



REVISTA PORTUGUESA DE **QUÍMICA**



REV. PORT. QUÍM. - LISBOA

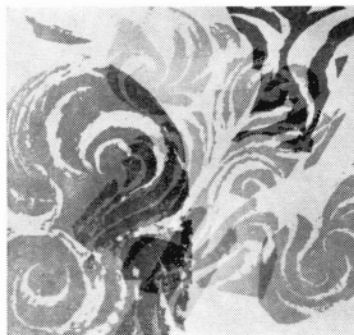
N.º 3

VOL. V - PAG. 113/176 - 1963

índice

M. F. Laranjeira F. C. Barreira A. M. Brito de Carvalho	113	SATURATION BACKSCATTERING OF BETA PARTICLES IN COMPLEX TARGETS
J. J. R. Fraústo da Silva J. GONÇALVES CALADO	121	METAL COMPLEXES OF EGTA
J. Mendes Cipriano	129	MÉTODO RÁPIDO E PRECISO PARA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO NAS GASOLINAS
F. Barreira	133	CINÉTICA DA CONDUTIBILIDADE IÓNICA NO NITROBENZENO
<i>Notas</i>		
César A. Viana	153	DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS CONCENTRAÇÕES DE CÉSIO-137, POR CO-PRECIPITAÇÃO COM FOSFOTUNGSTATO DE AMÓNIO
M. Inês Valente Soares	155	DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO CHUMBO
Renato Silva Leal	157	THE INFLUENCE OF LITHIUM ON CHOLESTEROL SYNTHESIS IN LIVER
<i>Indústria</i>		
J. M. Figueira de Matos M. A. V. de Campos Vidal	158	A INDÚSTRIA DOS TENSIO-ACTIVOS I — DETERGENTES DOMÉSTICOS
<i>Actualidades</i>		
K. Jacobsohn	166	PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1963
<i>Noticiário e Informações</i>		
	168	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
	169	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
	172	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	175	PUBLICAÇÕES

Ar Comburente,
ilustração de Luís Filipe de Abreu



resumos rêsumês summaries

RECTRODIFUSÃO DO RADIAMENTO BETA POR ALVOS COMPLEXOS

LARANJEIRA, M. F., BARREIRA, F. C., CARVALHO, A. M. Brito de
Rev. Port. Quím., 5, 113, (1963) (em inglês)

Estuda-se o efeito da rectrodifusão de partículas β em condições de saturação, utilizando fontes de ^{32}P e $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e alvos constituídos por elementos, ligas metálicas, sais e respectivas soluções aquosas, H_2O e D_2O a 99,8%. Verificou-se que existe uma correlação entre a intensidade do feixe rectrodifundido e o número atômico equivalente proposto por Saldick e teoricamente confirmado por um dos autores. A água natural e a pesada rectrodifundem análogamente, diferindo, no entanto, ligeiramente do comportamento geral dos elementos, ligas e sais. Como consequência, propõe-se uma correcção para o valor \bar{Z} da água, a qual é, igualmente, aplicável às soluções aquosas.

COMPLEXOS METÁLICOS DE EGTA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves
Rev. Port. Quím., 5, 121, (1963) (em inglês)

Apresentam-se valores de constantes de estabilidade dos complexos ácidos e normais do EGTA — ácido etilenoglicol (bis-aminoetiléter) tetracético — formados com uma série de iões mono e divalentes (Tl^+ , Ag^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+}). Com base nestes valores discutem-se possíveis diferenças na estrutura dos respectivos complexos.

Rev. Port. Quím., 5, (1963)

MÉTODO RÁPIDO E PRECISO PARA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO NAS GASOLINAS

CIPRIANO, Joaquim Mendes
Rev. Port. Quím., 5, 129, (1963) (em português)

Determina-se o teor de chumbo-tetraetilo nas gasolinas por um método complexométrico com EDTA, cuja precisão é semelhante à do gravimétrico (A. S. T. M.), embora o tempo de execução seja muito menor.

CINÉTICA DA CONDUTIBILIDADE IÓNICA NO NITROBENZENO

BARREIRA, F.
Rev. Port. Quím., 5, 133, (1963) (em português)

Revêem-se, em forma crítica, os modelos que têm sido apresentados para descrever a condutibilidade equivalente limite, adoptando-se o modelo derivado da teoria cinética. A parte experimental corresponde à determinação dos coeficientes de temperatura e pressão da condutibilidade equivalente de soluções de sais de tetralquilamónio em nitrobenzeno. Com estes coeficientes calculam-se vários parâmetros termodinâmicos que se comparam com a teoria.

SOARES, Maria Inês Valente

Rev. Port. Quím., 5, 155, (1963)

(em português)

DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS CONCENTRAÇÕES
DE ^{137}Cs POR CO-PRECIPITAÇÃO COM FOSFOTUNG-
TATO DE AMÓNIOINFLUÊNCIA DO LÍCIO NA SÍNTESE DO COLESTEROL
NO FÍGADO

VIANA, César A.

Rev. Port. Quím., 5, 153, (1963)

(em português)

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., 5, 157, (1963)

(en inglés)

RECTRODIFFUSION DES PARTICULES BETA PAR DES
REFLECTEURS COMPLEXES

COMPLEXES METALLIQUES DE L'EGTA

LARANJEIRA, M. F., BARREIRA, F. C., CARVALHO, A. M. Brito de

Rev. Port. Quím., 5, 113, (1963)

(en anglais)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves

Rev. Port. Quím., 5, 121, (1963)

(en anglais)

Nous avons étudié l'effet de la rectrodifusion de particules β dans des conditions de saturation, et utilisant des sources de ^{32}P et $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ et des réflecteurs constitués d'éléments, d'alliages métalliques, de sels et de leurs solutions aqueuses, de H_2O et D_2O à 99,8%. Nous avons constaté qu'une corrélation existe entre l'intensité du faisceau retrodiffusé et le numéro atomique équivalent proposé par Saldick, que nous avons confirmé théoriquement dans un autre travail. L'eau naturelle et l'eau lourde ont un comportement analogue, différant en cela, légèrement, du comportement général des autres réflecteurs. Nous proposons donc une correction du nombre \bar{Z} de l'eau qui devrait être aussi appliquée aux solutions aqueuses.

On présente des constantes de stabilité des complexes acides et normaux de l'EGTA — acide éthylèneglycol (bi-aminoéthyléther) tétra-acétique — avec une série de cations mono et divalents (Tl^+ , Ag^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+}). En se référant à ces valeurs on discute des différences éventuelles dans la structure de ces complexes.

METHODE RAPIDE ET PRECISE POUR LA DETERMINATION DU PLOMB DANS LES ESSENCES

CIPRIANO, Joaquim Mendes

Rev. Port. Quím., 5, 129, (1963)

(en portugais)

La teneur en plomb-tetraethyle des essences est déterminée par une méthode complexométrique à l'EDTA, aussi précise et beaucoup plus rapide que la méthode gravimétrique A. S. T. M.

CINETIQUE DE LA CONDUCTIBILITE IONIQUE EN SOLUTIONS NITROBENZENIQUES

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 5, 133, (1963)

(en portugais)

On fait une révision critique des modèles de la conductibilité équivalente limite qui ont été présentés, en adoptant le modèle cinétique. Dans la partie expérimentale on détermine les coefficients de température et pression de la conductibilité équivalente de solutions de sels de tétra-alkyl-ammonium dans du nitrobenzène. Avec ces coefficients on calcule quelques paramètres thermodynamiques et on les compare avec la théorie.

notes

DOSAGE DE FAIBLES CONCENTRATIONS DE ^{137}Cs PAR COPRECIPITATION AVEC DU PHOSPHOTUNGSTATE DE AMMONIUM

VIANA, César A.

Rev. Port. Quím., 5, 153, (1963)

(en portugais)

DOSAGE COLORIMETRIQUE DU PLOMB

SOARES, Maria Inês Valente

Rev. Port. Quím., 5, 155, (1963)

(en portugais)

L'INFLUENCE DU LITHIUM SUR LA SYNTHÈSE DU CHOLESTEROL DANS LE FOIE

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., 5, 157, (1963)

(en anglais)

SATURATION BACKSCATTERING OF BETA PARTICLES IN COMPLEXE TARGETS

LARANJEIRA, M. F., BARREIRA, F. C., CARVALHO, A. M., Brito de
Rev. Port. Quím., 5, 113, (1963) (in English)

Experiments on saturation backscattering of β particles of ^{32}P and $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ have been carried out with elements, metallic alloys, salts and their aqueous solutions, and natural and 99.8% heavy water.

Satisfactory correlation was observed between the intensity of the backscattered beam and the equivalent atomic number of the target when Saldick's formula for \bar{Z} and ours was applied. Natural and heavy water backscattered identically however several per cent less than the general trend to elements, metallic alloys and salts. Therefore slight correction for the \bar{Z} values of water, which was also satisfactorily applied to aqueous solutions, has been envisaged.

METAL COMPLEXES OF EGTA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves
Rev. Port. Quím., 5, 121, (1963) (in English)

Values valid for 20.0°C and $U = 0.1\text{M}$ (KNO_3) are reported for the stability constants of 1:1 complexes, ML, and protonated complexes, MHL, formed by EGTA — ethyleneglycol (bis-aminoethylether) tetracetic acid — with a number of univalent and divalent ions (Tl^+ , Ag^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}). Possible differences in the structure of these complexes are discussed on the basis of stability data.

RAPID AND ACCURATE METHOD FOR THE DETERMINATION OF LEAD IN GASOLINES

CIPRIANO, Joaquim Mendes
Rev. Port. Quím., 5, 129, (1963) (in Portuguese)

The time needed for the determination of lead in gasolines by the A. S. T. M. official method can be greatly reduced by this complexometric technique, which is as accurate.

KINETIC OF THE IONIC CONDUCTIVITY IN NITROBENZENE

BARREIRA, F.
Rev. Port. Quím., 5, 133, (1963) (in Portuguese)

The various models that have been used to describe the limiting ionic conductance are criticized and the kinetic one is adopted. The experimental section covers the evaluation of the temperature and pressure coefficients of conductance of tetra-alkylammonium salts solutions in nitrobenzene. With these coefficients thermodynamically significant parameters were calculated and the values compared with the theory.

notes

DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF ^{137}Cs BY COPRECIPITATION WITH AMMONIUM PHOSPHOTUNGSTATE

VIANA, César A.
Rev. Port. Quím., 5, 153, (1963) (in Portuguese)

COLORIMETRIC DETERMINATION OF LEAD

SOARES, Maria Inês Valente
Rev. Port. Quím., 5, 155, (1963) (in Portuguese)

THE INFLUENCE OF LITHIUM ON CHOLESTEROL SYNTHESIS IN LIVER

LEAL, R. S.
Rev. Port. Quím., 5, 157, (1963) (in English)

Editada pela
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C. M. PULIDO

Comissão redactorial F. CARVALHO BARREIRA

RENATO DA SILVA LEAL

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. INÊS VALENTE SOARES

Delegado em Coimbra V. PEREIRA CRESPO

Delegado no Porto HERNÂNI MAYA

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR

SODA PÓVOA

COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE

SAPEC

SIDERURGIA NACIONAL

INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.

LABORATÓRIO SANITAS, LDA.

