys. Rev.*, **73**, 1318 (1948).
10. Hunter, H. F. e Ballou, N. E., *Nucleonics*, **9**, C2 (1951).
11. Galvão, J. P., Fonseca, A. J. R., Godinho, M. M. C., Teixeira, M. R. e Barros, M. R. G., Publicação do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, DOC. L.F.E.N. 50, Sacavém, 1966.
12. Eisenbud, M., «Environmental Radioactivity», McGraw-Hill, New York, 1963, p. 331.
13. Crocker, G. R., Connors, M. A. e Wong, D. T. K., *Health Phys.*, **12**, 1327 (1966).

ABSTRACT

The external radiation doses due to recent fission products deposited in the Sacavém (Portugal) region between October 1964 and March 1968 are calculated using a modified version of the method described by Halden and Harley for a uniform surface distribution of the same products. A short discussion follows concerning the precision and limitations of this method.



ALGUMAS APLICAÇÕES DE ISÓTOPOS RADIOACTIVOS EM HIDROLOGIA

AMÉLIA RÉZIO

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

Descrevem-se as técnicas radiométricas utilizadas em hidrologia e apresentam-se alguns problemas hidrológicos na resolução dos quais se aplicam essas técnicas. Ilustram as aplicações três problemas concretos.

1 — INTRODUÇÃO

A utilização adequada dos recursos de água na irrigação dos terrenos, no consumo das populações e na indústria é essencial para o desenvolvimento social e económico dos países. Para solucionar alguns dos problemas hidrológicos de importância fundamental têm-se organizado programas à escala internacional⁽¹⁾, que, entre outros, têm por objectivo fazer registos hidrológicos básicos em estações localizadas em diversos pontos do Mundo, promover estudos de novas técnicas e aplicá-las.

O uso de isótopos radioactivos, não dando solução a todos os problemas hidrológicos, permite, no entanto, resolver algumas ambiguidades verificadas nos resultados obtidos pelos processos convencionais e fornecer informações impossíveis de obter por esses métodos, nomeadamente as relativas à determinação de idades de águas.

Na última década a utilização das técnicas radiométricas em hidrologia teve um rápido desenvolvimento, devido provavelmente à facilidade cada vez maior de obter os radionúclidos, quer em reactores nucleares quer em instalações de tratamento de combustíveis nucleares irradiados.

2 — TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS EM HIDROLOGIA

2.1 — TÉCNICAS COM MARCADORES RADIOACTIVOS ARTIFICIAIS

Estas técnicas utilizam núclidos radioactivos artificiais introduzidos no sistema aquoso que se pretende estudar. Empregam-se na resolução de problemas de movimentos de água, de movimentos dos leitos e de sedimentos de rios, na determinação de características de reservatórios naturais de água e em estudos de escoamento de canais e de cursos de água.

Os marcadores radioactivos possuem vantagens e limitações tais como os marcadores convencionais,

⁽¹⁾ Por exemplo: Decénio Hidrológico Internacional, da Agência Internacional de Energia Atómica, fundado em Janeiro de 1965.

no entanto, possuem duas propriedades que tornam o seu emprego atraente:

- i) Como elementos exteriores ao sistema marcado, a sua identificação em locais diferentes constitui um sinal inequívoco do seu movimento;
- ii) A sensibilidade elevada da sua detecção permite utilizá-los em quantidades diminutas, mesmo para marcar volumes grandes de água, evitando assim interferências com as propriedades intrínsecas dos sistemas marcados.

2.2 — TÉCNICAS COM ISÓTOPOS EXISTENTES NO MEIO

Utilizam-se os isótopos estáveis ou os isótopos radioactivos presentes no ciclo hidrológico e sobre os quais o investigador não pode actuar. Incluem-se os isótopos estáveis, oxigénio-18 e deutério, que ocorrem nas águas naturais em concentrações de cerca de 2000 p.p.m. e de 160 p.p.m., respectivamente, e os isótopos radioactivos trítio e carbono-14.

O trítio e o carbono-14, com períodos de semidesintegração de 12,26 anos e de 5568 anos, respectivamente, são produzidos por bombardeamento com raios cósmicos nas camadas superiores da atmosfera. A sua formação natural tem sido acrescida, desde 1954, por novas quantidades de trítio e de carbono-14 provenientes das experiências atmosféricas com armas termonucleares. Desde 1960 têm-se feito sistematicamente determinações dos teores de trítio, carbono-14, deutério e oxigénio-18 nas águas das chuvas. As oscilações no espaço e no tempo do aparecimento destes quatro núclidos no ciclo hidrológico e a desintegração dos radioactivos permitem a interpretação de problemas importantes em estudos hidrológicos. Aplicam-se, por exemplo, na determinação da origem da humidade atmosférica; na obtenção de valores da composição isotópica da água das chuvas; em estudos sobre a origem e distribuição das águas subterrâneas.

2.3 — MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Incluem-se neste grupo as técnicas que utilizam uma fonte selada de radiação γ ou de neutrões, juntamente com um sistema de detecção, colocado

numa posição geométrica fixa relativamente à fonte. A radiação incidente ou reflectida, conforme a geometria adoptada, é medida após ter atravessado a camada do material em estudo.

Usam-se em determinações de humidade e de densidade em zonas aquosas não saturadas, em medições de camadas de neve e em estudos de sedimentos em suspensão. Têm a vantagem de se adaptarem à construção de instalações permanentes ou semipermanentes, permitindo fazer leituras repetidas ou contínuas no mesmo local.

O emprego correcto destes métodos envolve geralmente calibrações que podem ser válidas apenas em condições previamente experimentadas.

2.4 — ANÁLISE POR ACTIVACÃO

Em princípio, esta técnica é idêntica à que utiliza marcadores radioactivos artificiais, com a diferença de os marcadores introduzidos na água serem estáveis e a sua detecção ser feita nas amostras depois de irradiadas com neutrões num reactor nuclear.

Apresenta a vantagem de poder determinar-se a concentração do marcador com precisão elevada, igual à que se obtém com o método apresentado em 2.2, além de não implicar a introdução de isótopos radioactivos nos meios aquosos.

Não é de prever a sua aplicação em Hidrologia como processo de rotina, a não ser nos casos em que o valor da informação fornecida por este método justifique o preço elevado das análises que exige.

3 — PROBLEMAS HIDROLÓGICOS

Classificam-se em seguida os problemas hidrológicos consoante a proveniência das águas em estudo.

3.1 — PROBLEMAS HIDROLÓGICOS RELACIONADOS COM ÁGUAS ATMOSFÉRICAS

Na obtenção de informações complementares sobre a origem da humidade atmosférica e em determinações da composição isotópica das águas pluviais utilizam-se isótopos existentes no meio (1 e 2). Fazem-se medições pontuais em camadas de neve, para determinar os respectivos teores de água, por meio de métodos radiométricos instrumentais (3).

3.2 — PROBLEMAS HIDROLÓGICOS RELACIONADOS COM ÁGUAS SUPERFICIAIS

3.2.1 — *Em cursos de água*

As técnicas radiométricas com marcadores radioactivos artificiais têm sido utilizadas na determinação de caudais de cursos de água, em estudos de excedentes de água durante as inundações, para a previsão de cheias, no estudo de transporte de sedimentos nos leitos dos rios e em problemas de erosão produzidos pelos sedimentos (5, 8, 9 e 10). No traçado e na análise de curvas anuais feitas nos cursos de água utilizam-se isótopos existentes no meio (6 e 7). Encontra-se em estudo a aplicação das técnicas radiométricas instrumentais na determinação da concentração de sólidos em suspensão nas águas dos rios (9).

3.2.2 — *Em reservatórios naturais de água*

Nos estudos de velocidade de renovação, de mistura e de velocidade dos sedimentos em águas de lagos naturais têm-se utilizado isótopos existentes no meio (9, 11 e 12). Os métodos instrumentais têm fornecido elementos sobre a formação de neves e glaciares em lagos (14) e na detecção de locais de fuga em lagos têm-se empregado marcadores radioactivos artificiais (13).

3.3 — PROBLEMAS HIDROLÓGICOS RELACIONADOS COM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

3.3.1 — *Em zonas não saturadas*

Nas determinações do teor da humidade e da densidade dos solos têm-se aplicado métodos radiométricos instrumentais (15 e 16).

3.3.2 — *Em zonas saturadas*

Nos estudos sobre a origem e a distribuição de águas subterrâneas têm-se usado isótopos existentes no meio (17). A porosidade e a permeabilidade de reservatórios naturais, a direcção e a velocidade de águas subterrâneas têm sido determinadas por meio de isótopos existentes no meio e também com marcadores radioactivos artificiais (18 a 22). Problemas de estratificação em reservatórios naturais, como complemento de análises geológicas, têm sido resolvidos com marcadores radioactivos artificiais e por meio de métodos instrumentais (19 e 22). A determinação de idades de águas tem sido feita com isótopos existentes no meio (23).

3.4 — PROBLEMAS HIDROLÓGICOS ONDE SE RELACIONAM ÁGUAS DE DIFERENTES PROVENIÊNCIAS

3.4.1 — *Entre águas atmosféricas e superficiais*

Têm-se feito estudos qualitativos sobre a evaporação de águas superficiais e sobre a absorção das águas pelas plantas usando técnicas radiométricas com isótopos existentes no meio (24, 25 e 26).

3.4.2 — *Entre águas superficiais e subterrâneas*

Estudos sobre infiltração e alimentação de toalhas de água subterrâneas, sobre rochas fracturadas e estudos qualitativos que relacionam águas salgadas e água doce têm sido realizados por meio de isótopos existentes no meio e marcadores radioactivos artificiais (6, 7, 11, 16, 27). Aplicou-se também a análise por activação em estudos sobre rochas fracturadas (32). Têm-se feito balanços hídricos utilizando isótopos existentes no meio (28).

4 — EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DE TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS EM HIDROLOGIA

4.1 — DETERMINAÇÃO DE CAUDAIS DE CURSOS DE ÁGUA COM MARCADORES RADIOACTIVOS ARTIFICIAIS

4.1.1 — *Introdução*

O conhecimento do caudal de cursos de água é um problema básico em hidrologia. O caudal é normalmente medido com aparelhos adequados ou por métodos utilizando marcadores corados ou salinos (dicromatos, cloretos, sulfatos, nitritos e rodamina) ou por marcadores radioactivos.

Os métodos com marcadores são adoptados quando é impossível utilizar os aparelhos apropriados; por exemplo, em cursos de água muito turbulentos, de pequena profundidade ou transportadores de substâncias nocivas aos aparelhos.

Os marcadores radioactivos são utilizados quando o leito ou os sedimentos do rio absorvem facilmente os marcadores químicos convencionais ou, ainda, quando a água contém elementos que interferem nas medições.

4.1.2 — *Descrição dos métodos*

4.1.2.1 — *Método de diluição ou por injeção contínua*

Este método é baseado na comparação entre a concentração radioactiva C_1 do marcador, introdu-

zido durante um certo intervalo de tempo a uma velocidade conhecida e constante q , no curso de água e a concentração radioactiva C_2 das amostras recolhidas num local suficientemente distante do ponto de injeção da amostra onde seja assegurada uma homogeneidade perfeita.

A velocidade do curso de água Q é dada por:

$$Q = q (C_1 - C_2) / (C_2 - C_0) \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração inicial do núclido no curso de água. Geralmente $C_1 \gg C_2$ e $C_2 \gg C_0$ e, portanto, a equação (1) transforma-se em:

$$Q = q (C_1 / C_2)$$

Assim o caudal pode ser determinado comparando simplesmente a concentração da solução injectada com a concentração das amostras retiradas da corrente de água. O método é independente da velocidade e das dimensões do leito do rio.

Uma limitação importante deste método é a necessidade de se retirarem as amostras no período durante o qual a concentração do marcador é constante, o que corresponde a ter um elevado número de amostras. Nos casos em que se verifica uma dispersão elevada (rios largos, com lagos ou com um leito pedregoso) nunca se estabelecem as condições de equilíbrio, a não ser que se usem períodos de injeção excessivamente longos e se injectem grandes quantidades de marcadores radioactivos.

Uma outra limitação do método é a necessidade de dispor de um sistema de injeção contínuo e controlado.

4.1.2.2 — Método de amostragem contínua ou por injeção instantânea

Neste método é injectado rapidamente na corrente de água um volume V de uma solução com marcador de concentração radioactiva C_1 , sendo a concentração C na corrente determinada num ponto suficientemente distante onde se assegura uma mistura perfeita.

A equação do deslocamento de massa é agora, neste caso:

$$C_1 V_1 = \int C dv$$

em que dv é o volume elementar do curso de água.

O volume total v que passa num dado ponto é

relacionado com o caudal constante Q por: $v = Qt$.
Donde $dv = Q dt$ e

$$C_1 V_1 = Q \int C dt$$

como $V_1 C_1 = A$ é a actividade total do nuclido radioactivo introduzido, o caudal é dado por:

$$Q = A / \int C dt$$

Para determinar o caudal é necessário apenas conhecer a quantidade total de radionúclido introduzido e o valor do integral. Este pode determinar-se por dois processos:

- i) A concentração pode ser medida continuamente, recolhendo amostras num ponto fixo e construindo-se uma curva da variação da concentração em função do tempo, sendo o integral calculado numericamente. Visto que a concentração varia sem grandes oscilações, não é necessária uma medição rigorosamente contínua; a curva pode ser construída a partir de pontos discretos obtidos com amostras retiradas periodicamente ou a partir do processo ii);
- ii) Usando $\int C dt = C (t_2 - t_1)$, em que C é a concentração média durante o período de recolha de amostras ($t_2 - t_1$). Considerando Q constante, C pode ser determinado a partir de medições de concentração de amostras retiradas em intervalos de tempo iguais e misturadas num contentor apropriado.

Este método tem sobre o método de diluição as seguintes vantagens:

- i) É mais económico em equipamento, visto que não necessita do aparelho para uma injeção contínua controlada;
- ii) É menos sensível à posição do local de recolha das amostras;
- iii) Misturando as amostras recolhidas durante o período de trânsito, é suficiente apenas uma determinação do caudal;
- iv) Para uma concentração \bar{C} da amostra simples igual à da amostra do método de diluição, a actividade necessária para a aplicação do método da amostragem contínua é precisamente igual a metade da actividade necessária para aplicação do método da diluição;

v) Em condições de dispersão elevada é possível obter uma região de concentração uniforme. O método de diluição falha completamente, podendo o método da amostragem contínua ser ainda válido, nos locais de amostragem onde se verifica uma mistura lateral completa.

4.1.3 — Considerações técnicas sobre o emprego de marcadores radioactivos

4.1.3.1 — Distância de mistura

É uma condição necessária que o marcador, injectado rapidamente ou continuamente durante um certo tempo, seja perfeitamente misturado com a água corrente antes de se retirarem as amostras para fazer as determinações. A distância necessária para atingir essa mistura denomina-se «distância de mistura» e é definida como a distância mínima para a qual são iguais a transferência de massa e a transferência de concentração num pequeno volume num determinado ponto de secção recta i , é

$$\frac{dc}{c} = \frac{dm}{m}$$

É determinada, experimentalmente, para cada estação de medida, por meio de injeção contínua de um marcador e por amostragem em locais diferentes. A concentração é considerada constante quando diferir de 1% o valor encontrado em três amostras, duas retiradas junto a cada uma das margens do rio e outra no centro da secção recta do rio.

4.1.3.2 — Escolha do marcador radioactivo

A escolha de um dado isótopo para determinação de caudais de rios depende das seguintes propriedades:

- i) Absorção do marcador pelas substâncias em suspensão ou depositadas no leito dos rios;
- ii) Estabilidade e solubilidade na água;
- iii) Período de semidesintegração radioactiva;
- iv) Tipo e energia das radiações emitidas;
- v) Nível máximo de actividade permitido na água de beber;
- vi) Actividade específica máxima existente.

É necessário fazer-se um compromisso de escolha em face das circunstâncias em cada caso particular. Os marcadores mais utilizados são ^{82}Br , ^{131}I , ^{198}Au , ^{24}Na e ^3H , cujas características são as indicadas no Quadro I.

O mais usado é o bromo-82, que tem um pequeno período de semidesintegração e para o qual a concentração máxima permitida na água de beber é elevada.

O trítio, sob a forma de água tritiada, apresenta as seguintes vantagens como marcador da água:

- i) Não é sujeito a adsorção, mesmo em presença de concentrações elevadas de sedimentos;
- ii) Pode conseguir-se com actividade específica elevada a um custo relativamente baixo;
- iii) É um dos isótopos menos tóxicos, embora tenha um período longo;
- iv) A manipulação de actividades elevadas de água tritiada e a sua injeção são operações simples, devido à energia das radiações β (18 Kev) não oferecer perigos do ponto de vista de radiação;
- v) As operações de injeção e de recolha de amostras são simples, não necessitando de pessoal especializado.

Quadro I

Marcador radioactivo	Período de semidesintegração	Concentração máxima permitida na água de beber
Bromo-82	35,9 h	3000 $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$
Iodo-131	8,04 d	20
Ouro-198	2,69 d	500
Trítio	12,26 a	3000

Tem como desvantagem o facto de exigir equipamento e laboratórios especializados para efectuar as determinações de trítio nas amostras.

Também, antes de planificar uma experiência com o trítio, têm de considerar-se os problemas relacionados com a contaminação posterior do ambiente e com as eventuais interferências desta técnica com outros estudos feitos em locais próximos que têm por base o trítio existente no meio.

4.1.3.3 — Injeção do marcador e preparação das soluções alíquotas

No método por injeção instantânea (método de amostragem contínua) o processo mais simples consiste em partir a ampola que contém a solução do radionúclido, directamente para a corrente de água. Pode também usar-se um outro sistema que está representado na fig. 1.

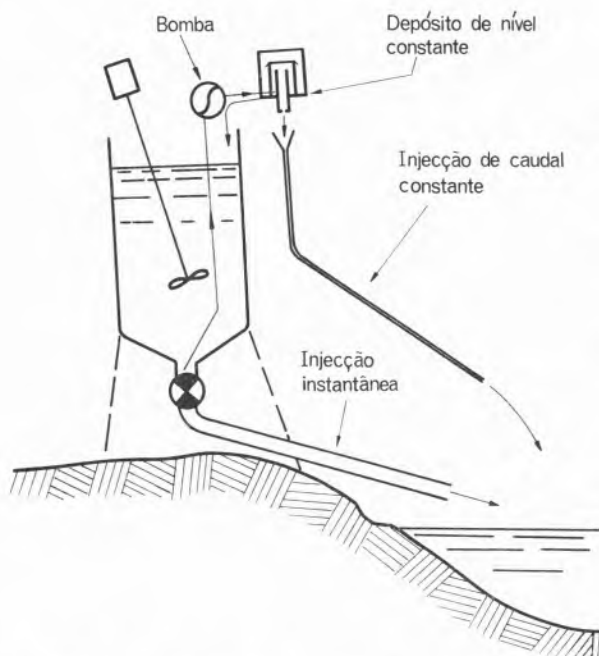


Fig. 1 — Esquema do sistema de injeção da solução radioactiva no curso de água. (Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, IAEA, Vienna, 1968, p. 36).

- Consegue-se uma injeção praticamente instantânea abrindo a válvula de grande diâmetro colocada no fundo do tanque.
- Tem-se uma injeção contínua ligando uma bomba a um tanque de nível constante. O tempo de injeção é controlado por meio de tubos de saída com diâmetros diferentes.

As capacidades do tanque são rigorosamente determinadas; usam-se tanques de 20 l para os pequenos caudais (até 200 m³/s) e de 100 l para os caudais mais elevados.

Deve evitar-se qualquer contaminação das amostras recolhidas pela solução injectada, uma vez que a concentração das amostras é cerca de 10⁶ inferior à da solução injectada.

As operações de preparação das soluções envolvem níveis de actividades muito baixos, portanto sem perigos de radiação.

4.1.3.4 — Determinação da concentração do marcador

Existem vários métodos para medir a concentração do marcador na secção de amostragem.

No método por injeção contínua retiram-se amostras apenas durante o tempo em que a concentração

é constante. Recomenda-se que sejam recolhidas pelo menos duas amostras, uma junto à margem direita e outra junto à margem esquerda, para se assegurar uma mistura perfeita. Utilizam-se frascos de plástico de 30 l.

No método por injeção instantânea as amostras devem ser recolhidas a intervalos de tempo regulares. Estas técnicas permitem um *contrôle* rigoroso da geometria de detecção. Pode também usar-se um sistema semelhante ao representado na fig. 1, mas colocado com direcção contrária à da corrente, sendo a amostragem feita através de um tubo munido de um filtro.

A contagem das amostras e das soluções alíquotas faz-se geralmente com um contador de cintilação usando uma geometria constante. Fazem-se 3 contagens durante um período que depende do rigor estatístico pretendido; uma contagem do fundo com uma amostra de água do rio; uma contagem com uma amostra de marcador e uma contagem com a solução alíquota, usando a água do rio para a diluição.

4.1.3.5 — Domínios de aplicação

Podem ser medidos caudais até alguns milhares de m³/s; até 100 m³/s a precisão é superior a 2 %.

4.1.3.6 — Medidas de segurança

A questão da segurança está relacionada com o risco de irradiação da população e as leis ou regulamentos em vigor em cada país. O regulamento mais comum diz respeito à concentração do radionúclido na água destinada a usos domésticos; nos locais de recolha das amostras deve ser inferior à concentração máxima permitida na água de beber. Nos casos do bromo-82 e do trítio, as quantidades usadas são geralmente 1000 vezes inferiores às permitidas, mas no caso do iodo-131 o factor é apenas 2.

4.2 — ESTUDOS CRONOLÓGICOS COM ISÓTOPOS EXISTENTES NO MEIO

4.2.1 — Introdução

A determinação de idades de águas, juntamente com outros dados hidrogeológicos, permite resolver problemas de grande importância.

Pode ser calculada a partir do conhecimento das características dos reservatórios naturais de água;

no entanto, o problema põe-se geralmente de um modo inverso, isto é, pretende-se, por exemplo, conhecer as características de recarga dum dado reservatório natural a partir do conhecimento da idade das águas que lá existem; conhecendo a idade e as características, pode depois calcular-se, por exemplo, a velocidade de um curso de água subterrânea.

A determinação directa da idade de águas é possível apenas por métodos que utilizam isótopos radioactivos existentes no meio, nomeadamente hidrogénio-3, carbono-14 e silício-32.

4.2.2 — Princípio do método

A água que entra num reservatório natural de água transporta consigo átomos radioactivos, quer fazendo parte integrante das moléculas de água quer nas substâncias dissolvidas. Se no reservatório não existir outra origem ou fuga destes átomos radioactivos, a radioactividade da água (ou da substância dissolvida) decrescerá com o tempo, de acordo com a lei da desintegração radioactiva.

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

em que A é a actividade observada, A_0 a actividade da água no momento em que entrou no reservatório, λ a constante de desintegração do núcleo considerado e t a idade da água.

Na Natureza estão presentes vários isótopos que podem ser utilizados para determinar idades de água, embora cada um tenha as suas limitações. Entre eles estão incluídos os produzidos pelos raios cósmicos ^3H , ^{32}Si e ^{14}C e os produzidos por bombas nucleares, ^3H e ^{14}C .

4.2.3 — Técnica experimental

A recolha de amostras varia, consoante o isótopo usado. O caso mais simples é a amostragem do trítio, o qual exige apenas 1 l de água; para amostragem do ^{14}C faz-se a extracção do carbonato dissolvido em cerca de 100-200 l de água e para o silício-32 tem de extrair-se a sílica de cerca de 5 t de água. A amostragem do trítio e do carbono-14 é já um processo de rotina, enquanto para o silício-32 está ainda em desenvolvimento.

Para ter apenas uma ideia da idade relativa de uma água subterrânea, é geralmente suficiente a amos-

tragem de algumas fontes ou poços. Mas, se se pretende ter um conhecimento mais pormenorizado da distribuição da idade no sentido vertical dum reservatório natural, o programa de amostragem envolve a recolha de amostras de poços abrangendo zonas de profundidades diferentes ou recolha de amostras durante a abertura de poços, também a diferentes profundidades. Na recolha das amostras deve evitar-se a contaminação provocada por águas superficiais ou por mistura nos poços. A presença das águas superficiais pode ser detectada por meio de análises de trítio, enquanto a mistura pode apenas ser evitada pela construção apropriada de poços e por equipamento especial de amostragem.

As análises do trítio, do carbono-14 e do silício-32 são sempre realizadas em laboratórios especializados.

4.2.4 — Domínios de aplicação

Os métodos de determinação de idades de águas pelo trítio e pelo carbono-14 estão sendo muito aplicados na resolução de problemas hidrológicos, em particular nos projectos para os quais se dispõe de poucos dados hidrológicos e naqueles que não podem ser resolvidos pelos métodos convencionais. Ainda se encontram em desenvolvimento os métodos que utilizam o silício-32, tudo levando a crer que venha a ser de grande utilidade em conjunto com os do trítio e do carbono-14.

Estes métodos têm sido aplicados nos seguintes problemas específicos:

Com o trítio:

- 1) Saber se uma água subterrânea pertence ao ciclo moderno e se, portanto, virá a ser renovada;
- 2) Saber se uma recarga entra num reservatório natural de água por infiltração directa através do solo ou se é restrita a canais;
- 3) Saber se é de origem moderna uma determinada contaminação dum reservatório natural.

Com o carbono-14:

- 4) Não sendo uma água subterrânea do ciclo moderno, saber quando foi renovada.

4.3 — DETERMINAÇÃO DO EQUIVALENTE EM ÁGUA DE CAMADAS DE NEVE PELO MÉTODO RADIOMÉTRICO INSTRUMENTAL

4.3.1 — Introdução

Cerca de 80 % da água existente na Natureza está sob a forma do gelo e de neve. Para o estabelecimento do balanço total de água e da determinação da densidade e do equivalente de água de camadas de neve há a necessidade de fazer medições sistemáticas. As técnicas nucleares surgiram como um valioso instrumento neste domínio. A radiação γ , penetrando numa dada camada de neve, é absorvida por ela e pode relacionar-se a absorção com o equivalente da água existente na camada.

Existem vários aparelhos já comercializados. Quando equipados com sistemas de observação à distância, são particularmente úteis nas zonas montanhosas de difícil acesso, com grandes reservas de neve e onde não é possível utilizar os métodos convencionais. Possuem também a vantagem de as determinações se realizarem sem destruir a camada de neve, o que permite fazer um número ilimitado de análises no mesmo local, sendo assim possível a comparação dos resultados.

4.3.2 — Princípio do método e equipamento

A radiação γ passando através de uma camada de neve é absorvida segundo a lei exponencial:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

em que I_0 é a intensidade da radiação incidente, I é a intensidade da radiação após ter atravessado a neve, μ é o coeficiente de absorção linear da água (cm^{-1}) e x o equivalente de água da camada de neve atravessada pela radiação (cm).

Pode, portanto, determinar-se o equivalente de água da camada de neve medindo a intensidade I da radiação γ . Na fig. 2 estão representadas as instalações que têm sido usadas por diferentes autores após aperfeiçoamentos sucessivos.

No primeiro caso (29), a fonte radioactiva de cobalto-60 (de 30 a 80 mci) está fechada num contentor de chumbo e é colocada à superfície do solo. A intensidade da radiação γ é medida por um contador Geiger, GM, colocado numa posição fixa, à distância de 4,5 m acima da fonte, no centro do feixe de radiação colimado.

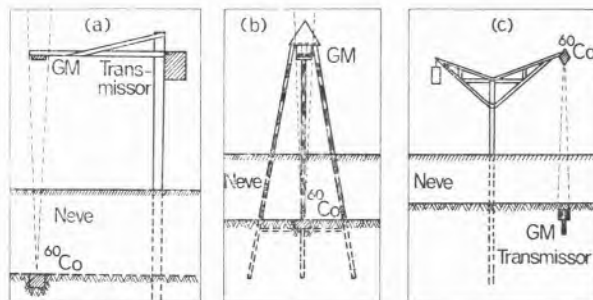


Fig. 2 — Diferentes tipos de montagens fonte-detector para medida de espessura de camadas da neve. (Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, IAEA, Vienna, 1968, p. 26).

No segundo caso (30) está representada uma modificação do sistema anterior de modo a evitar o desvio do cone colimado da radiação, motivada por uma possível deformação do sistema resultante da fusão da neve. A fonte radioactiva protegida com chumbo é colocada à superfície do solo e fixada rigidamente à estrutura que suporta o contador Geiger, GM. Para eliminar o perigo para a saúde nas zonas povoadas, coloca-se uma protecção para cortar o cone de radiação, que é retirada apenas enquanto se faz a medição.

No terceiro caso (31) mostra-se outro tipo de instalação, na qual o detector, GM, está abaixo da superfície do solo e a fonte radioactiva de cobalto-60 é colocada acima da camada de neve. A modificação introduzida nesta instalação tem por fim eliminar o efeito da variação de temperatura sobre o contador Geiger. Este sistema é, no entanto, apenas justificado nos locais de acesso difícil e onde se verifiquem variações extremas de temperatura, visto que a colocação da fonte radioactiva acima do nível da neve não é aconselhável sob o ponto de vista de segurança das populações e, por outro lado, só podem empregar-se tipos de contadores Geiger que não sejam afectados por temperaturas da ordem de -30°C .

Foi recentemente desenvolvido um método diferente de medida (32) no qual o detector e registor da intensidade da radiação γ é um filme sensível aos raios X. Consiste em expor a película, colocada a uma distância fixa da fonte de radiação, a um feixe colimado de radiação γ , durante um tempo previamente determinado. A densidade óptica do filme, após revelação, é uma função da

intensidade da radiação. Fazendo mover automaticamente o filme, de 24 em 24 horas, pode obter-se um registo radiográfico diário, que se observa no final da estação de Inverno. É possível assim ter registos do teor de água da neve num dado local, duma forma económica: o único inconveniente deste processo é o de fornecer os valores acumulados e não imediatos.

4.3.3 — Calibração do aparelho

O aparelho é calibrado usando colunas de água, de preferência ao cálculo teórico baseado no coeficiente de absorção μ para a água (expressão 1). Utiliza-se um tanque com dimensões suficientes para evitar a retrodifusão da radiação γ do cobalto-60. A fig. 3 é um exemplo de uma curva de calibração. Os pontos das curvas são obtidos para diferentes alturas de água, rigorosamente medidas, num tanque colocado entre a fonte e o contador Geiger.

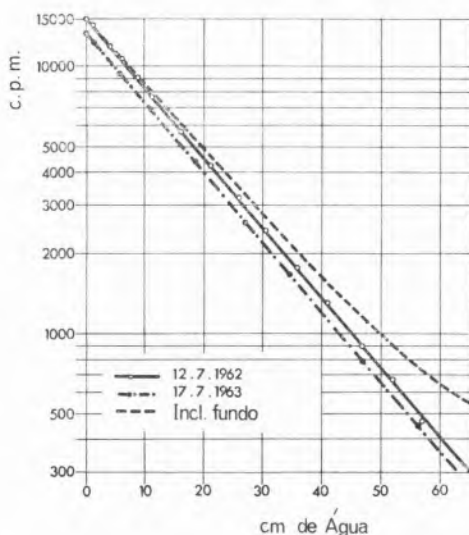


Fig. 3 — Exemplos de curvas de calibração para medidas de espessura de camadas de neve. (Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, IAEA, Vienna, 1968, p. 28).

Deve descontar-se a radiação de fundo para evitar a inclinação que aparece na curva para os valores de profundidades mais elevadas. A inclinação da linha representa o coeficiente de absorção, que para

o caso apresentado é de $0,060 \text{ cm}^{-1}$, muito próximo do valor teórico.

Usando o equipamento com o filme de raios X é essencial uma fonte calibrada de estrôncio-90, visto que as densidades ópticas dos filmes revelados são comparadas com as densidades ópticas de calibração obtidas com uma fonte de estrôncio-90. As imagens diárias são observadas num densitómetro óptico. O teor do equivalente de água da neve é determinado de acordo com a relação observada entre as duas leituras, por meio de uma curva de calibração.

4.3.4 — Limites de utilização e rigor dos resultados

A quantidade máxima do equivalente de água em camadas de neve que pode medir-se com estes aparelhos depende da energia e da intensidade da radiação γ . Por meio de experiências de calibração dos aparelhos medidores verifica-se que 30 a 80 mCi de cobalto-60 são suficientes para as determinações com contadores Geiger. Os aparelhos que usam o filme de raios X necessitam de uma fonte de cobalto-60 mais intensa, com cerca de 0,5 Ci. Com todos os tipos de aparelhos é necessário ter sempre uma boa colimação da radiação γ na direcção do detector, para eliminar o efeito das diferentes estratificações da neve sobre a difusão e sobre o rigor dos resultados.

O rigor dos resultados é ainda afectado pelo tempo de contagem. Nos aparelhos vulgares, para uma contagem de 10 000 impulsos obtém-se uma precisão de $\pm 3 \text{ mm}$ de água para valores de equivalente de água em camadas de neve compreendidos entre 0-1200 mm. Nos aparelhos com filme de raios X tem-se um rigor de cerca de $\pm 5 \%$ nas leituras ópticas.

4.3.5 — Obtenção dos resultados

Os impulsos recebidos pelo contador Geiger transmitidos de uma ou mais estações colocadas no campo podem ser detectados por um receptor de rádio e devidamente amplificados para serem contados num sistema de contagem. As estações de campo podem ser actuadas ou por um sistema de programação incorporado no transmissor ou por um sistema transmissor-receptor colocado e operado num laboratório central. Estes sistemas tornam

possível obter informações num determinado momento durante o Inverno sobre o teor da água da neve registado nas estações de campo.

4.3.6 — *Medidas de segurança*

Quando se instala um aparelho medidor de neve empregando isótopos radioactivos, devem tomar-se medidas de protecção contra as radiações, de acordo com os regulamentos em vigor, particularmente no que respeita à protecção da fonte radioactiva.

5 — *CONCLUSÕES*

O desenvolvimento da aplicação das técnicas radiométricas em hidrologia deve-se principalmente à necessidade de obter resultados mais imediatos, com maior precisão e de aumentar as informações obtidas pelos métodos convencionais. As hipóteses e os factores que intervêm na realização das experiências e na interpretação dos resultados dependem em grande parte do modo como são conhecidas e controladas as condições experimentais; por este motivo as técnicas radiométricas devem ser acompanhadas por experiências e por considerações de natureza hidrológica e os estudos respectivos devem ser conduzidos por especialistas nos domínios nuclear e hidrológico.

Os métodos instrumentais são particularmente úteis nas determinações realizadas nos próprios locais, o que era impossível fazer por outros processos. A utilização de aparelhos alimentados por pilhas eléctricas e com possibilidade de transferir as informações a distância permite fazer medições contínuas e obter indicações prévias sobre o comportamento do sistema em estudo. São exemplos determinações em sedimentos em suspensão nas águas e medições em camadas de neve. Permitem também realizar medições mais directamente do que por meio de técnicas convencionais, por exemplo, nas determinações de teores de humidade, de equivalentes de água em camadas de neve e de teores de sedimentos em suspensão. Embora sejam necessárias operações de calibração e não seja possível nalguns casos evitar ambiguidades na interpretação dos resultados, estas técnicas são muito valiosas.

A utilização de isótopos radioactivos como marcadores é particularmente vantajosa nos problemas que envolvem estudos de cinética e de transferência de massas. Em muitos casos os marcadores radioactivos são mais eficientes do que os sais e os corantes normalmente usados; no entanto, sempre que os resultados obtidos pelos dois processos forem igualmente satisfatórios, dá-se preferência aos marcadores convencionais.

A utilização de marcadores existentes no meio permite a resolução de muitos problemas que não podiam ser resolvidos pelos métodos convencionais. Entre outros, merecem referência especial os problemas relacionados com a cronologia.

A análise por activação com neutrões permite detectar os marcadores estáveis, introduzidos na água em concentrações muito baixas, com precisão elevada, igual à obtida com os marcadores radioactivos artificiais. Tem sobre estes a vantagem de evitar os perigos inerentes às radiações. As desvantagens principais são a dificuldade de encontrar, por vezes, marcadores estáveis apropriados e de dispor de reactores para a irradiação das amostras e ainda o elevado preço de custo das análises envolvidas.

A maior limitação na aplicação das técnicas radiométricas em hidrologia é, sem dúvida, o perigo das radiações. Embora os perigos envolvidos nas experiências com isótopos radioactivos sejam conhecidos e se adoptem medidas convenientes de protecção contra as radiações, existem ainda em muitos países grandes objecções neste domínio, principalmente de natureza psicológica. No entanto, as doses de radiação que entram em jogo durante as experiências são muito inferiores aos níveis permitidos, devido à utilização de aparelhos de detecção com elevada sensibilidade.

REFERÊNCIAS GERAIS

- «Radioisotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1963.
- «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967.
- «Isotope Techniques in Hydrology», vol. 1 (1957-1965), Bibliographic Series n.º 2, IAEA, Vienna, 1968.
- «Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology», IAEA, Vienna, 1968.
- «Tritium in Physical and Biological Sciences», vol. 1, IAEA, Vienna, 1962.

BIBLIOGRAFIA

1. Bleeker, W. et al., *Tellus*, **18**, 4 (1966).
2. «Technical Report Series», N.º 73, IAEA, Vienna, 1967.
3. Smith, J. et al., «Isotope Techniques in the Hydrology Cycle», *Geophys. Monograph Ser. N.º 11, American Geophysic Union, Champaign, 1965, p. 11.*
4. Zotimov, N. V., *Trans. State Hydrol. Inst.*, **130**, 148 (1965).
5. Dincer, T., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 93.
6. Eriksson, E., *Tellus*, **15**, 303 (1963).
7. Yamagata, N. et al., «Radioisotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1963, p. 417.
8. Pilgrim, D. H., *J. Hydrol.*, **4**, 4 (1966).
9. Courtois, G., «Radioisotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 117.
10. De Ploey, J., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 291.
11. Payne, B. R. et al., «Radiocarbon and Tritium Dating», USAEC Conf. 650652, Washington, 1965, p. 671.
12. Sawerwein, K., «Isotopes in Hydrology», IAEA, 1967, p. 697.
13. Guizerix, J. et al., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 587.
14. Dansgaard, W., *Medd. Groenland*, **165**, (1961).
15. Zuber, A. et al., *Rev. Energie Atomique*, **4**, 4 (1966).
16. Zimmermann, U. et al., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 567.
17. Davis, G. H. et al., «Intern. Conf. on Water for Peace», Washington, 1967.
18. Baetsle, L. H. et al., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 617.
19. Mercado, A. et al., *Wat. Resour. Res.*, **2**, 525 (1966).
20. Halevy, E. et al., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 531.
21. Davis, G. H. et al., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 451.
22. Scott, Keys W., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 477.
23. Pearson, F. J. et al., *Wat. Resour. Res.*, **3**, 251 (1967).
24. Gat, J. R. et al., «Isotopes in Hydrology», IAEA, Vienna, 1967, p. 49.
25. Dansgaard, W., *Tellus*, **16**, 436 (1964).
26. Confiantini, R. et al., «Isotopes and Radiation in Soil-Plant Nutrition Studies», IAEA, Vienna, 1965, p. 405.
27. Hanshaw, B. B. et al., *Wat. Resour. Res.*, **1**, 109 (1965).
28. Eriksson, E., *Tellus*, **17**, 118 (1965).
29. Gerdel, R. W. et al., *Trans. Am. Geophys. Un.*, **31**, 449 (1950).
30. Martinec, J., «Proc. Inst. Ass. Scient. Hydrol.», General Assembly, vol. 4, Toronto, 1957, p. 88.
31. Lugiez, F. et al., «Proc. Inst. Ass. Scient. Hydrol.», General Assembly, Berkelfy, 1963, p. 417.
32. «Technical Report Series», N.º 85, IAEA, Vienna, 1968, p. 99.
33. Dimitroulos, C. et al., «Mémoires de l'Association Internationale de Hidrogéologues», vol. 5, Atenas, 1962, p. 83.

Recebido 11 . Abril . 1969

ABSTRACT

The nuclear techniques in hydrology are reviewed and some hydrological problems are presented. Three examples illustrate those applications.



A TRANSIENT HOT WIRE METHOD FOR THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY AND DIFFUSIVITY OF FLUIDS

J. J. DELGADO DOMINGOS

S. D. ANTUNES

Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica
Instituto Superior Técnico
Lisboa - 1

A new transient hot wire method is presented which permits the simultaneous determination of the thermal conductivity and diffusivity in liquids. The method is a relative one and combines the advantages of the transient hot wire with steady measurements in what it is an extension of the previous one introduced by A. Falcão.

0 — NOMENCLATURA

$$A = \frac{1}{4\pi} \ln \frac{4}{Cd^2}$$

a — radius of the wire (conducting material only)

$$B = \frac{1}{4\pi}$$

b — external radius of the coating

C = Euler's constant = $e^{0,5772\dots}$

C' — defined in (2.8)

d — external radius of the wire, with or without coating

E = constant voltage

e = Neper's constant

F = F (t) defined in (2.5)

G — galvanometer

i — electrical current

L — length of the wire

ln — Neperian logarithm

Q — heat flux per unit length of hot-wire, defined in (3.13)

R_t — thermal contact resistance per unit length

R — electrical resistance of the wire

$S = \pi a^2$ — section of the wire

t — time

T — temperature

v — electrical voltage, read on galvanometer G

V — electrical potential

Y — defined in (3.29)

X — defined in (3.39)

α — thermal diffusivity

k — thermal conductivity

ρ — electrical resistivity

β — temperature resistivity coefficient

ε , ε' and ε'' — residual terms in the series solution of T_h , defined in (2.8)

Indices:

a, b — hot-wires or fluids

0, 1, 2 — reference

i — thermal coating

F — fluid

h — hot-wire

1 — INTRODUCTION

In previous works A. F. FALCÃO (1,2) gave a detailed discussion of the errors in the transient hot wire method for the determination of the thermal conductivity of liquids and originated a new relative method with improved accuracy. This paper is an

extension of the previous one, and shows how the method can be used for the simultaneous determination of the thermal conductivity and thermal diffusivity of liquids.