NITRATOS DE PORTUGAL

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

AMONÍACO PORTUGUÊS

COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS

COMPANHIA DE PÓLVORAS E MUNIÇÕES DE BARCARENA

FIRESTONE PORTUGUESA

INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Toda a correspondência deve ser endereçada ao editor :
Eng.º C. M. Pulido — Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

Redacção e administração

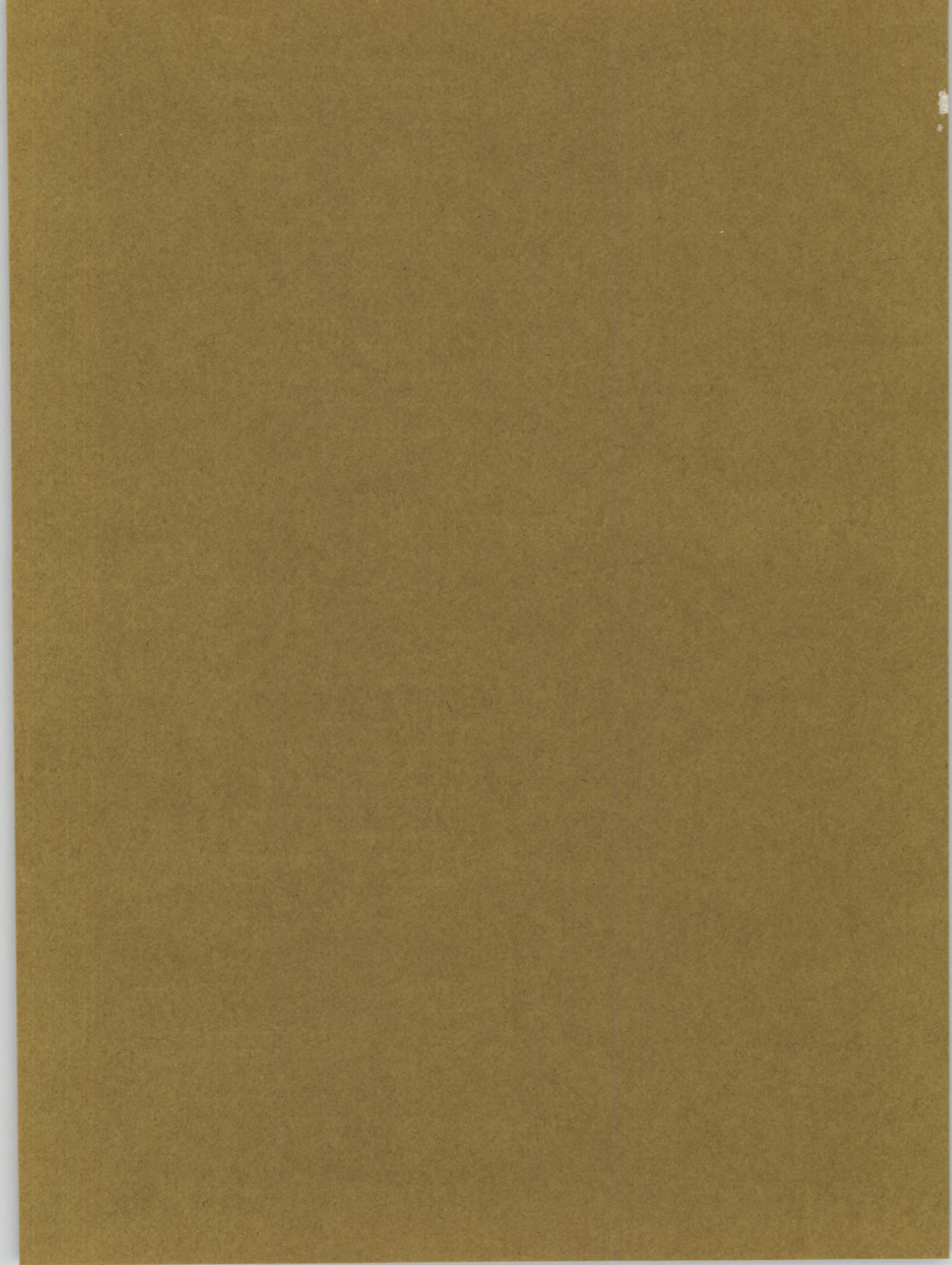
Gravuras, composição e impressão

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 — Portugal

Bertrand (Irmãos), Lda., e Cromotipo (capa)

Publicação trimestral

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



SATURATION BACKSCATTERING OF BETA PARTICLES IN COMPLEX TARGETS

M. F. LARANJEIRA
F. C. BARREIRA
A. M. BRITO DE CARVALHO

Centro de Estudos de Física Nuclear (I. A. C.)
Comissão de Estudos de Energia Nuclear — Lisbon

Experiments on saturation backscattering of β particles of ^{32}P and $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ have been carried out with elements, metallic alloys, salts and their aqueous solutions, and natural and 99.8% heavy water.

Satisfactory correlation was observed between the intensity of the backscattered beam and the equivalent atomic number of the target when Saldick's formula for \bar{Z} and ours was applied. Natural and heavy water backscattered identically however several per cent less than the general trend to elements, metallic alloys and salts. Therefore a small correction for the \bar{Z} values of water, which was also satisfactorily applied to aqueous solutions, has been envisaged.

1 — INTRODUCTION

Saturation backscattering of β particles has been little studied in complex targets and only a few papers were devoted to liquids. The most important experimental work has been done by R. H. MÜLLER and D. C. MÜLLER (1, 2) and by L. DANGUY and R. QUIVY (3, 4, 5), using salts and their aqueous solutions, metallic alloys and organic compounds.

A general review of these and earlier works is given in a recent monography (5) published by L. DANGUY in 1962.

In the papers cited above, the authors applied R. H. MÜLLER's empirical formula for equivalent atomic number (6) which, for a chemical compound $A_m B_n$, is given by

$$\bar{Z}_{A_m B_n} = \frac{m A Z_A + n B Z_B}{m A + n B} \quad (1)$$

where A and B stand for atomic weights.

A generalised form of it, for homogeneous scatters, is the following:

$$\bar{Z} = \sum_i c_i Z_i \quad ; \quad \sum_i c_i = 1 \quad (2)$$

where c_i is the concentration by weight (weight fraction) of component i .

D. C. and R. H. MÜLLER (1, 2) claimed that backscattered intensity of β beam was a discontinuous function of the above equivalent atomic number, but strictly linear with \bar{Z} in each period of the periodic system. Also, bonded hydrogen exhibits a «negative backscattering» in organic compounds which, however, may be corrected and handled by simple means (2).

On the other hand, L. DANGUY found an almost linear relationship between backscattered beam and $\bar{Z}^{1/2}$ (3, 4) and a linear relation when, instead of this atomic number, the empirical quantity R was used (5)

$$R = \sqrt{\sum_i c_i \frac{Z_i (Z_i + 1)}{A_i}} \quad (3)$$

The author also suggests that R may account for the hydrogen anomaly observed by D. C. MÜLLER (2), through the ratio Z/A , which indeed equals to unity for ^1H whereas it is of the order of 0.5 for deuterium and light elements, and even smaller for heavy ones.

It is well known (5) that measured backscattered intensities are strongly dependent on counting geometry and experimental assembly. Therefore, experiments of different authors may hardly be compared quantitatively. On the other hand, the definition of an equivalent atomic number for complex scatters, or any other quantity related with it, must probably be independent of a particular measuring system and, therefore, such a definition by a consistent theoretical way appears to be one of the most important problems in connection with saturation backscattering, even when we may not go deeply into a treatment of this very complicated phenomenon.

It has been theoretically shown by one of us (7) that a better formula for the equivalent atomic number which would be attached to complex targets, for β scattering, is given by

$$\bar{Z}_{A_mB_n} = \frac{m Z_A^2 + n Z_B^2}{m Z_A + n Z_B} \quad (4)$$

in the case of a chemical compound A_mB_n , or a generalised form of it, namely,

$$\bar{Z} = \frac{\sum_i c_i Z_i^2/A_i}{\sum_i c_i Z_i/A_i} \quad (5)$$

where c_i , as in equation 2, is the concentration by weight of component i .

Formulas 4 and 5 reduce to that of MÜLLER if $(Z/A)_i$ values are all equal for the components of the target. In general, it has been shown (7) that MÜLLER'S formula gives rise to higher values of the equivalent atomic number and the difference to our value of \bar{Z} is mostly pronounced when the target contains hydrogen.

We point out that formulas 4 and 5 for \bar{Z} have to be regarded as an approach (7), which may be applied in the energy range from 50-100 keV up to few Mev. The «effective» atomic number of a complex target would be somewhat smaller, indeed in between the value given by eq. 4 or 5 and the one given, approximately, by

$$\zeta = Z_1^{\epsilon_1} \cdot Z_2^{\epsilon_2} \dots Z_n^{\epsilon_n} \quad (6)$$

where, in general,

$$\epsilon_i = \frac{c_i Z_i/A_i}{\sum_j c_j Z_j/A_j}$$

or, for a compound A_mB_n ,

$$\epsilon_A = \frac{m Z_A}{m Z_A + n Z_B}$$

and identically for ϵ_B .

Equation 4 and a modified but equivalent form of equation 5, have empirically been chosen by W. P. JESSE and J. SADAUSKIS (8) when considering backscattering correction, in ionisation chambers, due to the filling gas and, also, by J. SALDICK and A. O. ALLEN for backscattering corrections as well, in experimental determination of the yield of ferrous sulfate radiation dosimeter (9, 10).

One of the aims of this paper is to show that a better correlation with intensities of backscattered β beams was obtained when our formulas 4 and 5 were used instead of those of MÜLLER and DANGUY.

Experimental assembly has been envisaged in order to give precise measurements of saturation backscattering,

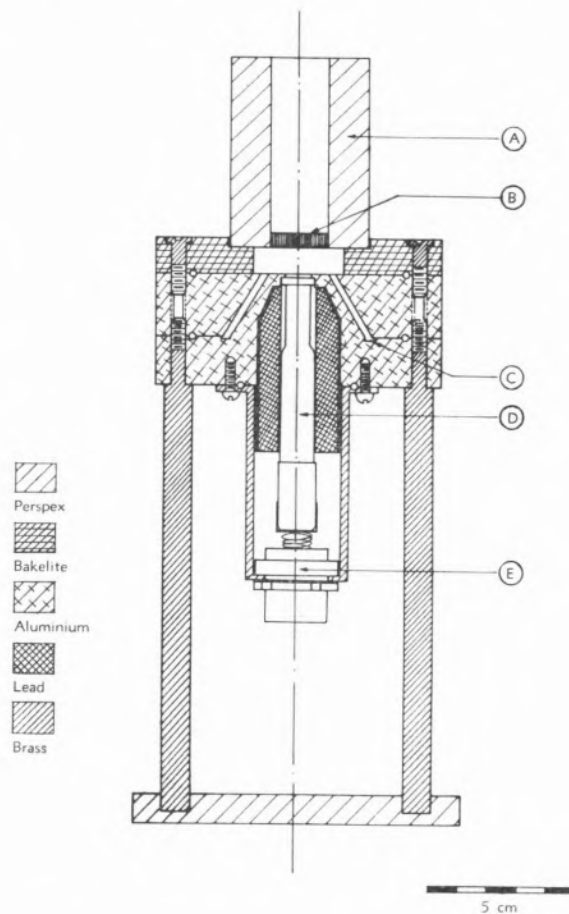


Fig. 1 — Experimental assembly. A — container of the targets; B — solid or liquid target; C — circular groove for β sources; D — G.M. counter; E — electric connection for probe unit and scaler.

which are necessary to make valuable comparisons among the correlations obtained when either MÜLLER'S, DANGUY'S or our formulas are used.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — EXPERIMENTAL ASSEMBLY

Our experiments on saturation backscattering have been carried out with the system drawn in fig. 1. It has been

designed in order to give precise measurements and, practically, only backscattered β radiation was detected. In a great part of earlier works, the authors used systems either with large backgrounds or in which both incident and backscattered beam were measured which is a marked disadvantage, since backscattered radiation represents only a small part of incident β particles, at least for targets of low atomic number.

About 25 microcuries of ^{32}P or $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ were deposited uniformly distributed in a circular groove (*C* in fig. 1). β particles were focused by two conical aluminium pieces on a small ring area of the target (*B*). Angle of the cones was 120° .

Backscattered beam was measured by a Geiger Müller counter (*D*) type Philips 18 513, coaxial with cones and target, with a mica window of $2\text{--}2.5 \text{ mg.cm}^{-2}$. The counter was shielded with lead. The counting system also included a probe unit type 1014-A fixing a quenching time of 300 microseconds, and a scaler EKCO type n.º 529.

The container (*A*) was made of perspex, with a 1.4 mg.cm^{-2} styrafoil window, strong enough to hold liquid and solid targets with several times the saturation thickness without observable deformation. The inner diameter was 2 cm in the experiments reported in this paper. However, some observations have been made with target diameter of 4 cm and no difference in the intensity of backscattered beam was detected.

Counting times ranged from 2 up to 10 minutes, corresponding to the integration of 20,000 counts. An exception was made for natural and heavy water, for which counting times were 20 minutes (about 40,000 counts) in order to obtain greater precision.

Measurements have been repeated several times, on different days, and mean values were taken. Experimental errors are of the order of 1%.

Due to strong focusing which has been envisaged, as well as the use of material of low atomic number and the shielding of the G. M. counter, backgrounds have appreciably been reduced.

We think, therefore, that our system enables us the experimental test of the best formula for equivalent atomic number which would be attached to saturation backscattering with complex targets.

2.2 — TARGETS

Experiments have been carried out with the following targets:

- Elements — *Al, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn, I, Pb*.
- Metallic alloys. (The numbers represent percentage by weight of the lighter element).
Aluminium and zinc — 95.6, 92.7, 84.0, 84.3, 63.0, 42.1, 21.2.
Zinc and tin — 80.1, 60.1, 38.9, 19.8.
Tin and lead — 78.8, 60.0, 47.3, 38.6, 24.7, 20.2, 9.8.
- Salts — *KI, KBr, KCl, NaCl, BaCl₂*.
- Aqueous solutions with natural water. (The numbers represent percentage by weight of the salt).
KI — 0.58, 1.22, 2.47, 4.11, 8.15, 15.46, 28.67, 42.21, 59.06.
KBr — 2.45, 5.95, 11.47, 21.29, 37.19.

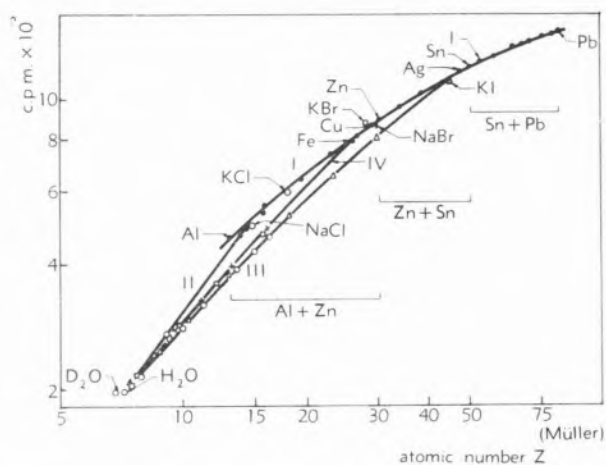


Fig. 2 — Correlation between intensity of backscattered beam and Muller's atomic number, with a source of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

- elements, and metallic alloys (curve I).
- ⊕ natural and 99.8% heavy water.
- NaCl (curve II), △ KI (curve III), □ KBr (curve IV), × NaBr,
- BaCl₂, ● KCl and their aqueous solutions.

KCl — 19.28, 22.38.

NaBr — 0.93, 1.56, 2.54, 4.21, 6.82, 10.95, 17.36, 26.51, 39.15.

NaCl — 21.34, 25.31, 26.22.

BaCl₂ — 1.95, 5.91, 7.74, 11.33, 17.83, 21.89, 25.56.

- Bidistilled natural water;
99.8% heavy water.

Solid targets were in form of cylindrical pastilles, with a diameter very closed to that of container *A* (2 cm).

Pastilles of dry salts and of iodine were made by compression and all of them showed a good mechanical resistance.

Thickness of both solid and liquid targets were several times the saturation thickness. (1)

2.3 — RESULTS

A few examples of our measurements on saturation backscattering with a source of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ in radioactive equilibrium, are given in table I.

Equivalent atomic number, according to MÜLLER's equations 1 and 2 and our formulas 4 and 5 are presented in columns 4 and 5, respectively.

In order to discuss the correlation between the intensity of backscattered beam and the equivalent atomic numbers, we divide the targets which have been used in the following groups:

a) Elements, metallic alloys and salts

For elements, the values of Z are, of course, the same in the limiting case of both MÜLLER's and our formulas.

For metallic alloys, equivalent atomic numbers are approximately equal by both formulas, since values of Z/A , given in table I, column 2, are rather close together for the elements of each binary alloy.

The sensibility of our experimental assembly is not enough to detect any eventual difference so that we cannot decide between both formulas for equivalent atomic number, by experimental means.

The same happens with salts which have been used in our experiments.

b) Natural and 99.8% heavy water

For hydrogen and deuterium, the values of Z/A are, respectively, 0.992 and 0.496. Accordingly, MÜLLER's equivalent atomic numbers for natural and 99.8% heavy water (2) are different, being equal to 7.22 and 6.80, respectively. Our value of \bar{Z} is equal to 6.60 in both cases.

According to the sensibility of our apparatus in this region of Z , a difference of about 200 counts per minute should be observed between the intensities of the beams backscattered by H_2O and D_2O if MÜLLER's formula was adequated. No such a difference was found. On

the contrary, the same mean value 1970 ± 15 c.p.m. was obtained.

This result supports our formula for equivalent atomic number, which does not distinguish isotopic forms by saturation backscattering experiments.

c) Aqueous solutions of salts

Aqueous solutions of salts in natural water exhibit an interesting feature, if we plot backscattering intensity against MÜLLER's atomic number. This can be seen in fig. 2 where log-log scales have been used. As figure shows, for metallic alloys, elements and salts a smooth curve may be drawn which satisfactorily fits

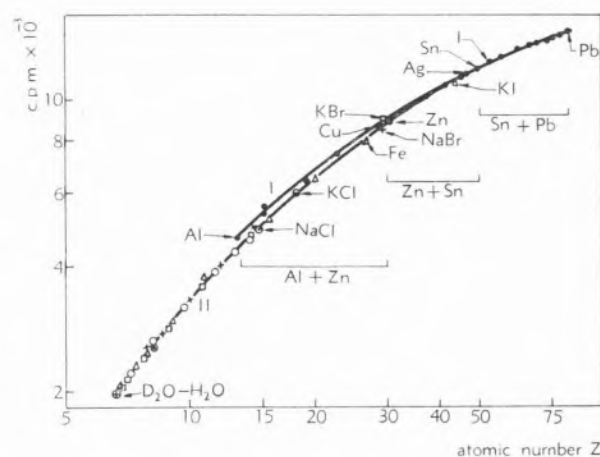


Fig. 3 — Correlation between intensity of backscattered beam and our equivalent atomic number with a source of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. Symbols as in fig. 2.

Curve I: elements, metallic alloys and salts.

Curve II: KI and its aqueous solutions.

experimental points. On the other hand, each salt and its aqueous solutions follow a specific smooth curve, of course starting at H_2O . In fig. 2 only the curves corresponding to NaCl , KI and KBr had been drawn. The source was $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, but the same happens with ^{32}P .

(1) Chemical compositions have been determined by Centro de Química de Lisboa of Comissão de Estudos de Energia Nuclear under the direction of Prof. Eng. HERCULANO DE CARVALHO, to whom we are much indebted.

(2) This sample of heavy water was kindly lent to us by Prof. Dr. K. JACOBSON.

Such a split of experimental points of aqueous solutions into different and specific curves, may be understood considering that the value $\bar{Z}_{H_2O} = 7.22$, given by MÜLLER, is too high compared to those of elements, metallic alloys and salts themselves.

In fig. 3 we plot the same measurements of backscattering against the equivalent atomic number, \bar{Z} , as given by our formulas.

Much better correlation is obtained, since $\bar{Z}_{H_2O} = 6.60$

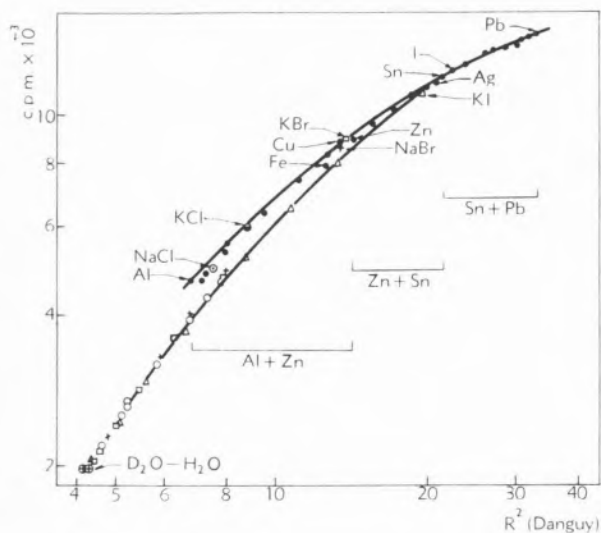


Fig. 4 — Correlation between intensity of backscattered beam and R^2 (Danguy) with a source of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. Symbols as in fig. 2.

Curve I: elements, metallic alloys and salts.

Curve II: KI and its aqueous solutions.

in our case, but experimental points of solutions are still below the mean curve corresponding to elements, metallic alloys and salts, though the difference is now of the order of 5 per cent or less, decreasing with decreasing concentration of water.

The curves corresponding to each salt and its solutions are rather close together and only the curve relative to KI and its solutions has been drawn in the figure, for that reason.

Taking in mind that our formulas 4 and 5 are based on several theoretical approaches, the agreement with experiments may be said to be satisfactory. Indeed, they predict that compounds with different isotopes of the same element should have the same saturation backscattering value, which was experimentally confirmed with natural and 99.8% heavy water. Further-

more, the correlation intensity of scattered β beam — equivalent atomic number was experimentally verified within a few per cent, for a large number of elements, metallic alloys, salts and their aqueous solutions.

We think, therefore, that our formulas are better than those of MÜLLER.

Correlation with R^2 (DANGUY)

As we have already referred in paragraph 1, L. DANGUY proposed, instead of an equivalent atomic number, the quantity R , defined by equation 3.

In fig. 4 we plot intensity of backscattered β beam against R^2 , in log-log scales, for the case of a source of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. The square of R has been used in order to have, in ordinates, about the same dimensions of the preceding figures.

Fig. 4 shows that experimental points of solutions are, also, below the mean curve fitting elements, metallic alloys and salts, being splitted out into differentiated curves for each salt. Only the mean curve corresponding to KI has been drawn in the figure.

This result is similar to that obtained by using MÜLLER's values of \bar{Z} (see fig. 2), but the correlation, intensity

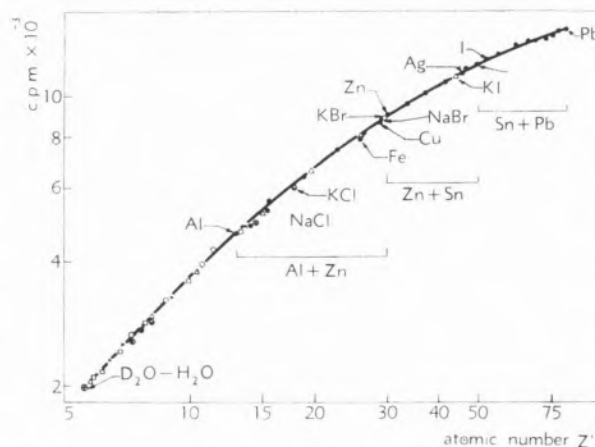


Fig. 5 — Correlation between intensity of backscattered beam and experimental atomic number, Z' , of water and salt solutions. Symbols as in fig. 2. The source was $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

— R^2 , is somewhat better since differences observed are of the order of 15%, decreasing with decreasing concentration of water.

Values of R^2 for natural and 99.8% heavy water are 4.22 and 4.19, respectively. Accordingly, the difference

between intensities of scattered beams would be about 20 counts per minute, in our system. This is of the order of experimental errors of measurements of H_2O and D_2O , which gave 1970 ± 15 c.p.m. in both cases. Regarding this specific case of isotopic forms, it might be somewhat hard to make a definite decision between DANGUY's formula and ours, if only experimental results were considered. However, theoretical considerations are in favour of our formulas, as it has been shown by one of us (7).

In general, a comparison between figs. 3 and 4 show that our experimental results are much better fitted when our value of Z is used instead of the DANGUY quantity R^2 .