2 — FUNDAMENTALS OF THE METHOD

2.0 — Assume a wire of infinite thermal conductivity immersed in a fluid of infinite dimensions, initially at uniform temperature. If the wire is heated by an electrical current with uniform power per unit length, Q , its temperature is given by

$$T_h = T_f + Q \left(\frac{1}{4\pi k} \log \frac{4\alpha t}{Ca^2} + \varepsilon \right) \quad (2.1)$$

if there is no thermal contact resistance between wire and liquid. If there is a uniform thermal contact resistance per unit length, R_t , then:

$$T_h = T_f + Q \left[R_t + \frac{1}{4\pi k} \log \frac{4\alpha t}{Ca^2} + \varepsilon' \right] \quad (2.2)$$

If the wire has a coating of uniform thickness, conductivity k_i , and external radius b , then:

$$T_h = T_f + Q \left[\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{k_i} - \frac{1}{k} \right) \ln \frac{b}{a} + \frac{e}{4\pi k} \ln \frac{4\alpha t}{Ca^2} + \varepsilon'' \right] \quad (2.3)$$

2.1, 2.2 or 2.3 can be written in the common form

$$T_h = T_f + Q \cdot F(t) \quad (2.4)$$

where

$$F(t) = \frac{A + B \ln(\alpha t)}{k} + C' \quad (2.5)$$

with

$$A = \frac{1}{4\pi} \ln \frac{4}{Cd^2} \quad (\text{d is the external radius of the wire with or without coating}) \quad (2.6)$$

$$B = \frac{1}{4\pi} \quad (2.7)$$

$$C' = \begin{cases} \varepsilon & \text{for hot wires without coating and without thermal contact resistance} \\ R_t + \varepsilon' & \text{for hot wires with thermal contact resistance but without coating} \\ \frac{1}{2\pi k_i} \ln \frac{b}{a} + \varepsilon'' & \text{for hot wires with coating} \end{cases} \quad (2.8)$$

$\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon''$ are the residual terms in the series solution, which can be neglected for $t > t_0$.

2.1 — The method uses the above analytical expressions with the temperature of the wire measured by the variation of its electrical resistance. Assuming a constant coefficient of electrical resistivity with temperature (β):

$$R = R_0 [1 + \beta(T_h - T_0)] \quad (2.9)$$

where T_0 is a reference temperature at which the resistance is R_0 .

Then introducing 2.4 into 2.9:

$$R = R_f + \beta R_0 Q F(t) \quad (2.10)$$

where

$$R_f = R_0 [1 + \beta(T_f - T_0)] \quad (2.11)$$

is the resistance of the wire at the initial temperature of the fluid.

2.2 — In the usual method the hot wire is mounted as one arm of a Wheatstone bridge, initially at equilibrium. As the temperature of the wire rises, its resistance changes according to 2.10 and a simple relationship is established between the disequilibrium voltage and the temperature of the wire. From the plot of this temperature versus time the thermal conductivity can be found using 2.3⁽¹⁾. Though simple in principle, the accuracy of this method is limited by the need for a recorder which must accurately follow the change of tem-

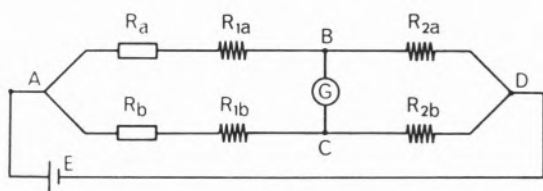
(¹) Usually only the simpler expression (2.1) is used.

perature with time. This disadvantage was reduced by Falcão using a relative method. In his method two arms of the bridge are hot wires, one immersed in a fluid of known conductivity, the other in the test fluid. In this case, for a given relation of heating currents, the bridge attains a constant disequilibrium, which is not a function of time. This steady state is only attained for a fixed relation of the heating currents, and these are only a function of the resistances on the bridge and thermal conductivity of both fluids, thus allowing the unknown thermal conductivity to be found. Using this method the disequilibrium constant is disregarded, and the test starts with the bridge in equilibrium.

In the present paper the disequilibrium constant is stressed and its meaning shown; indeed, its value is closely related to the ratio of thermal diffusivities of the fluids.

3 — THEORY OF THE METHOD

Assume the following scheme:



where R_a and R_b are the hot wires, one immersed in the reference fluid, the other in the test fluid.

The current of each hot-wire is:

$$i_a = \frac{E}{R_a + R_{1a} + R_{2a}} \quad (3.1)$$

$$i_b = \frac{E}{R_b + R_{1b} + R_{2b}} \quad (3.2)$$

and:

$$V_{AB} = \frac{R_a + R_{1a}}{R_a + R_{1a} + R_{2a}} E \quad (3.3)$$

$$V_{AC} = \frac{R_b + R_{1b}}{R_b + R_{1b} + R_{2b}} E \quad (3.4)$$

Then:

$$V_{BC} = V_{AB} - V_{AC} = \left[\frac{R_a + R_{1a}}{R_a + R_{1a} + R_{2a}} - \frac{R_b + R_{1b}}{R_b + R_{1b} + R_{2b}} \right] E \quad (3.5)$$

The heating of R_a and R_b , gives:

$$dV_{BC} = \left[\frac{R_{2a} dR_a}{(R_a + R_{1a} + R_{2a})^2} - \frac{R_{2b} dR_b}{(R_b + R_{1b} + R_{2b})^2} \right] E \quad (3.6)$$

But:

$$\left. \begin{aligned} dR_a &= \beta_a R_{a0} Q_a F'_a(t) dt \\ dR_b &= \beta_b R_{b0} Q_b F'_b(t) dt \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

and:

$$\frac{dV_{BC}}{dt} = \left[\frac{\beta_a R_{a0} R_{2a} Q_a F'_a(t)}{(R_a + R_{1a} + R_{2a})^2} - \frac{\beta_b R_{b0} R_{2b} Q_b F'_b(t)}{(R_b + R_{1b} + R_{2b})^2} \right] E \quad (3.8)$$

Neglecting in $F(t)$ the terms ϵ , ϵ' or ϵ'' , from (2.5)

$$F = \frac{A}{k} + \frac{B}{k} \ln(\alpha t) + C' \quad (3.9)$$

and:

$$\frac{dF}{dt} = F' = \frac{B}{k} \frac{1}{t} = \frac{l}{4\pi k} \frac{1}{t} \quad (3.10)$$

Then:

$$\frac{dV_{BC}}{dt} = \frac{E}{4\pi t} \left[\frac{\beta_a R_{a0} R_{2a} Q_a}{k_a (R_a + R_{1a} + R_{2a})^2} - \frac{\beta_b R_{b0} R_{2b} Q_b}{k_b (R_b + R_{1b} + R_{2b})^2} \right] \quad (3.11)$$

and V_{BC} will be constant, if $\frac{dV_{BC}}{dt} = 0$, thus:

$$\frac{\beta_a R_{a0} R_{2a} Q_a}{k_a (R_a + R_{1a} + R_{2a})^2} - \frac{\beta_b R_{b0} R_{2b} Q_b}{k_b (R_b + R_{1b} + R_{2b})^2} = 0 \quad (3.12)$$

As the heat flux per unit length of wire is:

$$Q = \frac{Ri^2}{L} \tag{3.13}$$

then, from 3.1 and 3.2

$$Q = \frac{RE^2}{(R + R_1 + R_2)^2 L} \tag{3.14}$$

And from 3.12:

$$Q_a = \frac{R_{a0} E^2}{(R_a + R_{1a} + R_{2a})^2 L_a} \tag{3.15}$$

$$Q_b = \frac{R_{b0} E^2}{(R_b + R_{1b} + R_{2b})^2 L_b} \tag{3.16}$$

And from (3.12):

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{\beta_a R_{a0} R_{2a} Q_a (R_b + R_{1b} + R_{2b})^2}{\beta_b R_{b0} R_{2b} Q_b (R_a + R_{1a} + R_{2a})^2} \tag{3.17}$$

Combining with 3.15 and 3.16:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{\beta_a R_{a0}^2 R_{2a} (R_b + R_{1b} + R_{2b})^4 L_b}{\beta_b R_{b0}^2 R_{2b} (R_a + R_{1a} + R_{2a})^4 L_b} \tag{3.18}$$

so, the condition that V_{BC} is constant gives us k_a/k_b and does not imply equilibrium of the bridge at any time.

However, the condition:

$$V_{BC} = \text{constant} = v \tag{3.19}$$

is valid only for values of time $t > t_0$ for which ε , ε' and ε'' can be neglected.

At the initial time the tension V_{BC} is v_0 and then, during the heating of the wire,

$$v = v_0 + \Delta v \tag{3.20}$$

And the values Δv depends on the thermal diffusivities and thermal conductivities of the two fluids.

When, $\frac{dV_{BC}}{dt} = 0$, which happens for $t > t_0$ if

3.18 is satisfied:

$$V_{BC} = v = \left(\frac{R_a + R_{1a}}{R_a + R_{1a} + R_{2a}} - \frac{R_b + R_{1b}}{R_b + R_{1b} + R_{2b}} \right) E \tag{3.21}$$

And, at $t = 0$:

$$v_0 = \left(\frac{R_{a0} + R_{1a}}{R_{a0} + R_{1a} + R_{2a}} - \frac{R_{b0} + R_{1b}}{R_{b0} + R_{1b} + R_{2b}} \right) E \tag{3.22}$$

then, from 3.21

$$\Delta v = v - v_0 = \left[\frac{(R_a - R_{a0}) R_{2a}}{(R_a + R_{1a} + R_{2a})(R_{a0} + R_{1a} + R_{2a})} - \frac{(R_b - R_{b0}) R_{2b}}{(R_b + R_{1b} + R_{2b})(R_{b0} + R_{1b} + R_{2b})} \right] \tag{3.23}$$

Assuming that:

$$\left. \begin{aligned} \Delta R_a &= R_a - R_{a0} \ll R_{a0} + R_{1a} + R_{2a} \\ \Delta R_b &= R_b - R_{b0} \ll R_{b0} + R_{1b} + R_{2b} \end{aligned} \right\} \tag{3.24}$$

then, we may write:

$$\left. \begin{aligned} R_a + R_{1a} + R_{2a} &\sim R_{a0} + R_{1a} + R_{2a} = R_A \\ R_b + R_{1b} + R_{2b} &\sim R_{b0} + R_{1b} + R_{2b} = R_B \end{aligned} \right\} \tag{3.25}$$

as:

$$\left. \begin{aligned} \Delta R_a &= \beta_a R_{a0} Q_a F_a(t) \\ \Delta R_b &= \beta_b R_{b0} Q_b F_b(t) \end{aligned} \right\} \tag{3.26}$$

from 3.23:

$$\frac{\Delta v}{E} = \frac{\beta_a R_{a0} Q_a F_a(t) R_{2a}}{R_A^2} - \frac{\beta_b R_{b0} Q_b F_b(t) R_{2b}}{R_B^2} \tag{3.27}$$

and, from 2.5 and 3.27:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v}{E} = & \left(\frac{\beta_a R_{ao} Q_a R_{2a} A_a}{R_A^2 k_a} - \frac{\beta_b R_{bo} Q_b R_{2b} A_b}{R_B^2 k_b} \right) + \\ & + B \left(\frac{\beta_a R_{ao} R_{2a} Q_a}{R_A^2 k_a} \ln \alpha_a - \right. \\ & \left. - \frac{\beta_b R_{bo} R_{2b} Q_b}{R_B^2 k_b} \ln \alpha_b \right) + \\ & + B \left(\frac{\beta_a R_{ao} R_{2a} Q_a}{R_A^2 k_a} - \frac{\beta_b R_{bo} R_{2b} Q_b}{R_B^2 k_b} \right) \text{Int} + \\ & + \left(\frac{\beta_a R_{ao} Q_a C'_a R_{2a}}{R_A^2} - \frac{\beta_b R_{bo} Q_b C'_b R_{2b}}{R_B^2} \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Let us define:

$$\left. \begin{aligned} X_a = & \frac{\beta_a R_{ao} R_{2a} Q_a}{R_A^2 k_a} \\ X_b = & \frac{\beta_b R_{bo} R_{2b} Q_b}{R_B^2 k_b} \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

from 3.15 and 3.16

$$\left. \begin{aligned} X_a = & \frac{\beta_a R_{ao}^2 R_{2a} E^2}{R_A^4 k_a L_a} \\ X_b = & \frac{\beta_b R_{bo}^2 R_{2b} E^2}{R_B^4 k_b L_b} \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

If 3.12 is verified:

$$X_a = X_b = X \quad (3.31)$$

and equation 3.31 becomes identical to 3.18; then 3.23 may be written

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v}{E} = & X (A_a - A_b) + BX \ln \frac{\alpha_a}{\alpha_b} + \\ & + X(k_a C'_a - k_b C'_b) \end{aligned} \quad (3.32)$$

From 2.6 and 2.7:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta v}{EX} = & \frac{1}{2\pi} \ln \frac{d_b}{d_a} + \frac{1}{4\pi} \ln \frac{\alpha_a}{\alpha_b} + \\ & + (k_a C'_a - k_b C'_b) \end{aligned} \quad (3.33)$$

or:

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_b} = \left(\frac{d_a}{d_b} \right)^2 \exp \left[4\pi \left(\frac{\Delta v}{EX} - k_a C'_a + k_b C'_b \right) \right] \quad (3.34)$$

which gives the required relationship between the thermal diffusivities.

The above relationships can be simplified if we use two equal hot wires:

$$\left. \begin{aligned} \beta_a = \beta_b = \beta \\ R_{ao} = R_{bo} = R_o \\ L_b = L_a = L \\ d_a = d_b = d \end{aligned} \right\} \quad (3.35)$$

In this case, the relationship between thermal conductivities becomes:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{R_{2a}(R_b + R_{1b} + R_{2b})^4}{R_{2b}(R_a + R_{1a} + R_{2a})^4} \quad (3.36)$$

or according to 3.25:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{R_{2a}^2}{R_{2b}^2} \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^4 \quad (3.37)$$

And X, from 3.30 can be written

$$X = \frac{\beta R_o^2 E^2}{L} \frac{R_{2b}}{k_a R_A^4} = \frac{\beta R_o^2 E^2}{L} \frac{R_{2b}}{k_b R_B^4} \quad (3.38)$$

If:

$$\frac{R_{2a}}{k_a R_A^4} = \frac{R_{2b}}{k_b R_B^4} = Y \quad (3.39)$$

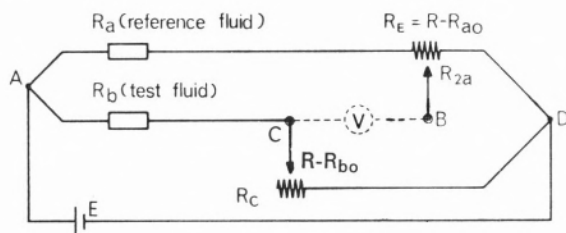
for the ratio of thermal diffusivities we have:

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_b} = \exp \left\{ 4\pi \left[\frac{(v - v_o)L}{BR_o^2 E^3 Y} - (k_a - k_b) C' \right] \right\} \quad (3.40)$$

In the usual construction of the apparatus $C' \sim O$. If not, its value can be found from 2.8 or directly from a test with two fluids of known properties.

4 — SUMMARY OF THE METHOD

Mounting two identical wires, in two hot-wire probes, each one immersed in one of the fluids reference (a) and test (b) and adopting the following scheme:



in such a way that $R_A = R_B = R$ (this can be achieved using the variable resistor R_C) then 3.37 can be written:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{R_{2a}}{R_{2b}} \quad (4.1)$$

After changing the position of R_E in such a way that $v = \text{constant}$, it is possible to determinate R_{2b} , and thus $\frac{k_a}{k_b}$.

3.40 gives us α_a/α_b , and v_o is not measured but calculated from 3.22:

$$v_o = \left(\frac{R_{a0} + R_{1a}}{R_A} - \frac{R_{b0}}{R_B} \right) E \quad (4.2)$$

Supposing the hot wires are without coating and

without thermal contact resistance, from 3.35 and 4.2:

$$v_o = \frac{R_{1a}}{R} E \quad (4.3)$$

and 3.40 may be written:

$$\frac{\alpha_a}{\alpha_b} = \exp \left\{ 4\pi \frac{(v - v_o) L}{\beta R_o^2 E^3 Y} \right\} \quad (4.4)$$

with:

$$Y = \frac{R_{1a}}{k_a R^4} \quad (4.5)$$

REFERENCES

1. Falcão, A. F., *Técnica*, **28**, 409 (1963).
2. Falcão, A. F., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 65 (1965).
3. Falcão, A. F., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 139 (1967).

RESUMO

Apresenta-se um novo método experimental para determinação simultânea da condutibilidade e da difusidade térmica de líquidos, usando um fio aquecido em regime transiente. O método é relativo e combina as vantagens do fio aquecido em regime transiente com a execução de medidas estacionárias, pelo que constitui uma extensão do método de A. Falcão.



1 — INTRODUÇÃO

A interpretação das experiências clássicas de KIRSCHBAUM (1), relacionando a eficiência de uma coluna de destilação de enchimento com a velocidade de vapor, foi posta em dúvida por KAFAROV (2). Este autor encontrou uma zona de eficiência óptima (menores alturas das unidades

DESTILAÇÃO COMPARATIVA EM COLUNA DE ENCHIMENTO SEGUNDO REGIME DE EMULSÃO E PELICULAR

MARCELINO JOSÉ NUNES COSTA

Centro de Estudos de Química Nuclear
Faculdade de Engenharia — Porto — Portugal

Uma coluna de destilação laboratorial de enchimento foi posta a operar em condições de emulsão com anéis de vidro e espiras de cobre como materiais de enchimento. Em paralelo foi posta a operar uma coluna similar em regime de destilação pelicular. Estudaram-se dois sistemas, metanol-água e benzeno-n-heptano, a refluxo total.

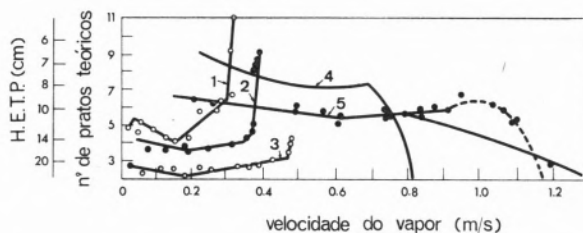


Fig. 1 — Variação do poder separativo do enchimento, em função da velocidade de vapor na coluna, para diferentes dimensões dos anéis.

Sistema: tetracloreto de carbono-benzeno — dados de KAFAROV (2)

- 1 = anéis de 5.66 mm × 5.87 mm × 0.6 mm
- 2 = anéis de 8 mm × 8 mm × 2 mm
- 3 = anéis de 10,9 mm × 11,5 mm × 2 mm

Sistema: álcool etílico-água — dados de KIRSCHBAUM (1)

- 4 = anéis de 8 mm × 8 mm × 2 mm
- 5 = anéis de 15 mm × 15 mm × 2 mm

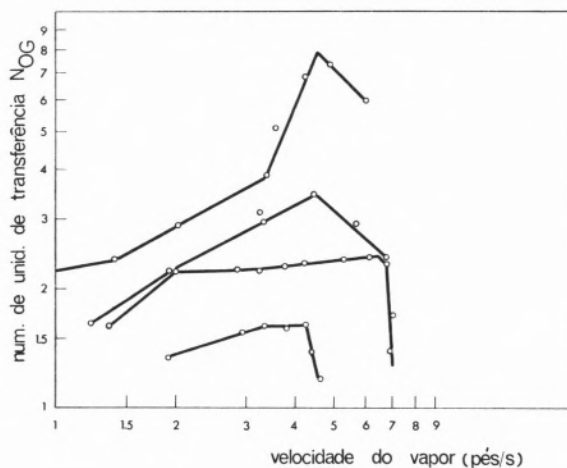


Fig. 2 — Variação do poder separativo da coluna em função da velocidade de vapor para diferentes composições iniciais na caldeira utilizando anéis de Pall.

Sistema: metanol-água — dados de COSTA (3)

de transferência), a que se chamou zona de emulsão, não encontrada por KIRSCHBAUM (1). Este facto foi explicado por KAFAROV (2) pelo aumento muito rápido de retenção na zona de emulsão, o que provocava deste modo uma diminuição do componente mais volátil (c.m.v.) no ebulidor, que se traduz num enriquecimento do c.m.v. na coluna e, conseqüentemente, uma diminuição da densidade de vapor, trazendo um acréscimo da velocidade de vapor na secção inferior da coluna, levando KIRSCHBAUM (1) a encontrar curvas alongadas. Se-

gundo KAFAROV (2), a zona de máxima eficiência que corresponde à zona de emulsão só se verifica numa gama estreita de velocidade de vapor.

A fig. 1 ilustra as curvas obtidas por KIRSCHBAUM (1) e por KAFAROV (2).

COSTA (3), numa instalação-piloto operando em condições de emulsão similares às de KAFAROV (2), encontrou para um enchimento de anéis de Pall e para o sistema metanol — água, zonas de máxima eficiência (fig. 2) que corresponderam à zona de emulsão definida por KAFAROV (2).

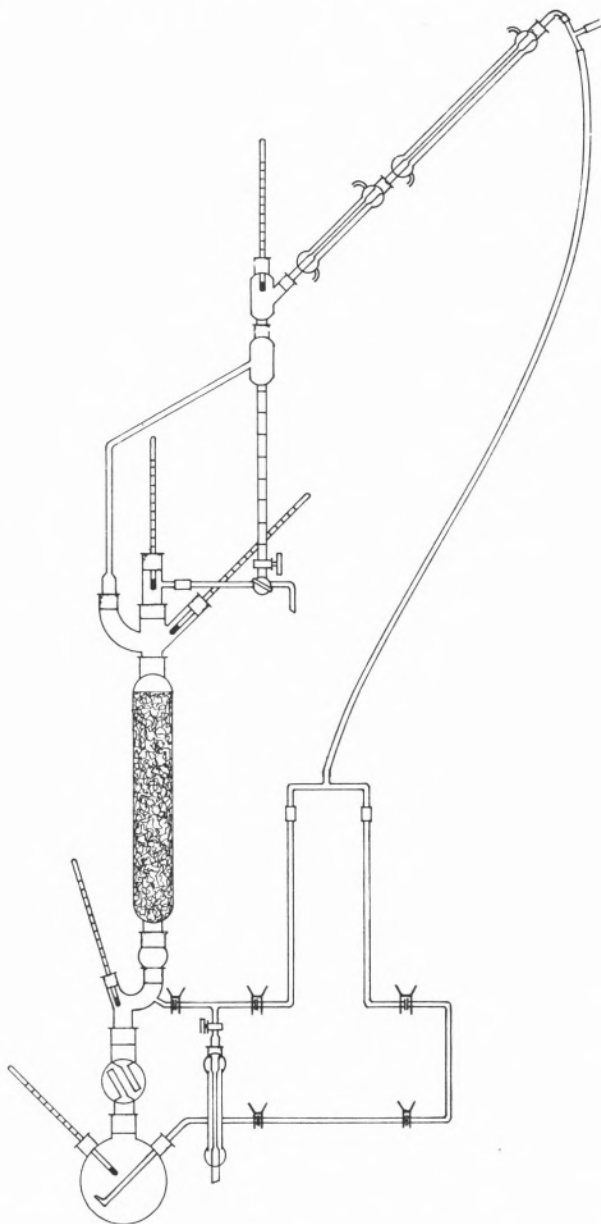


Fig. 3 — Esquema geral da coluna de destilação em condições de emulsão.

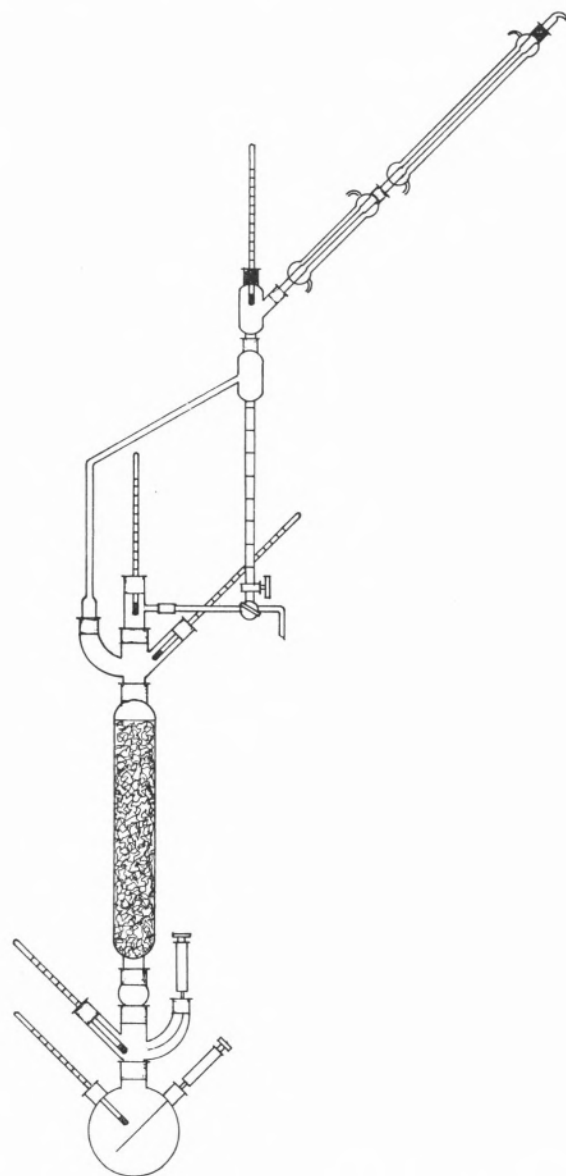


Fig. 4 — Esquema geral da coluna de destilação em regime pelicular.

Como pode observar-se (fig. 2), COSTA (3) não encontrou para baixas concentrações iniciais no ebulidor o aumento acentuado na eficiência da coluna referido por KAFAROV (2).

O tema foi tomado à escala laboratorial, procurando-se esclarecer alguns pontos por comparação de duas colunas em tudo similares, diferindo apenas no regime de funcionamento, operando uma segunda o processo descrito por KIRSCHBAUM (1), outra segundo o de KAFAROV (2).

2 — MÉTODOS E APARELHAGEM USADA

Na fig. 3 apresenta-se o esquema geral da coluna de destilação que operava em condições de emulsão. Este difere fundamentalmente do esquema para a coluna de destilação em regime pelicular (fig. 4), pela existência, naquele, do sistema de retorno de líquido ao ebulidor, constituído por um sifão móvel em duas rótulas; este sifão é principalmente destinado a regular a altura de líquido na coluna e impõe um fecho de líquido constituído pela ampola representada em pormenor na fig. 5. Exceptuando a ampola referida, foi empregado material Quickfit normalizado. Foram usados dois tipos de enchimento: anéis de vidro (tipo Raschig), $6 \times 10 \text{ mm}^2$, e espiras de cobre de $3 \times 4 \text{ mm}^2$. As alturas do enchimento foram sempre de 46,5 cm.



Fig. 5 — Ampola de fluxo unidireccional de vapor.

Verificou-se que o sistema de aquecimento do ebulidor era crítico. Reduziu-se a sua inércia térmica. O ebulidor estava introduzido em parafina líquida,

que era agitada a velocidade constante, sendo a sua temperatura controlada por meio de termómetro de contacto e *relais*. O caudal de fluxo destilado foi condicionado pela temperatura do banho. O equilíbrio do sistema costuma ser considerado atingido quando da estabilização das temperaturas — COSTA (3). Para garantir a estabilidade das condições, as amostras eram colectadas e o caudal determinado uma hora após ter sido constatada a estabilização das temperaturas. A velocidade de vapor foi determinada por cálculo a partir do caudal de líquido condensado e recolhido nos tubos graduados, como se depreende das figs. 3 e 4. Operou-se a refluxo total.

3 — MÉTODOS DE CONTROLE ANALÍTICO

No sistema metanol-água utilizou-se:

- a) *Método densitométrico* — para composições acima de 4 % (p/p). Os picnómetros usados são do tipo representado na fig. 6 e foram calibrados por nós segundo a técnica descrita por COSTA (3).

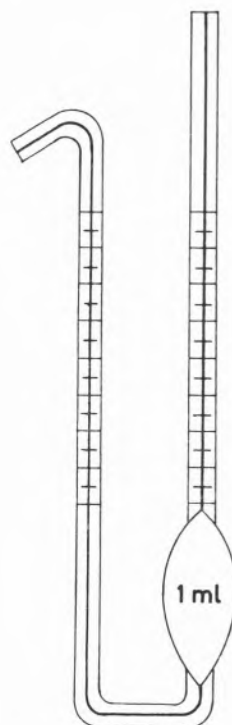


Fig. 6 — Picnómetro.

b) *Método químico* — para teores de metanol inferiores a 4% (p/p). O método consiste na oxidação a quente do metanol por excesso de solução alcalina de permanganato de potássio; após a oxidação do metanol, acidifica-se a solução com ácido sulfúrico (1:1) e faz-se uma redução do permanganato em excesso, por ácido oxálico, titulando-se este por retorno com solução ácida de permanganato de potássio segundo a técnica descrita por CAKALÖZ (4).

No sistema benzeno-n-heptano usou-se o método refractométrico segundo curvas de calibração índice de refração-concentração a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Usou-se um refractómetro Abbe Carl Zeiss Jena, mod. 1.

O erro nas determinações das unidades de transferência, N_{OG} , é inferior a 0,05 para composições compreendidas entre 0,05 e 0,90 frações molar.

4 — MÉTODO DE CÁLCULO

4.1 — A curva de equilíbrio vapor-líquido do sistema metanol-água foi obtida dos dados da tabela 13-3 de PERRY (5). Para o sistema benzeno-n-heptano usaram-se os dados da tabela 2, apêndice II, KRELL (6), confirmados pelo trabalho original (7). O cálculo do número de unidades de transferência, N_{OG} , foi obtido por integração gráfica da conhecida equação de CHILTON e COLBURN (8).

$$N_{\text{OG}}(y_1, y_2) = \int_{y_1}^{y_2} \frac{y_2}{y_1} \frac{dy}{y^* - y} \quad (1)$$

O valor de H_{OG} será:

$$H_{\text{OG}} = \frac{Z}{N_{\text{OG}}} \quad (2)$$

em que Z representa a altura útil da coluna. Para frações molares de metanol inferiores a 0,01 a curva de equilíbrio foi representada por

$$y^* = 7,59 y \quad (3)$$

e para frações molares de metanol superiores a 0,90 foi representada por

$$y^* = 0,42 y + 0,58 \quad (4)$$

segundo NORMAN *et al.* (9), por aplicação da equação de Van-Laar, confirmadas por nós a partir dos dados da tabela 13-4 de PERRY (5).

Para as frações molares de metanol compreendidas entre 0,01 e 0,90 construiu-se a curva representativa de $N_{\text{OG}}(0,01; y)$ (para a variação de composição de 0,01 a y) em função de y.

O valor de $N_{\text{OG}}(y_1; y_2)$ será dado por:

$$N_{\text{OG}}(y_1, y_2) = N_{\text{OG}2}(0,01; y_2) - N_{\text{OG}1}(0,01; y_1) \quad (5)$$

Para frações molares de benzeno inferiores a 0,05 a curva de equilíbrio foi representada por:

$$y^* = 2,10 y \quad (6)$$

e para frações molares de benzeno superiores a 0,94 foi representada por:

$$y^* = 0,84 y + 0,16 \quad (7)$$

As equações (6) e (7) foram obtidas a partir dos dados de equilíbrio, considerando recta a curva de equilíbrio junto dos extremos.

Para frações molares de benzeno compreendidas entre 0,05 e 0,94 construiu-se a curva representativa de $N_{\text{OG}}(0,05; y)$ em função de y. O valor de $N_{\text{OG}}(y_1; y_2)$ será dado por:

$$N_{\text{OG}}(y_1; y_2) = N_{\text{OG}}(0,05; y_2) - N_{\text{OG}}(0,05; y_1) \quad (8)$$

O cálculo da velocidade de vapor foi conduzido a partir do conhecimento do volume de líquido formado na unidade de tempo, por condensação do vapor saído do topo da coluna. Determinada a composição do condensado, calculou-se o caudal molar a partir da respectiva massa específica e da massa molecular média.

Determinou-se a composição logarítmica média a partir das composições de base e topo da coluna. Para aquela composição determinou-se a massa molecular média e massa específica do vapor a partir da equação corrigida dos gases perfeitos no caso do sistema metanol-água e a partir da equação de Van der Waals do caso do sistema benzeno-n-heptano.

A partir dos valores encontrados e da secção da coluna (diâmetro interno 2,26 cm), encontrou-se a expressão:

$$v = 0,4167 \times 10^{-4} Q \frac{\rho_l}{\rho_v} \frac{\bar{M}_L}{M} \text{ m/s} \quad (9)$$

O factor de compressibilidade usado para o sistema metanol-água foi 0,983 para todas as composições de vapor de metanol-água, por ser válido para ambos os componentes puros. Traçou-se a curva densidade de vapor-composição.

Para o sistema benzeno-n-heptano usou-se a equação de Van der Waals e a lei de Amagat para traçar a curva densidade de vapor-composição. Da bem conhecida equação de Van der Waals para gases reais:

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2} \right) (v_m - b) = RT \quad (10)$$

multiplicando por v_m^2 , agrupando e ordenando segundo potências decrescentes de v_m , obtém-se:

$$pv_m^3 - (pb + RT) v_m^2 + av_m \left(\frac{v_m - b}{v_m} \right) = 0 \quad (11)$$

dividindo por v_m e tomando p igual a uma atmosfera, temos:

$$v_m^2 - (RT + b) v_m + a \left(\frac{v_m - b}{v_m} \right) = 0 \quad (12)$$

donde

$$v_m = \frac{(RT + b) \pm \sqrt{(RT + b)^2 - 4a \left(\frac{v_m - b}{v_m} \right)}}{2} \quad (13)$$

4.2 — PROCEDIMENTO ADOPTADO PARA O CÁLCULO DOS VOLUMES MOLARES DE CADA COMPONENTE E DA MASSA ESPECÍFICA DO VAPOR

4.2.1 — Arbitrar valores para T compreendidos entre os pontos de ebulição dos dois componentes e calcular para cada valor arbitrado de T , as fracções molares y^* e $(1 - y^*)$ e tomar como primeira aproximação $v_m = RT$ (supusemos $p = 1 \text{ atm.}$)

4.2.2 — Para cada valor de T arbitrado e para cada

componente calcular em seguida os seguintes valores:

$$RT + b = A \quad (14)$$

$$4a \left(\frac{v_m - b}{v_m} \right) = B \quad (15)$$

$$A^2 - B = C \quad (16)$$

$$\sqrt{C} = D \quad (17)$$

$$\frac{A + D}{2} = E \quad (18)$$

4.2.3 — Para cada valor de T arbitrado e tomando agora para valores de v_m de cada componente os valores de E determinados anteriormente, refazem-se os cálculos das variáveis da alínea 2) até que o valor encontrado para E (valor de v_m) coincida com o arbitrado; duas tentativas foram suficientes.

4.2.4 — Como para cada mole da mistura há $78,114 \times y \text{ g}$ de benzeno e $100,205 \times (1 - y) \text{ g}$ de heptano e considerando a lei dos volumes aditivos de Amagat, podemos escrever

$$\rho = \frac{78,114y + 100,205 (1 - y)}{E_{(\text{benzeno})} \times y + E_{(\text{heptano})} \times (1 - y)} \quad (19)$$

Os valores usados para as constantes a e b na equação de Van der Waals foram:

$$\text{Benzeno} \begin{cases} a = 18,00^1 \\ b = 0,1154 \end{cases}$$

$$\text{Heptano} \begin{cases} a = 31,51 \\ b = 0,2065 \end{cases}$$

4.3 — TANGENTE À CURVA DE EQUILÍBRIO

Para os valores compreendidos entre as composições y_2 e y_1 foi achado o valor médio segundo o critério de DUNCAN *et al.* (10):

(¹) Os valores de a e b foram obtidos do *Handbook of Chemistry and Physics*, R. C. WEAST S. M. SELBY (48th Edition 1967 - 1968 pp. D - 108), published by the Chemical Rubber Co., 18901 Cranwood Parkway, Cleveland Ohio, 44128.

Traçou-se o gráfico da função:

$$\int_0^{y_1} m \, dy \quad (20)$$

O valor médio de m foi obtido pela expressão:

$$m_a = \frac{\int_0^{y_2^*} m \, dy - \int_0^{y_1^*} m \, dy}{y_2^* - y_1^*} \quad (21)$$

5 — RESULTADOS

5.1 — SISTEMA METANOL-ÁGUA:

Os valores encontrados para a coluna em regime de emulsão são apresentados na tabela 1. Os valores encontrados para a coluna em regime pelicular são apresentados na tabela 2. A composição inicial da caldeira era 4,00 % p/p em ambas as colunas.

5.2 — SISTEMA BENZENO-N-HEPTANO

Os valores encontrados para a coluna de emulsão são apresentados na tabela 3. Os valores para a coluna em regime pelicular são apresentados na tabela 4.

Tabela 1

Valores encontrados para a coluna em regime de emulsão, sistema metanol-água e enchimento de anéis de vidro.

(Composição inicial na caldeira, 4,00 % p/p)

Experiências	y_2	x_1	N_{OG}	H_{OG}	m	v. v.
1	83,30	10,25	3,078	15,04	0,8942	0,0341
2	78,20	5,57	2,788	16,61	1,3500	0,0818
3	84,00	8,50	3,207	14,44	1,0368	0,0975
4	82,60	9,70	3,027	15,30	0,9561	0,2240
5	81,18	9,20	2,913	15,89	1,0539	0,1236
6	80,40	8,27	2,902	15,95	1,0707	0,3074
7	85,80	9,42	3,377	13,71	0,9655	0,4381
8	80,80	9,90	2,858	16,20	0,9494	0,1800
9	96,03	7,60	5,640	8,21	1,0521	0,6691
10	99,12	6,50	8,278	5,59	1,1381	0,9034
11	94,02	7,25	4,944	9,36	1,0884	0,6216
12	97,42	52,45	5,048	9,17	0,4361	0,6936
13	99,88	2,68	15,879	2,92	1,5130	0,9749
14	80,80	8,35	2,908	15,92	1,0620	0,3270
15	99,96	4,30	13,700	3,38	1,3819	0,9585
16	99,66	2,00	18,166	2,55	1,7428	1,0020
17	77,40	9,50	2,590	17,88	0,9942	0,2452

Tabela 2

Valores encontrados para a coluna em regime pelicular, sistema benzeno-n-heptano e enchimento de anéis de vidro.

(Composição inicial na caldeira, 4,00 % p/p)

Experiências	y_2	x_1	N_{OG}	H_{OG}	m	v. v.
1	99,84	60,70	9,505	4,877	0,4340	0,1084
2	99,66	59,00	8,281	5,578	0,4317	0,0992
3	99,12	29,20	7,633	6,066	0,4917	0,1435
4	98,64	48,30	6,300	7,346	0,4380	0,3786
5	99,79	55,80	9,174	5,060	0,4306	0,1409
6	92,98	42,20	3,704	12,527	0,4503	0,6160
7	99,48	91,00	5,053	9,183	0,4224	0,7432

Tabela 3

Valores encontrados para a coluna em regime de emulsão, sistema benzeno-n-heptano e enchimento de espiras de cobre.

(a) Composição inicial na caldeira, 6,34 % p/p)

Experiências	y_2	x_1	N_{OG}	H_{OG}	m	v. v.
1	71,15	7,70	5,200	8,942	1,116	0,0666
2	83,20	7,00	7,475	6,221	1,081	0,1225
3	85,45	5,45	8,400	5,536	1,100	0,1721
4	84,25	7,90	7,625	6,098	1,062	0,1679
5	77,40	9,90	5,580	8,333	1,056	0,0585
6	82,60	9,70	6,940	6,700	1,040	0,1076
7	64,50	8,20	4,370	10,641	1,143	0,0311
8	67,05	6,70	4,865	9,558	1,157	0,0576
9	79,95	5,00	7,090	6,559	1,129	0,1474
10	80,55	5,00	7,215	6,445	1,127	0,1510
11	82,50	5,10	7,635	6,090	1,117	0,1643
12	59,40	6,55	4,135	11,245	1,202	0,0201
13	59,40	7,50	3,980	11,683	1,184	0,0194
14	62,90	6,70	4,437	10,480	1,179	0,0410
15	66,15	6,55	4,795	9,698	1,166	0,0599
16	72,00	8,20	5,235	8,883	1,106	0,0528
17	63,85	5,45	4,755	9,779	1,198	0,0376
18	81,80	5,65	7,355	6,322	1,110	0,1464
19	79,75	7,50	6,605	7,040	1,086	0,0763
20	70,90	8,20	5,093	9,103	1,111	0,0518
21	66,25	8,70	14,480	10,380	1,124	0,0340
22	60,05	9,50	3,763	12,357	1,146	0,00347
23	58,00	8,70	3,690	12,602	1,171	0,00440
24	63,75	7,40	4,407	10,551	1,162	0,0362
25	69,05	6,70	5,095	9,127	1,147	0,0571
26	63,85	7,90	4,325	10,751	1,152	0,0141
27	67,50	6,20	5,000	9,300	1,165	0,0613
28	64,15	6,20	4,645	10,011	1,182	0,0461

Tabela 3-a

Valores encontrados para a coluna em regime de emulsão, sistema benzeno-n-heptano e enchimento de espiras de cobre.

(b) (Composição inicial na caldeira, 56,25 % p/p)

Experiências	y ₂	x ₁	N _{OG}	H _{OG}	m	v. v.
1	93,80	69,62	7,356	6,321	0,828	0,1276
2	95,40	69,80	9,185	5,063	0,712	0,2146
3	95,95	68,70	10,112	4,598	0,715	0,2584
4	95,03	66,40	9,091	5,115	0,707	0,2031
5	93,80	69,88	7,322	6,351	0,705	0,1319
6	95,20	68,58	8,716	5,335	0,711	0,1928
7	91,32	71,22	5,320	8,741	0,812	0,0388
8	91,10	70,30	5,298	8,777	0,696	0,0319
9	92,95	71,50	6,375	7,294	0,706	0,1118
10	94,85	72,40	8,145	5,709	0,716	0,1672
11	95,28	68,82	9,141	5,087	0,711	0,2144
12	93,05	69,95	6,650	6,992	0,703	0,0976
13	90,52	71,70	4,803	9,681	0,699	0,0236
14	91,10	69,48	5,398	8,614	0,697	0,0627
15	90,95	69,48	5,318	8,744	0,694	0,0400
16	95,70	68,75	9,729	4,780	0,712	0,2104
17	90,52	70,45	4,965	9,366	0,696	0,0295
18	91,52	70,10	5,585	8,326	0,700	0,0532
19	89,40	69,70	4,489	10,359	0,695	0,0294
20	94,85	67,85	8,710	5,339	0,709	0,2421

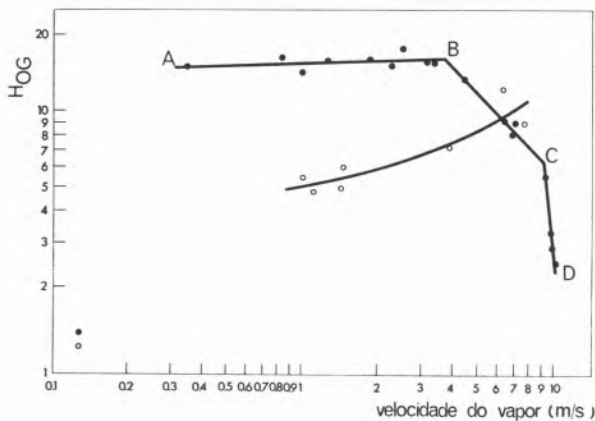


Fig. 7 — Variação da altura da unidade de transferência (H_{OG}) com a velocidade de vapor para duas colunas idênticas, mas em regimes diferentes operando com o sistema metanol-água. Composição de metanol inicial no ebulidor, 4,00 % (p/p).