2.4 — EXPERIMENTAL CORRECTION OF THE EQUIVALENT ATOMIC NUMBER OF WATER AND SALT SOLUTIONS

As fig. 3 suggests, the value 6.60 given by our formula for the equivalent atomic number of water, seems to be somewhat high, when compared with \bar{Z} values of elements, metallic alloys and salts.

This is qualitatively expected since the «effective» atomic number of water would be in between 6.60 and a value roughly predicted by equation 6, which gives 5.28.

As a consequence, \bar{Z} values of aqueous solutions are somewhat high as well, the disagreement decreasing with decreasing concentration of water.

We have tried to find an experimental value of \bar{Z}_{H_2O} , in order to obtain a better correlation between scattered beams and equivalent atomic numbers for water and salt solutions.

Let us consider the formula giving the atomic number, \bar{Z}_s , of a solution, easily deduced from equation 5:

$$\bar{Z}_s = \frac{c_1 \overline{(Z^2/A)}_1 + c_2 \overline{(Z^2/A)}_2}{c_1 \overline{(Z/A)}_1 + c_2 \overline{(Z/A)}_2} \quad (7)$$

Indices 1 and 2 refer to water and salt, respectively. Means values $\overline{(Z^2/A)}$ and $\overline{(Z/A)}$, for a general chemical compound $A_m B_n$, are given by

$$\overline{(Z^2/A)} = \frac{m Z_A^2 + n Z_B^2}{m A + n B} \quad (8)$$

$$\overline{(Z/A)} = \frac{m Z_A + n Z_B}{m A + n B} \quad (9)$$

Their ratio gives our equivalent atomic number, $\bar{Z}_{A_m B_n}$, of the compound (see eq. 4).

Now, if we assume that only the quantities $\overline{(Z^2/A)}_1$ and $\overline{(Z/A)}_1$, for water, are in error, the mean curve corresponding to backscattering with elements, metallic alloys and salts may be taken as a standard one, for comparison.

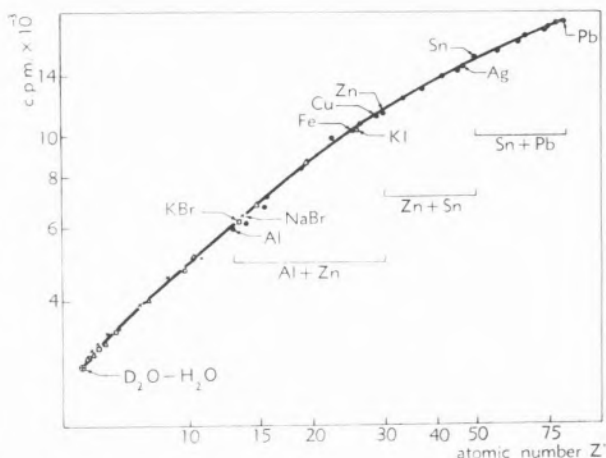


Fig. 6 — Correlation between intensity of backscattered beam and experimental atomic number, Z' , of water and salt solutions.

Symbols as in fig. 2. The source was ^{32}P .

Therefore, by using this mean curve, we can graphically obtain the value of «correct» atomic numbers, \bar{Z}'_s , which should be attached to each salt solution, according to the intensity of its backscattered β beam. Having a sufficient number of experimental values \bar{Z}'_s , we identify them with \bar{Z}_s of equation 7, where $\overline{(Z^2/A)}_1$ and $\overline{(Z/A)}_1$, referring to water, are regarded as unknown quantities which we want to determine by the method of least squares.

To do so, our mean curve was somewhat extrapolated to lower values of the atomic number, in order to consider larger number of experimental equations for \bar{Z}'_s .

The mean experimental values are the following:

$$\overline{(Z^2/A)}'_{H_2O} = 3.60 \pm 0.03 \quad ; \quad \overline{(Z/A)}'_{H_2O} = 0.610 \pm 0.03$$

so that the experimental value of the atomic number of water is, accordingly

$$\overline{Z'_{H_2O}} = 5.90 \pm 0.08$$

whereas theoretical values are, respectively, 3.663, 0.555, and 6.60.

By using these experimental values for water, we can recompute now all the «corrected» equivalent atomic numbers, $\overline{Z'_s}$, for salt solutions, according to their

As figures show, good correlations are obtained which experimentally support the correction envisaged for water and salt solutions.

Curves of figs. 5 and 6, have slightly different slopes for the same value of atomic number. The ratio between the intensities backscattered by lead ($Z = 82$) and by water ($\overline{Z'} = 5.90$) is equal to 6.80 for β particles of ^{32}P , with maximum energy of 1.71 Mev, and equal to 7.32 for $^{90}Sr + ^{90}Y$ whose maximum energies are, respectively, 0.54 and 2.27 Mev.

Table 1

SATURATION BACKSCATTERING IN COMPLEX TARGETS WITH A SOURCE OF $^{90}Sr + ^{90}Y$

Target	Values of Z/A	Percentage (*)	Equivalent atomic number			R^2 DANGUY (empirical)	Backscattered beam (c.p.m.)
			MÜLLER (empirical)	Ours (theoretical)	Z' (ours) (experim.)		
<i>Al + Zn</i>	<i>Al</i> = 0.482	84.3	15.65	15.55		7.90	5332 ± 51
		63.0	19.28	19.06		9.50	6422 ± 31
	<i>Zn</i> = 0.459	21.2	26.49	26.31		12.65	8187 ± 39
<i>Zn + Sn</i>	<i>Sn</i> = 0.421	80.1	33.96	33.73		15.61	9620 ± 60
		60.1	37.94	37.51		17.10	10266 ± 40
<i>Sn + Pb</i>	<i>Pb</i> = 0.396	60.0	62.80	62.33		26.02	13362 ± 57
		38.6	69.64	69.10		28.45	13659 ± 42
		9.8	78.86	78.73		31.72	14335 ± 84
<i>KI</i>	<i>I</i> = 0.418	8.15	10.30	9.03	8.16	5.47	2935 ± 13
	<i>K</i> = 0.486	42.21	23.16	20.20	18.93	10.69	6525 ± 24
<i>KBr</i>	<i>Br</i> = 0.438	11.47	9.80	8.78	7.96	5.31	2844 ± 14
		37.19	15.59	14.03	13.07	7.77	4740 ± 68
<i>NaBr</i>	<i>Na</i> = 0.478	6.82	8.75	7.86	7.09	4.85	2513 ± 35
		39.15	16.00	14.34	13.38	7.90	4879 ± 31
<i>BaCl₂</i>	<i>Cl</i> = 0.479	17.83	13.55	11.61	10.61	6.72	3904 ± 19
	<i>Ba</i> = 0.408						
<i>NaCl</i>		25.31	9.10	8.42	7.74	5.05	2720 ± 33
<i>KCl</i>		22.38	9.64	8.90	8.16	5.33	2860 ± 14
<i>H₂O</i>	<i>H</i> = 0.992 <i>D</i> = 0.496	natural	7.22	6.60	5.90	4.22	1970 ± 15
<i>D₂O</i>	<i>O</i> = 0.500	99.8	6.80	6.60	5.90	4.19	1970 ± 15

(*) Percentage by weight of the lighter element in the alloy or of the salt in the solution.

weight fractions. In table 1 they are given in column 6. For elements, metallic alloys and salts, \overline{Z} values coincide, of course, with $\overline{Z'}$.

In figs. 5 and 6, we present against $\overline{Z'}$, in log-log scales, the intensities of backscattered β beams obtained with sources of $^{90}Sr + ^{90}Y$ and ^{32}P , respectively.

This result cannot be explained by different absorptions of β particles of ^{32}P and $^{90}Sr + ^{90}Y$ in the air and in the window of G. M. counter which correspond to an over all thickness of about 3 mg.cm⁻². It may mean a small dependence of saturation backscattering with energy of incident β particles but we are not in position

to make a definite statement, since we have to take into account, for example, the possibility of different anisotropies of backscattered beams (13) because we have not used a measuring solid angle of 2π or, as well, the possibility of a small effect of bremsstrahlung radiation.

From experiments of several authors (5, 11, 12) it appears that saturation backscattering factor, i.e. the ratio of the total backscattered and incident β beams, would be independent of the maximum energy of emitters, in a range which extends from 0.15 Mev up to 3 Mev.

3 — CONCLUSION

We concluded that our experiments on saturation backscattering of β particles are much better fitted when we use our formulas 4 and 5, for the equivalent atomic number of complex targets, instead of those of R. H. MÜLLER and L. DANGUY.

This is specially emphasised for targets containing hydrogen as, for example, the cases of water and aqueous solutions of salts which have been observed. MÜLLER's formulas 1 and 2 are definitely inadequate and the DANGUY equation 3, though somewhat better, gives rise to appreciable differences when the results of aqueous solutions are compared to those obtained with elements, metallic alloys and dry salts.

By using our formulas for the equivalent atomic number, differences of a few per cent are still observed in aqueous solutions. Since they may be attributed to water, an experimental correction has been envisaged, assuming the mean curve corresponding to elements, metallic alloys and salts as a standard one. A good correlation between the intensity of backscattered β beam and the atomic number is then obtained.

Our experiments show that natural and 99.8% heavy water backscatter identically, within experimental errors. This result supports again our formulas which give the same value for the equivalent atomic number of compounds with different isotopes.

RESUMO

Estudámos o efeito da retrodifusão de partículas β em condições de saturação, utilizando fontes de ^{32}P e $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e alvos constituídos por elementos, ligas metálicas, sais e respectivas soluções aquosas, H_2O e D_2O a 99,8%. Verificou-se que existe uma correlação entre a intensidade do feixe retrodifundido e o número atómico equivalente proposto por Saldick e teóricamente confirmado por um de nós. A água natural e a pesada retrodifundem análogamente, diferindo, no entanto, ligeiramente do comportamento geral dos elementos, ligas e sais. Como consequência, propomos uma correcção para o valor de \bar{Z} da água, a qual é, igualmente, aplicável às soluções aquosas.

REFERENCES

1. Müller, R. H., *Anal., Chem.*, **29**, 969 (1957).
2. Müller, D. C., *Anal. Chem.*, **29**, 975 (1957).
3. Danguy, L. and Quivy, R., *J. Phys. Radium*, **17**, 320 (1956).
4. Danguy, L., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **2**, 90 (1957).
5. Danguy, L., «Contribution à l'Étude de la Rérodifusion β ». Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Bruxelles, Monographie n.º 10, 1962.
6. Müller, R. H., *Phys. Rev.*, **93**, 891 (1954).
7. Laranjeira, M. F., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 58 (1963).
8. Jesse, W. P. and Sadauskis, J., *Radiation Research*, **7**, 167 (1957).
9. Saldick, J. and Allen, A. O., *J. Chem. Phys.*, **22**, 438 (1954).
10. Saldick, J. and Allen, A. O., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1777 (1954).
11. Gaines Jr., G. L., *J. Appl. Phys.*, **31**, 741 (1960).
12. Glendenin, L. E. and Solomon, A. K., *Science*, **112**, 623 (1950).
13. Stroninger, D., Hollander, J. M. and Seaborg, G. T., *Revs. Mod. Phys.*, **30**, 585 (1958).
14. Seliger, H. H., *Phys. Rev.*, **78**, 491 (1950).

METAL COMPLEXES OF EGTA

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
J. GONÇALVES CALADO

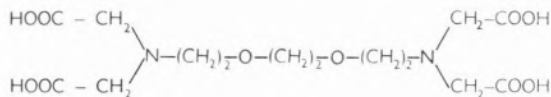
Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

Values valid for 20.0°C and $\mu = 0.1 M$ (KNO_3) are reported for the stability constants of 1:1 complexes, ML, and protonated complexes, MHL, formed by EGTA — ethyleneglycol (bis-aminoethylether) tetracetic acid — with a number of univalent and divalent ions (Tl^+ , Ag^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}). Possible differences in the structure of these complexes are discussed on the basis of stability data.

1 — INTRODUCTION

SCHWARZENBACH has published data for a number of analogues of EDTA in which the chain separating the two chelating groups $-N(CH_2COOH)_2$ is extended by additional methylene groups or additional methylene groups joined through symmetrically placed donor atoms (1).

One of the most interesting of these ligands is 1:2-bis-[2-di(carboxymethyl)aminoethoxy] ethane — as I — or ethyleneglycol(bis-aminoethylether)tetracetic acid, commonly abbreviated to EGTA, especially because the stability constants of its calcium and magnesium complexes differ so much that independent titration of the two metals is quite feasible (2).



I

EGTA became one of the complexones considered for analytical use and it is surprising that so few studies of its metal complexes have been carried up to the present; furthermore, most of the values reported in the literature were obtained using the mercury electrode (3) and protonated complexes were not taken into account.

In the present paper we extend the range of data for this complexone by reporting values for the stabilities

of its complexes with thallium (I), silver, manganese, iron, cobalt, nickel, zinc and lead.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTS

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

The commercial G. Frederick Smith Chemical Co. product was dissolved in the equivalent amount of *NaOH* and precipitated with *AnalaR HCl*. The process was repeated and the purified acid was washed with water, ethanol and ether and dried at 60°C. Purity of the final product was over 99% as determined by potentiometric titration.

Metal salts

All metal salts were of *AnalaR* grade; the concentration of the stock solutions was determined by complexometric titrations or other standard procedures.

Carbonate-free KOH

Carbonate-free *KOH*, concentration C_B , was prepared according to the instructions of SCHWARZENBACH and col. (4). Its ionic strength was made up to 0.100 M with potassium nitrate taking into account the neutralization of hydroxyl ions.

Water

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

2,2 — TECHNIQUE

Potentiometric titrations were carried out with a glass electrode (*Radiometer, type G 2025 B*) in a double-walled vessel maintained at 20.0°C with circulating water pumped from a thermostat bath.

The saturated calomel reference electrode was placed in a similar but smaller vessel connected to the first through a Laitinen bridge (5) of saturated KNO_3 .

The pH meter (*Radiometer pHM4*) was calibrated as a concentration probe by titrating perchloric, acetic and ethylenediaminetetracetic acids, and standardized each time with 0.05 M potassium hydrogen phthalate. The solutions to be titrated were made up by taking 100 ml of the solution of the ligand acid, concentration C_L , and adding 10 ml each of the solutions of the metal salts, concentration C_M , and of potassium nitrate, concentration such as to give a final ionic strength of 0.100 M. The initial total volume was then 120.0 ml.

A more detailed description is given elsewhere (6).

The results of the titrations are tabulated below. (Tables I, II, III).

3 — COMPUTATION OF STABILITY CONSTANTS

The method of computation was given before by IRVING and STACEY (7). From the equations for mass balance and electroneutrality, viz.,

$$C_L = [H_4L] + [H_3L^-] + [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}] + [ML^{2-}] + [MHL^-] \quad (1)$$

$$C_M = [M^{2+}] + [ML^{2-}] + [MHL^-] \quad (2)$$

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

where $[K^+] = a C_L$ is the concentration of potassium ions introduced during the titration and $[X^-] = 2 C_M$ is the concentration of the univalent anion arising from the salt of the bivalent metal M , we obtain

$$(4-a) C_L - [H^+] + [OH^-] = 4[H_4L] + 3[H_3L^-] + 2[H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [MHL^-] \quad (4)$$

$$[M^{2+}] = C_M - C_L + \alpha_H [L^{4-}] \quad (5)$$

Table I

Reagent alone. $C_L = 9.56 \times 10^{-4} M$, $C_B = 9.88 \times 10^{-2} M$

KOH (v ml)	a	pH	KOH (v ml)	a	pH	KOH (v ml)	a	pH
0.00	0.000	2.884	1.30	1.344	3.400	2.60	2.687	8.807
0.10	0.103	2.911	1.40	1.447	3.473	2.70	2.791	8.902
0.20	0.207	2.937	1.50	1.550	3.568	2.80	2.894	8.990
0.30	0.310	2.966	1.60	1.654	3.692	2.90	2.997	9.069
0.40	0.414	3.001	1.70	1.757	3.852	3.00	3.101	9.144
0.50	0.517	3.029	1.80	1.861	4.166	3.10	3.204	9.200
0.60	0.620	3.070	1.90	1.964	4.900	3.20	3.308	9.285
0.70	0.724	3.102	2.00	2.067	7.226	3.30	3.411	9.344
0.80	0.827	3.142	2.10	2.170	7.978	3.40	3.514	9.422
0.90	0.931	3.184	2.20	2.274	8.278	3.50	3.618	9.496
1.00	1.034	3.222	2.30	2.377	8.451	3.60	3.721	9.590
1.10	1.137	3.277	2.40	2.481	8.600	3.70	3.824	9.677
1.20	1.240	3.331	2.50	2.584	8.712	3.80	3.928	9.768

a : number of equivalents of base added per mole of acid

and

$$[L^{4-}] = \frac{(4-a) C_L - [H^+] + [OH^-]}{\beta_H + [M^{2+}] [H^+] K_{MHL}/k_4} \quad (6)$$

Where

$$\alpha_H = [H^+]^4/k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 + [H^+]^3/k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 + [H^+]^2/k_3 \cdot k_4 + [H^+]/k_4 + 1 \quad (7)$$

$$\beta_H = 4[H^+]^4/k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 + 3[H^+]^3/k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 + 2[H^+]^2/k_3 \cdot k_4 + [H^+]/k_4 \quad (8)$$

$$K_{ML} = [ML^{2-}]/[M^{2+}][L^{4-}] ;$$

$$K_{MHL} = [MHL^-]/[M^{2+}][HL^{3-}]$$

and

$$k_n = [H^+][H_{4-n}L^{n-}]/[H_{5-n}L^{1-n}] .$$

K_{ML} and K_{MHL} can be evaluated by successive approximations starting with $K_{MHL} = 0$; this enables $[L^{4-}]$ to be calculated and from this value a series of simultaneous equations of the type

$$\bar{n} + (\bar{n}-1)[H^+][L^{4-}]K_{MHL}/k_4 + (\bar{n}-1)[L^{4-}]K_{ML} = 0 \quad (9)$$

Table II

REAGENT IN THE PRESENCE OF VARIOUS METALS

 $C_L = 9.56 \times 10^{-4} M$; $C_B = 9.88 \times 10^{-2} M$;
 C_M as indicated below

KOH (v ml)	a	pH			
		Tl ⁺	Ag ⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺
0.00	0.000	2.887	2.881	2.874	2.861
0.20	0.207	2.943	2.926	2.920	2.903
0.40	0.414	2.997	2.981	2.974	2.953
0.60	0.620	3.059	3.042	3.037	3.007
0.80	0.827	3.130	3.111	—	3.066
1.00	1.034	3.218	3.194	3.200	3.137
1.20	1.240	3.321	3.292	3.296	3.218
1.40	1.447	3.462	3.420	3.429	3.312
1.60	1.654	3.664	3.607	3.613	3.422
1.80	1.861	4.067	3.915	3.846	3.553
1.90	1.964	4.538	4.257	4.009	3.627
2.00	2.067	6.364	5.030	4.128	3.711
2.10	2.170	7.190	6.181	4.216	3.811
2.20	2.274	7.531	6.550	4.305	3.923
2.30	2.377	7.755	6.745	4.385	4.039
2.40	2.481	7.941	6.907	4.462	4.159
2.50	2.584	8.096	7.035	4.533	4.272
2.60	2.687	8.242	7.143	4.595	4.391
2.70	2.791	8.369	7.261	4.666	4.512
2.80	2.894	8.495	7.367	4.738	4.628
2.90	2.997	8.616	7.468	4.812	4.741
3.00	3.101	8.730	7.576	4.891	4.860
3.10	3.204	8.850	7.686	4.979	4.974
3.20	3.308	8.953	7.818	5.091	5.090
3.30	3.411	—	7.969	5.228	5.220
3.40	3.514	9.177	8.158	5.381	5.353
3.50	3.618	9.289	8.392	5.560	5.497
3.60	3.721	9.403	8.596	5.771	5.660
3.70	3.824	9.525	8.791	6.018	5.847
3.80	3.928	9.650	8.984	6.370	6.110
3.90	4.031	9.785	9.151	7.088	6.504
C_M		0.0105	0.0100	0.0097	0.0097

where

$$\bar{n} = (C_L - \alpha_H [L^{4-}]) / C_M \quad (10)$$

can be solved, giving a new value for K_{MHL} and a first approximation for K_{ML} .

The method is repeated until satisfactory convergency of values is obtained.

Table III

REAGENT IN THE PRESENCE OF VARIOUS METALS

 $C_L = 9.83 \times 10^{-4} M$; $C_B = 9.88 \times 10^{-2} M$;
 C_M as indicated below

KOH (v ml)	a	pH			
		Fe ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
0.00	0.000	2.882	2.799	2.848	2.696
0.20	0.201	2.934	2.825	2.901	2.724
0.40	0.402	2.990	2.863	2.955	2.758
0.60	0.603	3.048	2.904	3.020	2.793
0.80	0.804	3.112	2.951	3.084	2.833
1.00	1.005	3.192	3.001	3.147	2.877
1.20	1.206	3.285	3.053	3.230	2.925
1.40	1.407	3.404	3.113	3.314	2.980
1.60	1.608	3.560	3.188	3.415	3.040
1.80	1.809	3.760	3.271	3.558	3.110
1.90	1.910	3.887	3.319	3.631	3.151
2.00	2.010	4.037	3.360	3.712	3.193
2.10	2.111	4.158	3.417	3.798	3.242
2.20	2.211	4.269	3.485	3.885	3.271
2.30	2.312	4.370	3.558	3.982	3.330
2.40	2.412	4.459	3.650	4.090	3.400
2.50	2.513	4.542	3.753	4.203	3.487
2.60	2.613	4.622	3.886	4.320	—
2.70	2.714	4.700	4.055	4.445	3.718
2.80	2.814	4.774	4.280	4.562	3.871
2.90	2.915	4.850	4.577	4.679	4.075
3.00	3.015	4.929	4.897	4.801	4.320
3.10	3.116	5.004	5.191	4.930	4.552
3.20	3.216	5.092	5.431	5.061	4.757
3.30	3.317	5.192	5.661	5.201	4.939
3.40	3.417	5.300	5.872	5.360	5.111
3.50	3.518	5.421	6.101	5.530	5.300
3.60	3.618	5.570	6.329	5.742	5.510
3.70	3.719	5.761	6.568	6.052	5.746
3.80	3.819	6.016	6.848	6.660	6.020
3.90	3.920	6.544	7.308	9.007	6.637
4.00	4.020	7.212	8.100	9.710	9.151
C_M		0.0096	0.0100	0.0099	0.0100

An electrical desk calculating machine was used for the calculations and convergency was considered satisfactory when successive approximations gave values not differing more than ± 0.01 log units.

Six to eight experimental points were used in the computations and the best fitting lines were determined by a least squares method.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

The titration curves (fig. 1) show that protonated complexes must be taken into account and that their stability is appreciable compared to that of the normal complex because pK_3 for the ligand acid is of the order of pK_4 .

Higher complexes and polynuclear complexes should not occur under the experimental conditions used; however, the titration data for copper did not give consistent results, certainly because M_2L complexes of high stability are formed.