- Coluna em regime de emulsão
- Coluna em regime pelicular

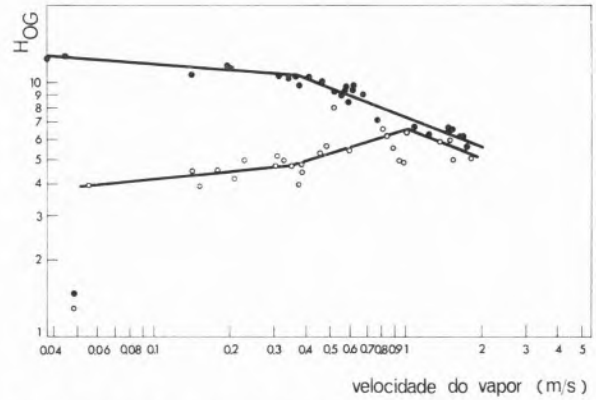


Fig. 8 — Variação da altura da unidade de transferência com a velocidade de vapor para duas colunas idênticas mas em regimes diferentes operando com o sistema benzeno-n-heptano. Composição de benzeno inicial no ebulidor, 6,34 % (p/p).

- Coluna em regime de emulsão
- Coluna em regime pelicular

Tabela 4

Valores encontrados para a coluna em regime pelicular, sistema benzeno-n-heptano e enchimento de espiras de cobre.

(a) (Composição inicial na caldeira, 6,34 % p/p)

Experiências	y ₂	x ₁	N _{OG}	H _{OG}	m	v. v.
1	93,05	13,20	11,057	4,205	0,959	0,0207
2	92,10	13,60	10,343	4,496	0,956	0,0177
3	89,85	12,40	9,138	5,089	0,978	0,0307
4	90,60	12,20	9,568	4,860	0,979	0,0980
5	87,10	8,40	8,465	5,493	1,045	0,1717
6	89,90	11,60	9,257	5,023	0,988	0,1794
7	90,05	10,30	9,475	4,908	1,008	0,0939
8	93,70	11,50	11,773	3,950	0,982	0,0372
9	93,95	13,00	11,900	3,908	0,961	0,0150
10	93,80	12,40	11,788	3,945	0,969	0,0055
11	90,40	8,40	9,900	4,697	1,034	0,0383
12	88,10	8,20	8,870	5,242	1,044	0,0453
13	88,20	9,90	8,685	5,354	1,019	0,0590
14	84,60	6,35	7,970	5,834	1,087	0,1486
15	91,20	11,30	10,000	4,650	0,991	0,0346
16	92,05	11,15	10,560	4,403	0,991	0,0386
17	87,00	8,70	8,395	5,539	1,040	0,0479
18	90,30	11,75	9,440	4,926	0,987	0,0323
19	90,85	10,30	9,915	4,690	1,006	0,0303
20	83,90	11,15	7,125	6,526	1,013	0,0806
21	85,80	8,40	8,025	5,794	1,048	0,1361
22	86,90	8,00	8,460	5,496	1,051	0,0887
23	90,00	9,90	9,500	4,895	1,013	0,0226
24	91,50	9,50	10,382	4,479	1,015	0,0140
25	83,30	6,20	7,635	6,090	1,095	0,0829
26	74,60	6,55	5,865	7,928	1,123	0,0512
27	89,20	7,50	9,438	4,927	1,053	0,1523
28	83,20	7,40	7,412	6,274	1,074	0,1002

Tabela 4-a

Valores encontrados para a coluna em regime pelicular, sistema benzeno-n-heptano e enchimento de espiras de cobre

(b) (Composição inicial na caldeira, 56,25 % p/p)

Experiências	y_2	x_1	N_{OG}	H_{OG}	m	v. v.
1	94,75	74,60	7,704	6,036	0,7156	0,2508
2	95,70	74,05	9,030	5,150	0,7218	0,2334
3	95,32	75,65	8,257	5,632	0,7239	0,3214
4	96,10	75,60	9,406	4,944	0,7258	0,0606
5	96,10	76,28	9,291	5,005	0,7274	0,0738
6	95,80	75,88	8,897	5,226	0,7251	0,1333
7	96,90	75,75	10,816	4,299	0,7314	0,0927
8	97,20	76,40	11,341	4,100	0,7336	0,0155
9	95,35	74,50	8,477	5,485	0,7224	0,0595
10	96,80	75,45	10,664	4,360	0,7313	0,0608
11	95,20	75,60	8,109	5,734	0,7207	0,1511
12	94,95	73,95	8,043	5,781	0,7200	0,1833
13	94,70	74,50	7,659	6,071	0,7186	0,2054
14	95,70	74,78	8,922	5,212	0,7238	0,1361
15	93,60	74,70	6,440	7,220	0,7113	0,1589
16	95,35	74,05	8,543	5,443	0,7213	0,2635
17	97,30	76,00	11,639	3,995	0,7376	0,0198
18	97,40	75,15	12,010	3,862	0,7331	0,0215
19	95,20	75,15	8,179	5,685	0,7196	0,2245
20	97,35	76,00	11,756	3,955	0,7368	0,0329

Com os valores das tabelas 1 e 2 construiu-se a fig. 7.

Com os valores das tabelas 3-a) e 4-a) construiu-se a fig. 8.

Com os valores das tabelas 3-b) e 4-b) construiu-se a fig. 9.

6 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A fig. 7 representa o gráfico que traduz a relação entre a altura da unidade de transferência e a velocidade de vapor para o sistema metanol-água. Verifica-se para a coluna em regime pelicular um aumento da altura da unidade de transferência (H_{OG}), com aumento da velocidade de vapor (esta foi levada até ao valor máximo a que corresponde o ponto de alagamento); é provável que próximo do ponto de alagamento haja diminuição de H_{OG} . Para a coluna em regime de emulsão, a eficiência (traduzida pela altura da unidade de transferência) é até um certo valor inferior à da coluna em regime pelicular e a partir desse valor a eficiência sobe

bruscamente (diminuição de H_{OG}), conforme previsto por KAFAROV (2); notemos que na coluna em regime de emulsão as variações de retenção com aumento da velocidade de vapor são relativamente pouco significativas, embora a composição no ebulidor e na base variasse constantemente; o estudo do comportamento relativo das colunas será feito numa segunda fase, mantendo constante a composição na base de cada coluna.

As figs. 8 e 9 referem-se ao sistema benzeno-n-heptano, e ambas relacionam também a altura da unidade de transferência com a velocidade de vapor, e verificando-se certa semelhança no comportamento das colunas; procurou-se estender a velocidade de vapor para cada coluna até ao ponto de alagamento.

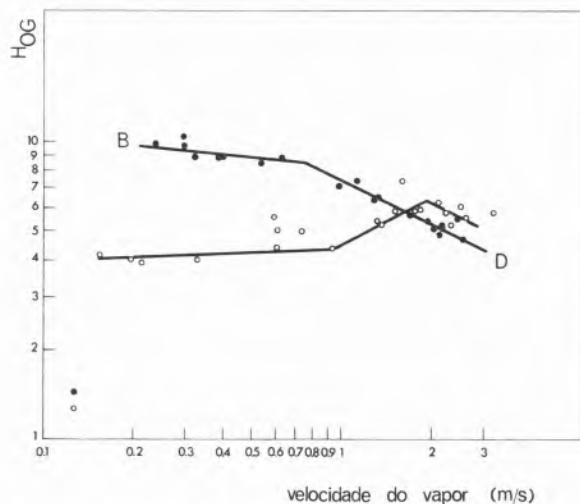


Fig. 9 — Variação da altura da unidade de transferência com a velocidade de vapor para duas colunas idênticas mas em regimes diferentes operando com o sistema benzeno-n-heptano. Composição de benzeno inicial no ebulidor, 56,25 % (p/p).

- Coluna em regime de emulsão
- Coluna em regime pelicular

Na fig. 8 (partindo de uma concentração inicial no ebulidor 6,34 % (p/p) de benzeno) pode ser notado em qualquer dos regimes um certo paralelismo nas linhas representativas H_{OG} - v. Pode explicar-se a diminuição de H_{OG} a partir de $v = 1$ m/seg., para a coluna em regime pelicular, por emulsão parcial na zona que precede o ponto de alagamento. Na fig. 9 (concentração 56,25 % (p/p) em benzeno inicialmente no ebulidor), as curvas representativas

$H_{OG} - v$, que traduzem a variação de eficiência com a velocidade de vapor, são análogas às da fig. 8 (conc. inicial de 6,34 % (p/p) no ebulidor), excepto que as curvas relativas ao regime pelicular e de emulsão se cruzam. Anàlogamente se verifica que a eficiência sobe acentuadamente a partir de certa altura.

COSTA (3) mostrou, experimentalmente, que num sistema a refluxo total, para uma coluna de enchimento em regime de emulsão, as concentrações iniciais no ebulidor tinham influência no aspecto das curvas, número de unidade de transferência - velocidade de vapor ($H_{OG} - v$), para o sistema metanol-água; a eficiência mostrou-se tanto mais elevada quanto maior a concentração inicial de metanol (c.m.v.) no ebulidor, para uma mesma e dada velocidade de vapor.

Isto pode ser atribuído ao empobrecimento da fase de vapor do constituinte mais volátil e alteração das propriedades da emulsão. Este facto é acentuado para concentrações mais baixas do componente mais volátil no ebulidor.

Como nesta primeira fase do nosso trabalho se operou a refluxo total, a composição no ebulidor variou com a velocidade de vapor e podem por esse facto ser introduzidos erros na interpretação das curvas $H_{OG} - v$ (o aumento da eficiência da coluna provoca uma diminuição da concentração do componente mais volátil no ebulidor). Assim se podem explicar os resultados de COSTA (3).

Na primeira fase do trabalho construíram-se duas colunas iguais e fizeram-se experiências em paralelo em tais condições que H_{OG} não era muito afectado pela variação da composição na base.

Numa segunda fase do trabalho verificar-se-á se, eliminando a influência da variação da composição na base para baixas concentrações, se consegue obter a zona de emulsão que COSTA (3) não conseguiu para baixas concentrações de metanol no sistema metanol - água.

Para comparação de eficiência de colunas, vários autores, entre eles os mencionados nas referências (1), (2) e (11), têm proposto relações experimentais entre a altura da unidade de transferência (H_{OG}) e o produto do valor médio da tangente à curva de equilíbrio pela razão de refluxo ($m \frac{V}{L}$), isto é, relações do tipo $-H_{OG} - m \frac{V}{L}$, independentes da velocidade de vapor e da composição inicial do ebulidor.

Parece-nos tal critério muito particular do *sistema operatório* (ebulidor, coluna, ligações componentes a separar, etc.), e não específico da coluna em si. Para justificarmos essa nossa opinião, consideremos em primeiro lugar uma coluna de rectificação, de altura dada e com uma composição de base definida, a trabalhar a refluxo total ($\frac{V}{L} = 1$); para cada composição de topo encontrada, podemos calcular os valores de N_{OG} e de m e, uma vez que é conhecida a altura da coluna, obter a relação $H_{OG} - m$; para outras composições de base obteríamos outras relações $H_{OG} - m$, podendo assim construir uma família de linhas representativas desta relação $H_{OG} - m$, em que o parâmetro seria a composição de base respectiva. Claro que estas relações poderiam ser obtidas apenas a partir das propriedades dos componentes a separar. Consideremos agora um dado sistema operatório a trabalhar também a refluxo total. Partindo de uma dada composição no ebulidor, e fazendo variar a velocidade de vapor, poderá variar a eficiência da coluna, assim como a retenção. Variando a eficiência da coluna, varia a composição do líquido retido no sistema e, portanto, quer pela variação da eficiência quer por variação de retenção, variará a composição no ebulidor e, consequentemente, a composição na base da coluna.

A relação $H_{OG} - m$ que deste modo se poderá obter não coincide com qualquer linha da família atrás referida, mas saltará de uma para outra das linhas referidas, de acordo com a lei de variação de composição da base. Usando outras composições no ebulidor, obteremos outras relações $H_{OG} - m$. Pode acontecer que em muitos casos práticos estas relações sejam próximas umas das outras, o que estaria de acordo com o traçado de uma única relação $H_{OG} - m$ obtida pelos autores referidos (1), (2), (11); mas o que, no entanto, podemos afirmar, pelo que se disse anteriormente, é que essa relação não nos dá nenhuma propriedade da coluna, visto que não é dela que depende.

KAFAROV (2), para não cair nos erros que apontou a KIRSCHBAUM (1), encheu a sua coluna de líquido e assim procurou fazer as suas experiências mantendo retenção aproximadamente constante; por outro lado, esqueceu-se que, a partir do ponto de inversão, em resultado do grande aumento de eficiência, haveria uma acumulação do constituinte mais volátil na coluna e em casos de ebulidores

com pequena quantidade de constituinte mais volátil, a curva $H_{OG} - v$ pode ser afectada de um erro do tipo atribuído a KIRSCHBAUM (1) pelo próprio KAFAROV (2). De facto, se verificarmos os resultados encontrados por COSTA (3) para muito baixas concentrações de metanol no ebulidor, notamos uma queda de eficiência semelhante à que encontrou KIRSCHBAUM (1), e que não pode ser explicado pelo trabalho KAFAROV (2), o que deve ser devido à diminuição da composição da base da coluna pelo efeito apontado.

NOTAÇÃO

- H_{OG} — altura de uma unidade de transferência.
 L — fluxo da fase pesada (líquido) descendo na coluna (moles/segundo).
 M — massa molecular correspondente à composição do topo.
 \bar{M}_L — massa molecular correspondente à composição média logarítmica entre a base e o topo.
 m — coeficiente angular da linha de equilíbrio $\frac{dy^*}{dx}$.
 m_a — coeficiente angular médio entre y_2, y_1 , da linha de equilíbrio.
 $N_{OG}(y_1, y_2)$ — número de unidades de transferência.
 p — pressão reinante.
 Q — mililitros de líquido condensado por minuto.
 v — velocidade de valor na coluna em metros/segundo.
 v_m — volume molar do gás.
 V — fluxo da fase leve (vapor) subindo na coluna (moles/seg.).
 y — fracção molar do componente mais volátil no vapor.
 y_1 — fracção molar do componente mais volátil na base.
 y_2 — fracção molar do componente mais volátil no topo.
 y^* — fracção molar do componente mais volátil em equilíbrio com o líquido deixando a secção da coluna.
 Z — altura útil da coluna.
 ρ_1 — massa específica do líquido com composição do topo (g/cm^3).
 ρ_v — massa específica do vapor com composição logarítmica média na coluna entre a base e o topo (g/cm^3).

BIBLIOGRAFIA

1. Kirschbaum, E., «Destiller-und-Rektifiziertchnik», Springer-Verlag, Berlin, 1950.
2. Kafarov, V. V., «Operation Analysis and Calculation of Fractionating Columns», International Symposium on Distillation, The Institution of Chemical Engineers, London, 1960, p. 153.
3. Costa, M. J. N., «Tese de Doutoramento», Univ. Porto, 1963.
4. Cakaloz, T., «Ph. D. Thesis», Univ. Manchester, 1962.
5. Perry, Y. H., «Chemical Engineers Handbook», 4.^a ed., McGraw-Hill, New York, Secção 13, p. 7.
6. Krell, E., «Handbook of Laboratory Distillation», Edit. E. C. Lumb, Elsevier Publishing Co., New York, p. 536.
7. Sieg, H., *Chem. Ing. Tech.*, **22**, 322 (1950).
8. Chilton, T. H. and Colburn, A. P., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 255 (1935).
9. Norman, W. S., Cakaloz, T., Fresco, A. Z. e Sutcliffe, D. H., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 61 (1963).
10. Duncan, D. W., Koffolt, J. H. and Withrow, J. R., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 259 (1941).
11. Smith, W., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1953.

ABSTRACT

In distillation experiments, two columns are employed with binary mixtures, at the same initial concentrations in the reboiler, on a bench scale. Comparison between classical distillation in pelicular mass transfer and in emulsification conditions is made. In the first part of this work there is an apparent agreement with the experiments of Kafarov. The author does not agree with the statements proposed by several investigators when they try to relate $H_{OG} - m$ as a sound criterium to compare distillation columns, and discusses such criterium.



**ENERGY TRANSFER IN TERNARY
SYSTEMS: THE GENERAL EQUATIONS
FOR NON-RADIATIVE TRANSFER
UNDER STEADY-STATE CONDITIONS
OF EXCITATION**

J. C. CONTE

Núcleo de Química Física Molecular
Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico
Lisboa-I

A general set of equations describing the non-radiative energy transfer process, under steady-state conditions of excitation, in a ternary system where all the molecules concerned are able to form excimers, is derived. It is shown the equations used by different authors can be obtained from the equations derived here. The problem of the transfer among excimer forming molecules where excimer formation has been neglected when the rate constants were evaluated is discussed. Some new particular cases and results are presented.

1 — INTRODUCTION

When a solution containing fluorescent molecules is excited with u. v. radiation of a given wavelength, the energy which reappears as light seldom has the same wavelength. This shows that some energy transfer processes have probably occurred. These energy transfer processes can be either intramolecular, the molecules which are initially excited undergoing non-radiative de-excitation processes before they emit, or intermolecular, if the light is emitted by a different molecule. The intermolecular process can be either radiative, if it involves the emission and reabsorption of photons, or non-radiative.

In recent years, considerable attention has been given to the non-radiative energy transfer process between molecules of different kind in solution (1) (2) (3). This problem, which has a bearing on scintillation studies (4) (5) (6), has its origin on the fact that it is experimentally found (7) (8) (9) that if a solution contains two fluorescent molecules X and Y, the first excited singlet state of Y being lower than that of X, it is possible to observe the fluorescence emission characteristic of Y, even when the optical density of X is much greater than that of Y, for the wavelength of the radiation used to excite the solutions. This shows that some of the initially excited X molecules are able to transfer their energy to Y molecules.

FÖRSTER'S theory resonance transfer (10) (11) has usually been invoked to describe this process, when it occurs non-radiatively. However, the rate constants for transfer, as found experimentally, are in most cases greater than those predicted by the theory (12) (13) (14). This has led to the suggestion (15) that energy migration among energy donor molecules and material diffusion of both energy donor and energy acceptor molecules can contribute to an increase of the transfer rates as compared with the theoretical predictions based only on Förster's theory. Accordingly, theoretical approaches have been presented, either introducing modifications into Förster's theory (16) (17) (14) or including into the diffusion equation the effect of energy migration (18) (19) (20) and Förster's resonance transfer (18) (21). In some cases, decay time measurements (22) (23) and the derivation of equations describing the variation of the emission inten-

sities with time following excitation by a flash (24) (25) have been used with advantage to assess the validity of the theory to be applied to each particular case, either coupled with steady state intensity measurements (24) (26) (27) or not (23) (28) (29). Experimentally, the systems used to study this problem have been, in most cases, only binary systems, in which only an energy donor and an energy acceptor are present (9) (21), although sometimes both are dissolved in a transparent solvent (12) (14). Ternary systems have been used in some cases, mainly in connection with scintillation studies, the solution being excited with ionizing radiation (30) (31) (32). For each case, the appropriate kinetic schemes were presented, and used as the basis for the analysis of the results, and ultimately for the evaluation of the transfer rate constants. Where any of the fluorescent molecules present in the system can form excimers, the kinetic scheme, and hence the analysis of the results, is more elaborated (33) (26) (34). However, if the consideration of excimers has any relation with the energy migration process, as it has been suggested in recent publications (35) (36) than the study of energy transfer processes involving excimer forming molecules may be of considerable interest. Furthermore, recently published work presents conflicting views on the contribution of excimers for the energy transfer process (35) (36) (37).

It is the purpose of this work to present a general kinetic scheme for the non-radiative energy transfer process under steady-state conditions of excitation in a ternary system where all the molecules concerned are able to form excimers. It will be shown that the equations used by different authors can be obtained from the general equations derived here. Since some studies have been presented involving excimer forming molecules, although excimer formation has been neglected in the analysis of the results, it will be shown what is the actual meaning of the constants evaluated using the simplified kinetic scheme in which excimer formation is not taken into account. The application of the general equations to some particular cases together with some experimental results obtained in this laboratory will be presented. The experimental techniques used for these studies have already been described in previous publications (38) (39).

2 — DERIVATION OF THE GENERAL EQUATIONS

2.1 — GENERAL CONSIDERATIONS

Let us consider a ternary system, containing a solvent X (molar concentration c_X) a primary solute Y (molar concentration c_Y) and a secondary solute Z (molar concentration c_Z). A «inert» solvent (transparent to the exciting radiation), may be added, in order to vary c_X , which, otherwise, is the concentration corresponding to X in pure liquid form. We shall consider the general case where X, Y and Z form excimers, due to the interaction between an excited molecule in its first excited singlet state and a molecule of the same kind in the ground state.

If the energies of the lowest excited monomer singlet states (E_1) decrease in the order $E_{1X} > E_{1Y} > E_{1Z}$, then when solvent molecules are excited they can transfer their energy to the primary solute molecules ($X \rightarrow Y$ transfer) and the latter can transfer their energy to the secondary solute molecules ($Y \rightarrow Z$ transfer). Direct $X \rightarrow Z$ transfer must also be taken into account (34) which means that the intensity of Z emission when X is excited will depend on the $X \rightarrow Z$ and $X \rightarrow Y \rightarrow Z$ transfer processes, occurring simultaneously. Since excimers are dissociated in the ground state, direct excitation to the excimer state (either due to direct absorption of the exciting light (40) or to non-radiative transfer (38) has not to be considered.

In the derivation of the general equations for the intensities of monomer and excimer emission of X, Y, Z, we shall assume that the solutions are excited, under steady state conditions of excitation, with ultraviolet radiation of intensity I_0 (expressed in Einstein. s^{-1}) and that, for the concentrations c_X , c_Y , c_Z used it is possible to consider separately the following cases of excitation:

- a) Z excitation — only secondary solute molecules (Z) are initially excited.
- b) Y excitation — only primary solute molecules (Y) are initially excited, direct absorption of the exciting radiation by Z being negligible.
- c) X excitation — only solvent molecules (X) are initially excited, direct absorption of the exciting radiation by either Y or Z being negligible.

Solvent excitation in cases *a*) and *b*) primary solute excitation in case *a*) does not need to be considered, if the first excited singlet states S_{1X} , S_{1Y} , S_{1Z} are well separated. We shall consider this to be the case. Radiative energy transfer will be neglected. Correction for this transfer as well as for any absorption by X in cases *a*) and *b*) and by Y in cases *a*) will be deferred to a later publication.

The reactions that can take place when the solutions are excited with light of the appropriate wavelength are indicated in table I. It is assumed that X and molecules have no quenching effect upon excited Z molecules and that X molecules do not quench excited Y and Z molecules.

2.2—Z EXCITATION

When the solutions do not contain oxygen, only reactions 2 and 22 to 27 have to be considered, with $k_{OZ} = 1$. Under steady state conditions of excitation with u.v. radiation of intensity I_O^Z , the intensities of monomer (ξ_{MZ}) and excimer (ξ_{DZ}) secondary solute emission will be given by

$$\xi_{MZ} = \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q_{MZ} I_O^Z \quad (1)$$

$$\xi_{DZ} = \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q_{DZ} I_O^Z \quad (2)$$

where

$$q_{MZ} = \frac{k_{fMZ}}{k_{fMZ} + k_{iMZ}} \equiv \frac{k_{fMZ}}{k_{MZ}} \quad (3)$$

and

$$q_{DZ} = \frac{k_{fDZ}}{k_{fDZ} + k_{iDZ}} \equiv \frac{k_{fDZ}}{k_{DZ}} \quad (4)$$

are the quantum efficiencies of monomer and excimer secondary solute emissions, respectively, and

$$c_{hZ} = \frac{k_{MZ} (k_{DZ} + k_{MDZ})}{k_{DZ} k_{DMZ}} \quad (5)$$

is the half-value concentration (14) for the monomer-excimer Z emission (i. e., the concentration c_Z

for which the quantum yield of monomer emission is half of the yield at infinite dilution and the quantum yield of excimer emission is half of the yield at infinite concentration).

When the solutions contain oxygen at concentration $[O_2]$, reactions 32 and 33 from table I must also be considered. Defining the quantities

$$\gamma'_{MZ} = \frac{k'_{MZ}}{k_{MZ}} \quad (6)$$

$$\gamma'_{DZ} = \frac{k'_{DZ}}{k_{DZ}} \quad (7)$$

$$\gamma'_{MDZ} = \frac{k'_{DZ}}{k_{DZ} + k_{MDZ}} \quad (8)$$

it is easy to see that under the same conditions of excitation the intensities of monomer (ξ'_{MZ}) and excimer (ξ'_{DZ}) secondary solute emission are given by

$$\xi'_{MZ} = \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q'_{MZ} I_O^Z \quad (9)$$

$$\xi'_{DZ} = \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q'_{DZ} I_O^Z \quad (10)$$

where the quantum efficiencies of monomer (q'_{MZ}) and excimer (q'_{DZ}) emission are

$$q'_{MZ} = \frac{q_{MZ}}{1 + \gamma'_{MZ} [O_2]} \quad (11)$$

$$q'_{DZ} = \frac{q_{DZ}}{1 + \gamma'_{DZ} [O_2]} \quad (12)$$

and the half-value concentration c'_{hZ} is now

$$c'_{hZ} = c_{hZ} \frac{1 + \gamma'_{MZ} [O_2]}{1 + \gamma'_{DZ} [O_2]} (1 + \gamma'_{MDZ} [O_2]) \quad (13)$$

Obviously these equations can be applied if the solutions contain a quenching agent other than oxygen, provided the quenching effect can be described by reactions similar to 32 and 33.

2.3—Y EXCITATION

For deoxygenated solutions, reactions 2 and 14 to 27 of table I must now be taken into account,

Table I

Reaction	Rate (s ⁻¹)	Process
(1) $M_X \rightarrow M_X^*$	k_{OX}	solvent (X) excitation
(2) $M_Y \rightarrow M_Y^*$	k_{OY}	primary solute (Y) excitation
(3) $M_Z \rightarrow M_Z^*$	k_{OZ}	secondary solute (Z) excitation
(4) $M_X^* \rightarrow M_X + h\nu_{MX}$	k_{fMX}	monomer emission (X)
(5) $M_X^* \rightarrow M_X$	k_{iMX}	monomer intramolecular radiationless deactivation (X)
(6) $M_X^* + M_X \rightarrow D_X^*$	$k_{DMX}c_X$	excimer formation (X)
(7) $M_X^* \rightarrow M_X^* + M_X$	k_{MDX}	excimer dissociation (X)
(8) $D_X^* \rightarrow M_X + M_X + h\nu_{DX}$	k_{fDX}	excimer emission (X)
(9) $D_X^* \rightarrow M_X + M_X$	k_{iDX}	excimer intramolecular radiationless deactivation (X)
(10) $M_X^* + M_Y \rightarrow M_X + M_Y^*$	$k_{YX}^m c_Y$	X \rightarrow Y transfer (from the solvent monomer)
(11) $D_X^* + M_Y \rightarrow M_X + M_X + M_Y^*$	$k_{YX}^d c_Y$	X \rightarrow Y transfer (from the solvent excimer)
(12) $M_X^* + M_Z \rightarrow M_X + M_Z^*$	$k_{ZX}^m c_Z$	X \rightarrow Z transfer (from the solvent monomer)
(13) $D_X^* + M_Z \rightarrow M_X + M_X + M_Z^*$	$k_{ZX}^d c_Z$	X \rightarrow Z transfer (from the solvent excimer)
(14) $M_Y^* \rightarrow M_Y + h\nu_{MY}$	k_{fMY}	monomer emission (Y)
(15) $M_Y^* \rightarrow M_Y$	k_{iMY}	monomer intramolecular radiationless deactivation (Y)
(16) $M_Y^* + M_Y \rightarrow D_Y^*$	$k_{DMY}c_Y$	excimer formation (Y)
(17) $D_Y^* \rightarrow M_Y^* + M_Y$	k_{MDY}	excimer dissociation (Y)
(18) $D_Y^* \rightarrow M_Y + M_Y + h\nu_{DY}$	k_{fDY}	excimer emission (Y)
(19) $D_Y^* \rightarrow M_Y + M_Y$	k_{iDY}	excimer intramolecular radiationless deactivation (Y)
(20) $M_Y^* + M_Z \rightarrow M_Y + M_Z$	$k_{ZY}^m c_Z$	Y \rightarrow Z transfer (from the primary solute monomer)
(21) $D_Y^* + M_Z \rightarrow M_Y + M_Y + M_Z^*$	$k_{ZY}^d c_Z$	Y \rightarrow Z transfer (from the primary monomer excimer)
(22) $M_Z^* \rightarrow M_Z + h\nu_{MZ}$	k_{fMZ}	monomer emission (Z)
(23) $M_Z^* \rightarrow M_Z$	k_{iMZ}	monomer intramolecular radiationless deactivation (Z)
(24) $M_Z^* + M_Z \rightarrow D_Z^*$	$k_{DMZ}c_Z$	excimer formation (Z)
(25) $D_Z^* \rightarrow M_Z^* + M_Z$	k_{MDZ}	excimer dissociation (Z)
(26) $D_Z^* \rightarrow M_Z + M_Z + h\nu_{DZ}$	k_{fDZ}	excimer emission (Z)
(27) $D_Z^* \rightarrow M_Z + M_Z$	k_{iDZ}	excimer intramolecular radiationless deactivation (Z)
(28) $M_X^* + [O_2] \rightarrow M_X$	k'_{MX}	monomer oxygen quenching (X)
(29) $D_X^* + [O_2] \rightarrow M_X + M_X$	k'_{DX}	excimer oxygen quenching (X)
(30) $M_Y^* + [O_2] \rightarrow M_Y$	k'_{MY}	monomer oxygen quenching (Y)
(31) $D_Y^* + [O_2] \rightarrow M_Y + M_Y$	k'_{DY}	excimer oxygen quenching (Y)
(32) $M_Z^* + [O_2] \rightarrow M_Z$	k'_{MZ}	monomer oxygen quenching (Z)
(33) $D_Z^* + [O_2] \rightarrow M_Z + M_Z$	k'_{DZ}	excimer oxygen quenching (Z)

with $k_{oY} = 1$. Under steady state conditions of excitation with u.v. radiation of intensity I_o^Y , the intensities of monomer (η_{MY}) and excimer (η_{DY}) primary solute emission, and monomer (η_{MZ}) and excimer (η_{DZ}) secondary solute emission will be given by

$$\eta_{MY} = \frac{\Gamma_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} q_{MY} I_o^Y \quad (14)$$

$$\eta_{DY} = \frac{c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} q_{oY} I_o^Y \quad (15)$$

$$\eta_{MZ} = \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z \Gamma_Y + \sigma_{ZY}^d c_Z c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q_{MZ} I_o^Y \quad (16)$$

$$\eta_{DZ} = \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z \Gamma_Y + \sigma_{ZY}^d c_Z c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \frac{c_Z}{c_{oZ} + c_Z} q_{DZ} I_o^Y \quad (17)$$

where

$$q_{MY} = \frac{k_{fMY}}{k_{fMY} + k_{iMY}} \equiv \frac{k_{fMY}}{k_{MY}} \quad (18)$$

$$q_{DY} = \frac{k_{fDY}}{k_{fDY} + k_{iDY}} \equiv \frac{k_{fDY}}{k_{DY}} \quad (19)$$

are the quantum efficiencies of monomer and excimer primary solute emissions, respectively,

$$\sigma_{ZY}^m = \frac{k_{ZY}^m}{k_{MY}} \quad (20)$$

$$\sigma_{ZY}^d = \frac{k_{ZY}^d}{k_{DY}} \quad (21)$$

are the «Stern-Volmer constants» for the monomer and excimer $Y \rightarrow Z$ transfer, respectively, and

$$\Gamma_Y = c_{hY} (1 + \gamma_Y \sigma_{ZY}^d c_Z) \quad (22)$$

where

$$c_{hY} = \frac{k_{MY}(k_{DY} + k_{MDY})}{k_{DY} k_{DMY}} \quad (23)$$

is the half-value concentration for monomer-excimer Y emission and

$$\gamma_Y = \frac{k_{DY}}{k_{DY} + k_{MDY}} \quad (24)$$

Comparing equations 1, 2, 16 and 17 it is easily seen that the quantity

$$F_{ZY} = \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z \Gamma_Y + \sigma_{ZY}^d c_Z c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \quad (25)$$

represents the fraction of excited Y molecules (either monomer or excimer) which transfer their energy to Z. Then it may be called the energy transfer coefficient for $Y \rightarrow Z$ transfer.

When the solution contains oxygen, reactions 30 to 33 from table I must also be taken into account. By analogy with 6, 7 and 8 we may define

$$\chi'_{MY} = \frac{k'_{MY}}{k_{MY}} \quad (26)$$

$$\chi'_{DY} = \frac{k'_{DY}}{k_{DY}} \quad (27)$$

$$\chi'_{MDY} = \frac{k'_{DY}}{k_{DY} + k_{MDY}} \quad (28)$$

The intensities of monomer (η'_{MY}) and excimer (η'_{DY}) primary solute emission and of monomer (η'_{MZ}) and excimer (η'_{DZ}) secondary solute emission are given by

$$\eta'_{MY} = \frac{\Gamma_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} q'_{MY} I_o^Y \quad (29)$$

$$\eta'_{DY} = \frac{c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} q'_{DY} I_o^Y \quad (30)$$

$$\eta'_{MZ} = \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_Y + \sigma'_{ZY}c_Zc_Y}{(1 + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma'_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} \cdot \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q'_{MZ}I_o^Y \quad (31)$$

$$\eta'_{DY} = \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_Y + \sigma'_{ZY}c_Zc_Y}{(1 + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma'_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} \cdot \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q'_{DZ}I_o^Y \quad (32)$$

where

$$\sigma'_{ZY}{}^m = \frac{\sigma_{ZY}^m}{1 + \chi'_{MY}[O_2]} \quad (33)$$

$$\sigma'_{ZY}{}^d = \frac{\sigma_{ZY}^d}{1 + \chi'_{DY}[O_2]} \quad (34)$$

are the Stern-Volmer constants for monomer and excimer $Y \rightarrow Z$ transfer, respectively.

$$q_{MY} = \frac{q_{MY}}{1 + \chi'_{MY}[O_2]} \quad (35)$$

$$q'_{DY} = \frac{q_{DY}}{1 + \chi'_{DY}[O_2]} \quad (36)$$

are the quantum efficiencies of monomer and excimer primary solute emissions in the presence of

oxygen, respectively, and

$$\Gamma'_Y = c_{hY}(1 + \gamma'_Y\sigma'_{ZY}c_Z) \quad (37)$$

with

$$c_{hY} = c_{hY} \frac{1 + \chi'_{MY}[O_2]}{1 + \chi'_{DY}[O_2]} (1 + \chi'_{MDY}[O_2]) \quad (38)$$

$$\gamma'_Y = \gamma_Y \frac{1 + \chi'_{DY}[O_2]}{1 + \chi'_{MDY}[O_2]} \quad (39)$$

The energy transfer coefficient for $Y \rightarrow Z$ transfer in the presence of oxygen will be given by

$$F_{YZ} = \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_Y + \sigma'_{ZY}c_Zc_Y}{1 + \sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} \quad (40)$$

2.4 — X EXCITATION

If we consider now that the solution is excited with u.v. radiation of intensity I_o^X , and that there is no oxygen present, reactions 1 and 4 to 27 in Table I must be considered, with $k_{oX} = 1$. Then a steady state analysis leads to the following expressions for the intensities of monomer (ξ_{MX}) and excimer (ξ_{DX}) solvent emission, monomer (ξ_{MY}) and excimer (ξ_{DY}) primary solute emission, monomer (ξ_{MZ}) and excimer (ξ_{DZ}) secondary solute emission

$$\xi_{MX} = \frac{\Gamma_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} q_{MX}I_o^X \quad (41)$$

$$\xi_{DX} = \frac{c_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} q_{DX}I_o^X \quad (42)$$

$$\xi_{MY} = \frac{\sigma'_{YX}c_Y\Gamma_X + \sigma'_{YX}c_Yc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \times \frac{\Gamma_Y}{(1 + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} q_{MY}I_o^X \quad (43)$$

$$\zeta_{DY} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y \Gamma_X + \sigma_{YX}^d c_Y c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \times \frac{c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} q_{DY} I_0^X \quad (44)$$

$$\zeta_{MZ} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y \Gamma_X + \sigma_{YX}^d c_Y c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \times \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z \Gamma_Y + \sigma_{ZY}^d c_Z c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q_{MZ} I_0^X + \frac{\sigma_{ZX}^m c_Z \Gamma_X + \sigma_{ZX}^d c_Z c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q_{MZ} I_0^Y \quad (45)$$

$$\zeta_{DZ} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y \Gamma_X + \sigma_{YX}^d c_Y c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \times \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z \Gamma_Y + \sigma_{ZY}^d c_Z c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q_{DZ} I_0^X + \frac{\sigma_{ZX}^m c_Z \Gamma_X + \sigma_{ZY}^d c_Z c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q_{DZ} I_0^X \quad (46)$$

where

$$q_{MX} = \frac{k_{fMX}}{k_{fMX} + k_{iMX}} \equiv \frac{k_{fDX}}{k_{MX}} \quad (47)$$

and

$$q_{DX} = \frac{k_{fDX}}{k_{fDX} + k_{iDX}} \equiv \frac{k_{fDX}}{k_{DX}} \quad (48)$$

are the quantum efficiencies of monomer and excimer solvent emissions, respectively,

$$\sigma_{YX}^m = \frac{k_{YX}^m}{k_{MX}} \quad (49)$$

$$\sigma_{YX}^d = \frac{k_{YX}^d}{k_{DX}} \quad (50)$$

are the Ster-Volmer constants for the monomer and excimer X → Y transfer, respectively,

$$\sigma_{ZX}^m = \frac{k_{ZX}^m}{k_{MX}} \quad (51)$$

$$\sigma_{ZX}^d = \frac{k_{ZX}^d}{k_{DX}} \quad (52)$$

are the Stern-Volmer constants for the monomer and excimer X → Z transfer, respectively, and

$$\Gamma_X = c_{hX} [1 + \gamma_X (\sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z)] \quad (53)$$

where

$$c_{hX} = \frac{k_{MX} (k_{DX} + k_{MDX})}{k_{DX} k_{DMX}} \quad (54)$$

is the half-value concentration for monomer and excimer X emission, and

$$\gamma_X = \frac{k_{DX}}{k_{DX} + k_{MDX}} \quad (55)$$

An inspection to the equations 45 and 46 shows that the fraction of excited solvent molecules that transfer their energy to primary solute (i.e. the energy transfer coefficient for X → Z transfer) is given by

$$F_{YX} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y \Gamma_X + \sigma_{YX}^d c_Y c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \quad (56)$$

while the energy transfer coefficient for direct X → Z transfer is

$$F_{ZX} = \frac{\sigma_{ZX}^m c_Z \Gamma_X + \sigma_{ZX}^d c_Z c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y + \sigma_{ZX}^m c_Z) \Gamma_X + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y + \sigma_{ZX}^d c_Z) c_X} \quad (57)$$

Thus the overall energy transfer coefficient for $X \rightarrow Z$ transfer which includes the direct transfer and the two-step $X \rightarrow Y \rightarrow Z$ transfer will be

$$F_{ZYX} = F_{YX}F_{ZY} + F_{ZX} \quad (58)$$

When the solution contains oxygen, reactions 28 to 33 from table I must also be taken into account. Then the intensities of monomer (ξ'_{MX}) and excimer (ξ'_{DX}) solvent emission, monomer (ξ'_{MY}) and excimer (ξ'_{DY}) primary solute emission, monomer (ξ'_{MZ}) and excimer (ξ'_{DZ}) secondary solute emission are given by

$$\xi'_{MX} = \frac{\Gamma'_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} q'_{MX}I_0^X \quad (59)$$

$$\xi'_{DX} = \frac{c_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} q'_{DX}I_0^X \quad (60)$$

$$\xi'_{MY} = \frac{\sigma'_{YX}c_Y\Gamma'_X + \sigma'_{YX}c_Yc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \times \\ \times \frac{\Gamma'_Y}{(1 + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma'_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} q'_{MY}I_0^X \quad (61)$$

$$\xi'_{DY} = \frac{\sigma'_{YX}c_Y\Gamma'_X + \sigma'_{YX}c_Yc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \times \\ \times \frac{c_Y}{(1 + \sigma'_{ZX}c_Z)c_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} q'_{DY}I_0^X \quad (62)$$

$$\xi'_{MZ} = \frac{\sigma'_{YX}c_Y\Gamma'_X + \sigma'_{YX}c_Yc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \times \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_Y + \sigma'_{ZY}c_Zc_Y}{(1 + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma'_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} \\ \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Z} q'_{MZ}I_0^X + \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_X + \sigma'_{ZX}c_Zc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \frac{c_{hZ}}{c_{hZ} + c_Y} q'_{MZ}I_0^X \quad (63)$$

$$\xi'_{DZ} = \frac{\sigma'_{YX}c_Y\Gamma'_X + \sigma'_{YX}c_Yc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \times \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_Y + \sigma'_{ZY}c_Zc_Y}{(1 + \sigma'_{ZY}c_Z)\Gamma'_Y + (1 + \sigma'_{ZY}c_Z)c_Y} \\ \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q'_{DZ}I_0^X + \frac{\sigma'_{ZY}c_Z\Gamma'_X + \sigma'_{ZX}c_Zc_X}{(1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)\Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX}c_Y + \sigma'_{ZX}c_Z)c_X} \frac{c_Z}{c_{hZ} + c_Z} q'_{DZ}I_0^X \quad (64)$$

where

$$\sigma'_{YX} = \frac{\sigma_{YX}^m}{1 + \chi'_{MX}[O_2]} \quad (65)$$

and

$$\sigma'_{YX}^d = \frac{\sigma_{YX}^d}{1 + \chi'_{DX}[O_2]} \quad (66)$$

are the Stern-Volmer constants for monomer and excimer $X \rightarrow Y$ transfer in the presence of oxygen, respectively,

$$\sigma'_{ZX} = \frac{\sigma_{ZX}^m}{1 + \chi'_{MX}[O_2]} \quad (67)$$

and

$$\sigma_{ZX}^d = \frac{\sigma_{ZX}^d}{1 + \gamma'_{DX}[O_2]} \quad (68)$$

are the Stern-Volmer constants for monomer and excimer $X \rightarrow Z$ transfer in the presence of oxygen, respectively,

$$q'_{MX} = \frac{q_{MX}}{1 + \gamma'_{MX}[O_2]} \quad (69)$$

and

$$q'_{DX} = \frac{q_{DX}}{1 + \gamma'_{DX}[O_2]} \quad (70)$$

are the quantum efficiencies of monomer and excimer emissions,

$$\Gamma'_X = c'_{hX} [1 + \gamma'_X (\sigma'_{YX} c_Y + \sigma'_{ZX} c_Z)] \quad (71)$$

$$c'_{hX} = c_{hX} \frac{1 + \gamma'_{MX}[O_2]}{1 + \gamma'_{DX}[O_2]} (1 + \gamma'_{MDX}[O_2]) \quad (72)$$

$$\gamma'_X = \gamma_X \frac{1 + \gamma'_{DX}[O_2]}{1 + \gamma'_{MDX}[O_2]} \quad (73)$$

In all these equations,

$$\gamma'_{MX} = \frac{k'_{MX}}{k_{MX}} \quad (74)$$

$$\gamma'_{DX} = \frac{k'_{DX}}{k_{DX}} \quad (75)$$

$$\gamma'_{MDX} = \frac{k'_{DX}}{k'_{DX} + k_{MDX}} \quad (76)$$

The energy transfer coefficient F'_{YX} for the $X \rightarrow Y$ transfer, the energy transfer coefficient F'_{ZX} for the direct $X \rightarrow Z$ transfer and the overall energy transfer coefficient F'_{ZYX} for the $X \rightarrow Z$ transfer are now given by

$$F'_{YX} = \frac{\sigma'_{YX} c_Y \Gamma'_X + \sigma'_{YX} c_Y c_X}{(1 + \sigma'_{YX} c_Y + \sigma'_{ZX} c_Z) \Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX} c_Y + \sigma'_{ZX} c_Z) c_X} \quad (77)$$

$$F'_{ZX} = \frac{\sigma'_{ZX} c_Z \Gamma'_X + \sigma'_{ZX} c_Z c_X}{(1 + \sigma'_{YX} c_Y + \sigma'_{ZX} c_Z) \Gamma'_X + (1 + \sigma'_{YX} c_Y + \sigma'_{ZX} c_Z) c_X} \quad (78)$$

$$F'_{ZYX} = F'_{YX} F'_{ZY} + F_{ZX} \quad (79)$$

3 — DISCUSSION

3.1 — BINARY SYSTEMS WHERE THE ENERGY DONOR DOES NOT FORM EXCIMERS

In a liquid system, and under steady state conditions of excitation, the Stern-Volmer constants for energy transfer are easily obtained from the variations of the donor intensities with the acceptor concentration, provided the donor does not form excimers. In fact, let us consider the case of a ternary system (XYZ) where Y does not form excimers, and let us assume that only Y molecules are ini-

tially excited. For deoxygenated solutions, equations 14 to 25 are now to be applied. The fact that Y does not form excimers can be introduced in the general equations through the condition

$$c_{hY} \gg c_Y \quad (80)$$

Then, since $q_D = 0$ and $\sigma'_{ZY} = 0$, equations 14 and 22 give

$$\gamma_{MY} = \frac{1}{1 + \sigma'_{ZY} c_Z} q_{MY} I_0^Y \quad (81)$$

and so

$$\frac{1}{r_{MY}} = \frac{1}{I_0^Y} (1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \quad (82)$$

The ratio between the slope and the intercept of this straight line gives the value of σ_{ZY}^m . Knowing k_{MY} (i.e., the reciprocal of the Y decay time in the absence of Z) it is then possible to evaluate k_{ZY}^m from equation 20.