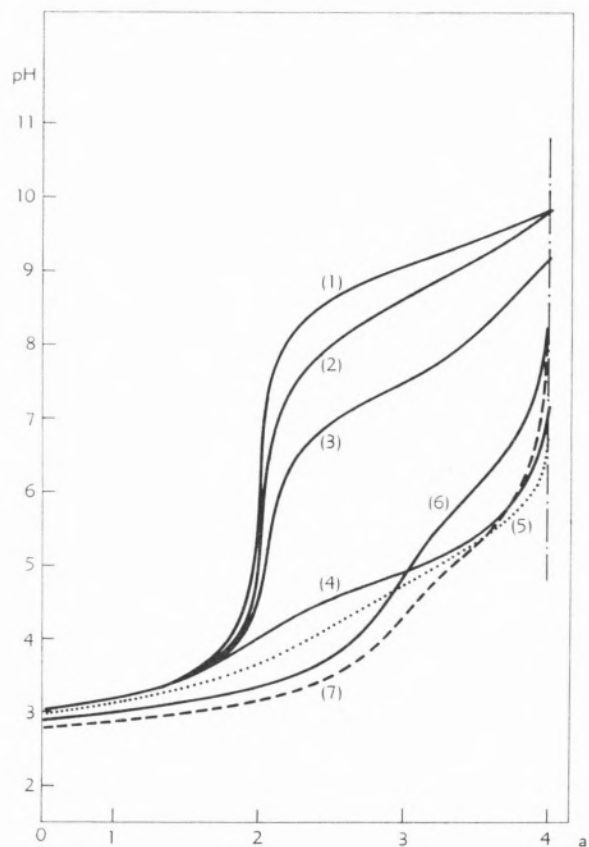


Fig. 1 — Titration curves for EGTA alone and in the presence of various univalent and divalent ions

$T = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0.1 \text{ M (KNO}_3\text{)}$

1 — Free ligand ; 2- Tl^+ ; 3- Ag^+ ; 4- Fe^{2+} ;
5- Co^{2+} ; 6- Ni^{2+} ; 7- Pb^{2+} .

Although this fact was recently contradicted by polarographic studies (8), we have confirmed it beyond any doubt with spectrophotometric evidence (fig. 2).

The Job curves in fig. 2 clearly show that 1:1 and 2:1 complexes coexist at pH 4.0. The 2:1 complex

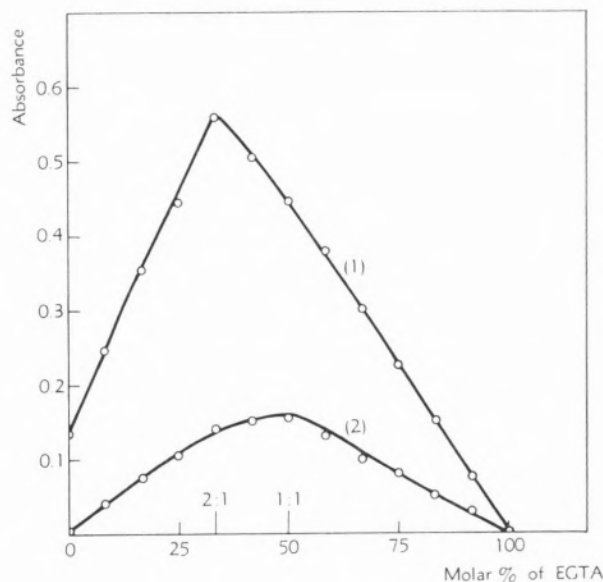


Fig. 2 — Method of the continuous variations for copper-EGTA complexes

Total concentration $C_M + C_L = 1.44 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 4.0 - 4.5$

(1) $\lambda = 750 \text{ m}\mu$; (2) $\lambda = 580 \text{ m}\mu$.

absorbs at $\lambda_{\text{max.}} = 735 \text{ m}\mu$ and the normal 1:1 complex at about $570 \text{ m}\mu$. For 1:1 mixtures of Cu^{2+} and EGTA the absorption curve shows two shoulders corresponding to both complexes, thus supporting our view on the reason for the lack of convergency in the calculations. Tables IV and V summarise the values obtained for the dissociation constants of EGTA and for the stability constants of its metal complexes, together with other values obtained by previous workers.

Table IV

DISSOCIATION CONSTANTS OF EGTA

	(a)	(b)
pK_1	< 2	~ 2
pK_2	2.65	2.68
pK_3	8.78	8.85
pK_4	9.46	9.46

(a) Present work. $T = 20.0^\circ\text{C}$; $\mu = 0.1 \text{ M (KNO}_3\text{)}$

(b) Ref.⁹ 1 : $T = 20.0^\circ\text{C}$; $\mu = 0.1 \text{ M (KCl)}$

Agreement with the values obtained by HOLLOWAY and REILLEY (3) is quite satisfactory, minor deviations being due to the consideration of protonated complexes in this work. Values recently presented by RINGBOM (9) differ considerably from ours and from those of the previous workers; the reason for the discrepancies cannot be ascertained.

complexes, contrarily to what happens in the protonated complexes. The reason for this inversion cannot be unambiguously explained but it is likely that it results from different structures for the normal complexes as suggested below.

Comparison of the values of stability constants of the complexes of EGTA with the correspondent values for

Table V

STABILITY CONSTANTS OF METAL COMPLEXES OF EGTA
T = 20.0°C

Ion	log K_{MHL}^M		log K_{ML}				pK $_{MHL}^H$		
	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)
Ag ⁺	4.93		6.88				7.51		
Ba ²⁺		4.26		8.41				5.31	
Ca ²⁺		5.33		11.00	10.9			3.8	
Cd ²⁺		10.72		16.73		15.6			3.5
Co ²⁺	7.99		12.50		12.30		4.95		
Cu ²⁺					17.8	17			4.4
Fe ²⁺	6.93		11.92				4.47		
Hg ²⁺		16.76		23.20	23.8			3.0	
Mg ²⁺		3.37		5.21				7.6	
Mn ²⁺	6.59		12.11		12.3	11.5	3.94		5.0
Ni ²⁺	9.19		13.55		13.6	12.0	6.13 ± 0.03*		6.0
Pb ²⁺	10.28		14.71		14.6	13.0	4.96 ± 0.02*		5.3
Sr ²⁺		4.37		8.50				5.3	
Tl ⁺	3.85		4.38				8.93		
Zn ²⁺	7.97		12.49			12.8	4.94		5.2

(a) Present work : $\mu = 0.1 M (KNO_3)$

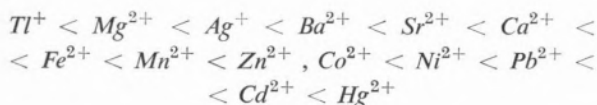
(b) Ref.^o 1 : $\mu = 0.1M (KCl)$

(c) Ref.^o 3

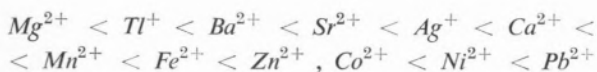
(d) Ref.^o 9

* Direct potentiometric determination.

The order of stabilities for the normal *ML* complexes of EGTA is



And for the protonated complexes,



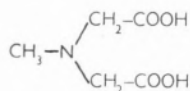
The IRVING-WILLIAMS order of stabilities (10) is not followed by the pair Mn^{2+} , Fe^{2+} in their normal

EDTA and EEDTA (ethyletherdiaminetetracetic acid) is presented in graphical form (fig. 3).

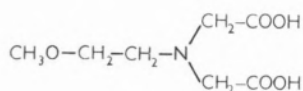
The behaviour of EEDTA is close to that of EDTA, as commented before (1); EGTA, however, behaves differently: the stability of the complexes of calcium and barium is higher than that of the corresponding complexes of the other ligands, whereas for magnesium the well-known lowering in stability is verified. What is not so frequently realized is that for the transition metals identical lowering of stability occurs, and this cannot be just the result of differences in ionic radii; different structures for these complexes must then be postulated.

To help the discussion of this problem we have sum-

marized in Table VI the data for the complexes of methyliminodiacetic acid (II) and methoxyethyliminodiacetic acid (III).



II



III

The values of $\log K_{MHL}$ for the complexes of *Fe*, *Co*, *Ni* and *Zn* with EGTA are all of the same order of magnitude of the correspondent values for the normal com-

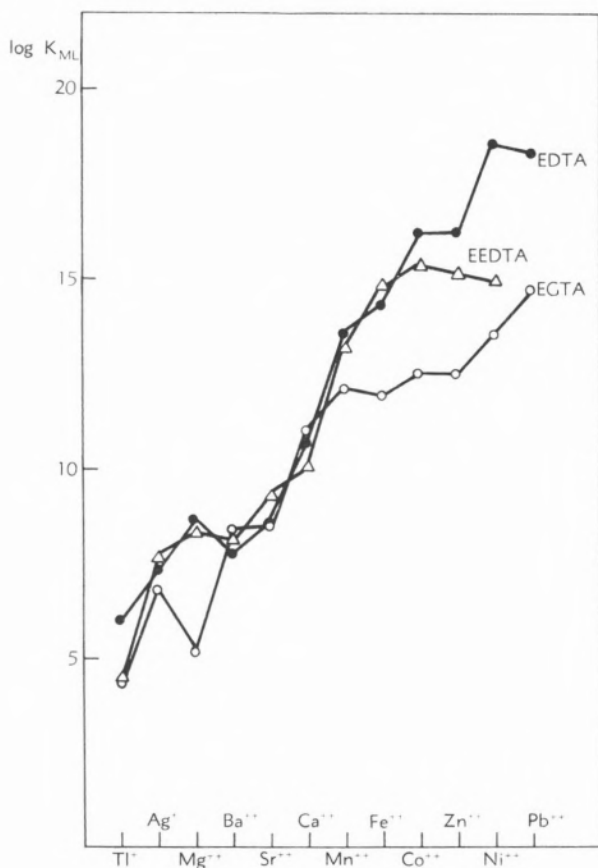
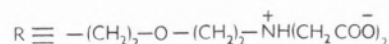
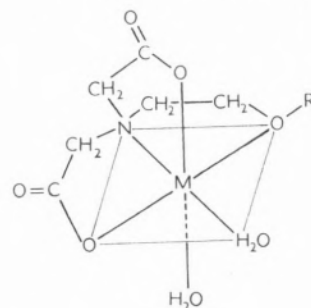


Fig. 3 — Comparison of the stabilities of metal complexes of EGTA (open circles), EDTA (filled circles) and EEDTA (triangles). Data valid for $T = 20^\circ\text{C}$ and $\mu = 0,1\text{M}$ from the present work and references 11 and 12 (values for *Co*, *Zn* and *Ni* complexes with EEDTA)

plexes of methoxyethyliminodiacetic acid (III), and it is likely that both types of complexes have analogous structures, possibly as in IV.

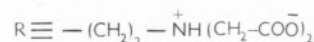
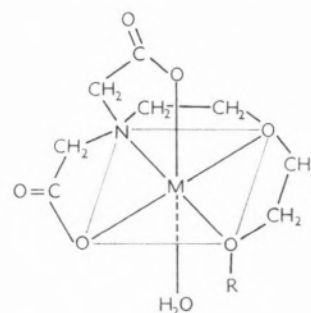
The fact that copper and possibly the other transition metals form 2:1 complexes supports this formulation. In the case of *Mg* the values of stability constants for



IV

the complexes of the three ligands suggest that in the protonated complex of EGTA only one iminodiacetate group is coordinated.

For the other alkaline earth metals and also for *Cd*, *Hg*, *Mn* and *Pb* the values of $\log K_{MHL}$ of EGTA complexes are considerably higher than the values of $\log K_{ML}$ for the complexes of methoxyethyliminodiacetic acid. This cannot be due to the tendency of all these metals for tetrahedral arrangements and must imply coordination by the second ether oxygen atom in the molecule of EGTA as in V.



V

If the stability constants of the normal *ML* complexes of EGTA are compared with the overall stability constants for the complexes of the other ligands in Table VI, the same results are obtained, *e.g.*, the complexes formed by *Fe*, *Co*, *Ni*, *Zn* and possibly *Cu* are all less stable

than the ML_2 complexes formed by methyliminodiacetic acid and methoxyethyliminodiacetic acid.

The opposite is verified for the complexes of all the other metals which were considered.

maining metals, which prefer coordination to oxygen atoms, structure VII, deriving from V, is suggested.