Equations 81 and 28 have been used by a number of authors (13) (42). The contribution of radiative transfer from Y to Z, which may be quite important (43) must be taken into account before the equations are applied. Alternatively, the effect of radiative transfer may be included into the equations 12 (44) with the advantage that the variation of donor intensities with the wavelength of emission (due to the variation of the extinction coefficient of the acceptor molecules) offers a means of a more reliable correction for the radiative transfer (45) (46).

The variation of the acceptor intensities with acceptor concentration can also be used to obtain the transfer rate constants when the donor does not form excimers. For simplicity, let us assume that the acceptor Z does not form excimers. As before, we can use the general equations with

$$c_{hZ} \gg c_Z \quad (83)$$

For deoxygenated solutions, equation 16 gives

$$r_{MZ} = \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z}{1 + \sigma_{ZY}^m c_Z} q_{MZ} I_0^Y \quad (84)$$

The energy transfer coefficient is then (cf. equation 15)

$$F_{ZY} = \frac{\sigma_{ZY}^m c_Z}{1 + \sigma_{ZY}^m c_Z} \quad (85)$$

Assuming that radiative transfer is unimportant, the energy transfer coefficient is best evaluated by comparing the intensities observed when the donor is excited and transfers its energy to the acceptor with the intensities observed when only the acceptor is excited. It is obvious from equations 16 and 1 that

$$F_{ZY} = \frac{r_{MZ}}{\zeta_{MZ}} \frac{I_0^Z}{I_0^Y} \quad (86)$$

An integrating solution (47) can be used to obtain I_0^Z/I_0^Y and hence F_{ZY} is easily evaluated. In a practical case, solutions containing only the acceptor can be used integrating solutions (48) with the advantage that any effect of concentration emission is readily accounted for, if η_{MZ} and ζ_{MZ} are measured for the same concentration c_Z . In fact, equations 1 and 16 can be adapted to the case where concentration quenching (49) of Z emission occurs, if we define

$$\sigma_Z = \frac{1}{c_{hZ}} \quad (87)$$

as the quenching constant. Then,

$$r_{MZ} = F_{YZ} \frac{q_Z}{1 + \sigma_Z c_Z} I_0^Z \quad (88)$$

$$\zeta_{MZ} = \frac{q_Z}{1 + \sigma_Z c_Z} I_0^Z \quad (89)$$

from which equation 86 is again obtained.

This result shows that it is possible to evaluate the energy transfer coefficients F_{ZY} even when Z does not form excimers, provided we use the ratios η_{MZ}/ζ_{MZ} or η_{DZ}/ζ_{DZ} to obtain equation 86. In any case, if direct absorption by Z is not negligible, an expression for F_{ZY} is easily derived (50) which includes the fraction of the exciting radiation initially absorbed by Y and Z.

From the values of the energy transfer coefficients F_{ZY} obtained by any of these methods, the Stern-Volmer rate constants σ_{ZY}^m can be found from the linear relationship

$$\frac{c_Z}{F_{ZY}} = \frac{1}{\sigma_{ZY}^m} + c_Z \quad (90)$$

As before, from the knowledge of σ_{ZY}^m and k_{MY} , the rate constant k_{ZY}^m is evaluated.

These equations have been used by several authors (48) (51) although some criticisms to this method can be made (2) since the corrections for radiative transfer are more difficult to evaluate.

For oxygenated solutions, equations similar to those above can be derived, from the general equations 6 to 13 and 26 to 40. The fact that Y does not form excimers is introduced in the general equation by considering

$$c'_{hY} \gg c_Y \quad (91)$$

Since $q'_D = 0$ and $\sigma'_{ZY} = 0$, we get

$$\eta'_{MY} = \frac{1}{1 + \sigma'_{ZY} c_Z} q'_{MY} I_O^Y \quad (92)$$

$$\frac{1}{\eta'_{MY}} = \frac{1}{q'_{MY} I_O^Y} (1 + \sigma'_{ZY} c_Z I) \quad (93)$$

The energy transfer coefficient is now

$$F'_{ZY} = \frac{\eta'_{MZ}}{\zeta'_{MZ}} \frac{I_O^Z}{I_O^Y} \quad (94)$$

this relationship being valid even where there is concentration quenching or when Z forms excimers. In the latter case we have also

$$F'_{ZY} = \frac{\eta'_{DZ}}{\zeta'_{DZ}} \frac{I_O^Z}{I_O^Y} \quad (95)$$

the energy transfer coefficient F'_{ZY} being related to the Stern-Volmer constant σ'^m_{ZY} through

$$F'_{ZY} = \frac{\sigma'^m_{ZY} c_Z}{1 + \sigma'^m_{ZY} c_Z} \quad (96)$$

from which

$$\frac{c_Z}{F'_{ZY}} = \frac{1}{\sigma'^m_{ZY}} + c_Z \quad (97)$$

From the values of σ'^m obtained by any of these methods, it is possible to evaluate the energy transfer rate constant, if the decay time of the donor emission is known. From equations 33, 20 and 26

$$\sigma'^m_{ZY} = \frac{k'_{ZY}}{k_{MY}} \frac{1}{1 + \zeta'_{MY} [O_2]} = \frac{k'_{ZY}}{k_{MY} + k'_{MY} [O_2]} \quad (98)$$

where $k_{MY} + k'_{MY} [O_2]$ is the reciprocal of the donor decay time in the absence of acceptor (but with oxygen present). On the other hand, if σ'^m_{ZY} and σ'^m_{ZY} are evaluated, it is possible to obtain the oxygen quenching rate constant for the donor emission,

$$\frac{\sigma'^m_{ZY}}{\sigma'^m_{ZY}} - 1 = \zeta'_{MY} [O_2] \quad (99)$$

provided k_{MY} and the oxygen concentration are known and we make use of equation 26. Obviously, if instead of oxygen, another quenching agent is used, the quenching constant can be easily obtained once the energy transfer coefficients for $Y \rightarrow Z$ transfer for various quencher concentrations are evaluated. It is easy to see that by analogy with 99

$$\frac{\sigma'^m_{ZY}}{\sigma'^m_{QZY}} - 1 = \frac{k'_{QMY}}{k_{MY}} [Q] \quad (100)$$

where σ'^m_{QMY} is the Stern-Volmer constant for the $Y \rightarrow Z$ transfer for the solution containing the quenching agent Q at concentration [Q] and k'_{QMY} is the quenching constant for the donor emission. Here again the quenching constant can be evaluated from the knowledge of energy transfer coefficients for various quencher concentrations but it is also possible to obtain directly k'_{YZ} if the decay time of the donor in the presence of quencher is known.

These equations have been used mainly when the donor intensity is too low to be measured accurately, either due to its low quantum yield or to the fact that the transfer coefficient is high. The use of quenchers has also been used either to evaluate the Stern-Volmer rate constants (52) or to obtain the quenching constants (53) mainly when the donor emission intensities are low (it is worth noting that, regardless of the transfer efficiency, the donor emission intensity is proportional to the donor quantum efficiency, while the acceptor emission intensity is proportional to the quantum yield of acceptor emission, which is usually higher).

3.2 — BINARY SYSTEMS WHERE THE ENERGY DONOR FORMS EXCIMERS

In the study of the energy transfer processes in liquid systems, it has been common practice to use the energy donor as a solvent (e.g. benzene and alkylbenzenes and liquid naphthalene derivatives), in which a suitable solute (e.g. an oxazole derivative) is dissolved. Most of the work done on these systems has been analysed neglecting any excimer formation among the energy donor molecules. The equations for this case are easily obtained from the general equations derived before. In fact let us

consider a binary system XY and let us assume that neither X nor Y form excimers. As before, these conditions may be introduced with the conditions

$$c_{hX} \gg c_X \quad c_{hY} \gg c_Y \quad (101)$$

Since no secondary solute is present, $c_Z = 0$. Then, from equation 43 we get

$$\zeta_{MY} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y}{1 + \sigma_{YX}^m c_Y} q_{MY} I_0^X \quad (102)$$

which is obviously similar to equation 84, the energy transfer coefficient for the X → Y transfer being now (cfr. equation 85)

$$F_{YX} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y}{1 + \sigma_{YX}^m c_Y} \quad (103)$$

The Stern-Volmer rate constant σ_{XY}^m is readily obtained from

$$\frac{c_Y}{F_{YX}} = \frac{1}{\sigma_{YX}^m} + c_Y \quad (104)$$

and the rate constant for the X → Y transfer is then calculated from

$$\sigma_{YX}^m = k_{YX}^m \tau_X^o \quad (105)$$

where τ_X^o is the decay time of the solvent molecules in the absence of solute. Obviously, if the solvent does not form excimers $\tau_X^o = 1/k_{MX}$ and we get equation 49.

These equations have been used by a number of authors (48) (28) (50) and the fact that c_Y/F_{YX} plotted against c_Y gives a straight line has been considered as a proof that this simplified kinetic scheme, which does not consider any excimer formation among solvent molecules, is valid. Nevertheless, and in contrast with some measurements in ternary systems, under conditions of primary solute excitation (51), the rate constants for energy transfer calculate from equation 105 were found to be greater than those predicted from Forster's theory of resonance transfer. This has led to the assumption that material diffusion, energy migration among excited molecules or both processes might be responsible for the increased rates of energy transfer as mentioned in the introduction. The presence of an energy migration effect raises however the ques-

tion of a possible dependence of the energy transfer rate constant on the donor concentration. It is unfortunate that only a few studies have been presented on this (48) (54) (55).

The fact that solvent molecules may form excimers has only recently (33) (56) (36) been considered in the analysis of the energy transfer process. This is however quite important because most of the molecules which have been used as solvents do in fact form excimers. Since excimer formation depends on the concentration, it is obvious that any studies on the effect of solvent concentration (which are essential for the understanding of the energy migration processes) must take excimer formation into account. It may be argued that if excimer formation is relevant for the energy transfer then the linear relationship 105 should not be valid, since it is based on a very simplified kinetic scheme. However, it is easily seen from the general equations derived before, that this is not the case, provided the rate constants which can be evaluated from the simplified equations are regarded as «average rate constants». In fact, for benzene and naphthalene derivatives, which, as mentioned before, are the most commonly used solvents, the rate constants for excimer formation and dissociation are very fast compared with the constants for monomer and excimer deactivation (57) (58). This means that

$$k_{MDX} k_{DMX} c_X \gg k_{DX} k_{MX} \quad (106)$$

Then, from equations (54) and (55)

$$c_{hX} \approx \frac{k_{MX} k_{MDX}}{k_{DX} k_{DMX}} \quad (107)$$

$$\gamma_X \approx \frac{k_{DX}}{k_{MDX}} \ll 1 \quad (108)$$

If it is also assumed that

$$\gamma_X \sigma_{YX}^d c_Y \ll 1 \quad (109)$$

then, from equation 43 and remembering that in the case under consideration $c_Z = 0$ and Y is assumed not to form excimers, it is seen that

$$\zeta_{MY} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y c_{hX} + \sigma_{YX}^d c_Y c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y) c_{hX} + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y) c_X} q_{MY} I_0^X \quad (110)$$

and the energy transfer coefficient F_{YX} (equation 56) becomes

$$F_{YX} = \frac{\sigma_{YX}^m c_Y c_{hX} + \sigma_{YX}^d c_Y c_X}{(1 + \sigma_{YX}^m c_Y) c_{hX} + (1 + \sigma_{YX}^d c_Y) c_X} \quad (111)$$

This equation can be written in the form

$$F_{YX} = \frac{A_{YX} c_Y}{1 + A_{YX} c_Y} \quad (112)$$

where

$$A_{YX} = \frac{\sigma_{YX}^m c_{hX} + \sigma_{YX}^d c_X}{c_{hX} + c_X} \quad (113)$$

is independent of c_Y . Then the linear relationship

$$\frac{c_Y}{F_{YX}} = \frac{1}{A_{YX}} + c_Y \quad (114)$$

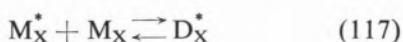
is to be expected (and found experimentally), even when excimer formation in the solvent is taken into account. If we use the approximated value c_{hX} (equation 107) we get

$$A_{YX} = \frac{\sigma_{YX}^m k_{MX} k_{MDX} + \sigma_{YX}^d k_{DX} k_{DMX} c_X}{k_{MX} k_{MDX} + k_{DX} k_{DMX} c_X} \quad (115)$$

If we introduce now the quantity

$$K_e = \frac{k_{DMX}}{k_{MDX}} \quad (116)$$

which divided by c_Y represents the equilibrium constant (57) for the equilibrated reaction



it is seen that, using also equations 20 and 21

$$A_{YX} = \frac{k_{YX}^m + K_e c_X k_{YX}^d}{1 + K_e c_X} \times \frac{1 + K_e c_X}{k_{MX} + K_e c_X k_{DX}} \quad (118)$$

On the other hand, under conditions 106, both monomer and excimer decay with the same decay time (59).

$$\tau_X = \frac{1 + K_e c_X}{k_{MX} + K_e c_X k_{DX}} \quad (119)$$

If we define an «average transfer rate constant»

$$\bar{k}_{YX} = \frac{k_{YX}^m + K_e c_X k_{YX}^d}{1 + K_e c_X} \quad (120)$$

and an «average rate constant for donor deactivation»

$$\bar{k}_X = \frac{k_{MX} + K_e c_X k_{DX}}{1 + K_e c_X} = \frac{1}{\tau_X} \quad (121)$$

we may write

$$A_{YX} = \frac{\bar{k}_{YX}}{\bar{k}_X} \quad (122)$$

This result shows that the Stern-Volmer constant A_{YX} can still be given by the product of an energy transfer rate constant and a decay time. Since this decay time represents the actual decay of the energy donor for zero concentration of the acceptor, the published values of the energy transfer rate constants from donors obeying condition 106 do in fact represent the average rate constants for transfer as given by 120.

Obviously, if

$$k_{YX}^m = k_{YX}^d = k_{YX} \quad (123)$$

we get

$$\bar{k}_{YX} = k_{YX} \quad (124)$$

which is the approximation used in the analysis of some binary systems where the energy donor molecules form excimers under conditions 106.

For oxygenated solutions, similar equations can be derived. In particular, the ratio between the average Stern-Volmer constants A_{YX} (for deoxygenated solutions) and A'_{YX} (for solutions containing oxygen) are related with an «average rate constant for oxy-

gen quenching \bar{k}'_X through an equation similar to (99) (60)

$$\frac{A_{YX}}{A'_{YX}} - 1 = \bar{k}'_X \tau_X [O_2] \quad (125)$$

where

$$\bar{k}'_X = \frac{k_{MX} + K_e c_X k'_{DX}}{1 + K_e c_X} \quad (126)$$

Only under the condition $k'_{MX} \simeq k'_{DX}$ (56) the value \bar{k}'_X would represent a true rate constant for oxygen quenching.

It has been suggested (35) that the energy migration among solvent molecules is due to successive excimer formations and dissociations. Under these conditions, the energy transfer rate constant is diffusion-migration controlled and conditions 123 can then be used into 120 in order to obtain a «true rate constant» that depends on the diffusion and migration coefficients and on the radii of solvent and solute molecules (39).

In the general case where no assumptions are made about the mechanism of energy migration, the experimentally measured energy transfer coefficients F_{YX} (and the average Stern-Volmer rate constants that can be obtained from the F_{YX} values) would involve both monomer and excimer Stern-Volmer constants σ_{YX}^m and σ_{YX}^m . Decay time measurements coupled with steady state intensity measurements have been used recently (26) (27) to obtain these constants, although this method may be open to some criticisms, if the average distribution of excited species is different under steady state conditions of excitation and under flash excitation (61).

3.3—A SPECIAL CASE OF ENERGY TRANSFER IN BINARY SYSTEMS

In order to study the effect of excimer formation upon energy migration, a different approach is in progress at this laboratory. The system pyrene—9,10 diphenylanthracene (DPA) in benzene solutions has been chosen for a detailed study, since it offers the interesting property that the energy of the first excited singlet state of the acceptor (DPA) is lower than the first excited singlet state of the donor (pyrene) but higher than the energy of the pyrene excimer. Hence only pyrene monomer can transfer to DPA. Since pyrene excimers do not exist in the

ground state, there is no transfer from DPA to the pyrene excimer (38). If we consider the case where only pyrene is excited and transfers to DPA, which does not exhibit excimer formation (62) then for deoxygenated solutions equation 15 gives

$$\tau_{DY} = \frac{c_Y}{(c_Y + c_{hY}) + c_{hY} \sigma_{ZY}^m c_Z} q_{DY} I_O^Y \quad (127)$$

since $\sigma_{ZY}^d = 0$ as stated above. For solutions containing oxygen, equation 30 yields

$$\tau'_{DY} = \frac{c_Y}{(c_Y + c_{hY}) + c_{hY} \sigma_{ZY}^m c_Z} q_{DY} I_O^Y \quad (128)$$

From these equations, and using the intensities $\eta(\lambda_{DY})$ and $\eta'(\lambda_{DY})$ measured at a fixed wavelength of emission for the excimer, which avoids the need of knowing the correcting factor $S(\lambda_{DY})$ for the monochromator-photomultiplier detector system (38), the following relationships are easily obtained

$$\frac{1}{\eta(\lambda_{DY})} = \frac{1}{q_{DY} I_O^Y S(\lambda_{DY}) c_Y} [(c_Y + c_{hY}) + c_{hY} \sigma_{ZY}^m c_Z] \quad (129)$$

$$\frac{1}{\eta'(\lambda_{DY})} = \frac{1}{q'_{DY} I_O^Y S(\lambda_{DY}) c_Y} [(c_Y + c'_{hY}) + c_{hY} \sigma_{ZY}^m c_Z] \quad (130)$$

Figures 1 to 6 give the emission spectra of deoxygenated solutions of pyrene (from Fluka) and DPA (from Fluka) in benzene (Merck, p.a.), for a fixed pyrene concentration ($c_Y = 0.02$ mole. l^{-1}) and different DPA concentration (63). The dotted lines represent the decomposition of the total emission spectra into the pyrene excimer and DPA emissions, obtained through statistical analysis. It is seen that DPA emissions is located between pyrene monomer and excimer emissions, which shows that only pyrene monomer can transfer its energy to DPA. Pyrene monomer and excimer intensities decrease with increasing DPA concentration c_Z , while DPA emission intensity increases, although for all cases pyrene optical density is greater than the optical density of DPA, thus showing that in fact there is transfer from the initially excited pyrene molecules to DPA molecules. Similar results were obtained with the same solutions containing dissolved oxygen.

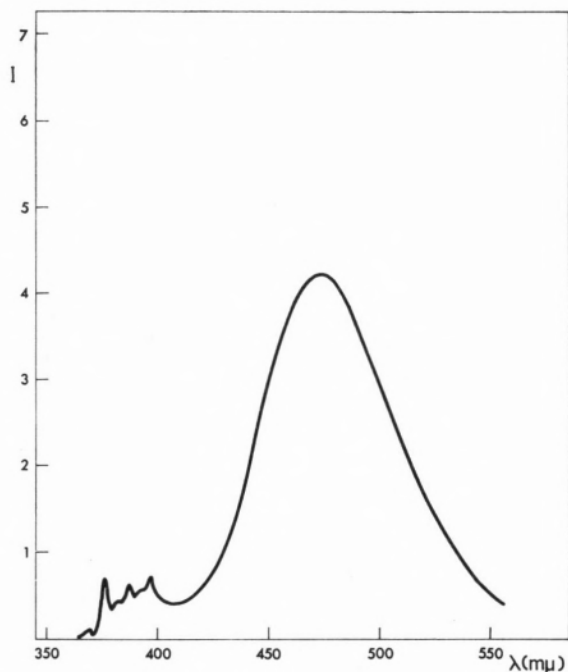


Fig. 1 — Emission spectrum of deoxygenated pyrene solutions in benzene. Pyrene concentration $c_y = 0.02$ mole. l^{-1} .

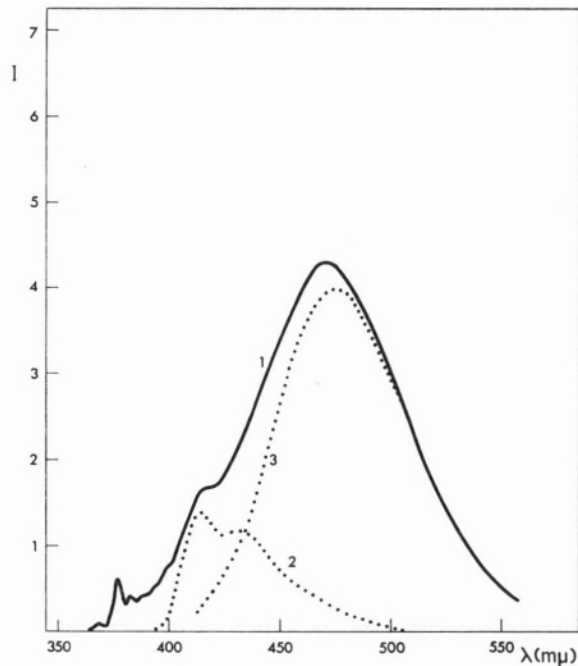


Fig. 3 — Emission spectrum of deoxygenated pyrene and DPA solutions in benzene. Pyrene concentration $c_y = 0.02$ mole. l^{-1} ; DPA concentration $c_z = 0.393 \times 10^{-3}$ mole. l^{-1} .
(1): Full emission spectrum; (2): DPA emission; (3): pyrene excimer emission.

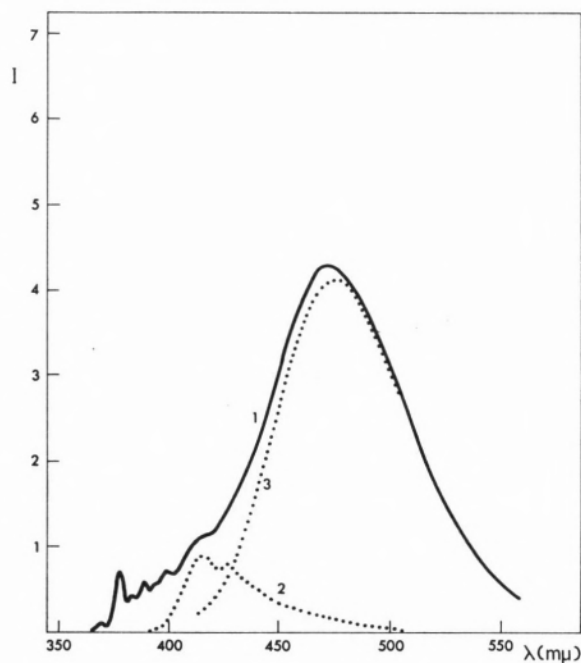


Fig. 2 — Emission spectrum of deoxygenated pyrene and DPA solutions in benzene. Pyrene concentration $c_y = 0.02$ mole. l^{-1} ; DPA concentration $c_z = 0.193 \times 10^{-3}$ mole. l^{-1} .
(1): Full emission spectrum; (2): DPA emission; (3): pyrene excimer emission.

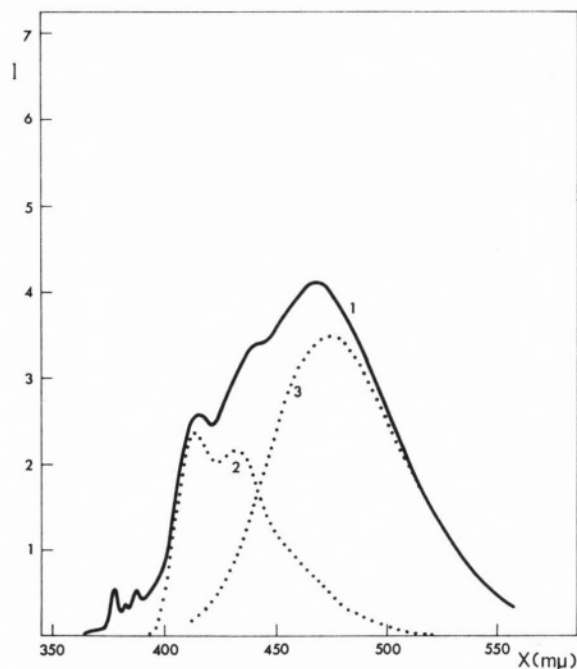


Fig. 4 — Emission spectrum of deoxygenated pyrene and DPA solutions in benzene. Pyrene concentration $c_y = 0.02$ mole. l^{-1} ; DPA concentration $c_z = 0.787 \times 10^{-3}$ mole. l^{-1} .
(1): Full emission spectrum; (2): DPA emission; (3): pyrene excimer emission.

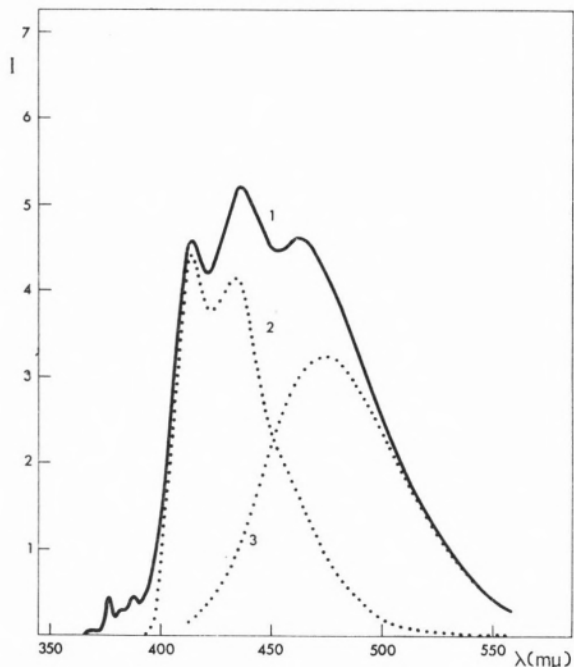


Fig. 5 — Emission spectrum of deoxygenated pyrene and DPA solutions in benzene. Pyrene concentration $c_y = 0.02$ mole. l^{-1} ; DPA concentration $c_z = 1.574 \times 10^{-3}$ mole. l^{-1} . (1): Full emission spectrum; (2): DPA emission; (3): pyrene excimer emission.

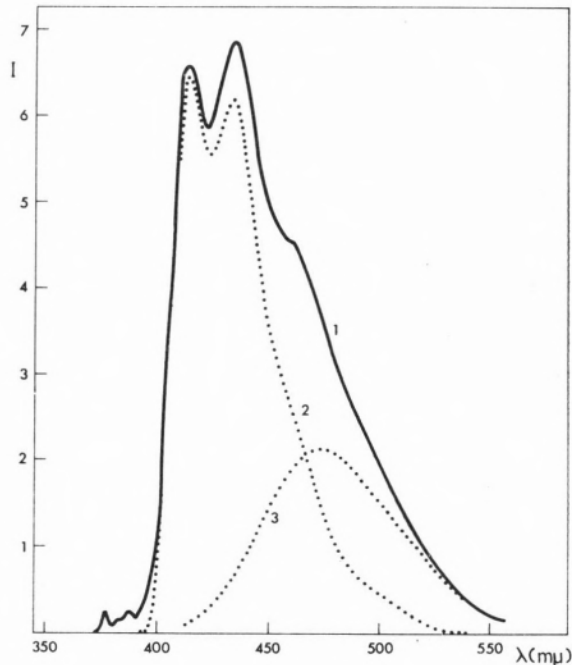


Fig. 6 — Emission spectrum of deoxygenated pyrene and DPA solutions in benzene. Pyrene concentration $c_y = 0.02$ mole. l^{-1} ; DPA concentration $c_z = 3.148 \times 10^{-3}$ mole. l^{-1} . (1): Full emission spectrum; (2): DPA emission; (3): pyrene excimer emission.

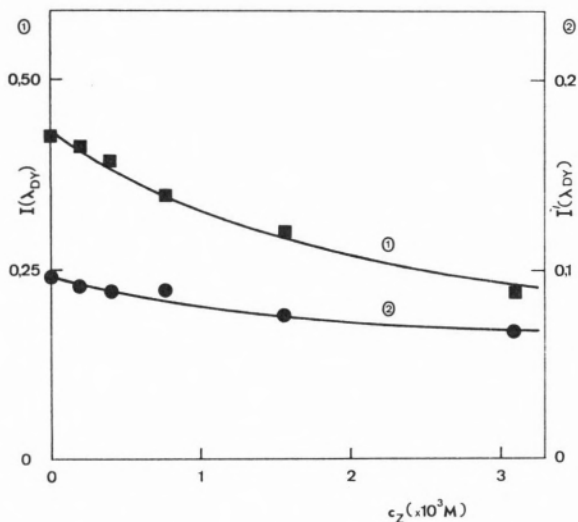


Fig. 7 — Variation of pyrene excimer intensity $I(\lambda_{DY})$ (for deoxygenated solutions — curve 1) and $I'(\lambda_{DY})$ (for air-equilibrated solutions — curve 2) obtained at $\lambda_{DY} = 473$ $m\mu$, with DPA concentration c_z .

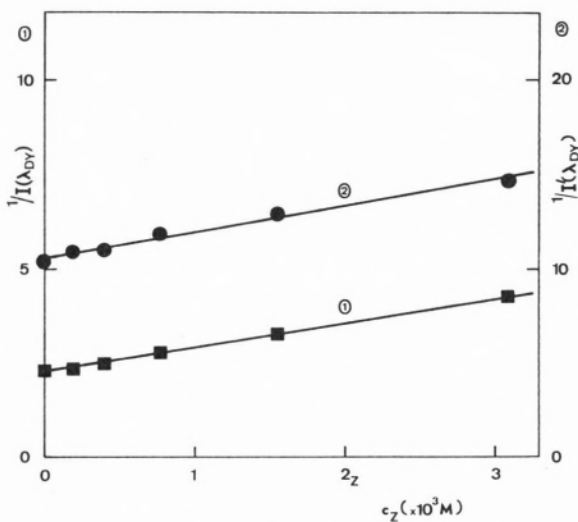


Fig. 8 — Variation of the reciprocals of pyrene excimer intensity $1/I(\lambda_{DY})$ (for deoxygenated solutions — curve 1) and $1/I'(\lambda_{DY})$ (for air-equilibrated solutions — curve 2) obtained at $\lambda_{DY} \approx 473$ $m\mu$, with DPA concentration, c_z .

Figure 7 gives the variation of pyrene excimer intensity with DPA concentration (measured at $\lambda_{DY} \simeq 473 \text{ m}\mu$) for both deoxygenated ($\eta(\lambda_{DY})$) and oxygenated ($\eta'(\lambda_{DY})$) solutions. Figure 8 gives the reciprocals of these intensities plotted against DPA concentration c_Z .

The linear relationships 129 and 130 are well verified. From the ratios between the slopes and intercepts and according to these equations it is obtained

$$\frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}} \sigma_{ZY}^m = 277 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1} \quad (131)$$

$$\frac{c'_{hY}}{c_Y + c'_{hY}} \sigma_{ZY}^m = 132 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1} \quad (132)$$

Taking the values $c'_{hY} = 12 \times 10^{-3} \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{hY} = 11 \times 10^{-4} \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$ (38) and since $c_Y = 0.02 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$ one obtains $\sigma_{ZY}^m = 5286 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$, $\sigma_{ZY}^m = 352 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$. Now from equation (33)

$$\frac{\sigma_{ZY}^m}{\sigma_{ZY}^m} = 1 + \chi'_{MY}[O_2] \quad (133)$$

and hence

$$1 + \chi'_{MY}[O_2] = 15 \quad (134)$$

To verify these results, it is only necessary to know the decay times of pyrene monomer emission τ_{MY} (for deoxygenated solutions) and τ'_{MY} (for solutions containing oxygen). In fact

$$\frac{\tau_{MY}}{\tau'_{MY}} = \frac{k_{MY} + k'_{MY}[O_2]}{k_{MY}} = 1 + \chi'_{MY}[O_2] \quad (135)$$

Now $\tau_{MY} = 465 \times 10^{-9} \text{ s}$ (64), $\tau'_{MY} = 22.1 \times 10^{-9} \text{ s}$ (65) from which we obtain $\tau_{MY}/\tau'_{MY} = 21$, the difference to the above value 15 being probably due to differences in oxygen concentration. It is to note that the value $\tau_{MY} = 300 \times 10^{-9} \text{ s}$ for pyrene decay time has been reported (66). Using this value one obtains $\tau_{MY}/\tau'_{MY} = 13$.

On the other hand, the straight lines in figure 9 seem to indicate that equations 129 and 130 describe well the experimental results, and hence seem to prove the validity the partial kinetic scheme from which they were derived.

Obviously, the variation of τ_{YX}^m and τ'_{YX} with c_X will give important information about the effect of the energy donor concentration, and in particular the excimer concentration on the energy migration process. Work is currently in progress at this laboratory on this problem.

3.4 — TERNARY SYSTEMS

The case of ternary system is obviously of interest although the analysis of the results is much more complicated, mainly because radiative transfer from the primary solute Y to the secondary solute Z is usually significant. Work is currently in progress at this laboratory on the ternary system Benzene + 2,5-diphenyloxazole (PPO) + 2,2'-p-phenylene-bis-(5-phenyloxazole) (POPOP). It has been shown (34) that under benzene excitation both benzene and PPO transfer their energy to POPOP, the energy transfer coefficient for the overall transfer being dependent on the rate constants for the transfer from benzene to PPO and POPOP obtained from the measurements in the binary systems benzene + PPO and benzene + POPOP (39). This shows the validity of the general equations derived before, and in particular equations 45 and 63. This result has been obtained by comparison between the intensities of POPOP emission measured under conditions of PPO excitation and benzene excitation, with the advantage that the contribution of radiative transfer from PPO to POPOP does not affect the conclusions. In fact, since POPOP does not form excimers, equations 14, 15 and 16 describing the case of PPO excitation, can be written in the form

$$\tau_{MY} = \varphi_{ZY}^m q_{MY} I_O^Y \quad (136)$$

$$\tau_{DY} = \varphi_{ZY}^d q_{DY} I_O^Y \quad (137)$$

$$\tau_{MZ} = F_{ZY} q_{MZ} I_O^Y \quad (138)$$

where

$$\varphi_{ZY}^m = \frac{\Gamma_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \quad (139)$$

$$\varphi_{ZY}^d = \frac{c_Y}{(1 + \sigma_{ZY}^m c_Z) \Gamma_Y + (1 + \sigma_{ZY}^d c_Z) c_Y} \quad (140)$$

and F_{ZY} is given by 29. Similar relations can be written for solutions containing oxygen. On the other hand, under benzene excitation, and for the same system, equations 43, 44, 45, 56 and 57 give

$$\zeta_{MY} = F_{YX} \zeta_{ZY}^m q_{MY} I_0^X \quad (141)$$

$$\zeta_{DY} = F_{YX} \zeta_{ZY}^d q_{DY} I_0^X \quad (142)$$

$$\zeta_{MZ} = (F_{YX} F_{ZY} + F_{ZX}) q_{MZ} I_0^X \quad (143)$$

with similar equations for oxygenated solutions. Defining the quantity

$$\Delta Z = \zeta_{MZ} - r_{MZ} \frac{\zeta_{MY}}{r_{MY}} \quad (144)$$

and remembering that condition 106 holds, since benzene is the solvent

$$I_X = c_{0X}$$

it is easily seen that

$$\Delta Z = \frac{\bar{k}_{ZX}}{\bar{k}_X + \bar{k}_{YX} c_Y + \bar{k}_{ZX} c_Z} q_Z I_0^X \quad (145)$$

which does not depend on the radiative transfer from PPO and POPOP, as discussed elsewhere (34). The use of the corresponding equations for solutions containing oxygen gives a similar expression for ΔZ . The knowledge of \bar{k}_{ZX}/\bar{k}_X and \bar{k}_{ZX}/\bar{k}_X obtained from measurements with the binary systems (XY) and (XZ) can then be used to verify the experimentally found values for ΔZ and $\Delta'Z$ and thus to verify the general kinetic scheme from which it was derived.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Dr. M. F. Thomaz for a helpful reading of the manuscript. A grant from NATO (Research Grant n.º 242) for the purchase of equipment is gratefully acknowledged. I would like to thank also Mr. V. R. Pereira and Mr. D. V. Louro for their help with the experiments referred in this work.

Received 2 . June . 1969

REFERENCES

1. Birks, J. B., «The Theory and Practice of Scintillation Counting», Pergamon Press, London, 1964, p. 304.
2. Wilkinson, F., *Adv. Photochem.*, **3**, 241 (1964).
3. Birks, J. B., presented to the «NATO Advanced Study Institute on Energetics and Mechanisms in Radiation Biology», (Portmeiron, April 1967) Pergamon Press, London, 1968.
4. Kallmann, H. and Furst, M., *Phys. Rev.*, **79**, 875 (1950).
5. Furst, M. and Kallmann, H., *Phys. Rev.*, **85**, 816 (1952).
6. Birks, J. B., *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)*, Ser. 2, **1**, 946 (1968).
7. Bowen, E. J., *J. Chem. Phys.*, **13**, 306 (1945).
8. Bowen, E. J., Mikiewicz, E. and Smith, F. W., *Proc. Phys. Soc.*, **62A**, 26 (1949).
9. Cohen, S. G. and Weinreb, A., *Phys. Rev.*, **93**, 1117 (1954).
10. Förster, Th., *Ann. Physik*, **6**, 55 (1948).
11. Förster, Th., *Z Naturf.*, **49**, 321 (1949).
12. Bowen, E. J. and Livingston, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6300 (1954).
13. Bowen, E. J. and Brocklehurst, B., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1131 (1953).
14. Ware, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4374 (1961).
15. Kallmann, H. and Furst, M., «Liquid Scintillation Counting», ed. C. G. Bell and F. N. Hayes, Pergamon Press, London, 1958, p. 3.
16. Feitelson, J., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1497 (1966).
17. Steinberg, I. Z. and Katchalski, E., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2404 (1968).
18. Kilin, S. F., Mikhelashvili, M. S. and Rozman, I., *Opt. Spectr.*, **16**, 576 (1964).
19. Samson, A. M., *Opt. Spectr.*, **13**, 285 (1962).

20. Rubanov, V. S., *Bull. Acad. Sci. USSR*, **27**, 698 (1963).
21. Voltz, R., «Thèse Sc. Phys.», Univ. Strasbourg, 1965.
22. Berlman, I. B., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1124 (1960).
23. Birks, J. B. and Georghiou, S., *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)*, Ser. 2, **1**, 958 (1968).
24. Inokuti, M. and Hirayama, F., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1978 (1965).
25. Birks, J. B., *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)*, Ser. 2, **1**, 946 (1968).
26. Ludwig, P. K. and Amata, C. D., *J. Chem. Phys.*, **49**, 326 (1968).
27. Ludwig, P. K. and Amata, C. D., *J. Chem. Phys.*, **49**, 333 (1968).
28. Schmillen, A., *J. Phys. Chem.*, **69**, 751 (1965).
29. Weinreb, A., «Luminescence of Organic and Inorganic Materials», ed. H. Kallmann and G. M. Spruch, John Willey, New York, 1962, p. 44.
30. Kallmann, H. and Fürst, M., *Nucleonics*, **8**, 32 (1951).
31. Hayes, F. N., Ott, D. G. and Kerr, V. N., *Nucleonics*, **14**, 42 (1956).
32. Heller, A. and Katz, D., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1987 (1961).
33. Birks, J. B., Conte, J. C. and Walker, G., *I.E.E.E. Trans. Nucl. Sci.*,
34. Conte, J. C., *Trans. Faraday Soc.*, accepted for publication.
35. Birks, J. B. and Conte, J. C., *Proc. Roy. Soc.*, **303 A**, 85 (1968).
36. Ludwig, P. K. and Amata, C. D., *J. Phys. Chem.*, **72**, 3725 (1968).
37. Klein, J., «Thèse Sc. Phys.», Univ. Strasbourg, 1968.
38. Conte, J. C., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 13 (1967).
39. Conte, J. C., *Rev. Port. Quím.*, in press.
40. Förster, Th. and Kasper, K., *Z. Electrochem*, **59**, 977 (1955).
41. Doller, E. and Förster, Th., *Z. Physik. Chem., N. F.* **34**, 132 (1962).
42. Melhuish, W. H., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1681 (1963).
43. Weinreb, A., *J. Chem. Phys.*, **27**, 133 (1957).
44. Melhuish, W. H., *J. Chem. Phys.*, **40**, 1369 (1964).
45. Feitelson, J., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1500 (1966).
46. Elkana, Y., Feitelson, J. and Katchalski, E., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2399 (1968).
47. Bowen, E. J., *Proc. Roy. Soc.*, **154A**, 349 (1936).
48. Cohen, S. G. and Weinreb, A., *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 593 (1956).
49. Levshin, V. L., *Bull. Acad. Sci. USSR*, **27**, 537 (1963).
50. Birks, J. B. and Cameron, A. J. W., *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 53 (1958).
51. Birks, B. B. and Kuchela, K. N., *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 1083 (1961).
52. Kilin, S. F., Kovyrzina, K. A. and Rozman, I. M., *Opt. Spectr.*, **11**, 209 (1961).
53. Ware, W. R., *J. Phys. Chem.*, **66**, 455 (1962).
54. Tanielian, C., «Thèse Sc. Phys.», Univ. Strasbourg, 1965.
55. Nosworthy, J. M., Magee, J. L. and Burton, M., *J. Chem. Phys.*, **34**, 83 (1961).
56. Braga, C. L., Lumb, M. D. and Birks, J. B., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1830 (1966).
57. Birks, J. B., Braga, C. L. and Lumb, M. D., *Proc. Roy. Soc.*, **283A**, 83 (1965).
58. Aladekomo, J. B. and Birks, J. B., *Proc. Roy. Soc.*, **284A**, 551 (1965).
59. Birks, J. B., Dyson, D. J. and Hunro, I. H., *Proc. Roy. Soc.*, **275A**, 575 (1963).
60. Conte, J. C., «Ph. D. Thesis», Univ. Manchester, 1966.
61. Eienthal, K. B. and Siegel, S., *J. Chem. Phys.*, **41**, 652 (1964).
62. Birks, J. B. and Christophorou, L. G., *Proc. Roy. Soc.*, **277**, 571 (1964).
63. Conte, J. C., Comunicação à Academia das Ciências de Lisboa, Maio, 1969.
64. Thomaz, M. F. and Stevens, B., «Symposium on Molecular Luminescence», Loyola, August 1969.
65. Thomaz, M. F., private communication, 1969.
66. Birks, J. B. and Hunro, I. H., *Progr. Reaction Kinetics*, **4**, 239 (1967).



ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS BY RADICAL-ANIONS. II. RADICALS DERIVED FROM *o*-DI-(PENTAMETHYLBENZOYL)-BENZENE (1).

B. J. HEROLD (2)

L. J. ALCÁCER

A. J. FERRER CORREIA

A. J. PEREIRA DOMINGOS

M. CELINA RODRIGUES LAZANA

J. DOS SANTOS VEIGA (3)

Laboratório de Química Orgânica
Instituto Superior Técnico
Lisboa 1

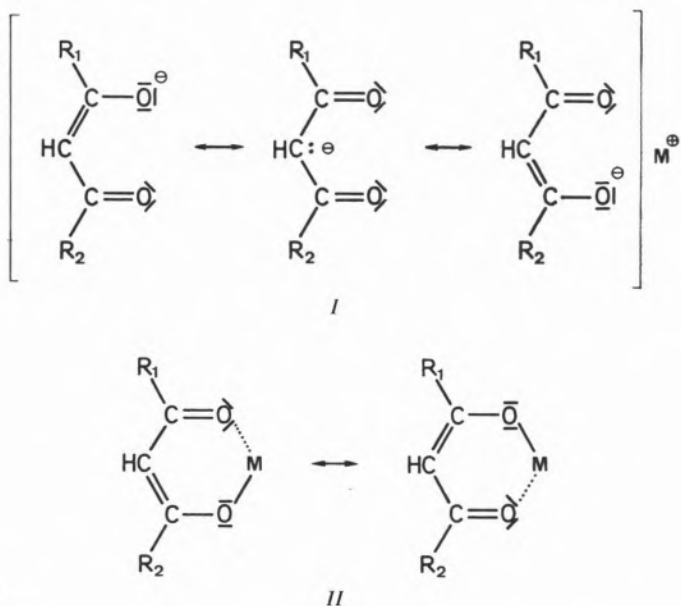
e
Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Sacavém

o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene was synthesized from sym.-phthaloyl chloride and pentamethylbenzene. The stable free radicals obtained by reaction of this ketone with Li, Na, K, Rb and Cs in tetrahydrofuran were studied by EPR. The spectra are analogous to those of the corresponding radicals of *o*-dimesitylbenzene. A linear relationship between the electron spin densities, at the metal nucleus and $r^{-1/2}$ was observed (r being the ionic radius of the alkali metal cation). These results are discussed in terms of chelation. Chelation of alkali metal cations is briefly reviewed. In the discussion of the results special emphasis is given to the problem of providing an explanation for the exceptionally high spin density at the nucleus of the alkali metal compared with other cases already known.

1 — INTRODUCTION

The chelation of alkali metal cations has frequently been thought responsible for certain features of the behaviour of enolate anions of β -dicarbonyl compounds. It is known from the early work of SIDGWICK and BREWER (2) that alkali metal derivatives of β -dicarbonyl compounds can be classified into two kinds:

- Those which show «saltlike» behaviour (insoluble in nonhydroxylic solvents and, on heating, decomposition without melting).
- Those which show «nonpolar» behaviour (distinct solubility in nonhydroxylic solvents and a definite melting point). From these properties the authors conclude that the first kind have an ionic structure (I) and the second a 2-covalent structure (II).



If one accepts the existence of covalent oxygen-metal bonds in these derivatives, the smaller the ionic radius of the alkali metal, the more covalent these bonds have to be. One would therefore expect the lithium derivatives to show «nonpolar» behaviour more often than the potassium derivatives.

(1) First paper of this series: ref. 1.

(2) Adress: Laboratório de Química Orgânica. Instituto Superior Técnico. Lisboa 1.

(3) From the University of Coimbra.

The examples of Table 1, taken from Sidgwick and Brewer's paper, show, however, that the experimental results contradict this idea.

We do not know of any explicit attempts to explain this apparent contradiction, and this illustrates the kind of difficulties met when trying to make interpretations in this field.

Table 1

Alkali metal derivatives of β -dicarbonyl compounds

β -dicarbonyl compound	Li	Na	K
$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	—	a)	—
$\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$	—	a)	b)
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$	a)	b)	b)
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	a)	a)	—
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	a)	a)	b)

a) alkali derivative with «saltlike» behaviour.

b) alkali derivative with «nonpolar» behaviour.

More recently ZAUGG and SCHAEFER (3) have studied cation and solvent effects on the ultraviolet spectra of alkali metal salts of β -dicarbonyl compounds. They concluded that most acyclic β -dicarbonyl compounds preferentially assume a U-shape on salt formation and remain in some form of association, even in aqueous solution. The observed bathochromic shifts with increasing cation radius are understood by the authors as a consequence of the perturbation of the molecular energy levels of the anion by the cation field. This, however, assumes always an essentially ionic structure for the chelates.

ZAUGG et al. (4) have supplied an important clue for the understanding of the differences in properties of «saltlike» and «nonpolar» alkali metal derivatives of β -dicarbonyl compounds by determining the molecular weight of the sodio-derivative of butylmalonic acid diethyl ester dissolved in benzene. Cryoscopic measurements showed that the molecular weight is greater than 10000, which is evidence that this compound exists in benzene as an ion pair aggregate of high association number. This conclusion rules out the possibility of interpreting the solubility and low melting point of this derivative in terms of a supposed covalent character of the oxygen metal bond as shown in struc-

ture II, and Zaugg et al. point out the possibility of its falling into the electrolyte classification denoted by KRAUS (5) as «type 2» in which one ion is large and one ion is small. Unlike the two other types in the Kraus classification «type 2» shows a particular tendency towards formation of ion-pair aggregates of high association number in solvents of low dielectric constant like benzene.

In our opinion all these facts indicate that the differences in solubilities and melting points between the compounds termed «saltlike» and «nonpolar» by SIDGWICK and BREWER (2) cannot be due to the nature of the bond between the chelate group and the alkali metal and this must always be considered as essentially ionic. A satisfactory explanation must rather be sought in the influence of the relative sizes of the cations and anions, and of the shapes of the anions on the associating abilities of the ion pairs as suggested by ZAUGG et al. (4). The investigation of these problems could give a sounder basis for the interpretation of the differing behaviour of alkali metal derivatives of β -dicarbonyl compounds with respect to

- Their reactions as bidentate, nucleophilic reagents
- Their extraction into organic solvents from aqueous solutions.

With regard to (b) it is very difficult from the present state of our knowledge to foresee which organic ligands will be able to extract alkali metal ions from aqueous solutions into nonhydroxylic solvents, by chelation, only a few reports have concerned such systems (6, 7, 8, 9).

Apart from their theoretical, analytical and technical aspects, studies on this subject may provide a model for sodium and potassium metabolism in biological systems, particularly for those cases in which there is a certain degree of specificity for the alkali metal ion.

Recently there appeared a series of papers entitled «On the Stability Constants of Uramil-diacetic Acids», which allowed certain conclusions about the actual structure of these abnormally stable complexes (10, 11).

Although the determination of stability constants is a convenient method to study chelates which are stable towards water, other methods have to

be used when the chelates are rapidly decomposed by water.

Electron-paramagnetic-resonance (EPR) spectroscopy has turned out to be a suitable method in certain cases for the study of the chelation of alkali metals. To use this method, however, it is necessary to generate chelates in which the chelating agent is not just an anion but a radical-anion.

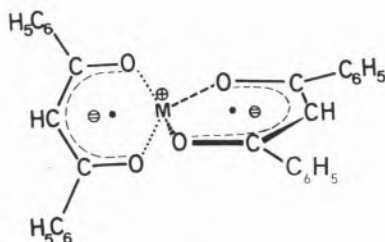
There are two possibilities in studying the chelation of alkali cations by EPR-spectroscopy.

Case 1: The splittings caused by the interaction between the electron spin and the spin of the metal nucleus can be observed and measured (1, 12, 13) when the electron spin density at the alkali metal nucleus is high enough.

Case 2: When this density is too low to produce a measurable splitting due to a particular metal in the liquid phase it is still possible, albeit more indirect, to get information about chelation from the effect of different metals on the proton splitting (14, 15, 16).

The lack of information about chelation in certain liquid phase EPR-spectra in case 2 (15, 17-20) can be compensated for in some instances by recording the EPR-spectra in rigid media:

Randomly oriented paramagnetic species in rigid matrices produce EPR signals. In particular it is possible to detect species with triplet ground states by the characteristic lineshape of their EPR-spectrum. H. VAN WILLIGEN (21) and S. I. WEISSMANN (22) succeeded in proving by this technique that the radical-dianion of dibenzoylmethane forms biradicals by coordination of two radical-dianions with one or two metal ions. Formula III represents one of the proposed structures



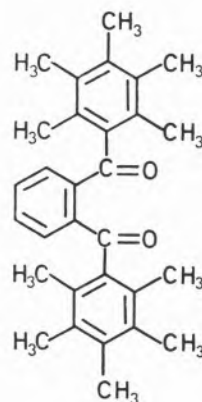
III

The free radicals generated by the reduction of *o*-dimesitylbenzene (V) by alkali metals (1) are an example of case 1, as the electron spin density at the nucleus of the alkali metal is exceptionally high in this case. The lack of dependence of such EPR spectra on the nature of solvent and temperature is evidence for an effective chelation (a «tight ion pair») (14). The rough linearity of the electron spin density at the metal nucleus with $r^{-1/2}$ agrees with the electron affinities, and was suggested as being perhaps the «normal» trend for ion-pairs because complications from the solvent and extensive movements of the cation compared to other ion-pairs are largely eliminated by the effective chelation (14).

2 — RESULTS

We wish to report now some analogous EPR-spectra in the radical solutions obtained from *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) and also additional experiments done with radicals derived from *o*-dimesitylbenzene (V).

o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) had to be synthesised. The method chosen is analogous to the Friedel-Crafts reaction used in the preparation of *o*-dimesitylbenzene (V) (23).



IV

Because of the close similarity between the synthesis of this compound and of *o*-dimesitylbenzene (V) no rigorous structure proof was made but the

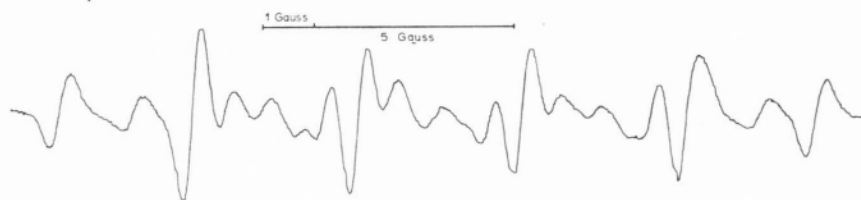


Fig. 1 — EPR-spectrum of the monolithium derivative of *o*-DPMB (IV).



Fig. 2 — EPR-spectrum of the monosodium derivative of *o*-DPMB (IV).

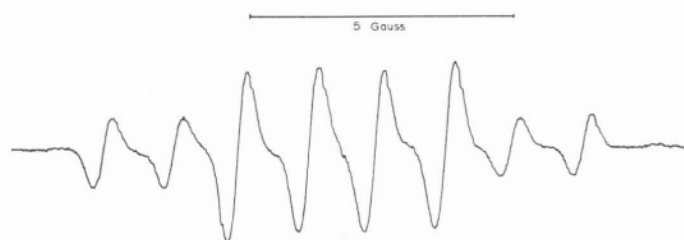


Fig. 3 — EPR-spectrum of the monopotassium derivative of *o*-DPMB (IV).

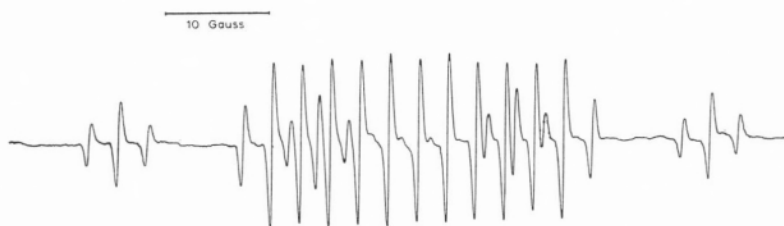


Fig. 4 — EPR-spectrum of the monorubidium derivative of *o*-DPMB (IV).



Fig. 5 — EPR-spectrum of the monocesium derivative of *o*-DPMB (IV).

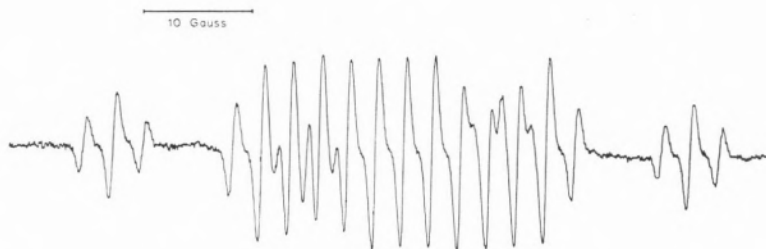
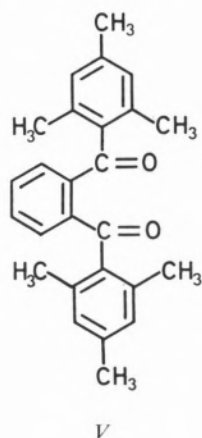


Fig. 6 — EPR-spectrum of the monorubidium derivative of *o*-DMB (V).

NMR and IR-spectra as well as the elementary analysis were in accordance with the proposed structure.



The mononegative radical anions of *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (V) were generated by reaction with alkali metals in tetrahydrofuran under dry nitrogen. The EPR-spectra (Fig. 1-5) were very similar to the corresponding spectra obtained with *o*-dimesitylbenzene (V) (1) (Fig. 6).

Table 2 shows the electron spin densities at the metal nucleus calculated from the observed values of the splittings.

Again it is possible to verify a linear correlation between the electron spin density at the cation (a_M/a) and $r^{-1/2}$, not only for *o*-dimesitylbenzene (Fig. 7) but also for *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (Fig. 8). The measurements were also extended to the case of rubidium.

The variations of the splittings with temperature were again almost undetectable. In the case of

Table 2

Hyperfine coupling constants and spin densities for the radicals

Cation	r	$r^{-1/2}$	a	<i>o</i> -DMB (V)		<i>o</i> -DPMBB (IV)	
				a_M	a_M/a	a_M	a_M/a
Li	0.78	1.132	143.5	3.75 (*)	0.0261 (*)	3.24	0.0226
Na	0.98	1.010	316	6.95 (*)	0.0220 (*)	6.38	0.0202
K	1.33	0.866	82.4	1.33 (*)	0.0161 (*)	1.39	0.0169
Rb ⁸⁵	1.48	0.824	360	5.2	0.0145	5.3	0.0147
Rb ⁸⁷	1.48	0.824	1240	17.5	0.0141	18.4	0.0148
Cs	1.65	0.781	820	10.2 (*)	0.0124 (*)	11.22	0.0137

r — Goldschmidt ionic radius of cation

a — atomic hyperfine coupling constants in Gauss calculated as in ref. 1) from values of optical spectra (24).

a_M — hyperfine coupling constants to the cation in Gauss.

o-DMB — *o*-dimesitylbenzene (V).

o-DPMBB — *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV).

(*) Values taken from ref. 1.

cesium and potassium no significant variation could be detected in measurements between -50 and $+50^{\circ}\text{C}$. In the case of lithium there was a slight variation with temperature: At -70°C the splitting a_{Li} was 3.1 Gauss and at $+60^{\circ}\text{C}$ 3.6 Gauss. With sodium it is doubtful if the observed variation between 6.86 Gauss at -70°C and 6.56 Gauss at $+60^{\circ}\text{C}$ should be considered significant. The spectrum of *o*-dimesitylbenzene monosodium was also recorded in tetrahydrofuran saturated with sodium tetraphenylboranate. Practically the same spectrum was obtained as in the absence of sodium tetraphenylboranate. The variation in linewidth was within the experimental error, showing that the ion-pair does not exchange sodium ions at a measurable rate. Excess ketone again

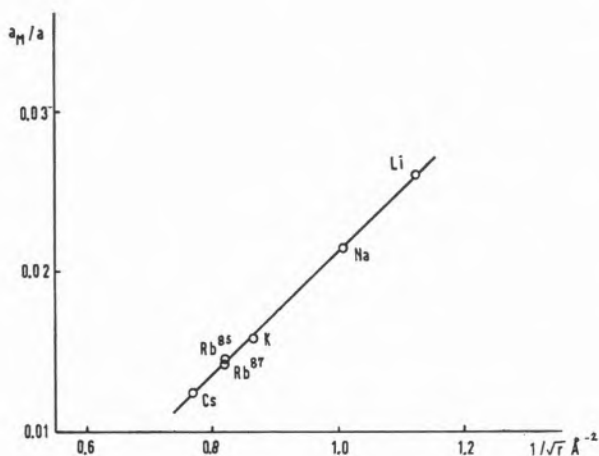


Fig. 7—Plot of electron spin densities at the metal nucleus against $r^{-1/2}$ for radicals from *o*-DMB (V).

does not alter the linewidth. These experiments show that any kind of ion exchange in this radical is too slow to be detected using this method (1). According to van WILLIGEN (25) it is not possible to detect biradical species in a frozen solution of *o*-dimesitylbenzene monosodium in methyltetrahydrofuran. Repetition of these experiments confirmed these results and showed that no dimers analogous to III are present in appreciable concentration. The reason for this is almost certainly the large steric hindrance due to the mesityl groups. This steric hindrance is also illustrated by the fact that whereas the radical expected from the reaction

of *o*-dibenzoylbenzene with sodium immediately dimerises (26) with the formation of a C-C bond, the radical obtained from *o*-dimesitylbenzene (V) is stable.

3 — DISCUSSION

The spectra of the radical obtained from *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) confirm our initial assumption that in the radical generated by the reaction of *o*-dimesitylbenzene (V) with alkali metals the mesityl groups are not conjugated with the phenylene ring whose π -electron-system contains the unpaired electron. If this were not the case then on changing from *o*-dimesitylbenzene

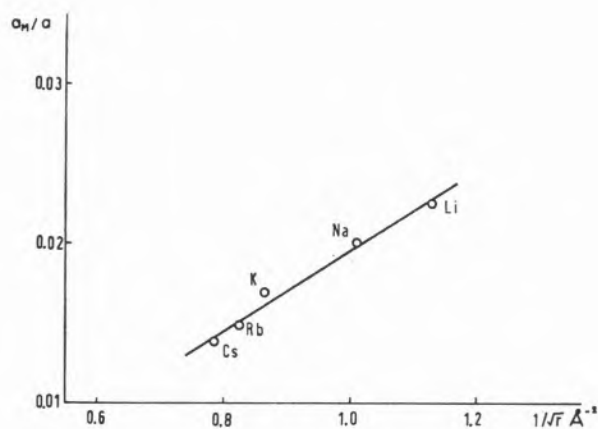


Fig. 8—Plot of electron spin densities at the metal nucleus against $r^{-1/2}$ for radicals derived from *o*-DPMBB (IV).

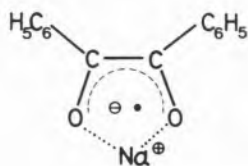
(V) to *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) a different hyperfine pattern would arise in the spectrum.

At first sight it even appears that assuming this noncoplanarity there should be no difference at all between the EPR-spectra of the radicals generated by reduction of *o*-dimesitylbenzene (V) and *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV). The results, however, show that there is a small difference in the magnitude of the hyperfine splitting cons-

(1) We wish to express our gratitude to Prof. S. I. Weissmann for suggesting this experiment.

tants which indicates a slightly different distribution of the electron spin densities.

It is very interesting to compare the values of the spin densities obtained by us for a_M/a with the values for other cases where chelation was proved or is to be expected. In the case of the ketyls of benzil (12, 13) in tetrahydrofuran the value determined for a_M/a is 0.0018 which is about ten times smaller than the values for *o*-dimesitylbenzene (V) and *o*-di-(pentamethyl-benzoyl)-benzene (IV). The possibility of formation of a 5-membered ring in benzil-sodium should however favor the formation of a chelate (VI) (18).



VI

In the case of the dibenzoylmethane-dianion-radical there is evidence from the EPR-spectra in rigid matrices that biradical chelates are formed with the alkali metal cations (III) (21, 22). In the liquid phase EPR-spectra, however, no splittings due to the alkali metal nuclei were observed (15).

It would be interesting now, to know if it is possible to make the generalization that 5 or 6-membered chelate rings of radical species containing alkali metals always show much smaller alkali metal splittings in their EPR spectra than the radical species with 7-membered chelate rings which we have been studying. Together with the knowledge of the geometry of the chelate ring in the radicals generated by alkali metal reduction of *o*-diarylbenzenes this would enable us to draw conclusions about the mechanism of interaction between the electron spin and the nuclear spin of the alkali metal. At present we can only be positive about the noncoplanarity of the nodal plane of the orbital occupied by the single electron and the planes of the two aryl groups attached to the carbonyl carbon atoms. However, it seems sensible to suggest that the nodal plane of the orbital of the single electron is the plane of the *o*-disubstituted benzene ring. Concerning the exact location of the oxygen atoms and the metal cation no definite conclusions can be drawn from the experimen-

tal data available at present, although we still think that the alkali metal cation is to be found in the immediate vicinity of the oxygen atoms.

As it is known that most 7-membered rings are not planar (1) the possibility of the oxygen and (or) the alkali metal nuclei not being in the same plane as the *o*-disubstituted benzene ring has to be taken into consideration. Only after obtaining positive evidence about the geometry of the chelate ring will we be able to discuss the mechanism of interaction between the electron spin and the nuclear spin.

If one supposes that the C-O bonds are coplanar with the phenylene ring and only the alkali metal cation is out of plane, then the validity of the molecular orbital calculations (27) which allow us to attribute the observed splittings caused by two equivalent protons to the positions 4 and 5 is not affected.

Table 3

Infrared spectra of the diketones

<i>o</i> -DMB a)	<i>o</i> -DPMBB b)
1676 cm ⁻¹	1682 cm ⁻¹
1663 cm ⁻¹	1665 cm ⁻¹

(a) *o*-dimesitylbenzene (V).

(b) *o*-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV).

4 — EXPERIMENTAL

4.1 — EPR SPECTRA

Samples for the EPR spectra were prepared using the same method as before (1). Spectra were recorded on a Varian V-4502-04 EPR spectrometer using a 12-in magnet.

4.2 — PREPARATION OF *O*-DI-(PENTAMETHYLBENZOYL)-BENZENE (IV)

50 g of anhydrous aluminium chloride were added to a solution of 104 g (0.7 mole) of pentamethylbenzene (dried by azeotropic distillation with carbon disulfide) in 108 g of dry carbon disulfide.

(¹) We are grateful to Prof. Dr. H. J. Bestmann and some of his collaborators for raising this point.

28.5 g (0.14 mole) of sym-phthaloyl chloride were then added slowly whilst keeping the mixture at room temperature. After 14 hours of stirring at room temperature the reaction mixture was hydrolysed by the addition of dilute hydrochloric acid. Solvent and excess pentamethylbenzene were then removed by steam distillation. The residue (insoluble in water) was washed several times with ether to remove the remaining pentamethylbenzene and other impurities followed by hot, aqueous sodium carbonate until the washing liquor did not produce a precipitate upon acidification. The residue was then recrystallised from benzene. Colourless crystals of o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) were obtained, m.p. 325.5-327°C (Leitz heating stage microscope, uncorrected) Yield 41.4 g (0.097) 78 %.

IR-spectrum ⁽¹⁾: o-dimesitylbenzene (V) and o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) both exhibit a double carbonyl peak at ca. 1650 cm⁻¹ and 1700 cm⁻¹ (Table 3) (KBr disc; spectrometer: Perkin Elmer 421).

NMR-spectrum ⁽²⁾: The NMR spectrum of o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (IV) in CDCl₃ was run on a Varian HA 100 NMR spectrograph at room temperature. It shows two complex groups of lines whose hyperfine splitting patterns are not well enough resolved to be analysed. The integration of the peaks due to the methyl groups situated between 2.1 and 2.3 p.p.m. gives 134, and the integration of the aromatic hydrogen peaks yields 18 leading to the expected ratio of 30:4.

Anal: Calcd. for C₃₀H₃₄O₂ (426.57): C, 84.46; H, 8.04.
Found: C, 84.29; H, 7.84.

⁽¹⁾ We are indebted to Dr. Maria Clara F. S. Lopes for running the IR-spectra at the Centro de Investigação da C. U. F., Sacavém.

⁽²⁾ We are indebted to Dr. U. Scheidegger (Zürich) for running this spectrum at the University of Coimbra.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to the NATO scientific Affairs Division for supporting this research work by grant no. 182. M.C.R.L. acknowledges gratefully a research scholarship given by «Companhia Soda Póvoa», Lisbon. A. J. P. D. acknowledges gratefully a scholarship given by «Companhia União Fabril». The authors are also indebted to Dr. Ray Wotton for his help in the preparation of the manuscript.

BIBLIOGRAPHY

1. Herold, B. J., Correia, A. F. N. and Veiga, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2661 (1965).
2. Sidgwick, N. V. and Brewer, F. M., *J. Chem. Soc.*, 2379 (1925).
3. Zaugg, H. E. and Schaefer, A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1857 (1965).
4. Zaugg, H. E., Horrom, B. W. and Borgwardt, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2895 (1960).
5. Kraus, C. A., *J. Chem. Educ.*, **35**, 324 (1958).
6. Guter, G. A. and Hammond, G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5166 (1956).
7. Hesse, G. and Böckmann, K. W. F., *Liebigs Ann. Chem.*, **563**, 37 (1949).
8. Plieninger, H., Kanellakopoulos, B. and Stumpf, K., *Angew. Chem.*, **79**, 155 (1967).
9. Jensen, B. S., *Acta Chem. Scand.*, **18**, 739 (1964).
10. Irving, H. and Silva, J. J. R. F., *J. Chem. Soc.*, 448 (1963).
11. Silva, J. J. R. F., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 88, 163, 230 (1965).

12. Luckhurst, G. R. and Orgel, L. E., *Mol. Phys.*, **7**, 297 (1963).
13. Evans, A. G., Evans, J. C. and Godden, G. H., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 136 (1967).
14. Symons, M. C. R., *J. Phys. Chem.*, **71**, 172 (1967).
15. Bauld, N. L. and Brown, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5413 (1967).
16. Khakar, M. P., Prabhananda, R. S. and Das, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3100 (1967).
17. Maruyama, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 553 (1964).
18. Corvaja, C., Nordio, P. L. and Giacometti, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1751 (1967).
19. Russell, G. A., Talaty, E. R. and Horrocks, R. H., *J. Org. Chem.*, **32**, 353 (1967).
20. Müller, E., Günter, F. Scheffler, K., Ziemeck, P. and Rieker, A., *Liebigs Ann. Chem.*, **688**, 134 (1965).
21. Willigen, H. van, «Dissertation», Univ. Amsterdam, 1965.
22. Willigen, H. van and Weissmann, S. I., *Mol. Phys.*, **11**, 175 (1966).
23. Fuson, R. F., Speck, S. B. and Hatchard, W. R., *J. Org. Chem.*, **10**, 55 (1945).
24. Kusch, P. and Taub, H., *Phys. Rev.*, **75**, 1477 (1949).
25. Willigen, H. van, Private Communication.
26. Herold, B. J., *Tetrahedron Letters*, **2**, 75 (1962).
27. Correia, A. F. N. and Veiga, J. S., *Rev. Port. Quím.*, **6**, 67 (1964).

Recebido 16 . Junho . 1969.

RESUMO

Sintetizou-se *o*-di-(pentametilbenzoi)-benzeno a partir de cloreto sim. de ftaloilo e pentametilbenzeno. Estudaram-se por meio de espectrografia de RPE os radicais livres estáveis obtidos por reacção desta cetona dissolvida em tetra-hidrofurano com Li, Na, K, Rb e Cs. Os espectros são semelhantes aos dos correspondentes radicais do *o*-dimesitoilbenzeno. Verificou-se a dependência linear entre as densidades de spin electrónico $r^{-1/2}$ (sendo r o raio iónico do catião do metal alcalino). Estes resultados são discutidos como sendo um caso de quelação. Na discussão dos resultados dá-se ênfase especial ao problema de obter uma explicação para a densidade de spin excepcionalmente elevada no núcleo do metal alcalino, em comparação com outros casos conhecidos.



PROBLEMAS DA VISCOSIMETRIA DE LÍQUIDOS

Parte I

F. GONÇALVES

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

Faz-se uma revisão dos principais problemas da viscosimetria de líquidos salientando-se o facto de os métodos experimentais actualmente disponíveis não corresponderem ao rigor exigido por muitos dos problemas concretos presentemente estudados. Em particular, aponta-se o facto de os viscosímetros capilares, de longe os mais utilizados para fins científicos, enfermarem de várias deficiências, as quais conduzem inevitavelmente a resultados que nem sempre são merecedores de muita confiança. Impõe-se pois rever as condições de funcionamento dos viscosímetros capilares para reduzir as causas de erros, e estabelecer as fórmulas de correcção apropriadas.

1 — INTRODUÇÃO

1.1 — GENERALIDADES

A viscosimetria é um ramo experimental das ciências físico-químicas com mais de 170 anos de existência. Um dos primeiros trabalhos conhecidos foi publicado por C. A. Coulomb em 1798.

É um facto de observação corrente que a deslocação de um sólido no seio dum líquido encontra uma resistência, que se verifica igualmente quando uma parte do fluido se move relativamente a outra. A viscosidade dum líquido resulta de forças intermoleculares; depende, pois, da natureza das moléculas presentes, da temperatura, pressão, etc. Compreende-se que a viscosimetria ajude a esclarecer algumas questões da dinâmica dos líquidos (reologia). Sendo a viscosidade um reflexo de forças intermoleculares, a viscosimetria constitui um dos meios de estudo da natureza e da intensidade dessas forças.

1.2 — DEFINIÇÕES

É também um facto de observação corrente que existem líquidos mais viscosos que outros. O aspecto quantitativo dos fenómenos de fricção interna é representado pelo coeficiente de viscosidade, η , definido como a constante de proporcionalidade entre a força aplicada tangencialmente por unidade de área dum plano de líquido e o gradiente de velocidade resultante, isto é,

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dV}{dn} \quad (1)$$

Esta equação é admitida apenas a título de hipótese, cabendo à experiência verificar se, a temperatura e pressão dadas, η é, de facto, constante para cada líquido, como foi suposto por NEWTON (1), ou depende de dV/dn (ou de F/A).

No que respeita à água, as experiências de SWINDELLS & col. (2-a) e GRIFFITHS (2-b) permitem afirmar que η é independente do gradiente de velocidade. A constância de η é também admitida para a totalidade de substâncias líquidas correntes. Só para alguns sistemas fluidos muito complexos, como resinas, dispersões proteicas, etc., η depende de dV/dn (fig. 1).

Com base nos resultados experimentais, foi possível estabelecer a seguinte classificação (3):

$$\text{Líquidos (')} \left\{ \begin{array}{l} \text{Newtonianos. } \eta \text{ é independente de} \\ \text{dV/dn (ou de F/A).} \\ \text{Não-newtonianos } \left\{ \begin{array}{l} \text{Ostwaldianos. } \eta \text{ de-} \\ \text{crece quando F/A} \\ \text{cresce} \\ \text{Binghamianos.} \\ \eta \text{ cresce com F/A} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

O coeficiente η depende de vários factores, principalmente da pressão e da temperatura.

Habitualmente, para simplificar a exposição, é apenas designado por viscosidade (o que, por norma, será feito doravante), se bem que esta seja uma qualidade cuja intensidade é representada pelo respectivo coeficiente η . No sistema C. G. S. a sua unidade é o poise. A maior parte dos líquidos correntes apresenta viscosidades muito menores, pelo que o centipoise (cP) é mais usado.

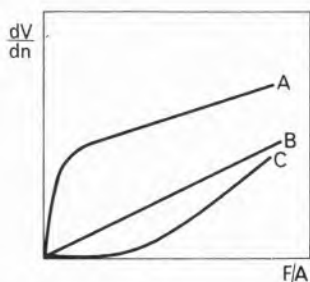


Fig. 1 — Classificação dos líquidos quanto ao seu comportamento perante forças tangenciais.

- A — Sistemas ostwaldianos
B — Líquidos newtonianos
C — Sistemas binghamianos

Outras grandezas são por vezes utilizadas: a fluidez $\phi = 1/\eta$ e o coeficiente de viscosidade cinemática $\nu = \eta/\rho$ (ρ massa específica do líquido). Sempre que os líquidos se deslocam por acção da gravidade, a utilização do coeficiente de viscosidade cinemática é mais cómoda.

1.3 — OBJECTIVOS DA VISCOSIMETRIA

Na viscosimetria podem ser considerados problemas de duas ordens distintas: por um lado, os problemas da medida, isto é, das diferentes técnicas

utilizadas e da confiança que merecem, e, por outro, os da utilização dos resultados obtidos na interpretação dos fenómenos estruturais nos líquidos.

Sob este último aspecto os resultados são limitados em extensão, é certo, mas em alguns casos bastante concludentes (ver 3). Assim, os estudos teóricos de FALKENHAGEN & col. (4-a), (4-b), (4-c), (4-d) e de ONSAGER & FUOSS (4-e) permitiram chegar a conclusões que podem ser consideradas definitivas, pelo menos no que respeita a soluções aquosas. No que respeita ao mecanismo íntimo do fenómeno da viscosidade, isto é, relativamente ao que se passa à escala molecular, a teoria dos processos de transporte (5-a), (5-b) constitui um notável progresso e permite interpretar os aspectos mais importantes.

Quanto às técnicas viscosimétricas, por serem, em boa verdade, um problema de hidrodinâmica aplicada, não podem ser classificadas como assunto estritamente no âmbito da química-física, na qual se integram os estudos da viscosidade. Contudo, uma grande parte, talvez a maioria, dos aperfeiçoamentos introduzidos nos viscosímetros são devidos a químicos. De qualquer modo, constitui condição essencial dispor de métodos experimentais merecedores de confiança. E essa condição não se verifica satisfatoriamente. Quando estudamos com alguma profundidade os problemas relacionados com a viscosimetria de líquidos não podemos deixar de ficar impressionados com o contraste entre a notável evolução de certas teorias (5-a), (5-b), (6-a), (6-b), (6-c) e o empirismo das técnicas viscosimétricas correntes.

Dos dois aspectos citados — técnicas viscosimétricas e interpretação de resultados —, este último ocupa mais as atenções. Contudo, a frequência da publicação de artigos científicos estudando o comportamento de viscosímetros é sintoma evidente de que não se deposita muita confiança nos métodos disponíveis.

(¹) Seria preferível dizer «sistemas líquidos», pois a classificação refere-se também a dispersões (tintas tixotrópicas, por exemplo).

2 — MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 — DETERMINAÇÕES ABSOLUTAS

A determinação absoluta da viscosidade dum líquido é tarefa particularmente difícil se se pretende uma precisão de, pelo menos, 1/1000. De maneira aceitável, tem sido realizada muito poucas vezes, merecendo especial referência a determinação absoluta da viscosidade da água pelo método capilar (ver 2, 2.3), realizada por SWINDELLS & col. (2-a) no N. B. S. de Washington, com precisão raramente alcançada.

O método do corpo oscilante ensaiado por Coulomb em 1798 também é utilizável. Dá resultados superiores aos dos outros métodos, mas uma correcção proposta por König em 1887 reduz as discrepâncias a cerca de 1 %.

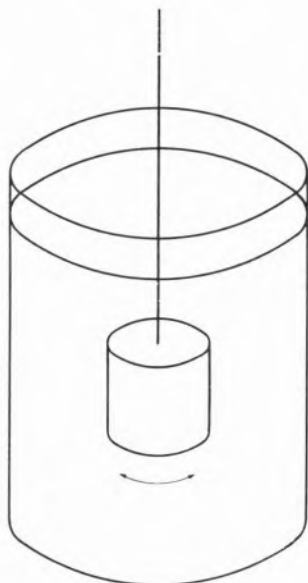


Fig. 2 — Viscosímetro de corpo oscilante.

Na sua forma mais corrente (fig. 2) a parte principal destes viscosímetros é constituída por um corpo de simetria cilíndrica (cilindro, esfera, disco, etc.) imerso num líquido e suspenso por um fio metálico coincidente com o eixo de simetria. Sujeitando o corpo a uma rotação em torno do seu eixo, a torção do fio metálico dá origem a um movimento de retorno à posição de equilíbrio, por meio de uma série de oscilações, se o amortecimento for subcrítico. O coeficiente de viscosidade

do líquido está relacionado com o decréscimo logarítmico das amplitudes das oscilações. A teoria do funcionamento destes viscosímetros foi revista em 1936 por ANDRADE & CHIONG (7-a), que procederam também à sua confirmação experimental. Apesar das limitações que lhe são apontadas, este método foi, em data recente, utilizado na determinação da viscosidade absoluta da água (8). Noutra variante de viscosímetro deste tipo o corpo oscilante efectua um movimento de translação e o retorno à posição de equilíbrio realiza-se por acção duma mola (9).

2.2 — DETERMINAÇÕES RELATIVAS

As determinações relativas de viscosidade são geralmente consideradas tarefa fácil. São-no, de facto, se não se pretende uma precisão melhor que 1 %.

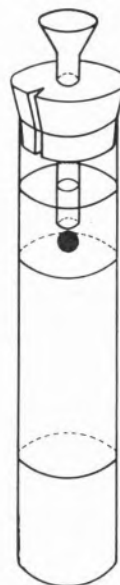


Fig. 3 — Viscosímetro de queda de corpo.

Além do viscosímetro de corpo oscilante, que também pode ser usado para o efeito, dispõe-se ainda de outros.