Structure VI had already been proposed for the complex formed by the Fe^{3+} ion¹³. This agrees with our hypo-

Table VI

	EGTA		Methyliminodiacetic ^d acid		Methoxyethyliminodiacetic ^d acid	
	I		II		III	
	$\log K_{MHL}$	$\log K_{ML}$	$\log K_{ML}$	$\log \beta_{ML_2}$	$\log K_{ML}$	$\log \beta_{ML}$
H^+	8.78 (a)	9.46 (a)	9.65		8.96	
Ba^{2+}	4.26 (b)	8.41 (b)	2.59		3.56	
Ca^{2+}	5.33 (b)	10.9 (c)	3.75		4.53	
Cd^{2+}	10.72 (b)	16.73 (b)	6.77	12.52	7.53	13.18
Co^{2+}	7.99 (a)	12.50 (a)	7.62	13.91	7.96	12.90
Cu^{2+}		17.8 (c)	11.09	17.92	12.34	16.59
Fe^{2+}	6.93 (a)	11.92 (a)	6.65	12.02	6.81	10.73
Hg^{2+}	16.76 (b)	23.20 (b)	5.47	9.15	5.94	10.03
Mg^{2+}	3.37 (b)	5.21 (b)	3.44		3.31	
Mn^{2+}	6.59 (a)	12.11 (a)	5.40	9.56	5.53	9.62
Ni^{2+}	9.19 (a)	13.55 (a)	8.73	15.95	9.39	14.85
Pb^{2+}	10.28 (a)	14.71 (a)	8.02	12.12	9.49	13.24
Sr^{2+}	4.37 (b)	8.50 (b)	2.85		3.84	
Zn^{2+}	7.97 (a)	12.49 (a)	7.66	14.09	8.43	12.85

(a) Present work.

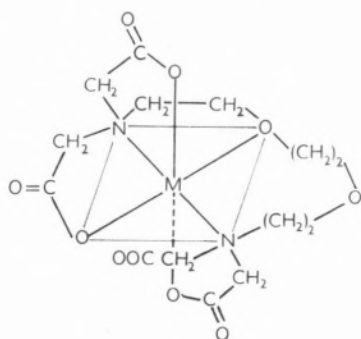
(b) Ref.^o 1.

(c) Ref.^o 3.

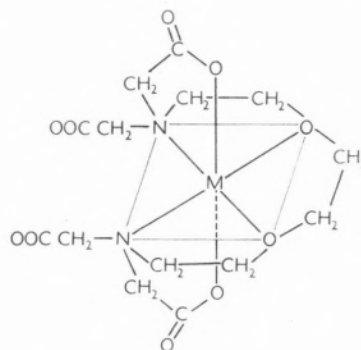
(d) Ref.^o 11.

Since the transition metals have considerable tendency to coordinate with a nitrogen atom rather than with

thesis, because the ferric ion also prefers to coordinate with oxygen atoms.



VI

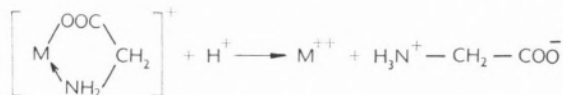


VII

an oxygen atom, these observations are compatible with structure VI, deriving from IV, for the complexes of Fe , Co , Ni , Cu and Zn . For the complexes of the re-

Studies with molecular models show that both structures VI and VII are possible, thus supporting our suggestion.

Finally, if structure VI is correct, one would expect that the reaction of protonation of this species is somewhat analogous to the reaction.



e.g. to the protonation of glycine complexes (7).

The change in GIBBS free energy in the latter reaction is measured by $\text{pk}_{HX} - \log K_{MX}$ ($X \equiv$ glycine), and in the first reaction (VI \rightarrow IV) is measured by pk_{MHL} . If the reactions are analogous $\text{pk}_{HX} - \log K_{MX} \simeq \text{pk}_{MHL}$. For *Co* and *Zn* the calculated values, *e.g.*, the values $\text{pk}_{HX} - \log K_{MX}$, are 4,96 and 4,66, and the experimental values are, respectively, 4,96 and 4,95, in excellent agreement.

For *Fe* and *Ni*, however, the differences between calculated and experimental values are greater, showing that this comparison is probably too simple or that other types of structure must be considered.

REFERFENCES

- Schwarzenbach, G., Senn, H. and Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1885 (1957).
- Ringbom, A., Pensar, G. and Wänninen, E., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 525 (1958).
- Holloway, J. H. and Reilley, C. N., *Anal. Chem.*, **32**, 249 (1960).

- Schwarzenbach, G. and Biederman, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
- Laitinen, H. A., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition)*, **13**, 393 (1941).
- Silva, J. J. R. F. da, «D. Phil. Thesis», Oxford, 1962.
- Irving, H. M. N. H. and Stacey, M., *J. Chem. Soc.*, 2019 (1961).
- Schroeder, K. H., *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1087 (1963).
- Ringbom, A. and Saariaho, E., «Complexation in Analytical Chemistry», Interscience, London, 1963. Unpublished results quoted by A. Ringbom.
- Irving, H. M. N. H. and Williams, R. J. P., *Nature*, **162**, 746 (1948).
- «Tables of Stability Constants», The Chemical Society Special Publication, n.º 6, part I, 1957.
- Stacey, M. H., «D. Phil. Thesis», Oxford, 1963.
- Schroeder, K. H., *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1509 (1963).

RESUMO

Apresentam-se valores de constantes de estabilidade dos complexos ácidos e normais do EGTA — ácido etilenoglicol (bis-aminoetiléter) tetracético — formados com uma série de iões mono e divalentes (Tl^+ , Ag^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+}). Com base nestes valores discutem-se possíveis diferenças na estrutura dos respectivos complexos.

MÉTODO RÁPIDO E PRECISO PARA DETERMINAÇÃO DO CHUMBO NAS GASOLINAS

JOAQUIM MENDES CIPRIANO

Sacor — Cabo Ruivo — Lisboa

Determina-se o teor de chumbo-tetraetilo nas gasolinas por um método complexométrico com EDTA, cuja precisão é semelhante à do gravimétrico (A. S. T. M.) embora o tempo de execução seja muito menor.

1 — INTRODUÇÃO

Por necessidade de rapidez de resposta em casos que nos aparecem no laboratório, por várias vezes se pensou adoptar um processo que, sendo fiel, determinasse mais rapidamente e com a mesma precisão do método oficial (1) o teor de chumbo tetraetilo existente nas gasolinas.

Como à data do início deste trabalho nenhuma literatura foi encontrada sobre este caso específico, resolveu-se tentar substituir, no método oficial, a parte gravimétrica por uma volumétrica ou titrimétrica. Dois métodos pareciam possíveis, em princípio: o iodométrico (indirecto) e o complexométrico (directo).

O método iodométrico, pelo facto de titular o excesso de cromato que servirá à precipitação do chumbo, apresenta-se como método indirecto, o que não será um óbice; mas deverá contudo ser ainda relativamente lento devido ao tempo de aquecimento (precipitação a quente) e a uma provável filtração do precipitado antes da titulação; o método complexométrico, pelo facto de não incluir quaisquer precipitações ou filtrações e ser por conseguinte potencialmente apto a uma titulação directa, será certamente um método rápido. Optou-se portanto por este último para início da nossa investigação.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES

Todas as colheitas de amostras e operações subsequentes foram feitas e consideradas à temperatura de 20°C e à pressão de 760 mm (ou corrigidas para estas temperatura e pressão).

Para diluições, lavagens, etc., utilizou-se sempre água bidestilada ou simplesmente desmineralizada por resinas permutadoras de iões.

2.1.1 — Versenato de sódio 0,05 N — pesar cerca de 10 g do sal dissódico de EDTA e dissolver em cerca de 1 000 ml de água destilada. Determinar o título desta solução, tomando, por exemplo, 10 ml de soluto-padrão $Pb(NO_3)_2$ 0,05 N aos quais se adicionam 2 g de ácido tartárico, 0,3 g de NH_4Cl , 7 ml de amónia conc., 0,3 g de indicador (ver abaixo), 1 ml de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e água destilada suficiente para perfazer um volume total de aproximadamente 50 ml. Titular com o versenato em questão, diminuindo do volume total do versenato utilizado o volume de versenato equivalente a 1 ml de solução de cloreto de magnésio adicionada.

2.1.2 — Nitrato de chumbo 0,05 N — pesar, depois de moído e seco, 8,281 g de $Pb(NO_3)_2$ que se dissolvem em água destilada. Diluir exactamente a 1 000 ml em balão marcado.

2.1.3 — Cloreto de magnésio \approx 0,05 N — pesar 5,1 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, dissolver e diluir a 1 l. com água destilada. Expressar o título em mililitros de versenato por cada mililitro de solução de cloreto de magnésio, determinado da seguinte maneira: tomar exactamente 1 ml da solução de cloreto de magnésio, que se dilui a cerca de 50 ml; adicionar 0,3 g de NH_4Cl + 3 ml de NH_4OH conc. + 0,3 g de indicador e titular com o versenato.

peso molecular deste último e 2 a valência do chumbo, isto é:

$$(PbEt_4) \text{ ml/l} = \frac{(T - M) \times N \times \frac{0,32337}{2}}{1,65 \times \frac{V}{1000}}$$

3 — RESULTADOS

Nos três quadros anexos apresentam-se os resultados de três séries de ensaios. No quadro I, referente a ensaios de confronto com o método ASTM; no quadro II referente a ensaios de confronto com os valores médios dos resultados, reunidos pelo Comité de la Détonation de l'Institut Français du Pétrole, de cerca de quarenta laboratórios europeus, entre os quais o nosso;

Quadro II

Amostra	IFP	EDTA	%	N.º	IFP	EDTA	%
1	0,64	0,66	+ 3,1	11	0,26	0,24	- 7,7
2	0,36	0,35	- 2,9	12	0,38	0,39	+ 2,6
3	0,20	0,19	- 5,0	13	0,37	0,37	0
4	0,17	0,15	-11,8	14	0,36	0,36	0
5	0,37	0,40	+ 8,1	15	0,74	0,74	0
6	0,36	0,34	- 5,5	16	0,38	0,39	+ 2,6
7	0,36	0,38	+ 5,5	17	0,40	0,41	+ 2,5
8	0,36	0,37	+ 2,8	18	0,38	0,40	+ 5,3
9	0,38	0,37	- 2,6	19	0,17	0,16	- 5,9
10	0,37	0,35	- 5,4	20	0,30	0,27	-10,0
$\rho' = 4,5 \%$				$\sigma' = 5,6 \%$			

no quadro III, referente aos ensaios de confronto com os resultados ASTM e os valores médios da série R das gasolinas de *contrôle* do Institut Français du Pétrole, em 1962.

Os resultados destas três séries estão expressos em mililitros de «fluido tetraetilo» por litro de gasolina.

4 — DISCUSSÃO

Os resultados obtidos permitem calcular os desvios percentuais médios (ρ') e os desvios-padrão, em rela-

ção aos desvios percentuais dos diferentes ensaios (σ'), os quais se encontram registados nos quadros respectivos.

Daqui se conclui que o método complexométrico corresponde, em todas as circunstâncias, às exigências requeridas.

É útil lembrar que a série de ensaios executados no nosso laboratório foi feita com gasolinas de *straight run*, de *cracking* e de polimerização catalítica, contendo unicamente chumbo tetraetilo adicionado por nós e pelos serviços de etilagem da Sacor, sem quaisquer outros aditivos metálicos. É provável que a série IFP não os contivesse; mas, se tal aconteceu, os sequestrantes adicionados foram suficientemente eficazes, pois os resultados obtidos comprovaram a eficiência deste método.

Quadro III

Amostra	ASTM	IFP	EDTA		
			%		
			em relação ao ASTM	em relação ao IFP	
R 1	0,19	0,18	0,19	0	+ 5,5
R 2	0,41	0,40	0,41	0	+ 2,5
R 3	0,33	0,32	0,33	0	+ 3,1
R 4	0,42	0,42	0,42	0	0
R 5	0,14	0,12	0,13	- 7,1	+ 8,3
R 6	0,50	0,49	0,50	0	+ 2,0
R 7	0,52	0,50	0,52	0	+ 4,0
R 8	0,46	0,45	0,46	0	+ 2,2
R 9	0,26	0,25	0,26	0	+ 4,0
R 10	0,52	0,50	0,52	0	+ 4,0
R 11	0,38	0,36	0,37	- 2,6	+ 2,8
R 12	0,53	0,51	0,53	0	+ 3,9
$\rho' = 0,8 \%$					$\rho' = 3,5 \%$
$\sigma' = 2,3 \%$					$\sigma' = 8,0 \%$

Há também a lembrar que, a par das gasolinas etiladas, aparecem no mercado gasolinas mistas metiladas e etiladas. Um único ensaio a que procedemos por destilação fraccionada (1) numa gasolina IFP — S5 e apli-

(1) Segundo «Projet n.º 1» (enviado pelo IFP), excepto no que diz respeito ao aparelho de destilação, que foi substituído por uma coluna Vigreux, de 6 pratos, adaptada a um balão Pyrex de colo curto, de 250 ml de capacidade.

cação do método complexométrico às fracções resultantes deu também bons resultados, como se pode comprovar pelo quadro IV.