2.2.1 — Viscosímetros de deslocamento de sólido

Estes instrumentos são designados na literatura inglesa por «falling body viscometers». Constam (fig. 3) dum tubo cilíndrico calibrado e de um corpo de forma apropriada, muitas vezes uma esfera, que, por acção da gravidade, se desloca

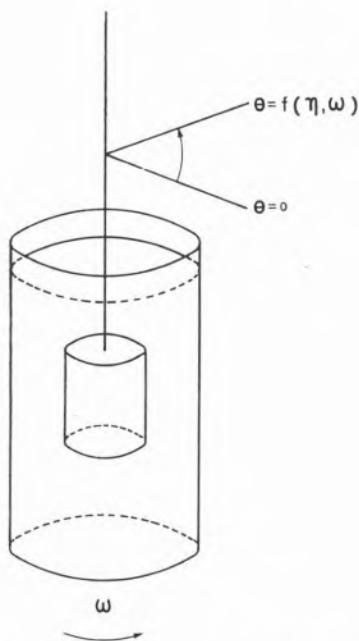


Fig. 4 — Viscosímetro de cilindros coaxiais.

no seio do líquido que enche o tubo. Admite-se que a velocidade de deslocamento, u , que deve ser sempre pequena, é inversamente proporcional à viscosidade do líquido estudado. Embora seja admissível escrever $\eta = K'(\rho_e - \rho)/u = K(\rho_e - \rho)t$ (ρ_e massa específica da esfera, ρ massa específica do líquido, t tempo que o corpo leva a percorrer a distância entre dois pontos fixos marcados no tubo), convém salientar que tal relação representa apenas uma hipótese. O estabelecimento das condições em que tal relação é verificada está ainda por fazer.

Este método é particularmente útil para o estudo da variação da viscosidade com a pressão.

Merece especial referência o viscosímetro Höppler (conhecido na literatura inglesa por «rolling body viscometer»). O tubo calibrado não está disposto verticalmente, como é mais usual, mas apresenta uma certa inclinação e o corpo que se move é uma esfera cujo diâmetro depende da viscosidade do líquido a ensaiar e é escolhido de modo a dar origem a um movimento lento que evite turbulências. Neste instrumento pode variar-se o diâmetro do tubo e o da esfera, a massa específica desta e a inclinação daquele, factos que permitem largas possibilidades.

O viscosímetro Höppler, além de ser o instrumento mais versátil de que se dispõe (10), apresenta ainda vantagens que o tornam muito indicado para fins

científicos. Entre essas vantagens deve salientar-se a ausência de efeitos da tensão superficial e o facto de o viscosímetro, quando em funcionamento, se encontrar fechado, pelo que o líquido fica livre de possíveis contaminações (humidade atmosférica, por exemplo). Se necessário, pode o líquido ficar também ao abrigo da luz.

2.2.2 — Viscosímetro de cilindros coaxiais

Este instrumento, realizado pela primeira vez por COUETTE (11-a), foi posteriormente aperfeiçoado por HATSCHKE (11-b). Consiste (fig. 4) essencialmente em dois cilindros coaxiais. Coloca-se entre eles o líquido a estudar. O cilindro exterior, geralmente, é sujeito a um movimento de rotação (com velocidade ω , constante em cada ensaio) que se

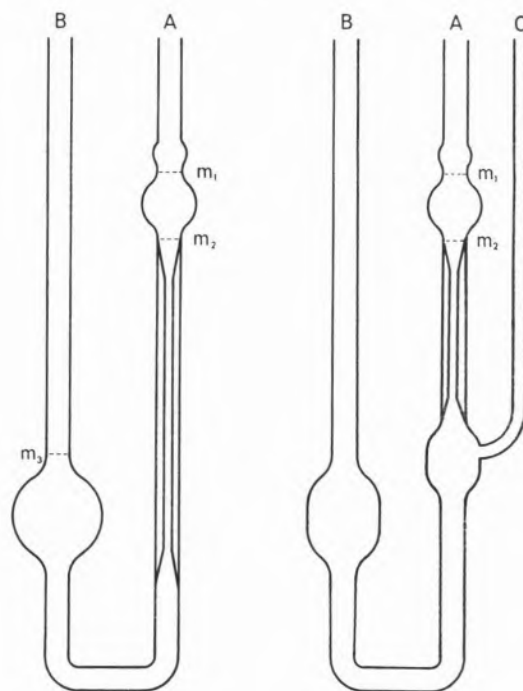


Fig. 5a — Viscosímetro de Ostwald.

Fig. 5b — Viscosímetro de Ubbelohde.

transmite ao líquido e, por intermédio deste, ao cilindro interior.

Um fio metálico sustenta este cilindro e opõe-se à sua rotação, atingindo-se uma nova situação de equilíbrio, $\theta = f(\eta, \omega)$, que depende da viscosidade do líquido e da velocidade angular do cilindro exterior.

Este viscosímetro é particularmente indicado para o estudo da variação de η com dV/dn (soluções coloidais, por exemplo).

2.2.3 — *Viscosímetros capilares*

São habitualmente construídos em vidro, numa só peça. Na sua forma mais simples (viscosímetro de Ostwald, fig. 5-a), são constituídos por dois depósitos situados a níveis diferentes e ligados por meio dum capilar. Introduce-se no instrumento um volume determinado de líquido que, por sucção aplicada ao tubo A, é trazida acima da marca m_1 . Suspende-se a sucção e deixa-se escoar o líquido por acção da gravidade. À parte uma correcção adiante referida, admite-se que o tempo de escoamento (intervalo entre as passagens do menisco superior pelas marcas m_1 e m_2) é proporcional à viscosidade cinemática do líquido ensaiado.

Uma modificação introduzida por UBBELOHDE (12) (fig. 5-b) permite utilizar nos viscosímetros uma quantidade de líquido variável, entre limites, o que torna muito cómodo o seu uso. Contudo, a alegada compensação dos efeitos da tensão superficial é posta em dúvida por outros autores (13-a), (13-b), (13-c).

Num trabalho muito metuculoso, POISEUILLE (14-a) verificou que o caudal Q de líquido escoado através dum capilar é proporcional à diferença de pressão P nos extremos do mesmo, à quarta potência do raio R e inversamente proporcional ao comprimento l . O significado da constante de proporcionalidade da relação $Q = KPR^4/l$, que já tinha sido estabelecida por HAGEN (14-b) em trabalho menos conhecido, ficou esclarecido quando WIEDEMANN (15-a) e HAGENBACH (15-b) deduziram, independentemente um do outro, a equação

$$Q = \frac{\pi PR^4}{8l\eta} \quad (2)$$

Deve-se ao primeiro destes investigadores a expressão «Zähigkeitskoeffizient», coeficiente de viscosidade.

A dedução de Hagenbach pode ser apresentada da seguinte maneira:

Consideremos (fig. 6) um troço duma conduta cilíndrica, tubo capilar, por exemplo, disposta horizontalmente.

É hábito considerar que o líquido se move no interior do tubo, segundo folhas cilíndricas coaxiais, cujas velocidades crescem da parede para o centro. Para pequenos caudais, ou, melhor, para números de Reynolds inferior ao crítico, a experiência está de acordo com esta hipótese.

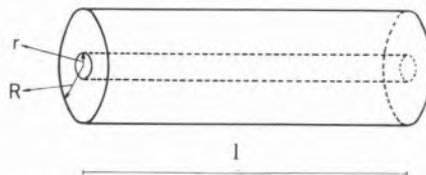


Fig. 6 — *Escoamento dum líquido em regime laminar através dum capilar.*

O cilindro de líquido de raio r , representado na fig. 6, está sujeito às seguintes forças: $F_p = \pi r^2 P$, de pressão, e $F_f = 2\pi r l \eta \frac{dV}{dr}$, de fricção interna (ver eq. (1).

P é a diferença de pressão entre as secções extremas do capilar de raio R e comprimento l , η a viscosidade do líquido e r a distância do eixo do tubo à folha líquida exterior do cilindro de líquido considerado. Uma vez que o capilar está disposto horizontalmente e não se verifica aceleração das massas em movimento, é

$$F_p + F_f = \pi r^2 P + 2\pi r l \eta \frac{dV}{dr} = 0 \quad (3)$$

Esta equação, integrada entre $r = 0$ e $r = R$, conduz a

$$V = \frac{P}{4l\eta} (R^2 - r^2)$$

no caso de líquidos que molhem as paredes do capilar, isto é, quando for $V(R) = 0$.

O caudal, Q , de líquido escoado pelo capilar é definido pelo fluxo de V através duma secção qualquer do mesmo. Será, portanto,

$$Q = \int_0^R V 2\pi r \cdot dr = \frac{2\pi P}{4l\eta} \int_0^R (R^2 - r^2) r \cdot dr = \frac{\pi R^4 P}{8l\eta} \quad (4)$$

Para os viscosímetros capilares correntes a pressão responsável pelo escoamento do líquido resulta do desnível h entre as superfícies nos dois depósitos. Por isso a eq. (4) é apresentada habitualmente sob a forma

$$\eta = \frac{\pi R^4 \rho g h}{8 l Q} \quad (5)$$

Na sequência de extenso trabalho experimental, COUETTE (11-a) introduziu em (5) uma correcção resultante do facto de as partículas de líquido, que à entrada do capilar se movem com velocidade desprezável, serem aceleradas e disso resultar uma perda de pressão $\Delta P = \rho Q^2 / \pi^2 R^4$, que deve subtrair-se a $P = \rho g h$. Fazendo $Q = v/t$ (v volume do depósito superior do viscosímetro e t tempo de escoamento) a eq. (5), afectada da correcção de Couette, transforma-se em

$$\eta = \frac{\pi R^4 \rho g h t}{8 l v} - m \frac{\rho v}{8 \pi l t} \quad (6)$$

O parâmetro m é introduzido com o fim de ajustar os valores experimentais às previsões teóricas. Devemos considerar as eqs. (5) e (6) apenas como aproximadas, visto que:

- 1.º Na quase totalidade dos viscosímetros deste tipo o capilar encontra-se disposto vertical e não horizontalmente;
- 2.º A condição $V(R) = 0$ é apenas uma hipótese. É natural que a aderência do líquido às paredes do capilar dependa das suas naturezas. Os resultados de POCHAN (3) são concludentes: o valor obtido para a viscosidade dum líquido depende da natureza deste e da do material de que é constituído o viscosímetro;
- 3.º Nos viscosímetros habitualmente usados a passagem dos depósitos para o capilar faz-se por um aperto gradual. Mais: segundo CAW & WYLIE (16), não convém um capilar de raio constante com abertura brusca de secção à passagem para os depósitos. Portanto, nas condições usuais, não tem sentido falar do comprimento dum capilar, nem tão-pouco do seu raio;
- 4.º No que se refere à discutida correcção de Couette, não existe concordância nos valores propostos para m . HAGENBACH (15-b) propõe

$m = 1/\sqrt[3]{2} = 0,793$. COUETTE (11-a) concluiu que devia ser $m = 1$. O valor proposto por BOUSSINESQ (17-a), $m = 1,12$, tem maior aceitação (17-b). As determinações experimentais de m têm conduzido a valores entre 0 e 3,31. E o número de valores diferentes encontrados é quase igual ao das tentativas (17-c);

- 5.º Para certo líquido, o tempo de escoamento depende da sua tensão superficial. Tal facto não é tomado em linha de conta nas eqs. (5) e (6). O efeito é variável de viscosímetro para viscosímetro (13-c) e pode assumir valores maiores que 1 % (13-b);
- 6.º A condição $dV/dr = \text{constante}$, possivelmente essencial, não é verificada porque, numa dada secção, depende de r (ver eq. 3) e ainda porque em cada ponto depende do tempo, sendo maior no início e menor no fim do ensaio.

Com todas estas possíveis causas de imprecisão é lícito duvidar que os viscosímetros capilares mereçam a confiança que habitualmente neles se deposita.

Pela nossa experiência, e em virtude das discrepâncias encontradas nos resultados obtidos (13-c), julgamos que se torna bastante necessária uma revisão do fundamento deste método instrumental. Quando se pretende estudar a viscosidade de soluções relativamente à do dissolvente, os erros cometidos são sensivelmente iguais, pelo menos para soluções diluídas. Assim, o quociente η/η_0 (η refere-se à solução, η_0 ao dissolvente puro) vem afectado de erro desprezável. Para soluções concentradas é possível que se verifiquem erros cujos valores são geralmente desconhecidos e esta situação deve verificar-se, por norma, quando se pretende determinar a viscosidade dum líquido puro e se usa a água como padrão, dado o valor anormalmente elevado da sua tensão superficial.

3 — VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS

3.1 — FACTORES EXTERNOS QUE AFECTAM A VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS PUROS

3.1.1 — Temperatura

A viscosidade de todos os líquidos conhecidos diminui com a elevação de temperatura. Tal facto, que já tinha merecido a atenção de HAGEN (14-b),

foi objecto dum estudo sistemático por parte de POISEUILLE (14-a), a quem se deve a fórmula empírica

$$\eta_b = \frac{\eta_o}{1 + \alpha\theta + \beta\theta^2} \quad (7)$$

KOCK (18-a), para um maior intervalo de temperaturas, teve necessidade de exprimir a viscosidade do mercúrio como função cúbica da temperatura. Foram muitas as fórmulas empíricas propostas para a viscosidade ou para a fluidez em função da temperatura. Na sua maioria podem ser encaradas como constituídas pelas principais parcelas do desenvolvimento em série de certa função $\eta = f(\theta)$, cuja forma condensada só veio a ser estabelecida (18-b), (18-c), ou, melhor, só passou a ser geralmente aceite, a partir de 1930.

O facto de uma elevação de temperatura provocar simultaneamente uma expansão dos líquidos e uma diminuição da sua viscosidade levou a supor que os dois fenómenos se encontram relacionados. McLEOD (18-d) admitiu que a viscosidade dos líquidos é inversamente proporcional a certa potência do volume livre por unidade de volume. Ter-se-ia, pois,

$$\frac{\eta_o}{\eta_b} = \left(\frac{x_o + \alpha\theta + \beta\theta^2 + \gamma\theta^3}{x_o} \right)^A \quad (8)$$

x_o é o volume livre por cm^3 a 0°C e α , β e γ constantes; A é um parâmetro a determinar experimentalmente. Para líquidos não associados tem-se $A \approx 1$.

A fórmula proposta por BATCHINSKI (18-e) para a fluidez

$$\phi_b = \frac{v - w}{c} \quad (9)$$

em que v é o volume específico e $v - w$ pode ser considerado o volume livre, é equivalente à de McLeod para $A = 1$.

As equações

$$\eta = A \cdot e^{B/T} \quad (10)$$

e

$$\eta V^{1/3} = C \cdot e^{c/VT} \quad (11)$$

propostas por ANDRADE (18-b), (18-f) representam um notável progresso. Não só contêm apenas dois parâmetros como traduzem com bastante aproximação os resultados experimentais em intervalos de temperatura bastante extensos. A eq. (11), que, por intermédio de v , é função implícita da pressão, exprime também a dependência da viscosidade de líquidos relativamente a essa variável para intervalos não muito extensos.

No seu primeiro artigo (18-b) de 1930, Andrade apresenta a eq. (10) sem esclarecer como a ela tinha chegado, informando que o seu estabelecimento tinha sido realizado com base em considerações teóricas a publicar em data oportuna. Noutro artigo, também de 1930, apresenta apenas alguns argumentos, em favor da eq. (10) sem, contudo, a deduzir. Só o fez em 1934 (18-f), (18-g). A relação de PORTER (18-h) $\theta_2/\theta_1 = \alpha + \beta\theta_2$, em que θ_1 e θ_2 são as temperaturas a que dois líquidos 1 e 2 apresentam a mesma viscosidade, deduz-se imediatamente da eq. (10), pois, segundo esta a condição, $\eta_1 = \eta_2$ implica $A_1 \cdot e^{B_1/T_1} = A_2 \cdot e^{B_2/T_2}$. Aplicando logaritmos naturais e resolvendo em ordem a T_2/T_1 , obtém-se $T_2/T_1 = B_2/B_1 + (1/B_1) \ln(A_2/A_1)T_1$, que, dada a relação linear entre T e θ , é equivalente à relação de Porter.

Segundo EWELL (18-i), a eq. (10) e algumas das suas variantes têm sido periodicamente redescobertas desde 1913 (18-j).

EYRING (5-a), tratando a viscosidade no âmbito da teoria dos processos de transporte, deduziu a equação

$$\eta = 1,09 \times 10^{-3} \times \frac{M^{1/2} T^{3/2}}{V^{1/3} \Delta E_{\text{vap}}}. e^{E/RT} \quad (12)$$

3.1.2 — Pressão

O estudo da variação da viscosidade de líquidos com a pressão foi iniciado em fins do século passado (19-a), (19-b).

Apesar das limitações experimentais da época, foi possível verificar que, a temperatura constante, um aumento de pressão provoca um aumento da viscosidade dos líquidos estudados, constituindo a água a única excepção (19-a), (19-b).

Estes estudos sofreram um notável incremento com os trabalhos de BRIDGMAN (19-c), que confirmou o comportamento anómalo da água, cuja viscosidade,

à temperatura ambiente, diminui com o aumento da pressão até cerca de 1000 atmosferas, aproximadamente, onde a curva $\eta = f(P)$ apresenta um mínimo. Esta anomalia atenua-se ao elevar a temperatura e anula-se a cerca de 30°C. Para temperaturas mais elevadas a curva $\eta = f(P)$ referente à água é semelhante à dos outros líquidos.

A interpretação dos resultados experimentais da viscosidade de líquidos em função da pressão exterior a que estão sujeitos tem apresentado particulares dificuldades. As eq. (8) e (9) não são verificadas. Num domínio limitado de pressões a eq. (11), de Andrade, serve para representar os resultados experimentais, podendo dizer-se o mesmo da equação de EWELL & EYRING (19-d), (5-a), que pode ser apresentada sob a forma abreviada

$$\eta = F(V,T) \cdot e^{(\Delta E_{\text{vap}}/\pi + PV/n')/RT}$$

(n e n' constantes).

Contudo, para um domínio bastante extenso de pressões, qualquer das equações propostas não se mostra capaz de traduzir os resultados experimentais (19-e).

3.1.3 — Campos eléctricos

É plausível que campos eléctricos intensos possam alterar a viscosidade de líquidos. As tentativas de König em 1885 destinadas a verificar esta hipótese conduziram a resultados negativos, não apenas devido a limitações de ordem experimental como ao facto de ter escolhido o sulfureto de carbono para líquido a estudar.

ANDRADE & DODD (20-a) não puderam detectar qualquer efeito viscoeléctrico com substâncias não polares, mesmo quando submetidas a campos electrostáticos da ordem de 42 KV/cm. Com substâncias polares sujeitas a campos electrostáticos, os resultados foram positivos, embora irregularmente dependentes da forma dos eléctrodos, da distância entre estes, bem como de outros factores incontraláveis. A utilização de campos eléctricos alternados resolve alguns problemas mas cria outros: o efeito diminui ao nível dos erros experimentais para frequências elevadas. Para frequências da ordem de 10 kc/s os resultados são significativos.

O efeito viscoeléctrico e o de sobrearrefecimento estudados por DODD & HU PAK MI (20-b) são os únicos que permitem verificar uma diferença de comportamento entre os líquidos polares e os não polares.

3.2 — FACTORES INTERNOS QUE AFECTAM A VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS. CONSTITUIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA

A arquitectura molecular constitui um factor preponderante na viscosidade dos líquidos.

Parece datarem de 1868 (21-a) as primeiras experiências sistemáticas destinadas a encontrar uma possível relação entre as viscosidades dos líquidos e as constituições das suas moléculas.

As tentativas para encontrar uma função da massa molecular, M, associada à viscosidade, η , dos líquidos tem-se sucedido com alguma frequência mas todas com limitado êxito.

A equação proposta por DUNSTAN & THOLE (21-b)

$$\log \eta = aM + b \quad (13)$$

com a e b constantes, é verificada para os termos superiores de algumas séries de compostos orgânicos alifáticos, tais como hidrocarbonetos, ésteres, etc., mas não traduz o comportamento para os primeiros termos, principalmente no caso dos ácidos.

Na sequência dos trabalhos de Sudgen e do seu conceito de paracor, FRIEND (21-c) apresentou uma relação empírica em que se define uma nova grandeza, o reocor,

$$R = M\eta^{1/2}/(D + 2d) \quad (14)$$

e que foi considerada como muito prometedora (21-d), pois se apresenta como propriedade molecular aditiva, isto é, pode ser obtida a partir dos reocores atómicos. Para um certo número de compostos simples as diferenças entre os valores calculados e os experimentais não são superiores a 1 %.

D e d são as massas específicas do líquido e do seu vapor à temperatura de ebulição. η é o valor da viscosidade a essa temperatura. Tal facto constitui um óbice importante, pois que a temperatura de ebulição, e, portanto, os valores de η , D e d, dependem da pressão exterior.

Menos vulnerável sob este aspecto é a equação proposta por THOMAS (21-e)

$$\log \eta \sqrt{v} = C + K(T_c/T - 1) \quad (15)$$

em que v é o volume específico, C e K constantes, T a temperatura absoluta e T_c a temperatura crítica em graus Kelvin. Para líquidos não associados verificou-se ser $C \approx 0,067$ e K uma função aditiva da massa molecular.

Para além dum reduzido número de casos simples, nenhuma das soluções propostas se mostrou capaz de esclarecer os problemas visados.

3.3—VISCOSIDADE DE MISTURAS DE LÍQUIDOS

Este assunto foi objecto de atenção dos primeiros investigadores da viscosimetria (22-a). É incontável o número de trabalhos científicos publicados, abrangendo vários casos, que, para as misturas binárias, podemos dividir em três grupos: 1.º misturas de dois líquidos não polares; 2.º misturas de um líquido polar com outro não polar; 3.º misturas de dois líquidos polares.

125 anos de trabalho intenso não conduziram a resultados compensadores do esforço despendido, pois até para uma mistura ideal de dois líquidos ainda não foi possível estabelecer a lei que rege o seu comportamento no que se refere à viscosidade. E não é à falta de soluções propostas.

A hipótese mais simples, da aditividade das viscosidades dos componentes, isto é

$$\eta = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 \quad (16)$$

(η visc. da mistura; x_1 , e x_2 fracções molares), não é verificada rigorosamente e só pode ser utilizada para fins práticos.

A equação de Bingham

$$1/\eta = x_1/\eta_1 + x_2/\eta_2 \quad (17)$$

também não satisfaz. Seria verificada (5-a) se o mecanismo elementar da viscosidade consistisse no deslocamento duma molécula duma posição de equilíbrio para outra e as duas espécies moleculares não interactuassem. O facto de a eq. (17) não representar a viscosidade de misturas líquidas demonstra a não verificação das hipóteses apontadas. A forma logarítmica

$$\log \eta = x_1 \log \eta_1 + x_2 \log \eta_2 \quad (18)$$

é geralmente aceite como válida para misturas ideais, embora tal ainda não tenha sido demonstrado. GLASSTONE & col. (5-a) consideram as hipóteses que permitem deduzi-la apenas como mais plausíveis que as conducentes à eq. (17). A eq. (18) foi estabelecida empiricamente por Arrhenius em 1887.

REED & TAYLOR (22-b) sem se justificarem, dizem que a relação

$$\log \eta V = x_1 \log \eta_1 V_1 + x_2 \log \eta_2 V_2 \quad (19)$$

(V volume molar) é mais razoável para os sistemas ideais.

GRÜNBERG (22-c) sugere a variante

$$\log \eta = x_1 \log \eta_1 + x_2 \log \eta_2 + x_1 x_2 d \quad (20)$$

em que d é proporcional à constante da equação de Margules.

KENDALL & MONROE (22-d) propuseram também a relação

$$\eta^{1/3} = x_1 \eta_1^{1/3} + x_2 \eta_2^{1/3} \quad (21)$$

que parece representar satisfatoriamente as viscosidades de n-hexano e n-decano.

O estudo de mistura de líquidos de naturezas diferentes é ainda mais difícil e a correlação com outras propriedades (22-e), como as tensões de vapor, pontos de fusão ou volume livre, não têm permitido mais que alguns esclarecimentos sobre aspectos particulares do problema.

MATO & HERNANDES (22-f), aplicando as teorias de Eyring a misturas binárias, introduzem o conceito de energia livre mútua de activação, G_{12} , que representaria as interacções entre os componentes, e definem a viscosidade mútua pela equação

$$\eta_{12} = \frac{h}{(V_1 V_2)^{1/2}} e^{G_{12}/RT} \quad (22)$$

(h constante de Plank).

Introduzindo algumas hipóteses simplificativas, deduzem a equação

$$\eta = \varphi_1^2 \eta_1 + \varphi_2^2 \eta_2 + 2\varphi_1 \varphi_2 \eta_{12} \quad (23)$$

($\varphi_i = x_i V_i / \sum x_i V_i$) que, apesar de aproximada, acompanha de perto o andamento da viscosidade

de misturas binárias, mesmo no caso de líquidos de natureza bastante diferente.

As dificuldades encontradas são de vária ordem, pois nem ao menos se sabe qual a maneira mais conveniente de exprimir a composição das misturas: se em termos das fracções molares; se de volumes dos componentes antes de efectuada a mistura ou dos volumes parciais molares; se em molaridade, molalidade, etc. Tão-pouco se sabe se é mais conveniente exprimir os resultados em termos da viscosidade, da viscosidade cinemática, ou da fluidez. Assim, o estudo do problema da viscosidade de misturas ideais por extrapolação do comportamento de misturas quase ideais não se apresenta como muito viável dado que não se conhece a função a extrapolar nem a variável mais apropriada para o efeito.

3.4 — VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES NÃO ELECTROLÍTICAS

São igualmente muito numerosos os estudos sobre a viscosidade de soluções não electrolíticas, em particular das de sacarose, que, em virtude da sua extensa gama de valores (a 20°C vão de $\eta = 1,002$ cP para a água a $\eta = 481,6$ cP para uma solução a 70 %), se tornam adequadas para a calibração de viscosímetros, apesar do manifesto inconveniente de uma rápida variação com a temperatura e com a concentração para altos valores desta e baixos valores daquela.

São também numerosos os estudos teóricos sobre a relação entre a viscosidade a concentração de substâncias não electrolíticas. A primeira tentativa, devida a EINSTEIN (23-a), conduziu à equação

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5\varphi \quad (24)$$

(η_0 viscosidade do dissolvente puro; φ volume total das partículas dissolvidas contidas na unidade de volume da solução), que não é confirmada pela experiência a não ser para soluções diluídas e substituindo 2,5 por um parâmetro experimental que depende, pelo menos, da forma das partículas dissolvidas. Para partículas em forma de elipsóide de revolução foi possível estabelecer a relação funcional entre esse parâmetro e a razão axial (23-b).

Das fórmulas empíricas propostas a mais útil é a de ARRHENIUS (23-c)

$$\log \eta/\eta_0 = c \log A \quad (25)$$

com A constante e a concentração expressa, de preferência, em molalidade.

Em certos casos a eq. (21), de KENDALL & MONROE (22-d), parece traduzir o comportamento de soluções não electrolíticas. Assim, as soluções de naftaleno em benzeno a 25°C, até $x_2 \approx 0,27$, satisfazem à equação $\eta^{1/3} = x_1 \eta_1^{1/3} + x_2 \eta_2^{1/3}$ com $\eta_1 = 0,6048$ cP, e $\eta_2 = 2,25$ cP. Quanto ao significado de η_2 apenas pode dizer-se que não é a viscosidade do naftaleno, o qual é sólido à temperatura de 25°C. Não é tão-pouco uma constante associada exclusivamente ao naftaleno, pois as suas soluções em tolueno, à mesma temperatura, satisfazem também à eq. (21), mas com $\eta_2 = 1,83$ cP. Conclusões idênticas se tiram do estudo das soluções de difenilo em benzeno ($\eta_2 = 3,44$ cP) e em tolueno ($\eta_2 = 2,82$ cP). Estes factos levam-nos a suspeitar que na teoria da viscosidade de misturas líquidas ideais talvez o coeficiente de viscosidade não constitua a chave do problema, embora seja a grandeza mais importante susceptível de determinação experimental quase directa. É possível que a aditividade se verifique em termos de parâmetros mais apropriados, como a energia de activação (23-d).

A apresentação da viscosidade de misturas líquido-líquido e líquido-sólido como assuntos distintos parece não ter outra justificação além de uma possível facilidade de exposição. O estudo da viscosidade de misturas de substâncias não ionizáveis, a temperaturas imediatamente acima e baixo do ponto de fusão daquela que o tiver mais elevado, constituirá, possivelmente, material de ligação entre os dois capítulos. Esse estudo não foi ainda realizado e é provável que seja de reduzida utilidade enquanto não for conhecida a lei da viscosidade de misturas ideais.

3.5 — VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES ELECTROLÍTICAS

3.5.1 — Relação entre a viscosidade e outros processos de transporte

Desde que, em 1856, WIEDEMANN (15-a) sugeriu a possível existência de uma relação entre a condutibilidade e a viscosidade de soluções electrolíticas, tem este assunto sido estudado exaustivamente.

A viscosidade das soluções electrolíticas pode ser alterada de várias maneiras: 1.^a) por adição de substâncias não electrolíticas; 2.^a) variando a pres-

são; 3.^a) variando a temperatura; 4.^a) variando a concentração do electrólito.

A adição de substâncias não electrolíticas foi muito utilizada em fins do século passado (22-e). Não conduziu a qualquer esclarecimento das questões abordadas, principalmente das possíveis relações entre as mobilidades iónicas e a viscosidade do dissolvente, pelo que não é, hoje, objecto de atenção.

O efeito da pressão sobre a viscosidade de soluções electrolíticas, se bem que iniciado em fins do século passado (24-a), só recentemente tomou incremento, possivelmente em virtude dos progressos verificados nas respectivas técnicas. É de prever que do incremento de actividade neste campo resulte o esclarecimento de algumas questões importantes.

Ainda não foi estabelecida a lei $\eta = f(T)$ para as soluções electrolíticas. Para esse facto deve contribuir a circunstância de a viscosidade, como função da temperatura, depender de um conjunto de factores cujas influências individuais são ainda desconhecidas.

O efeito da temperatura sobre a viscosidade de soluções electrolíticas tem sido objecto de grande atenção desde que foi verificado que os coeficientes de temperatura da fluidez e da condutibilidade eram sensivelmente iguais (24-b). O facto de os

gráficos dos coeficientes $\alpha = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT}$ e $\beta = \frac{1}{\Lambda} \frac{d\Lambda}{dT}$

em função de θ serem curvas paralelas muito próximas levou ao estabelecimento da relação $\beta = \alpha + \gamma$. Embora não tenha sido estabelecido o significado de γ , WIEN (24-c) admite que representa uma propriedade das soluções electrolíticas. Dado que a água, o líquido mais usado como dissolvente, apresenta um comportamento anómalo sob vários pontos de vista, WALDEN (24-d), (24-e) preferiu utilizar dissolventes orgânicos, tendo verificado que era constante o produto da condutibilidade equivalente máxima, Λ_0 , do electrólito pela viscosidade do dissolvente puro, η_0 , quando se fazia variar esta por acção da temperatura. Segundo Walden o produto $(\eta_0 \Lambda_0)_\theta = \text{constante}$ seria também independente do dissolvente. A regra de Walden tem sido sujeita a insistentes verificações, cujos resultados confirmam, em termos, gerais, a constância do produto $\eta_0 \Lambda_0$ quando as dimensões dos iões são sensivelmente maiores que

as das moléculas dos dissolventes, se estes são líquidos puros, mas pode apresentar variações apreciáveis para dissolventes constituídos por uma mistura de um líquido polar com outro não polar (24-f).

A regra de Walden não é, geralmente, verificada quando as dimensões dos iões são da mesma ordem de grandeza que as das moléculas do dissolvente. A viscosidade, a condutibilidade electrolítica e a difusão apresentam um aspecto comum: o transporte de matéria por acção duma força. Da evidente interdependência entre estes fenómenos têm resultado várias tentativas de tratamento conjunto (24-g). Porém, a elaboração das teorias exige a admissão de um certo número de hipóteses simplificativas que limitam o valor das conclusões.

3.5.2 — Variação da viscosidade com a concentração do electrólito

i — Efeito das atrações interiónicas

No domínio das baixas concentrações, as soluções electrolíticas apresentam um comportamento anómalo, verificado pela primeira vez por GRÜNEISEN (25-a). A anomalia consiste no facto de, para soluções diluídas, η não variar linearmente com c . O gráfico de $(\eta/\eta_0 - 1)/c$ em função de c apresenta sempre um mínimo. Isso significa que, no domínio das baixas concentrações, η é sempre maior que η_0 , mas cresce segundo uma potência de c inferior à unidade, o que pode ser demonstrado da maneira seguinte:

Para concentrações inferiores ao citado mínimo tem-se:

$$\frac{d}{dc} \left[(\eta/\eta_0 - 1)/c \right] = \frac{c \cdot \frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{dc} - \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right)}{c^2} < 0 \quad (26)$$

e, dado que $c^2 > 0$, deve ser

$$\frac{d\eta}{dc} < \frac{\eta - \eta_0}{c} \quad (27)$$

Não se conhece a expressão de $\eta = f(c)$, mas admite-se que é susceptível de ser desenvolvida em série de potências de c , ou de $c^{1/m}$, com $m > 1$,

$$\eta = \eta_0 + \sum a_n c^{bn}$$

No domínio das baixas concentrações predomina a contribuição da parcela $a_1c^{b_1}$ e, portanto, podemos escrever

$$\eta - \eta_0 \approx a_1c^{b_1} \quad (28)$$

e

$$\frac{d\eta}{dc} \approx a_1b_1c^{b_1-1} \quad (29)$$

Introduzindo (28) e (29) em (27), obtém-se

$$b_1a_1c^{b_1-1} < a_1c^{b_1-1} \quad (30)$$

o que implica $b_1 < 1$.

Por outro lado, derivando $(\eta/\eta_0 - 1)/c = a_1c^{b_1-1}/\eta_0$ em ordem a c e introduzindo em (26), obtém-se

$$\frac{d}{dc} \left(\frac{a_1}{\eta_0} c^{b_1-1} \right) = \frac{a_1}{\eta_0} (b_1 - 1) c^{b_1-2} < 0 \quad (31)$$

Como é $\eta_0 > 0$, $c^{b_1-2} > 0$ e $b_1 - 1 < 0$, segue-se que deve ser $a_1 > 0$. Em 1909 SCHNEIDER (25-b) verificou que para esse domínio de concentrações a viscosidade era função linear de \sqrt{c} . Em 1929, JONES & DOLE (25-c), para uma maior gama de concentrações, concluíram que os resultados podiam ser representados pela equação

$$1/\eta = \varnothing = \varnothing_0 (1 + A'\sqrt{c} + B'c) \quad (32)$$

mas, no seu trabalho de 1933 (25-d), JONES & TALLEY (25-d) preferiram exprimir os resultados em termos de viscosidade, não da fluidez $\varnothing = 1/\eta$, e apresentaram a relação

$$\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc \quad (33)$$

habitualmente designada por equação de Jones e Dole.

A teoria de Debye e Hückel sobre os efeitos das atrações interiônicas conquistava terreno, pelo que Jones e Dole supuseram que o termo \sqrt{c} da sua equação era um reflexo dessa causa. Os estudos teóricos de FALKENHAGEN & COL. (4-a, 4-b, 4-c, 4-d)

confirmaram o acerto da hipótese e foi possível estabelecer a expressão do parâmetro A em função das mobilidades iónicas, constante dieléctrica do meio, temperatura, etc. A teoria de Falkenhagen, revista e apresentada em termos mais gerais por ONSAGER & FUOSS (4-e), tem sido submetida a sucessivas verificações e sempre confirmada no que respeita a soluções aquosas. Para soluções electro-líticas noutros dissolventes não é tão boa a concordância entre os resultados experimentais e os previstos teoricamente. FEAKINS & LAWRENCE (25-e) apresentam uma explicação engenhosa em que atribuem as discrepâncias a impurezas presentes nos dissolventes, quer devido a alteração destes a seguir a purificação, quer devido a uma purificação insuficiente. As correcções propostas reduzem as discrepâncias.

ii — Interações ião-dissolvente

Para concentrações entre 0,002 M e 0,1 M verifica-se, nitidamente, uma relação linear entre a viscosidade das soluções e a concentração do electrólito. Trata-se duma região onde prevalece a importância da terceira parcela da equação de Jones e Dole. O coeficiente B é considerado como representativo das interações electrólito-dissolvente. Nesta ordem de ideias o valor de B , para certo electrólito (forte), seria a soma dos valores iónicos, hipótese já apresentada em 1906 por JONES & VEAZEY (25-f). Na sua forma actual foi apresentada pela primeira vez por COX & WOLFENDEN (25-g). Embora sujeita a críticas (25-h), a separação de B , para cada electrólito, em contribuições B^+ e B^- , é geralmente aceite. O significado do parâmetro B e a sua expressão em função de constantes físicas ainda não foram estabelecidos, apesar da atenção constante de que o assunto tem sido objecto.

Para COX & WOLFENDEN (25-g) B^+ e B^- são função linear do coeficiente de temperatura das respectivas mobilidades iónicas.

Para GURNEY (25-i) B^+ e B^- estão associados à reestruturação do dissolvente na vizinhança dos iões e, portanto, encontram-se relacionados com as respectivas entropias de solvatação, de que são função linear.

Para ISONO & TAMAMUSHI (25-j) B é função linear do volume molar do electrólito quando este é expresso de maneira conveniente.

Para BRAMHALL (25-k) B é função linear da diferença entre o volume parcial molar do sal, a diluição infinita, e o seu volume intrínseco calculado a partir dos raios iónicos de van der Waals.

Para PODOLSKI (24-g) B^+ e B^- são funções lineares dos logaritmos das respectivas mobilidades iónicas.

Finalmente, STOKES & MILLS (25-h) interpretam B como representando uma sobreposição de efeitos: 1.º de Einstein; 2.º de orientação das moléculas polares do dissolvente no campo eléctrico dos iões; 3.º distorção da estrutura do dissolvente.

A interpretação qualitativa de Stokes e Mills, além de plausível, apresenta a vantagem de sugerir um ataque do problema por partes, o que ainda não foi tentado.

iii — Outros parâmetros

Num domínio mais extenso de concentrações, a eq. (33) não traduz a viscosidade das soluções, tornando-se necessário introduzir outros termos.

KAMINSKY (17) propõe $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc^2$ ou até (25) $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc^2 + Ec^3$, esta última para soluções aquosas de $CeCl_3$. Se, como parece, B representa o conjunto dos efeitos das interacções electrólito-dissolvente, o estabelecimento das suas relações funcionais com outros parâmetros físicos apresenta-se como tarefa realizável. Quanto à possibilidade de estabelecer o significado físico, se é que realmente o têm, dos parâmetros D e E das equações de Kaminsky, a situação apresenta-se pouco prometedora. É perfeitamente compreensível que a equação de Jones e Dole não possa representar a viscosidade de soluções acima de certos valores da concentração. Pelo menos na aparência, B representa o conjunto das interacções electrólito-dissolvente que se verificam numa região vizinha dos iões, designada por co-esfera (25-i). Para concentrações suficientemente elevadas as co-esferas coalescem e as interacções ião-dissolvente não podem ser proporcionais à concentração. De qualquer modo, as equações de Kaminsky parecem excluir a hipótese dum desenvolvimento em série de potências de $c^{1/2}$, dado que não admitem termos em $c^{3/2}$ e $c^{5/2}$, mas em c^2 e c^3 .

A teoria da viscosidade de soluções electrolíticas não se encontra ainda suficientemente desenvol-

vida. Apenas foram conseguidos resultados concludentes no domínio das baixas concentrações e foi decisiva a contribuição de Falkenhagen, um electroquímico que se interessou pelo assunto por solicitação de Jones e Dole.

Várias causas podem ser apontadas como responsáveis pelo atraso da viscosimetria. Além das deficiências dos métodos experimentais, sobressai o facto de, com raras excepções, as pessoas que têm dado alguma atenção aos problemas teóricos o terem feito de modo marginal. A viscosimetria das soluções electrolíticas tem sido objecto duma atenção talvez excessiva e em detrimento doutros problemas aparentemente menos importantes, mas fundamentais: ainda não se conhece a lei da viscosidade de misturas ideais de líquidos e antes dela ter sido apresentada de maneira convincente a teoria da viscosidade de soluções não pode ser desenvolvida. Mas as soluções electrolíticas, mesmo diluídas, não são, com certeza, soluções ideais.

4 — A VISCOSIDADE NO ÂMBITO DAS TEORIAS DO ESTADO LÍQUIDO

A teoria do estado gasoso da matéria constitui um esquema relativamente simples de ideias que permitem interpretar razoavelmente as propriedades dos gases não muito próximos das condições críticas. As teorias do estado sólido também permitem uma interpretação satisfatória de certas propriedades dos sólidos. No estado líquido, a proximidade das moléculas não permite introduzir certas simplificações que facilitam o estudo teórico do comportamento dos gases e também não são possíveis certas simplificações aceitáveis nos estudos do estado sólido, por exemplo, as que resultam da regularidade cristalina.

E não só os líquidos próximo do seu ponto de fusão parecem reger-se por leis algo diferentes daquelas a que obedecem próximo do ponto de ebulição, como o líquido mais estudado e geralmente usado como padrão, a água, apresenta peculiaridades pelas quais deve ser considerado à parte, circunstância muitas vezes esquecida.

Ainda não foi elaborada uma teoria geral do estado líquido que permita interpretar as propriedades dos líquidos, e em especial a viscosidade, em função de vários parâmetros: pressão, temperatura,

acção de campos eléctricos, composição (no caso de não se tratar duma substância pura), etc.

A teoria cinética considera os líquidos como constituídos por partículas (moléculas, iões ou grupos cibatóicos) que se encontram sujeitos a uma constante agitação, do tipo do movimento browniano, ao qual se podem sobrepor deslocamentos devidos a outras causas: gradientes de concentração, campos eléctricos, etc. Matematicamente, o problema consiste em determinar a forma do potencial de interacção molecular, $\Phi(r)$, que permitirá deduzir as forças de interacção molecular responsáveis pelas propriedades dos líquidos. Só para casos muito simples tem sido possível elaborar uma teoria susceptível de verificação experimental. É o caso de moléculas esféricas, de que constituem boa aproximação os metais fundidos e os gases raros liquefeitos. Os resultados são menos satisfatórios para compostos como CH_4 , Cl_2C , Cl_2Si , etc. Assim, há, infelizmente, fortes razões para supor que ainda se manterão válidas por muito tempo as palavras de ANDRADE (26):

«Reconheçamos francamente que é difícil fundar uma teoria da viscosidade em bases físicas e matemáticas inatacáveis. Pode dizer-se, sem irreverência, que nenhuma pesquisa, por mais refinada, conduziu a uma relação entre a viscosidade e outras constantes. A validade das fórmulas 2⁽¹⁾ e 1⁽¹⁾ é muito geral e parece inverosímil que ela dependa da existência dum sistema de forças centrais entre moléculas em equilíbrio. Parece que intervém um princípio muito geral, largamente independente da espécie molecular.»

AGRADECIMENTO

O autor agradece ao Prof. Dr. F. C. Barreira o alvitre do assunto para este artigo, bem como as úteis críticas e sugestões.

BIBLIOGRAFIA

1. Newton, I., «Philosophiae Naturalis Principia Mathematica», Livro II», Séc. IX, Hypothesis.
2. Swindells, J. F. e col., *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **48**, 1 (1952).
Griffiths, A. e Griffiths, C., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **33**, 231 (1920).
3. Pochan, A., *Chim. Ind. (Paris)*, **81**, 667 (1959).
4. Falkenhagen, H. e Dole, M., *Physik Z.*, **30**, 611 (1929).
Falkenhagen, H. *Physik Z.*, **32**, 745 (1931).
Falkenhagen, H. e Vernon, E. L., *Phil. Mag.*, **14**, 537 (1932).
Falkenhagen, H. e Kelb, G., *Z. Elektrochem.*, **56**, 834 (1952).
Onsager, L. e Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).
5. Glasstone, S., Laidler, K. J. e Eyring, H., «The Theory of Rate Process», McGraw Hill, London, 1941, Cap. IX.
Ewell, R. H., *J. Appl. Phys.*, **9**, 252 (1938).
6. Macedo, P. B. e Litovitz, T. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
Chung, H. S., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1362 (1966).
Flood, E. A. e Bartholomew, R. F., *Can. J. Chem.*, **46**, 249 (1968).
7. Andrade, E. N. C. e Chiong, Y. S., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **48**, 247 (1936).
8. Roscoe, R. e Bainbridge, W., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **72**, 585 (1958).
9. Nagarajan, M. K., *Can. J. Chem.*, **46**, 1969 (1968).
10. Sage, B. H., *Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, **5**, 261 (1933).
11. Couette, M., *Ann. Chim. Phys.*, **21**, 433 (1890).
Humphrey, E. e Hatschek, E., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **28**, 274 (1916).
12. Ubbelohde, L., *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 85 (1937).
13. Peter, S. e Wagner, E., *Z. Physik Chem. (Frankfurt)*, **17**, 199 (1958).
Kay, R. L. e col., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3925 (1967).
Barreira, F. e Gonçalves, F., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 159 (1967).
14. Poiseuille, J. L. M., *Mém. Savants Etrangers*, **9**, 433 (1846).
Hagen, G., *Ann. Physik*, **46**, 423 (1839).
15. Wiedemann, G., *Pogg. Ann.*, **99**, 221 (1856).
Hagenbach, E., *Pogg. Ann.*, **109**, 385 (1860).
16. Caw, W. A. e Wylie, R. G., *Brit. J. Appl. Phys.*, **12**, 94 (1961).
17. Boussinesq, M. J., *Compt. Rend.*, **113**, 49 (1891).
Kaminsky, M., *Z. Physik Chem. (Frankfurt)*, **5**, 154 (1955).
Mencik, Z., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 147 (1962).
18. Koch, K. R., *Wied. Ann.*, **14**, 1 (1881).
Andrade, E. N. C., *Nature*, **125**, 309 (1930).
Andrade, E. N. C., *Nature*, **125**, 580 (1930).
McLeod, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 6 (1923).
Batchinski, A., *Z. Physik. Chem.*, **84**, 643 (1913).

(¹) Equações (11) e (10) do presente artigo.

- Andrade, E. N. C., *Phil. Mag.*, **17**, 497 (1934).
 Andrade, E. N. C., *Phil. Mag.*, **17**, 698 (1934).
 Porter, A. W., *Phil. Mag.*, **23**, 458 (1912).
 Ewell, R. H., *J. Appl. Phys.*, **9**, 252 (1938).
 Gusman, J., *Anales Real Soc., Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **11**, 353 (1913).
19. Röntgen, W. C., *Wied. Ann.*, **22**, 510 (1884).
 Warburg, E. e Sachs, J., *Wied. Ann.*, **22**, 518 (1884).
 Bridgman, P. W., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **11**, 603 (1925).
 Ewell, R. H. e Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **5**, 726 (1937).
 Steele, W. A. e Wayne, W., em Bradley, R. S. (Editor), «High Pressure Chemistry and Physics», Academic Press, London, 1963, Cap. 4.
20. Andrade, E. N. C. e Dodd, C., *Proc. Royal Soc. (London), Ser. A.*, **187**, 296 (1946).
 Dodd, C. e Hu Pak Mi, *Proc. Phys. Soc. (London), B*, **62**, 454 (1949).
21. Rellstab L., «Dissertation», Univ. Bonn, 1868.
 Dunstan, A. E. e Thole, F. B., «The Viscosity of Liquids», Longmans, London, 1914.
 Friend, J. N., *Nature*, **150**, 432 (1942).
 McGoury, T. E. e Mark, H., em Weissberger, A. (Editor), «Technique of Organic Chemistry», Interscience Pub. Inc., New York, Vol. 1, Part 1, 2.^a Ed., 1949.
 Thomas, L. H., *J. Chem. Soc.*, 573 (1946).
22. Poiseuille, J. L. M., *Ann. Chim. Phys.*, **7**, 50 (1843).
 Reed, T. M. e Taylor, T. E., *J. Phys. Chem.*, **63**, 58 (1959).
 Grünberg, L., *Nature*, **164**, 799 (1949).
 Kendall, J. e Monroe, K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1802 (1917).
 Hatschek, E., «The Viscosity of Liquids», G. Bell & Sons, London, 1928.
 Mato, F. e Hernandez, J. L., *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim.*, **63 B**, 13 (1967).
23. Einstein, A., *Ann. Physik*, **19**, 289 (1906).
 Simha, R., *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
 Arrhenius, S., *Z. Physik Chem.*, **1**, 285 (1887).
 Millero, F. J., *J. Phys. Chem.*, **72**, 3209 (1968).
24. Tamann, G., *Wied. Ann.*, **69**, 770 (1899).
 Grotrian, O., *Pogg. Ann.*, **157**, 130 (1857).
 Wien, M., *Ann. Physik*, **77**, 560 (1925).
 Walden, P., *Z. Physik*, **55**, 246 (1906).
 Walden, P., *Z. Elektrochem.*, **12**, 77 (1906).
 Fuoss, R. M. e col., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1301 (1959).
 Podolski, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4442 (1958).
25. Grüneisen, E., *Wiss. Abhandl. Physik. Tech. Reichsanstalt*, **4**, 239 (1905).
 Schneider, K., «Dissertation», Univ. Rostok, 1909.
 Jones, G. e Dole, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929).
 Jones, G. e Talley, S. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 624 (1933).
 Feakins, D. e Lawrence, G., *J. Chem. Soc. A* 212 (1966).
 Jones, H. C. e Veazey, W. R., *Am. Chem. J.*, **37**, 405 (1906).
 Cox, W. M. e Wolfenden, J. H., *Proc. Royal Soc.*, **A 145**, 475 (1934).
 Stokes, R. H. e Mills, R., «The Viscosity of Electrolytes and Related Properties», Pergamon Press, Oxford, 1965.
 Gurney, R. W., «Ionic Process in Solution», Dover Pub. Inc., New York, 1962.
 Isono, T. e Tamamushi, R., *Electrochimica Acta*, **12**, 1479 (1967).
 Bramhall, A. D., *Nature*, **197**, 967 (1963).
 Kaminsky, M., *Z. Physik Chim., (Frankfurt)*, **8**, 173 (1956).
26. Andrade, E. N. C., *Endeavour*, **13**, 117 (1954).

Recebido 1 . Março . 1969

ABSTRACT

A review is presented of the main problems of the viscometry of liquids. It is emphasized that the accuracy of the experimental methods actually available do not correspond to the precision required by many subjects presently studied. Particularly, it is pointed out that the capillary viscometers, those of largest use for scientific purposes, suffer from several deficiencies that lead, unavoidably, to results that not always deserve entire credit. Consequently, it is necessary to review the working basis of the capillary viscometers in order to reduce the sources of errors and/or to establish the appropriate correction formulae.

notas

N. M. R. STUDY OF COMPLEXES

I. On the structure of the 1 : 1

Zn (II) — malate complex

Nuclear spin coupling constants for vicinal hydrogen atoms are known to depend on the H-C-C-H dihedral angle and the nature and relative orientation of substituent groups (1, 2). These observations have proved very useful specially in conformational analysis; on the theoretical side they throw some light on the features of σ -electron delocalization (3-7).

In this paper we shall make use of that dependence aiming at deciding on the geometry of the ligand in the 1:1 Zn (II) — malate complex.

The figure shows the 100 MHz spectra of 0.5 M aqueous solutions of sodium malate and of the complex (a slight excess of zinc sulphate, with respect to equimolarity, was added to the malate solution in order to reduce the amount of free malate ion). The vicinal coupling constants (J), obtained from an ABX analysis, are as follows:

$$\text{Na salt: } J_{AX} = 3.2 \pm 0.1 \text{ Hz}$$

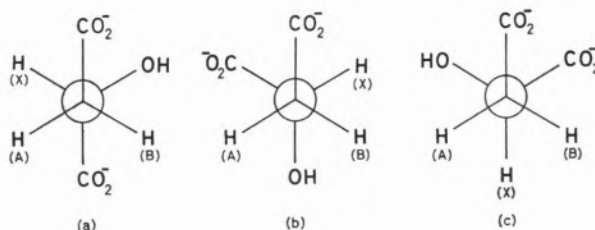
$$J_{BX} = 9.5 \pm 0.1$$

$$\text{Zn complex: } J_{AX} = 4.1 \pm 0.2$$

$$J_{BX} = 5.3 \pm 0.2$$

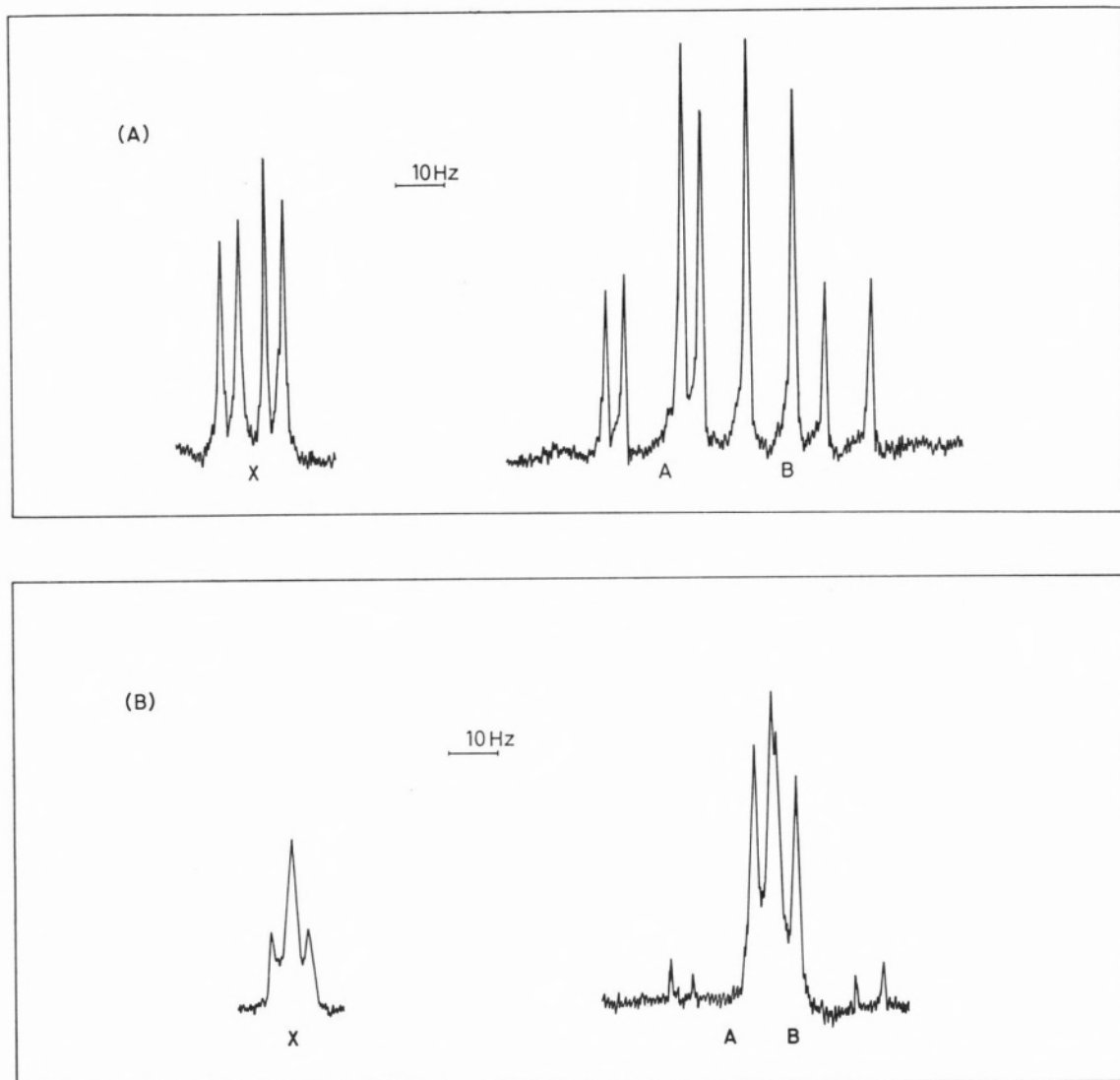
The J values previously obtained by other authors for the malate (1-2 M solutions) are 3.1, 9.7 (8) and 2.8, 10.3 (9).

The observed H-H coupling constants will be regarded as weighted averages of the corresponding values in the three staggered rotational isomers (10, 9):



For the case of the salt, the fact that $J_{BX} = 9.5$ Hz is appreciably smaller than would be expected for a *trans* coupling constant (12-16 Hz), whereas the value of $J_{AX} = 3.2$ Hz is typical of a *gauche* coupling, suggests that, besides form (a) which must dominate, form (c) also contributes to some extent. This will be due to intramolecular hydrogen bonding involving OH and CO_2^- in a *gauche* situation.

The J values observed for the complex are about the right magnitude for *gauche* coupling constants. Therefore, form (c) will now be, by far, the most populated one. The chelation to Zn^{2+} favours (c) with respect to (a) whereas the intramolecular hydrogen bond stabilizes (c) relative to (b).



100 MHz spectra of 0.5 M aqueous solutions of sodium malate (A) and of the 1:1 Zn (II)—malate complex (B). (The X parts were run in D_2O)

Approximate values for the populations a , b , c of the three rotamers can be obtained assuming reasonable values for J_{AX} and J_{BX} for each one. Details of these calculations will appear elsewhere (11). The values found are as follows:

Malate ion:	$a \cong 60\%$	$b \cong 3\%$	$c \cong 37\%$
Zn complex:	$a \cong 28\%$	$b \cong 2\%$	$c \cong 70\%$

The difference between b and c for the complex is particularly striking. As was mentioned above,

this may be due to an intramolecular hydrogen bond. However, the possibility of participation of the OH group (or O^-) in the chelation cannot be ruled out; in fact this is an hypothesis that has been put forward previously by other authors for complexes with malate and citrate (12, 13).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Prof. F. Pinto Coelho and Dr. R. J. Abraham for helpful discussions. Thanks are also due

to Mr. J. L. Pinto and Mr. F. Ramoa for help with the analysis of the spectra, and to the Comissão de Estudos de Energia Nuclear of the Instituto de Alta Cultura, Portugal, for the award of grants to both of us.

REFERENCES

1. Emsley, J. W., Feeney, J. and Sutcliffe, L. H., «High Resolution N. M. R. Spectroscopy», Pergamon Press, London, 1965.
2. Abraham, R. J., in Abstracts of the «NATO Summer School on N. M. R. Spectroscopy», Coimbra, 1968.
3. Karplus, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2870 (1963) and references therein.
4. Pople, J. A. and Santry, D. P., *Mol. Phys.*, **9**, 311 (1965).
5. Murrell, J. N. and Gil, V. M. S., *Theor. Chim. Acta*, **4**, 114 (1966).
6. Gil, V. M. S., *Mol. Phys.*, **15**, 645 (1968).
7. Gil, V. M. S., in Abstracts of the «NATO Summer School on N. M. R. Spectroscopy», Coimbra, 1968.
8. Alberty, R. A. and Bender, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 542 (1959).
9. Erickson, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1867 (1965).
10. Pople, J. A., Schneider, W. G. and Bernstein, H. J., «High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill Book Co. Inc., London, 1959.
11. Mariano, J. S. and Gil, V. M. S., *Mol. Phys.* **17**, 313 (1969).
12. Parry, R. W. and Dubois, F. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3749 (1952).
13. Rajan, K. S. and Martell, A. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 463 (1967).

Recebido 19. Março . 1969

V. M. S. GIL

J. S. MARIANO

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico, University of Coimbra
Portugal

N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES

I. The site of protonation of 4-phenyl-pyrimidine

For steric reasons, the monoprotonation of 4-phenyl-pyrimidine (1) (see figure) is expected to involve preferentially the nitrogen atom in position 1. However, the possibility of protonating N (3) to a reasonable extent, as is the case of other azabiphenyls (e. g. 2-phenyl-pyridine and 2-phenyl-pyrimidine) (1) in similar conditions, cannot be entirely ruled out *a priori*.

In order to decide on the relative importance of protonation at N (1) and N (3) we have obtained the proton NMR spectrum of I in neutral (CCl₄ solution) and acidic (trifluoroacetic acid) media and compared the spectral parameters (chemical shifts and proton coupling constants) obtained with those of pyridine. The spectra were obtained with a Varian HA-100MHz spectrometer and the concentrations used were 10 mg per ml. The spectrum of I in CCl₄ is better resolved and is shown in the figure.

The corresponding 60 MHz spectrum has been previously reported and discussed together with those of other azabiphenyls (1).

The proton chemical shifts (τ_i -values) and proton coupling constants (J_{ij}) for the azine ring are as follows:

	CCl ₄	T.F.A.	T.F.A.—CCl ₄
τ_2	0.86	0.51	$\Delta\tau_2 = -0.35$
τ_5	2.42	1.55	$\Delta\tau_5 = -0.87$
τ_{11}	1.38	1.02	$\Delta\tau_6 = -0.36$
J_{26}	~0Hz	1.4Hz	$\Delta J_{26} = +1.4\text{Hz}$
J_{25}	1.4	1.1	$\Delta J_{25} = -0.3$
J_{56}	5.4	6.7	$\Delta J_{56} = +1.3$

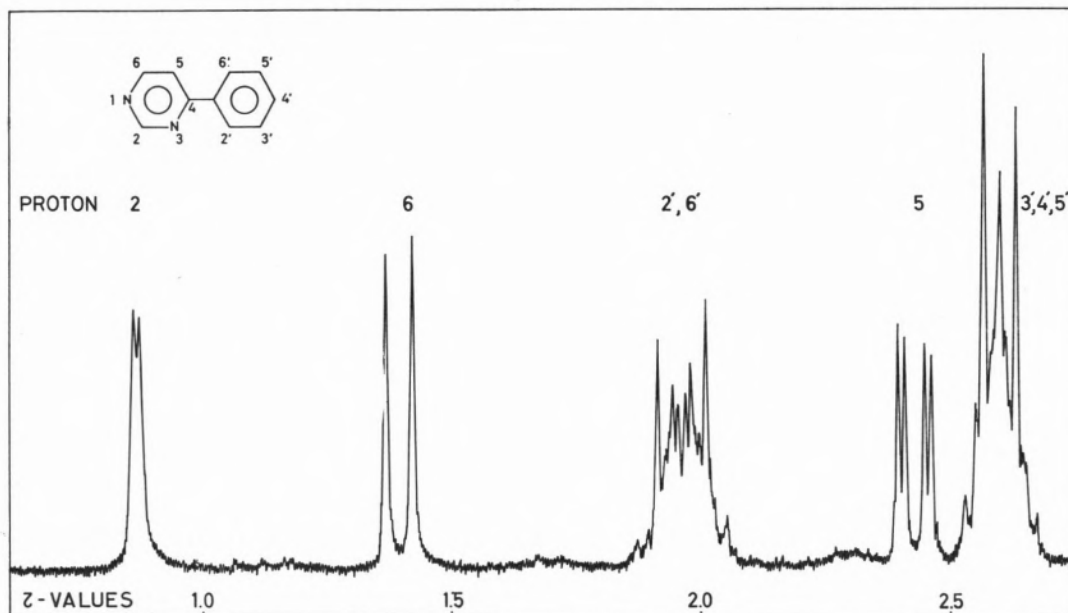


Fig. 1—The 100 MHz proton N.M.R. spectrum of 4-phenyl-pyrimidine in CCl_4 .

The relative signs of the coupling constants for the T.F.A. solution have been previously determined by «spin-tickling» experiments (2). No coupling involving the NH proton was observed due to rapid proton exchange.

The analogous changes $\Delta\tau$ and ΔJ in pyrimidine caused by protonation are (3, 4, 5, 6).

$$\begin{aligned}\Delta\tau_2 &= -0.27 \\ \Delta\tau_3 &= -1.16 \\ \Delta\tau_4 &= -1.30 \\ \Delta J_{23} &= +1.1 \text{ Hz} \\ \Delta J_{24} &= -0.3 \\ \Delta J_{25} &= -0.2 \\ \Delta J_{26} &= +1.1 \\ \Delta J_{34} &= +0.3 \\ \Delta J_{35} &= 0.0\end{aligned}$$

The ΔJ values are deduced from spectra in CCl_4 (5) an HCl (pH=3.1, 99% protonation) (4), but no noticeable differences would be expected for dilute solutions in T.F.A. and CCl_4 .

The protonation of any N atom in I is expected to have effects on the τ and J values that are similar to those for pyrimidine.

The $\Delta\tau$ values calculated on this basis are shown in the following table for diprotonation, monoprotection at N (1) or at N (3) and 50 % protonation at N (1) and 50 % at N (3).

	Monoprotection at N (1)	Monoprotection at N (3)	50 % protonation at N (1) and 50 % protonation at N (3)	Diprotonation
$\Delta\tau_2$	-0.27	-0.27	-0.27	-0.54
$\Delta\tau_3$	-1.16	-1.16	-1.16	-2.32
$\Delta\tau_6$	-0.27	-1.30	-0.79	-1.57

The comparison of these values with the observed ones show that the extent of diprotonation must be small and that monoprotection takes place almost entirely at N (1).

The observed ΔJ values also corroborate this conclusion. In fact, this will imply.

$$\begin{aligned}\Delta J_{25} &= -0.2 \text{ Hz} \\ \Delta J_{26} &= +1.1 \\ \Delta J_{56} &= +1.1\end{aligned}$$

in good agreement with the experimental data. It should be pointed out, however, that the ΔJ values

on themselves are not entirely conclusive: they clearly decide between monoprotation at N (1) or at N (3), as well as with respect to the possibility of a 50 % protonation of both N atoms; the same is not true about the hypothesis of diprotonation, for the effect of N (3)—H⁺ on J₂₅, J₂₆ and J₅₆ is small.

The conclusion is also in accordance with the chemical shifts for the phenyl protons. Protonation at N (1) is expected to affect the *ortho* and *para* protons in the phenyl ring to a similar extent, whereas protonation at N (3), as in 2-phenyl-pyrimidine, is known to increase τ_2' (= τ_6') by 0.12 and decrease τ_3' = τ_5' = τ_4' by about 0.34, this difference being explained in terms of an increase in the average dihedral angle of the two rings (1). Now, for 4-phenyl-pyrimidine, the effects of protonation on τ_2' (= τ_6') is -0.26 and that on τ_3' = τ_5' = τ_4' is about -0.28 thus suggesting protonation essentially at N (1).

ACKNOWLEDGEMENTS

V. M. S. G. thanks the Comissão de Estudos de Energia Nuclear of the Instituto de Alta Cultura for a research grant.

REFERENCES

1. Van Duijneveldt, F. B., Gil, V. M. S. and Murrell, J. N., *Rec. Trav. Chim.*, **84**, 1399 (1965).
2. Ditchfield, R. and Gil, V. M. S., *J. Chem. Soc. (A)* 533 (1969).
3. Smith, I. C. and Schneider, W. G., *Can. J. Chem.*, **39**, 1158 (1961).
4. Merry, J. B. and Goldstein, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5560 (1966).
5. Castellano, S., Sun, C. and Kostelnik, R., *J. Chem. Phys.*, **46**, 327 (1967).
6. Gawer, A. H. and Dailey, B. P., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2658 (1965).

Recebido 19. Março. 1969

V. M. S. GIL

B. MORAIS SARMENTO

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico, University of Coimbra
Portugal

SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS

I — The effect of electron lone pairs on ¹³CH coupling constants

1 — COUPLING BETWEEN DIRECTLY BONDED NUCLEI

Most work on the interpretation of substituent effects upon the coupling constant (¹J_{CH}) between directly bonded ¹³C and ¹H nuclei has been partially based on an apparent proportionality between ¹J_{CH} values for simple hydrocarbons and the *s* character (ρ_{CH}) of the carbon hybrid orbital directed to the proton

$${}^1J_{CH} \approx 500\rho_{CH} \quad (1)$$

the type of hybridization considered being *sp*³, *sp*² and *sp*, respectively for saturated ($\rho = 1/4$), olefinic ($\rho = 1/3$) and acetylenic ($\rho = 1/2$) C atoms (1,2).

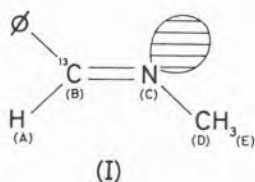
For substituted hydrocarbons, ¹J_{CH} usually increases as the electronegativity of the other atoms bonded to C increases, and this has then been ascribed chiefly to a rehybridization of the carbon atom, with an increase of the *s* character for the bond in question with respect to the parent hydrocarbon (3,4). Another important effect is due to changes in the effective nuclear charge of the C atom (2,5).

The rationalization of eq. (1) assumes several approximations, the most important one being a localized bond approach (1,4). It has recently been shown that this approach is not valid (as far as CH coupling constants are concerned) and that eq. (1) is purely accidental (6, 7, 8). The application of this equation to substituted hydrocarbons has also been criticized on the grounds of an underlying misunderstanding regarding the concept of orbital hybridization.

A new approach based on the Pople-Santry molecular orbital theory of nuclear spin coupling (9) and taking into account σ -electron delocalization has

been proposed (7). The total effect of a substituent group is divided into various contributions arising from: changes in Coulomb integrals (closed associated with electronegativity), changes in resonance integrals (taken proportional to overlap integrals), and presence of additional orbitals. The latter contribution is particularly important in the case of lone pair orbitals, and can be physically ascribed to partial delocalization of the lone pair electrons into the CH bonds.

The lone pair effect is highly stereospecific. For example, for the $H_2C=X$ system a sp^2 lone pair on X should increase J between the ^{13}C spin and the proton *cis* to the lone pair, and decrease J_{CH} for the *trans* situation. The effect may be of such magnitude as to overcome the one usually associated with the X electronegativity. This means that for a *trans* arrangement of the CH bond and the nonbonding orbital, an electronegative X substituent may lead to an abnormally low J_{CH} . In order to confirm this prediction we have obtained the spectrum (Figure) of the *syn* conformation of N-benzylidenemethylamine (naturally substituted ^{13}C molecules). The observed $J_{C(B)H(A)}$ value is 153.9 ± 0.5 Hz for the pure liquid and 153.5 ± 0.5 Hz for a 1:3 V/V



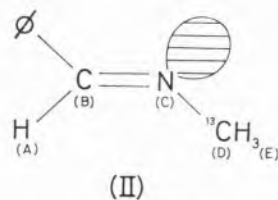
solution in CCl_4 . If the electronegativity factor was the most important one in determining changes in J_{CH} upon substitution, then an increase of J_{CH} by about 20 Hz with respect to ethylene would be expected, by analogy with the values for pyridines (10) (the effect of the phenyl group is negligible); however, the observed value is even smaller than that for ethylene [156.4 Hz (11)].

A similar but not so striking situation occurs in the case of the *syn* and *anti* forms of acetaldoxime. $J_{CH}^{syn} = 163 \pm 1$ and $J_{CH}^{anti} = 177 \pm 1$ Hz (12), although due account must also be taken of the hydroxyl group effect, and in N-methylaziridine for which J_{CH} values of 161 ± 1 and 171 ± 1 Hz have been reported (12).

2—COUPLING BETWEEN NON-BONDED NUCLEI

Electron lone pairs are also known to influence geminal CH coupling ($^2J_{CH}$) in systems of the type $H-CX-^{13}C$, the effect being similar to that for $^2J_{HH}$ (13).

Less is known about the influence of nonbonding electrons on vicinal CH ($^3J_{CH}$) coupling constants. Some predictions on this subject can be made by considering the effect of substituents on vicinal HH coupling and assuming a similar behavior for $^3J_{CH}$. This assumption is supported by the experimental evidence on geminal coupling constants (13) as well as on vicinal and long range couplings in hydrocarbons (14, 15). Since $^3J_{HH}$ in systems like $-HC=CH-X$ usually decreases upon increasing electronegativity of X (16, 17), the same will be expected for $^3J_{CH}$ in $-HC=C(^{13}C)-X$. Some examples are found in the literature that substantiate this conclusion (18). Physically the changes in $^3J_{HH}$ (or $^3J_{CH}$) correspond to an electron transfer from the CH (or CH and CC) bonding molecular orbitals into the CX antibonding molecular orbital. For the case $-HC=N-^{13}C$ provided by N-benzylidenemethylamine



electron transfer occurs in the opposite direction, from the nitrogen nonbonding orbital into the antibonding CH and NC molecular orbitals.

Therefore, providing this is the dominant factor, a large (as compared to a corresponding unsubstituted hydrocarbon) $^3J_{CH}$ value is to be expected. In addition to the lone pair effect we have the electronegativity of N but this is not likely to influence $^3J_{CH}$ appreciably. This is supported by the fact that vicinal coupling constants in $-HC=NH^+$ systems are almost the same as the corresponding ones through carbon atoms (19, 20).

Contrary to $^1J_{CH}$ (molecule I), $^3J_{CH}$ (molecule II) is not easily observed in the spectrum of N-benzylidenemethylamine having ^{13}C in natural abun-

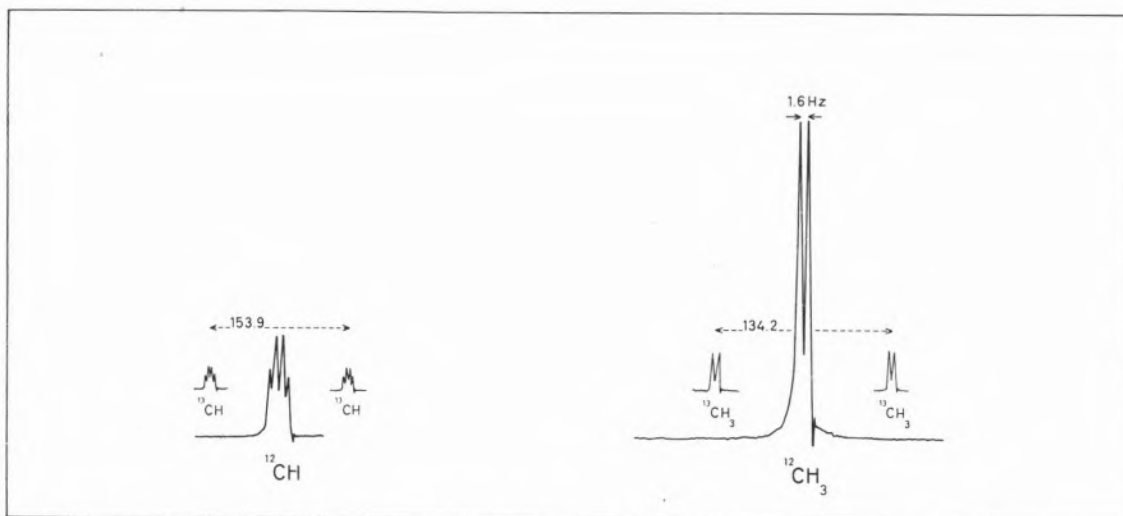


Fig. 1—Proton spectrum of ^{12}C and ^{13}C molecules of *syn-N*-benzylidenemethylamine (the phenyl signal is not included).

dance, because the olefinic proton signals of (II) are now buried under the corresponding signal arising from the ^{12}C containing molecules. Their position was determined by spin-decoupling experiments, i.e. observing the CH_3 doublets (Figure) while irradiating with a variable frequency (close to the ^{21}CH signal) until the H-C-N-C-H coupling (1.6 Hz) was eliminated with a minimum power. The value found is $+12.0 \pm 0.6$ Hz for the pure liquid and $+11.8 \pm 0.6$ Hz for a 1:3 V/V CCl_4 solution. This is quite large for a *cis* CH coupling constant. In fact, the value expected for a *cis* coupling— $\text{HC}=\text{C}^{13}\text{C}$ —is around $+5$ Hz (15, 21), in any case certainly less than $+7.4$ Hz which is the *trans* $^3J_{\text{CH}}$ in benzene (15).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Prof. F. Pinto Coelho for his interest in this work and the Comissão de Estudos de Energia Nuclear of the Instituto de Alta Cultura for research grants.

REFERENCES

- Muller, N. and Pritchard, D. E., *J. Chem. Phys.*, **31**, 768, 1471 (1959).
- Shoolery, J. N., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1427 (1959).
- Bent, H. A., *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961).
- Gutowsky, H. S. and Juan, C., *Discussions Faraday Soc.*, **34**, 52 (1962).
- Grant, D. M. and Litchman, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3994 (1965).
- Van Duijneveldt, F. B., Gil, V. M. S. and Murrell, J. N., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **4**, 85 (1966).
- Gil, V. M. S. and Dias, J. J. C. T., *Mol. Phys.*, **15**, 47 (1968).
- Gil, V. M. S., Abstracts of the «NATO Summer School on N. M. R. Spectroscopy», Coimbra, 1968.
- Pople, J. A. and Santry, D. P., *Mol. Phys.*, **8**, 1 (1964).
- Tori, K. and Nakagawa, T., *J. Phys. Chem.*, **68**, 3163 (1964).
- Lynden-Bell, R. M. and Sheppard, N., *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **269**, 385 (1962).
- Yonezawa, T. and Morishima, I., *J. Mol. Spectr.*, **27**, 210 (1968).
- McLauchlan, K. A. and Schaefer, T., *Can. J. Chem.*, **44**, 321 (1968).
- Karabatsos, G. J., Orzech, C. E. and Hsi, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1817 and references therein (1968).
- Weigert, F. J. and Roberts, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2967 (1967).
- Schaefer, T. and Hutton, H. M., *Can. J. Chem.*, **45**, 3153 and references therein (1967).
- Gil, V. M. S., *Mol. Phys.*, **15**, 645 (1968).
- Govil, G., *J. Chem. Soc. A*, 1420 (1967).
- Bothner-By, A. A., «Advances in Magnetic Resonance», vol. 1, J. S. Waugh,
- Olah, G. A. and Kreienbuhl, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4756 (1967).
- Karabatsos, G. J., Graham, J. D. and Vane, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2778 (1961).

Recebido 19. Março. 1969

V. M. S. GIL

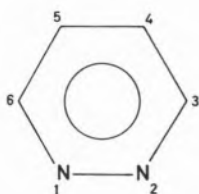
A. C. P. ALVES

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico, University of Coimbra
Portugal

N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES.

II. The spectrum of pyridazine and approximate additivity of the nitrogen effect on the H-H coupling constants of azines.

The proton N. M. R. spectrum of pyridazine



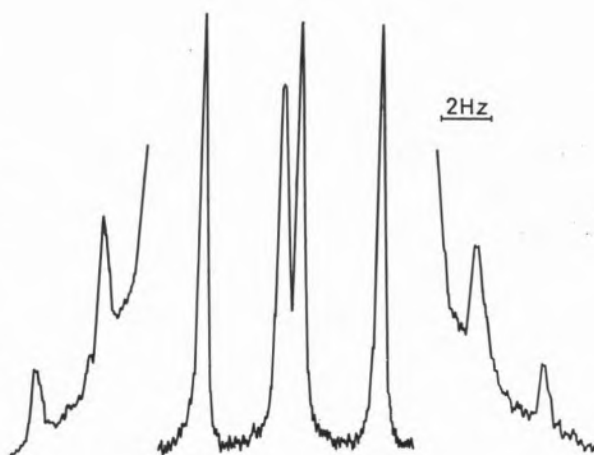
was firstly reported by TORI & OGATA (1). Because only four out of the twelve lines expected for each of the absorption signals arising from the 4,5-protons and the 3,6-protons were observed, values for the coupling constants had to be obtained from the spectra of ^{13}C containing molecules (natural abundance). However, these spectra were not well resolved and the analysis was incorrect (2). Better ^{13}C -H spectra were obtained and a more correct analysis was made by one of the authors (2). We now present a spectrum of pyridazine (pure liquid), recorded on a Varian HA-100 spectrometer, which shows the four weak previously undetected outer lines expected for the signals of 4,5- and 3,6-protons (Figure).

Several sweep-frequency spectra were run in both directions, and mean positions for the various lines computed. This mean spectrum was analyzed as an AA'BB' system yielding the following coupling constants:

$$\begin{aligned} J_{34} &= 5.07 \text{ Hz} \\ J_{35} &= 1.88 \\ J_{36} &= 1.38 \\ J_{45} &= 8.34 \end{aligned}$$

The estimated uncertainty is ± 0.02 Mz. These values agree, within the experimental error, with those previously reported, except for J_{45} which was quoted as 8.0 Hz (2). This difference was found to be due to a small error of calibration of one of the ^{13}C -H spectra.

The present values for the coupling constants are not only more reliable than those previously obtained but also do not involve any uncertainty on the relative signs. The analysis of the ^{13}C -H spectra leaves the sign of J_{36} uncertain; the present spectrum unambiguously shows that J_{36} has the same sign of the other coupling constants (positive). This is inferred from the position of the outer lines with respect to the more intense quartet lines. The positive sign for J_{36} is in accordance with an approximate additivity of the nitrogen effect on the proton coupling constants of azines, as is shown below.



Spectrum of the 4,5-protons of pyridazine.

Comparison of the H-H coupling constants of pyridine (3) and benzene (4) shows that replacement of a CH group by a N atom causes the following changes on the J_{HH} values: -2.68 (J_{23}), $+0.46$ (J_{24}), $+0.32$ (J_{25}), -1.51 (J_{26}), $+0.11$ (J_{34}), -0.01 (J_{35}). The coupling constants for benzene are: $J_{\text{ortho}} = 7.56$, $J_{\text{meta}} = 1.38$, $J_{\text{para}} = 0.68$. If we assume that, in diazines, the effect of each N atom is the same as in pyridine, then the J_{HH} values for those molecules will be as shown in the table.

	Calculated	Observed
Pyrimidine	$J_{24} = 0.33$	~ 0 (5)
	$J_{25} = 1.32$	1.5
	$J_{45} = 4.99$	5.0
	$J_{46} = 2.30$	2.5
Pyridazine	$J_{34} = 4.99$	5.07
	$J_{35} = 1.83$	1.88
	$J_{36} = 1.32$	1.38
	$J_{45} = 7.78$	8.34
Pyrazine	$J_{23} = 2.20$	~ 2.5
	$J_{25} = 1.32$	~ 1.5
	$J_{26} = 0.14$	~ -0.2

The approximate values quoted for pyrazine are deduced from the spectrum of methyl-pyrazine (6). The spectrum of pyrazine itself consists of a single line and its ^{13}C -H spectrum is difficult to analyze; the only information that has been possible to obtain from the latter (7) is

$$J_{23} + J_{25} + J_{26} = 3.7 \text{ Hz}$$

in agreement with the individual values quoted. The agreement between the calculated J_{HH} values for diazines and the experimental data is satisfactory.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Comissão de Estudos de Energia Nuclear of the Instituto de Alta Cultura, Portugal, for research grants.

REFERENCES

1. Tori, K. and Ogata, M., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **12**, 272 (1964).
2. Gil, V. M. S., *Mol. Phys.*, **9**, 443 (1965).
3. Castellano, S., Sun, C. and Kostelnik, R., *J. Chem. Phys.*, **46**, 327 (1967).
4. Read, J. M., Mayo, R. E. and Goldstein, J. H., *J. Mol. Spectr.*, **21**, 235 (1966).
5. Reddy, G. S., Hobgood, R. T. and Goldstein, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 336 (1962).
6. Cox, R. H. and Bothner-By, A. A., *J. Phys. Chem.*, **72**, 1646 (1968).
7. Gil, V. M. S., «Ph. D. Thesis», Univ. Coimbra, 1967.

Recebido 19. Março. 1969

V. M. S. GIL

A. J. L. PINTO

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico, University of Coimbra
Portugal

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E
APLICADA

REGULAMENTO PARA O PATROCÍNIO OU CONCESSÃO DE SUBSÍDIOS PARA REUNIÕES

Patrocínio

Os pedidos para patrocínio devem ser feitos normalmente com dois anos de antecedência em relação às datas de realização das reuniões e dirigidos ao Secretário (Executive Secretary), IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2/3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, Inglaterra.

1. Após recepção do pedido, será enviado um questionário pelo Secretário, aos organizadores.
2. Após recepção do questionário respondido, o Secretário enviará cópias do mesmo a:
 - (i) Presidente do Conselho Consultivo Editorial e Editor Científico para recomendação referente à publicação das actas da reunião (Proceedings) na revista *Pure and Applied Chemistry*.
 - (ii) Presidente(s) da Divisão adequada para apreciação do nível científico da reunião.
3. Após recepção do parecer do Presidente do Conselho Consultivo Editorial, do Editor Científico e do (ou dos) Presidente da Divisão, o Secretário Executivo fará a sua comunicação à Secretaria (Bureau) (ou Comissão Executiva), por correspondência ou em reunião, se for conveniente, para ser tomada uma decisão em relação à concessão de patrocínio.
4. Após recepção da decisão sobre o patrocínio, o Secretário Executivo preparará uma carta adequada, para

assinatura pelo Secretário Geral, comunicando a decisão aos Organizadores. Serão enviadas cópias desta carta ao (ou aos) Presidente da Divisão envolvida, Presidente do Conselho Consultivo Editorial, Editor Científico e Editora Butterworths.

5. O Secretário Executivo preparará uma carta para ser assinada pelo Presidente, no caso de ser concedido o patrocínio, chamando a atenção dos Organizadores e do Editor do Simpósio, nomeado por aqueles, para as suas responsabilidades referentes à publicação das actas.
6. Se o patrocínio for concedido, a Editora Butterworths contactará com o Editor do Simpósio pedindo os pormenores necessários para fazer uma estimativa das dimensões e preço provável da publicação relativa ao Simpósio, obter material publicitário adequado, etc. etc.

Subvenção

Os pedidos de subvenção para as reuniões a que foi concedido o patrocínio da IUPAC deverão ser dirigidos ao Secretário Executivo. Salvo circunstâncias especiais, a concessão das subvenções será limitada às reuniões nos anos em que não se realize a Conferência.

1. Após recepção do pedido, o Secretário Executivo pedirá aos organizadores para fornecerem um extracto realista do orçamento.
2. Após recepção do extracto do orçamento, o Secretário Executivo distribuirá cópias à Secretaria (ou Comissão Executiva) para decisão, que será normalmente dada somente em reunião e não por correspondência.

CURSO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

TRANSMISSÃO DE CALOR E MASSA EM CAMADA LIMITE TURBULENTA

Integrado no Fomento de Acção Educativa, do Ministério da Educação Nacional, realizou o Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica, do Instituto de Alta Cultura, anexo ao Laboratório de Termodinâmica Aplicada, do Instituto Superior Técnico, em 18 e 19 de Julho de 1969, um curso de «Transmissão de Calor e Massa em Camada Limite Turbulenta», regido por:

Prof. Eng.º J. J. Delgado Domingos, do Instituto Superior Técnico e Dr. J. H. Whitelaw, do Departamento de Engenharia Mecânica, Imperial College of Science and Technology (Universidade de Londres).

O programa baseou-se nos seguintes assuntos:

- Conceito de camada limite
- Conceito de «distância de mistura»
- Conceito de número de Prandtl e de Schmidt

- Equações de conservação do sistema de coordenadas de Von Mises
- Fórmula de Prandtl para a distância de mistura; especificação do número de Prandtl/Schmidt efectivo
- Jacto turbulento axi-simétrico
- Jactos parietais
- Aplicação a escoamentos interiores
- Estrutura e operação do programa para computador
- Modelos complexos para escoamentos em regime turbulento.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

O ÊXITO DA 4.^a PRO AQUA

Esta manifestação, realizada de 29 de Maio a 4 de Junho, de 1969, foi coroada de êxito, não só no aspecto comercial mas também em relação ao Congresso e Jornadas Técnicas realizadas simultaneamente.

Mais de 22 000 visitantes apreciaram as possibilidades existentes actualmente para resolver os problemas relacionados com a água, o ar e os resíduos, apresentadas por 291 expositores.

O Congresso e Jornadas Técnicas tiveram cerca de 200 participantes que estudaram a depuração da água, a utilização da água em circuito fechado e a purificação do ar na indústria, distribuição da água e eliminação das águas residuais industriais.

Como resultado de um questionário feito aos expositores, a 5.^a PRO AQUA realizar-se-á de 8 a 12 de Junho de 1971, mantendo-se de futuro o intervalo de três anos.

NATO — ADVANCED STUDY INSTITUTE



ON MASS SPECTROMETRY

LISBON 1969

This Summer Course on Mass Spectrometry was held in the Central Building (Reitoria) of the University of Lisbon, from 25th August until 6th September, 1969. It was sponsored by Scientific Affairs Division of NATO, Instituto de Alta Cultura (Portuguese Ministry of Education), Gulbenkian Foundation and Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, with co-operation of University of Glasgow — Chemical Department, University of Lisbon — Chemical Laboratory and Nuclear Energy Commission (I. A. C.) — Laboratório Gulbenkian de Espectrometria de Massa — Lisbon. Prof. Dr. Kurt Jacobson (Lisbon) acted as Chairman of

the Scientific Committee, which included also Dr. R. I. Reed (Glasgow) as Director and Prof. Dr. M. F. Laranjeira (Lisbon) as Secretary.

The Organizing Committee was constituted by Dr. R. I. Reed, Prof. Dr. M. F. Laranjeira, Dr. L. Fraser Monteiro and Eng. C. Pulido.

The scientific programme included the following lectures, each of them followed by discussion:

An Introduction to Organic Mass Spectrometry, by Dr. R. I. Reed (University of Glasgow, U. K.).

Ionization Efficiency Curves, their Measurements and Interpretation — Part I, by Prof. Dr. Morton E. Wacks (University of Arizona, Tucson, U. S. A.).

A Look at the Practice of Organic Mass Spectrometry, by Dr. R. I. Reed.

Ionization Efficiency Curves, their Measurements and Interpretation — Part II, by Prof. Dr. Morton E. Wacks.

Instrumentation for High Resolution Mass Spectrometry, by S. Evans (Scientific Apparatus Sales Department, G. E. C. — A. E. I., Ltd, Barton Dock Rd., Urmston, Manchester, U. K.).

Energetics of Ionization and Dissociation Processes by Mass Spectrometry, by Prof. Dr. Maria Alzira Almoester Ferreira (University of Lisbon and Gulbenkian Laboratory of Mass Spectrometry — C. E. E. N., I. A. C., Instituto Superior Técnico, Lisbon 1, Portugal).

Techniques of Combined Gas Chromatography and Mass Spectrometry, by Dr. Charles Merritt, Jr. (U. S. Army Natick Laboratories, Natick, Mass., U. S. A.).

Industrial Applications of Mass Spectrometry, by Dr. A. Quayle (Shell Research, Thornton Research Centre, Chester, U. K.).

Multicharged Organic Ions, by Prof. Dr. Morton E. Wacks.

Problems in the Study of Positive and Negative Ions by Mass Spectrometry, by Prof. Dr. J. E. Collin (University of Liège, Belgium).

Ion Trapping Techniques in Mass Spectrometry, by R. D. Craig (Vacuum Generators Ltd., East Grinstead, Sussex, U. K.).

Photoionization and Photoelectron Spectroscopy, by Prof. Dr. J. E. Collin.

Recent Developments in Small Mass Spectrometers, by R. D. Craig.

Applications of Time of Flight Mass Spectrometry, by Dr. A. J. Luchte, Jr. (Bendix Scientific Instruments, Rochester, N. Y., U. S. A.).

Metastable Ions, by Dr. Maria Tereza Robert Lopes (Chemical Laboratory, Faculty of Sciences, Lisbon 2, Portugal).

Recent Studies in Metastable Ions Investigation and Some Mechanistic Interpretation — Part I, by Dr. G. Lester (Imperial Chemical Industries, Ltd., Dyestuffs Division, Blackley, Manchester 9, U. K.).

Recent Studies in Metastable Ions Investigation and Some Mechanistic Interpretation — Part II, by Dr. G. Lester.

Applications of Mass Spectrometry in Geology, by Dr. Francisco Mendes (Junta de Investigações do Ultramar, Secção de Geologia, Faculty of Sciences, Lisbon 2, Portugal).

Instrumentation and Techniques in High Resolution Mass Spectrometry, by Dr. A. G. Sharkey, J. (Bureau of Mines, 4800 Forbes Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, U. S. A.).

Application of High Resolution Mass Spectrometry to Complex Organic Mixtures, by Dr. A. G. Sharkey, Jr.

General Introduction to Field Ionization Mass Spectrometry, by Dr. K. Levsen (Institut für Physikalische Chemie der Universität, 5300 Bonn (Rh.), Wegelerstr. 72, West Germany).

Structural Analysis of Organic Molecules and the Study of Rearrangement Reactions by Field Ionization Mass Spectrometry, by Dr. K. Levsen.

Nuclear Measurements by Mass Spectrometry, by Dr. N. R. Daly, A. W. R. E., Aldermaston, Berkshire, U. K.).

General discussion on relative merits of physical methods of analysis.

A Survey on Isotopic Thermal Diffusion — Part I, by Prof. Dr. M. F. Laranjeira (Gulbenkian Laboratory of Mass Spectrometry — C. E. E. N., I. A. C., Instituto Superior Técnico, Lisbon 1, Portugal)

A Survey on Isotopic Thermal Diffusion — Part II, by Prof. Dr. M. F. Laranjeira.



NUCLEX 69

Basileia, 6 a 11 de Outubro de 1969

A feira internacional das indústrias nucleares NUCLEX 69, que se realizou em Basileia, de 6 a 11 de Outubro de 1969, confirmou definitivamente duas tendências que vinham a esboçar-se desde há algum tempo, no sector da energia nuclear:

— Na construção das centrais nucleares, a indústria dos componentes adquiriu uma importância cada vez maior. As grandes empresas que constroem os reactores — a parte essencial da central atómica — dão a maior importância à possibilidade que há de dispor de uma extensa escolha de componentes particulares para as centrais.

— A indústria nuclear europeia recuperou, largamente, o seu atraso no mercado — que se tinha ainda verificado quando da NUCLEX 69 — e está a par da indústria dos Estados Unidos.

A NUCLEX tornou-se o mais importante local de encontro das indústrias nucleares mundiais. Dispondo de 10 586 m² de superfície útil de exposição (8001 m² em 1966), estavam representados 22 países, entre os quais, e pela primeira vez, a Rússia. (Em 1966 estiveram 16 países representados).

Um pouco mais de 18 000 visitantes percorreram a Feira (14 000 em 1966), enquanto 1844 especialistas de 33 países assistiram às conferências das nove Jornadas de Informação (1456 em 1966).

Os resultados da Feira e das Jornadas de Informação permitem as seguintes conclusões económicas: os sistemas de reactores experimentados, dos quais uma centena já está em funcionamento ou construção nas centrais nucleares, conservarão ainda durante um certo tempo a sua posição de vanguarda, tanto mais que, na base das experiências feitas nas explorações, estes sistemas podem ainda ser melhorados no plano técnico e económico. No domínio da segunda geração de reactores (reactores convertidores) deu-se um esclarecimento, de modo que, para os tipos de reactores de água pesada, os sistemas com base de refrigeração por água sob pressão se impuseram e a variante de água ligeira em ebulição atingiu a sua maturidade comercial.

Para os tipos de reactores de alta temperatura, cujas possibilidades no plano económico são sempre muito grandes, parece que os problemas das despesas do ciclo de combustível têm ainda de ser esclarecidos. O reactor sobregerador rápido aproxima-se a passos gigantescos da sua maturidade técnica, e o sistema refrigerado com sódio está aqui nitidamente à frente, por agora.

É justamente neste sector que os europeus rivalizam, em pé de igualdade, com as indústrias dos Estados Unidos.

Outro ponto de interesse e importância na NUCLEX 69 foi o facto de se constatar que houve grande progresso na utilização industrial e médica das fontes de radiação. Dentro de alguns anos, por exemplo, o emprego na medicina de sustentadores circulatórios (pace-makers) à base de baterias de radioisótopos, assim como a utilização de pequenos geradores e de geradores miniaturizados trabalhando segundo o mesmo princípio, passarão da fase científica à realização técnica.

Participação suíça:

A indústria nuclear deste país é francamente importante à escala mundial, verificando-se que na maior parte das centrais nucleares existentes em exploração ou construção se recorreu, sob vários aspectos, aos produtos, técnicas ou prestação de serviços de origem suíça.

Os dois principais elementos que permitiram a esta indústria um tal desenvolvimento no mercado mundial são a qualidade tradicional e a orientação nitidamente internacional.

Não tendo possibilidades financeiras e humanas para desenvolver reactores de concepção original, dedicou-se à fabricação de todos os componentes nucleares actualmente em funcionamento.

Os dois mais importantes grupos industriais suíços neste campo, a Brown Boveri/Maschinenfabrik Oerlikon e a Sulzer Frères/Escher Wyss delimitaram os seus programas de produção para evitar a concorrência interna e são completamente apoiados por uma série de pequenas empresas especializadas.

Assim, a indústria suíça não se apresentou inferiorizada no confronto internacional da NUCLEX 69.

Participação belga:

Sustentada por um grupo de doze empresas industriais, a participação belga apresentou uma larga gama de produtos tais como reactores, partes de reactores, instrumentos científicos, equipamento mineiro, material de fabricação, de controle e segurança, equipamento para o tratamento de combustíveis irradiados e de resíduos radioactivos.

A participação belga foi patrocinada pelo Office Belge du Commerce Extérieur.

Participação francesa:

Cerca de cinquenta empresas ou organismos franceses participaram na feira sob o patrocínio do Comité Français Permanent des Foires et Manifestations Économiqués.

A tradição da indústria francesa neste campo é já muito conhecida e a variedade de produtos apresentados ultrapassou todas as expectativas.

A indústria francesa mostrou, assim, estar em condições de fornecer desde equipamento para a produção e tratamento de materiais cindíveis e férteis até às centrais completas e seus componentes.

Participação dos Estados Unidos:

O United States Department of Commerce patrocinou uma representação americana constituída por 49 companhias, 18 das quais tinham comparecido também na NUCLEX 66.

Estas companhias apresentaram a mais larga gama de produtos das tecnologias nuclear ou afins, incluindo reactores e sistemas, instrumentos de laboratório e aparelhos, equipamento usado em física médica, minas e moagem, instrumentos e *controle*, aceleradores de partículas e acessórios, equipamento usado no tratamento de resíduos radioactivos e computadores.

Participação finlandesa:

Foi só em 1966, quando a Finlândia se preparava para adoptar a energia nuclear, que a sua indústria se decidiu a iniciar as suas actividades neste campo.

A gama de produtos apresentados na NUCLEX 69 provou, no entanto, que a indústria finlandesa está hoje em condições de fornecer a maior parte do equipamento necessário a uma central nuclear.

Participação inglesa:

O British Nuclear Forum e United Kingdom Atomic Energy Authority exibiram uma representação integrada cobrindo toda a gama de produtos e serviços oferecidos pela Inglaterra que, em qualidade e variedade, traduziram a experiência de um país que produziu 60 % da energia atómica mundial.

Participação canadiana:

O Canadá apresentou o resultado das suas exaustivas investigações neste campo desde meados da década de 40.

Por razões geográficas e económicas, o seu progresso inicial concentrou-se nos reactores moderados com água pesada, utilizando o urânio natural, de onde surgiu o CANDU, sendo este o único país que realizou um programa completo com o reactor HW.

A tecnologia e a capacidade de realização deste país evidenciaram-se pela qualidade dos produtos e serviços apresentados.

Secretaria da NUCLEX 69: CH-4000 Basel 21, Suíça.

SURFACE 69

Basileia, 19 a 25 de Novembro de 1969

Conforme fora anunciado, realizou-se esta manifestação em que foram abrangidos os seguintes sectores profissionais:

- Pré-tratamento e acabamento mecânico (com excepção da maquinação por arranque de material).
- Pré-tratamento e acabamento químico e electroquímico.
- Tratamento de superfície químico e electroquímico.
- Processos térmicos (galvanização a quente, chumbagem, esmaltagem a fogo e estanhagem).
- Metalização à pistola, placagem, vaporização sob vácuo.
- Técnica de lacagem industrial.
- Instalações e aparelhos de laboratório, instrumentos de medida e *controle*.
- Instalações aerotécnicas e electrotécnicas, técnica do tratamento prévio da água e do tratamento das águas residuais, equipamentos gerais de exploração, tais como aparelhagem auxiliar e equipamento de protecção.
- Diversos.
- Serviço de apoio à indústria dos materiais básicos.
- Literatura técnica (livros, revistas).

Foi esta a primeira vez em que se encontraram agrupados produtos, instalações e equipamentos variados destinados ao tratamento das superfícies, podendo-se apreciar facilmente os seus mais interessantes aspectos numa área de exposição de 12 000 m² com cerca de 200 expositores.

A SURFACE 69 foi caracterizada pela apresentação de numerosas inovações e novidades em todos os domínios, pela apresentação de novos processos como os das técnicas dos pós de matérias sintéticas e por uma participação mais larga da indústria dos vernizes e cores.

Foi organizada, simultaneamente, uma exposição especial sob o título «Galvanorama», onde se apresentaram os mais interessantes processos de fabricação da técnica do tratamento das superfícies.

Integrado na SURFACE 69, a Société Galvanotechnique Suisse realizou, também, as suas Jornadas técnicas anuais.

Foram estudados os seguintes temas:

- Problemas actuais da galvanotecnica.
- Problemas relativos às águas residuais da galvanotecnica.

A Associação Suíça dos Químicos da Indústria dos Vernizes e Cores organizou igualmente, no mesmo período, a sua 64.^a Jornada de Trabalho habitual de Outono, subordinada ao tema: «A Corrosão e sua Prevenção com Revestimentos em Materiais Sintéticos».

Informações: Secretariat de SURFACE 69
Case Postale, CH-4000 Bâle 21, Suíça.



SWISSPACK 70

Basileia, 3 a 7 de Março de 1970

Está em preparação esta exposição, que será organizada por uma comissão constituída por representantes dos vários sectores interessados, que se propõem tornar esta realização o mais interessante possível.

Por exemplo, um grupo de empresas suíças estão a preparar um sector especial de «embalagem nas lojas do futuro». O visitante poderá adquirir a amostra exibida, incluindo o conteúdo, numa loja existente na própria exposição, para exame posterior.

Outras inovações serão apresentadas e constarão de uma linha de enchimento de bebidas, a montagem automática de embalagens familiares e a fabricação de embalagens para despacho.

REUNIÃO CONJUNTA ANUAL THE CHEMICAL SOCIETY e THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

Edimburgo, 7 a 10 de Abril de 1970

Durante esta Reunião realizar-se-ão os seguintes Simpósios:

- Reactive Intermediates in Organic Chemistry.

Além da sua relação com os aspectos de mecanismo, pretende-se que este Simpósio seja orientado também para os aspectos da química dos intermédios reactivos que tenham influência na síntese geral.

— Elementary Reactions in the Gas Phase and at Gas-Solid Interfaces.

Um dos temas deste Simpósio será a aplicação dos princípios termodinâmicos e termoquímica às velocidades das reacções. Outro dos temas dedicar-se-á às reacções dos hidrocarbonetos e moléculas relacionadas, na fase gasosa e nas superfícies. Espera-se, igualmente, que sejam tratados outros temas de interesse para o estudo das reacções homogéneas e heterogéneas.

— The Chemistry of the Elements of Group IV.

Este Simpósio será dedicado à química dos elementos silício, germânio, estanho e chumbo. As conferências subordinar-se-ão aos aspectos das reacções, termoquímica e química estrutural destes elementos e seus compostos, e também a interpretação teórica de alguns destes tópicos.

Serão dadas mais informações sobre esta Reunião, num futuro próximo.

1.^a CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE ELECTRICIDADE ESTATICA

Viena, 3 a 6 de Maio de 1970

Preparada pelo Grupo de Trabalho «Electricidade Estática» da Federação Europeia de Engenharia Química em colaboração com o Österreichischer Verband für Elektrotechnik, esta Conferência estudará os seguintes assuntos:

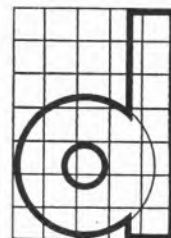
Grupo A — Estudos teóricos, experimentais e industriais sobre a geração e a dissipação da electricidade estática nos sólidos, líquidos e gases.

Grupo B — Os problemas de segurança que suscita a electricidade estática nas instalações industriais.

A electrofotografia não fará parte dos assuntos tratados.

Todos os especialistas são cordialmente convidados a participar nesta Conferência para o que poderão dirigir-se a:

Ir. W. F. De Geest, Lijzenstraat 24 Berchem-Anvers, Bélgica.



10.^a DIDACTA — FEIRA EUROPEIA DE MATERIAL DIDÁTICO

Basileia, 25 de Maio a 1 de Junho de 1970

A Associação Europeia dos Fabricantes e Revendedores de Material Didático, EURODIDAC, com sede em Fribourg, Brisgau, em que estão filiadas cerca de 500 empresas europeias e tendo também membros correspondentes em todas as partes do mundo, realizou a sua assembleia geral anual durante a Feira Internacional do Livro em Francfort (Meno). O presidente demissionário, Senhor Walter Kümmerly, que presidia desde a fundação da Associação, em 1952, foi nomeado presidente honorário, e o seu sucessor para os quatro próximos anos é o Senhor Wilhelm Tham, de Estocolmo. O secretário geral eleito é o Senhor Bruno Maria Kaufmann, de Fribourg-Ebnet.

Para se começar imediatamente após o encerramento da 9.^a DIDACTA, realizada de 7 a 11 de Junho de 1968, em Hanover, a preparação da feira seguinte foi já fixada pela assembleia geral, a data e o local da realização da mesma. Assim, a 10.^a DIDACTA será de 25 de Maio a 1 de Junho de 1970, em Basileia, cidade escolhida por inquérito entre os expositores.

O interesse que esta Feira tem suscitado, traduz-se no êxito que tem tido e a 10.^a DIDACTA será, novamente, um meio excelente de actualização, especialmente no que se refere aos meios de ensino para adultos e, em geral, a todas as formas que têm os métodos de ensino e instrução que se encontram no mercado.

Secretaria e informações: Schweizer Mustermesse, CH-4000, Basel 21, Suíça.

10.^a CONFERÊNCIA DA INDÚSTRIA DOS SILICATOS

Budapeste, 15 a 20 de Junho de 1970

Esta Conferência será constituída por sessões plenárias, dirigidas por oradores convidados e dedicadas a alguns dos assuntos relacionados com o campo dos silicatos na ciência e na indústria e sessões secundárias para apresentação e discussão dos trabalhos.

Serão tratados os seguintes assuntos:

1. Relações entre a estrutura e as características técnicas dos silicatos.
2. Apresentação do moderno equipamento de fabricação e dos processos nas indústrias dos silicatos sob o aspecto engenharia — tecnologia de resultados realizados.

Estes assuntos serão dedicados especialmente aos seguintes ramos industriais:

- A — Vidro
- B — Refractários
- C — Cimento
- D — Cerâmica estrutural e isolante
- E — Cascalhos e rochas naturais
- F — Cerâmica branca

São convidados todos os especialistas a participar nesta conferência.

Simultaneamente, haverá uma exposição dedicada ao segundo assunto da Conferência, em que serão exibidas máquinas, aparelhos e equipamento relacionados com a indústria dos silicatos.

Poderão pedir-se mais informações a:

«Siliconf» Scientific Society for Silicate Industry
The House of Engineering
Budapest 5 — P. O. B. 451

ACHEMA 1970

REUNIÃO EUROPEIA DE ARTES QUÍMICAS
e ACHEMA 1970

XVI CONGRESSO — EXPOSIÇÃO DE APARELHA-
GEM QUÍMICA

Francfort (Meno), 17 a 24 de Junho de 1970

Foi já publicado o convite para este Congresso, em língua francesa, inglesa e alemã. Os nossos leitores poderão receber grátis a brochura ilustrada com 20 páginas, formato 21 × 30 cm, se o solicitarem à Sociedade Portuguesa de Química e Física, Faculdade de Ciências, Lisboa 2.

Além do Congresso ACHEMA, esta manifestação inclui as seguintes actividades:

— Sessão solene e Jornada de conferências da Gesellschaft Deutscher Chemiker,

— Sessão solene da Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure,

— Jornada do Deutsches Atomforum e

— Congresso Anual 1970 da DECHEMA.

O interesse do Congresso concentrar-se-á no programa de conferências científicas e nas discussões profissionais em face dos assuntos expostos.

Indicam-se os seguintes grupos de assuntos para as conferências:

- 1.º — Novos processos das artes químicas
- 2.º — Sínteses electroquímicas
- 3.º — Águas, gases de escape, resíduos
- 4.º — Permuta de calor
- 5.º — Rectificação
- 6.º — Secagem
- 7.º — Crivos
- 8.º — Transporte de matérias sólidas
- 9.º — Misturas
- 10.º — Centralização e tratamento das informações medidas
- 11.º — Medição de nível e débito
- 12.º — Aparelhos físicos de grandes dimensões para o laboratório (cromatografia em fase gasosa, espectrometria de massa, espectrometria com micro-ondas, óptica electrónica).

As inscrições para as conferências sobre estes assuntos deverão chegar à DECHEMA antes de 1 de Abril de 1970.

A ACHEMA 1970 apresentará, numa superfície útil de exposição de 88 800 m², os avanços científicos e técnicos reunidos nos seguintes grupos:

1. Investigação
2. Literatura
3. Química
4. Ciência e técnica nuclear
5. Técnica do laboratório
6. Técnica de medidas, da regulação e automatização
7. Tecnologia dos materiais
8. Técnica da exploração

O grupo mais importante será o da Técnica da Exploração com os seguintes sub-grupos:

- 8.1. Processos e fases de processo da técnica química
- 8.2. Bombas, compressores e válvulas
- 8.3. Estudos, desenhos e realização de instalações completas
- 8.4. Prevenção de acidentes e protecção do pessoal
- 8.5. Aparelhagem e acessórios
- 8.6. Meios e máquinas de acondicionamento

O folheto agora distribuído trata também do Anuário ACHEMA 1968/1970, que será publicado em 3 volumes no começo de 1970 e enviado a todos os participantes,

em nome individual, do Congresso ACHEMA 1970. Contém ainda o horário provisório e indicações sobre os ciclos de estudos, apresentação de filmes, excursões e informações gerais.

A Reunião Europeia de Artes Químicas e o Congresso ACHEMA que lhe está tradicionalmente associado, exprimem a estreita colaboração entre químicos, físicos e engenheiros, construtores e utilizadores de aparelhos, homens de ciência e técnicos.

Na última Reunião, realizada em 1967, houve 25 784 congressistas inscritos em nome individual, 961 repórteres da imprensa profissional e quotidiana e de estações de rádio e televisão, 19 911 estudantes inscritos em nome individual e 94 430 especialistas, vindos de 56 países.

7.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

Riga, 22 a 27 de Junho de 1970

Este Simpósio será organizado pelas Academias das Ciências da URSS e URS Lituanas, sob os auspícios da IUPAC, e dedicado à química dos biopolímeros biologicamente activos e bio-reguladores. Incluído no programa propõe-se organizar secções separadas com os seguintes tópicos:

- A — Peptidas e proteínas
- B — Nucleotidos e Ácidos Nucleicos
- C — Lípidos (incluindo química-física das membranas)
- D — Carbohidratos
- E — Outros produtos naturais (esteróides, terpenoides, alcaloides, antibióticos, etc.)
- F — Métodos físicos

Serão realizadas 12 conferências principais por conhecidos cientistas.

As línguas usadas serão o russo e o inglês.

Todas as informações referentes a este Simpósio poderão ser fornecidas por:

Prof. Mrs. S. N. Ananchenko, General Secretary 7th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Institute for Chemistry of Natural Products, USSR Academy of Sciences, Ul. Vavilova 32, Moscow 312, USSR.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE ILETOS

Localização: Universidade de Leicester, 14 a 16 de Julho de 1970.

Propósitos: Este Simpósio ocupar-se-á de todos os aspectos da Química «Ylide», com particular

referência para os «Ylides» de fósforo e enxofre.

Comunicações: Aceitar-se-ão pequenas comunicações para inclusão no programa. O título e o resumo (não excedendo 250 palavras) deverão ser enviados até 1 de Fevereiro de 1970 a: Dr. S. Trippett, Department of Chemistry, The University, Leicester, Inglaterra.

Informações: Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN — Inglaterra.

2.ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE SOLVENTES NÃO-AQUOSOS

Manchester, 28 a 30 de Julho de 1970

Esta reunião é preparada pela Chemical Society e será dedicada aos três seguintes temas:

- 1 — Química sintética e preparatória
- 2 — Mecanismos de reacção, incluindo técnicas físicas
- 3 — Teoria das soluções

Cada um destes temas será estudado em duas sessões plenárias e vários trabalhos a apresentar.

Para mais informações dirigir-se a:

Dr. John F. Gibson
The Chemical Society
Burlington House
London, W1V 0BN — Inglaterra.

AUSTRALIAN CHEMICAL ENGINEERING CONFERENCE 1970

Melbourne e Sydney, 18 a 26 de Agosto de 1970

Esta Conferência, que é organizada pelo Australian Academy of Science e Australian National Committee of the Institution of Chemical Engineers, incluirá trabalhos sobre mecânica das partículas, processos a elevada temperatura, engenharia das reacções químicas, engenharia bioquímica e biomédica, reologia e mistura, processos difusionais, dinâmica dos processos e *controlo*, condução científica.

Secretaria: Australian Academy of Science, Gordon Street, Canberra City, A. C. T. 2600, Austrália.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS NÃO-BENZENÓIDES

Sendai, Japão, 24 a 28 de Agosto de 1970

Este simpósio é patrocinado pelo Science Council of Japan e pela International Union of Pure and Applied Chemistry e organizado pela Chemical Society of Japan.

A comissão organizadora pretende apresentar um programa científico sobre os progressos importantes na química dos compostos aromáticos não-benzenóides, com exclusão dos hetero-aromáticos correntes.

As conferências deverão estar subordinadas a estudos teóricos, orgânicos e físicos, num ou mais dos seguintes campos:

1. Compostos aromáticos carbocíclicos não-benzenóides
2. Novos compostos hetero-aromáticos
3. Complexos metálicos com carácter aromático
4. Outros assuntos sobre química dos compostos aromáticos não-benzenóides

As conferências serão publicadas na revista oficial da IUPAC (Pure and Applied Chemistry) e poderão ser fornecidas separatas das mesmas, a pedido.

As conferências serão em inglês, não havendo tradução.

Informações:

Professor Shô Itô

General Secretary of the Symposium

c/o Department of Chemistry, Tohoku University, Sendai, Japão.

3.ª CONFERÊNCIA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Budapeste, 24 a 29 de Agosto de 1970

Organizada pela Secção de Química Analítica, da Sociedade Química Húngara e patrocinada pela IUPAC e Departamento das Ciências Químicas da Academia das Ciências Húngara, esta Conferência será dedicada aos seguintes temas:

- Métodos de separação na química analítica
- Análise orgânica
- Termo-análise

O programa científico será constituído por conferências e estudos sobre os trabalhos apresentados.

As conferências serão proferidas pelas seguintes entidades:

- Prof. J. P. Alimarin (Lomonosov Moskow University, URSS)
- Prof. Dr. R. A. Chalmers (University of Aberdeen, Escócia)
- Prof. Dr. Cl. Duval (C. N. R. S. Laboratoire de Recherches Microanalytiques, França)
- Prof. T. Fujinaga (University of Kyoto, Japão)
- Prof. Dr. M. Jurecek (University of Chemical Technology, Pardubice, CSSR)
- Prof. Dr. W. Kemula (Polish Academy of Sciences, Polónia)
- Dr. J. P. Redfern (Stanton Instruments Limited, Reino Unido)
- Prof. Dr. J. E. Salmon (Battersea Coll. of Techn. Reino Unido)
- Prof. Dr. W. Simon (Eidg. Techn. Hochschule, Suíça)
- Prof. Dr. W. W. Wendlandt (University of Houston, Estados Unidos da América)
- Prof. Ph. W. West (Louisiana State University, Estados Unidos da América)
- Prof. Dr. T. S. West (Imperial College, Reino Unido)
- Prof. Dr. J. Zyka (Karl University, CSSR)

Para mais informações contactar com:

Hungarian Chemical Society, Budapeste, V. Szabadság tér. 17. Hungria.

VI SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MICROQUÍMICA

Graz, Áustria, 7 a 11 de Setembro de 1970

Este Simpósio é organizado pela Verein Österreichischer Chemiker (Sociedade Austríaca de Química) e patrocinado pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), tendo como finalidade permitir aos especialistas no assunto uma ampla troca de ideias e experiência, e actualizarem-se em relação à evolução sofrida por esta ciência.

Estão previstos os seguintes temas para estudo:

- a) Microanálise orgânica
- b) Microanálise inorgânica
- c) Micrométodos em bioquímica
- d) Micrométodos em radioquímica
- e) A microquímica e a sua importância nos domínios da investigação e ensino
- f) Exposições de instrumentos, aparelhos e literatura sobre microquímica
- g) Demonstrações e trabalhos práticos

Sobre estes temas serão realizadas conferências e trocas de impressões durante as reuniões ou comunicações.

Os participantes poderão igualmente apresentar as suas intervenções em duas sessões especiais sobre os temas:

- Métodos físico-químicos do processo de PREGL
- Microanálise por sonda electrónica

A inscrição para este Simpósio é facultativa a todos os especialistas no assunto, podendo ser obtidas mais informações através de:

M. le Pr Dr G. Kainz, c/o Intercongress Reisedienst und Betreuungs Ges.m.b.H., Stadiongasse 6-8, A-1010 Vienne, Áustria.

3.º SIMPÓSIO EUROPEU DE INIBIDORES DE CORROÇÃO

Ferrara (Itália), 14 a 17 de Setembro de 1970

Este Simpósio é organizado pelo Grupo de Trabalho respectivo da Federação Europeia de Corrosão e pelo Centro de Estudos de Corrosão do Instituto de Química da Universidade de Ferrara.

Tem por fim obter um melhor conhecimento do mecanismo de acção dos inibidores de corrosão por meio de uma discussão aprofundada das comunicações apresentadas.

O tema principal será: Adsorção e Inibição.

Outros assuntos serão tratados em mesa redonda, tais como: Inibição na decapagem, na indústria do petróleo e nos sistemas de arrefecimento usando água na indústria.

As discussões em mesa redonda serão precedidas de algumas comunicações introdutórias.

As inscrições e outras informações poderão ser pedidas a:

3 SEIC
Istituto Chimico — Università
Via Scandiana, 25
44100 Ferrara — Itália

3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL «ÁGUA DOCE A PARTIR DA ÁGUA DO MAR»

Dubrovnik, Jugoslávia, 14 a 16 de Setembro de 1970

Esta manifestação é preparada e realizada pelo Grupo de Trabalho da Federação Europeia de Engenharia Química que se ocupa deste assunto, em colaboração com a Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti, Zagreb, e Savez Hemicara-tehnologa FNRJ, Belgrado.

Todos os especialistas interessados na evolução científica e técnica neste domínio são convidados a participar neste Simpósio.

Serão tratados os seguintes assuntos:

Grupo 1 — Assuntos teóricos. Propriedades da água e dos electrolitos. Química analítica da água do mar.

Grupo 2 — Processos de evaporação. Formação e prevenção de incrustações. Corrosão. Utilização da energia nuclear. Distilação solar. Processos de humidificação.

Grupo 3 — Processos iónicos. Electrodiálise. Osmose invertida (Hiperfiltração). Técnicas de permutadores de iões.

Grupo 4 — Processo de congelação. Processo dos hidratos. Outros processos de dessalinização.

Grupo 5 — Aspectos económicos dos processos. Utilização da água dessalinizada nas redes de distribuição convencionais e agricultura.

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

MATHEMATISCHE MODELLE HETEROGEN-KATALYTISCHER PROZESSE (DISKUSSIONSTAGUNG)

Königstein bei Frankfurt, 23 e 24 de Outubro de 1970

Esta manifestação é a 91.ª promovida pela Federação Europeia de Engenharia Química, preparada e realizada em língua alemã pela Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e pela Dechema.

Secretaria: DECHEMA, D 6 Frankfurt (M) 97, Postfach 97 01 46, Alemanha.

PUBLICAÇÕES

«UNTERNEHMENSFORSCHUNG» (INVESTIGAÇÃO OPERACIONAL)

Esta publicação corresponde ao tomo 60 das DECHEMA-Monographien, tendo 224 páginas DIN A5 (149×210mm) e numerosas gravuras e tabelas. É publicada pela Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstrasse, Alemanha e o seu preço é DM 34 para os membros e DM 42,50 para os não membros.

Este volume reúne 13 conferências sobre o tema indicado feitas no Congresso Achema 1967, das quais algumas

tratam da aplicação da análise das passagens críticas quando da planificação de instalações químicas, assim como de problemas de armazenagem e manutenção das instalações. Uma outra conferência discute a possibilidade de avaliar as propriedades físicas por meio de uma calculadora automática.

Todos os trabalhos são publicados em inglês ou alemão.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Os editores da IUPAC (Butterworth & Co. Ltd., 88 Kingsway, London W. C. 2) editaram as seguintes regras e outras publicações, aos preços indicados:

<i>Classification of High Polymers</i> Compiled by R. Houwink & H. Bouman (1960)	10s. 6d.
<i>The Classifying of High Polymers (in Germany with English translation of key sections). Report prepared by O. Leuchs. Edited by G. M. Kline</i>	(em publicação)
<i>Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution</i> By G. Kortum, W. Vogel, & K. Andrussow (1961)	50s.
<i>Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution</i> By D. D. Perrin (1965)	£7
<i>Experimental Thermodynamics: Vol. 1—Calorimetry of Non-Reacting Systems</i> Edited by John P. McCullough and Donald W. Scott	(em publicação)
<i>Hardness Testing of Organic Coatings</i> (1966)	10s.
<i>Nomenclature of Inorganic Chemistry</i> (1959)	15s.
<i>Nomenclature of Organic Chemistry</i> Sections A & B (2nd Edn. 1966)	25s.
Section C (1966)	47s. 6d.
<i>Re-Use of Water in Industry</i> (1963)	55s.
<i>Spectrophotometric Data for Colorimetric Analysis</i> (1963)	130s.
<i>Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-Red Spectrometers</i> (1961)	40s.

«ABWASSER, ABGAS, SCHWEBSTOFFTECHNIK»

(Águas residuais, Gases perdidos, Técnica das matérias em suspensão)

Esta obra foi agora publicada em dois volumes e nela são apresentadas 25 conferências feitas no «Rassemblement Européen des Arts Chimiques» realizado em 1967, subordinadas aos assuntos em referência.

As conferências são editadas nas línguas originais (inglês e alemão), com excepção de três delas que são editadas em francês, e completadas com resumos em três línguas.

Corresponde ao tomo 59 das monografias DECHEMA e é constituído por 350 páginas DIN A5 (149×210 mm), com 174 figuras e tabelas.

Publicado em 1968 por Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, Alemanha.

Preço para os membros da DECHEMA: DM 46,40; preço para não membros: DM 58.

«MINUTA MODELO DAS CONDIÇÕES DE CONTRATO PARA FÁBRICAS DE PROCESSO»

A Institution of Chemical Engineers publicou uma minuta modelo das condições gerais de contrato para as indústrias que utilizem os serviços de engenharia química.

São propostas nesta minuta quarenta e sete cláusulas como bases contratuais referentes a fornecimentos tipo «Lump Sum» aplicáveis a projectos que envolvam actividades e requisitos complexos, tais como avaliação de processo, concepção, fornecimento de equipamento, construção local, ensaio do rendimento do processo, arranque e funcionamento.

Esta minuta que foi estabelecida para uso na Inglaterra, tem características que lhe permitem a sua utilização noutros países com grande utilidade.

O custo desta publicação é de 30s e pode ser adquirida a: Senior Technical Officer, The Institution of Chemical Engineers, 16, Belgrave Square, London, S. W. 1., Inglaterra.

RELATÓRIO ANUAL DE 1966 DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DA CORROSÃO

Este Relatório, que foi agora publicado, está dividido em três partes, sendo a primeira o relatório do Secretário Geral, a segunda constituída pelos relatórios de actividade das sociedades membros e a terceira contendo um resumo da actividade dos institutos de investigação que trabalham no domínio da corrosão.

O Relatório tem por fim informar sobre «Quem trabalha, onde e em que assunto».

Verifica-se também que o número de sociedades membros aumentou para 71, com 7 sociedades correspondentes, havendo 5 grupos de trabalho na Federação, com um sexto grupo acabado de formar.

Para aquisição deste Relatório queira dirigir-se a:

Secrétariat Général de la Fédération Européenne de la Corrosion, Bureau de Frankfurt (Main), Boîte Postale 97 01 46.

O seu preço é de DM 35 para os membros das sociedades filiadas e DM 70 para outras pessoas.

RELATÓRIO ANUAL DE 1967, DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DA ENGENHARIA QUÍMICA

Este relatório resume a actividade dos grupos de trabalho e das 46 associações técnico-científicas que fazem parte da Federação Europeia da Engenharia Química. São fornecidas informações sobre simpósios e manifestações diversas realizadas durante o ano, com notas sobre os temas tratados e entidades participantes, constituindo assim uma importante fonte de informação sobre a engenharia química na Europa.

Publicado em alemão, inglês e francês, constitui um volume de 360 páginas, DIN A4, podendo ser obtido por DM 30 para os membros das associações que fazem parte da Federação e DM 50 para os não membros, por intermédio de:

Fédération Européenne du Génie Chimique, Secrétariat Général, Bureau de Frankfurt, c/o DECHEMA, D-6 Frankfurt (M) 97, Alemanha.

SCHNELLMETHODEN UND AUTOMATISIERUNG IN DER ANALYSE — CHROMATOGRAPHISCHE METHODEN (MÉTODOS RÁPIDOS E AUTOMATIZAÇÃO DE ANÁLISE — MÉTODOS CROMATOGRAFICOS)

Ano da publicação: 1968

Descrição: É o volume 62 das monografias DECHEMA e contém os textos de 25 conferências feitas no «Rassemblement Européen des Arts Chimiques» e Congresso ACHEMA 1967, que dão uma ideia da situação actual dos métodos analíticos e cromatográficos. As conferências dividem-se em dois grupos, sendo 11 dedicadas aos métodos rápidos e automatização da análise e 12 aos métodos cromatográficos. Estão incluídas no texto numerosas gravuras e tabelas.

Este volume é continuação dos volumes 31 e 44 das Monografias.

Formato: 320 páginas, DIN A5 (149 × 210)

Custo: Membros DM 45; não membros DM 56,25

Edição: DECHEMA

Publicação: Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse, Alemanha.

LA CONSERVATION DES DENRÉES ALIMENTAIRES

Data da publicação: 1969

Este é o volume 63 das Monografias DECHEMA e contém as 19 conferências efectuadas pelo Grupo de Trabalho «Denrées Alimentaires» da Federação Europeia de Engenharia Química no Simpósio «Denrées Alimentaires — L'Evolution récente dans la conservation des denrées alimentaires». É dada a conhecer a evolução rápida que tem sofrido esta técnica e o nível atingido, estando incluídas numerosas tabelas e ilustrações.

Os relatórios são publicados na língua original, onde predomina o inglês, mas são apresentados resumos em alemão, inglês e francês.

Formato: DIN A5 (149 × 210)

Número de páginas: 385

Custo: Membros — DM 56. Não membros — DM 70.

Este volume pode ser adquirido por intermédio de: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstrasse, Alemanha.

CARBOHYDRATE CHEMISTRY — Volume 1

Data da Publicação: 1969

Faz parte dos relatórios periódicos especializados de que a Chemical Society iniciou a publicação, destinados a servir de referência aos investigadores dedicados aos assuntos tratados.

Constitui, em especial, uma revista da mais recente literatura sobre o assunto.

É apresentado no formato 216 × 140 mm, com X + 293 páginas, e em inglês.

Custo: Membros — £ 2.0.0. Não Membros — £ 3.0.0.

Editor: The Chemical Society

Publicação da: The Publications Sales Officer, The Chemical Society, Blackhorse Road, Letchworth, Herts, Inglaterra.