Por outro lado, atendendo aos tipos de *contrôle* visado pelo Comité de la Détonation do IFP, não temos dúvidas em admitir que se tenha percorrido toda a gama de composições possíveis das gasolinas.

Quadro IV

	ASTM	EDTA	I F P
$PbMe_4$	0,28	0,27	0,26
$PbEt_4$	0,38	0,38	0,37

A experiência adquirida e ainda estas últimas considerações levam-nos a crer que o uso do método complexométrico é extensível a qualquer gasolina.

Com precisão idêntica à do método ASTM este processo permite um ganho considerável de tempo: de 24 horas para 1 hora. Parece, porém, possível reduzir ainda mais o tempo despendido, pois se no método ASTM a obtenção do extracto é o que conta menos, no complexométrico é o que conta mais. Por isso é nosso intuito procurar novos processos extractivos directos, a frio, sem recurso a refluxo, para, com o mesmo grau de precisão do método oficial, reduzir ainda mais o tempo despendido. Numa reunião da Organização Internacional de Normalização — ISO — em Abril de 1961, em Paris, tivemos ocasião de assistir a uma controvérsia entre os defensores do método americano ASTM (1) (gravimétrico, com

24 horas de execução, mas de grande precisão) e os do método russo GOST-63 (iodométrico, com 6 horas de execução, mas de menor precisão), onde os defensores deste último acusavam o primeiro método de grande demora de execução e os defensores do primeiro acusavam o segundo de fraca precisão.

Sendo portanto a precisão e o tempo dois factores que, isolados, deram motivo à intervenção, apraz-nos reconhecer que o método complexométrico os reúne com vantagem. Este facto e a boa regularidade dos resultados já obtidos permitiram a adopção deste método nos laboratórios da Sacor (2) a partir de Maio de 1955.

AGRADECIMENTO

Agradeço à Ex.^{ma} Sr.^a D. Alice Santos Costa a zelosa e competente colaboração na execução das análises efectuadas e bem assim à Sacor as facilidades concedidas para esta publicação.

SUMMARY

The time needed for the determination of lead in gasolines by the A. S. T. M. official method can be greatly reduced by this complexometric technique, which is as accurate.

BIBLIOGRAFIA

1. A. S. T. M. — D 526.
2. Método Sacor Sa-LM12.

CINÉTICA DA CONDUTIBILIDADE IÓNICA NO NITROBENZENO *

F. BARREIRA

Centro de Estudos de Física Nuclear (I. A. C.)
Comissão de Estudos de Energia Nuclear — Lisboa

Revêem-se, em forma crítica, os modelos que têm sido apresentados para descrever a condutibilidade equivalente limite, adoptando-se o modelo derivado da teoria cinética. A parte experimental corresponde à determinação dos coeficientes de temperatura e pressão da condutibilidade equivalente de soluções de sais de tetralquilamónio em nitrobenzeno. Com estes coeficientes calculam-se vários parâmetros termodinâmicos que se comparam com a teoria.

3 — PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — DESCRIÇÃO GERAL DO MÉTODO EXPERIMENTAL

A determinação da condutibilidade equivalente das soluções de sais de tetralquilamónio em nitrobenzeno, em função da pressão, a diferentes temperaturas, foi realizada em duas fases. Na primeira trabalhou-se à pressão de 1 atm, obtendo valores absolutos da condutibilidade equivalente às temperaturas de 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 70°C. Para cada sal utilizaram-se, pelo menos, 4 concentrações. Como se tivesse verificado que, para estas soluções, a variação da condutibilidade equivalente é linear com a raiz quadrada da concentração, dentro do intervalo de concentrações estudado (até cerca de 10^{-3} mol l⁻¹), os resultados experimentais obtidos permitiram calcular os coeficientes da equação limite de ONSAGER,

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - k\sqrt{c} \quad (3.1)$$

e através dela a condutibilidade equivalente para qualquer valor da concentração, até ao limite indicado. Na segunda fase determinou-se o efeito da pressão sobre a resistência destas soluções, contidas numa determinada célula de condutibilidade. As determinações experimentais foram realizadas às temperaturas atrás indicadas. Como adiante se verá, podemos admitir que a constante da célula não varia com a pressão apli-

cada e, portanto, o quociente das resistências determinadas a uma pressão P e à pressão atmosférica é igual ao quociente das respectivas resistividades e recíproco do das condutibilidades específicas. Designaremos este quociente por coeficiente de pressão para a resistência (R_P/R_1).

Os intervalos de pressão estudados foram, para os picratos de tetrametil, tetraetil e tetra-n-propilamónio, de 1 a 700 atm e para o picrato de tetra-n-butilamónio de 1 a 2 000 atm.

Atendendo a que

$$\Lambda = \frac{1\,000\,K}{c} \quad (3.2)$$

e

$$K = \frac{a}{R} \quad (3.3)$$

temos, facilmente,

$$\Lambda_P = \Lambda_1 \times \frac{R_1 c_1}{R_P c_P} \quad (3.4)$$

onde os índices 1 e P indentificam valores às pressões de 1 e P atm.

Com os resultados absolutos das determinações a 1 atm e com os valores do coeficiente de pressão para a resistência podemos determinar a condutibilidade equivalente em função da pressão, desde que seja conhecida também a compressibilidade das soluções.

A determinação da condutibilidade equivalente à pressão de uma atmosfera fez-se com os cuidados e técnica habituais, acrescidos simplesmente das precauções particulares que é necessário tomar para que a solução

* Os capítulos anteriores foram publicados em *Rev. Port. Quím.*, 5, 72, (1963), com um glossário dos símbolos mais frequentemente usados (pág. 95) e a lista da bibliografia (pág. 96).

orgânica não seja contaminada pelo vapor de água atmosférico.

As soluções cuja condutibilidade se ia medir eram transferidas para a célula dentro duma caixa seca. A célula era tapada com tampas esmeriladas e transportada para o termóstato, à temperatura de 20°C. Começava-se por esta temperatura, próxima da do ambiente, para evitar o efeito de SORET (85). O termóstato usado era um tanque com cerca de 200 l de óleo onde a temperatura se mantinha constante, de 20 a 70°C, a menos de 0,01°C. A regulação de temperatura efectuava-se com um regulador de tolueno.

Uma vez atingido o equilíbrio térmico, procedia-se à leitura da resistência. A solução era agitada dentro da célula e voltava a equilibrar-se a ponte. As alterações não eram em geral superiores a 1 parte em 10 000. Fazia-se nova determinação da resistência, passados 10 minutos, agitando de novo a solução dentro da célula. Tomava-se como resistência da solução na célula o valor que se tinha mantido sem variações sistemáticas ou superiores a 1 em 10 000, em 4 leituras, espaçadas de 10 minutos e seguidas de agitação.

Alterava-se a temperatura do termóstato para o valor seguinte (no sentido crescente) e procedia-se à determinação da resistência pela mesma forma. Uma vez atingidos os 70°C, baixava-se lentamente a temperatura do tanque até 25°C, para confirmar o valor anteriormente encontrado a esta temperatura. As diferenças não ultrapassavam 0,01 %.

Esta verificação foi considerada necessária por se trabalhar a temperaturas relativamente altas, às quais a alteração química das soluções, evaporação do solvente (com deposição por condensação na parte superior da célula) e contaminação pelo vidro e eléctrodos podiam ter lugar de forma apreciável.

Cada conjunto de determinações era verificado através duma repetição com nova quantidade de solução.

Para a determinação do coeficiente de pressão as soluções eram igualmente transferidas para as células, dentro da caixa seca. O enchimento efectuava-se com uma seringa hipodérmica, dado o reduzido diâmetro da haste da célula por onde entrava a solução.

A eliminação das últimas bolhas de ar era por vezes difícil, só sendo conseguida à custa de agitação e sucessivas adições de solução.

As células, uma vez cheias, eram invertidas e colocadas sobre o recipiente inferior com mercúrio. Até esta fase todas as operações eram efectuadas na caixa seca, pois só quando a haste inferior da célula mergulha no mer-

cúrio a solução fica ao abrigo do contacto com o ar atmosférico.

A célula era ligeiramente aquecida antes de ser invertida sobre o recipiente com mercúrio. Ao arrefecer, uma pequena quantidade de mercúrio entrava para a haste da célula, ficando assim à vista a superfície de separação entre as duas fases. Qualquer bolha de ar seria facilmente detectada, tanto mais que, nestas condições, as bolhas têm tendência para subir para o corpo da célula.

Com o seu vaso de mercúrio em posição, a célula era transferida para o suporte fixado à tampa do vaso de pressão. Esta era colocada em posição no vaso e atarraxada, ficando automaticamente as células no interior. O vaso de pressão encontrava-se já previamente cheio com óleo. Se o enchimento se fizesse depois de fechado ficaria uma grande quantidade de ar no seu interior, que tenderia a dissolver-se com o aumento de pressão, alterando-se assim os valores fixados.

A vedação completa era conseguida, atarraxando a tampa fortemente, com auxílio duma chave.

O vaso de pressão encontrava-se permanentemente colocado no termóstato, onde era suportado por uma armação de ferro.

Uma vez colocadas as células no vaso de pressão e fechado este, o conjunto era deixado durante 12 horas para se atingir o equilíbrio térmico.

As determinações de resistência iniciaram-se pelo equilíbrio da ponte com o sistema à pressão atmosférica, aumentando depois a pressão e efectuando leituras da resistência e da pressão a intervalos de cerca de 50 atm (100 quando trabalhámos até 2 000 atm). Cada vez que se alterava a pressão era necessário esperar cerca de 35 minutos, antes de fazer a leitura do manómetro e da resistência para deixar que o calor de compressão se dissipasse e o equilíbrio de temperatura se restabelesse. A constância da resistência era confirmada por outra leitura passados 10 minutos.

Uma vez completado o ciclo ascendente, procedia-se a leituras de resistência e pressão num ciclo descendente, que terminava com uma nova leitura da resistência à pressão de 1 atm. Este valor, em geral, não coincidia com o obtido inicialmente, não diferindo, no entanto, em mais de 0,1 %. Os coeficientes de pressão, calculados nos ciclos ascendente e descendente, com referência aos respectivos valores da resistência à pressão de 1 atm, não diferiam em mais de 0,01 %.

Procedeu-se da forma indicada para cada uma das temperaturas atrás mencionadas.

Cada série de valores foi confirmada com a utilização de nova quantidade de solução.

Quer nas determinações efectuadas a 1 atm quer a outras pressões, não foi julgado necessário fazer a correcção do solvente aos valores lidos das resistências, apesar das baixas concentrações empregadas. As condutibilidades específicas das soluções foram da ordem de $10^{-5} \text{ O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e a do solvente $10^{-10} \text{ O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O erro cometido ao omitir esta correcção é muito inferior à precisão geral do método.

O óleo empregado no termóstato e no interior do vaso de pressão tem uma resistência específica de vários MOcm.

3.2 — PURIFICAÇÃO DO NITROBENZENO

Na purificação do nitrobenzeno para estudos de condutibilidade há que atender a duas impurezas principais: a água e outros materiais iónicos dissolvidos que fazem aumentar a condutibilidade específica do dissolvente. A água deve ser eliminada, não só por a sua condutibilidade específica ser muito mais elevada que a do nitrobenzeno mas também por facilitar a dissociação de outras substâncias electrolíticas dissolvidas (a constante dieléctrica da água tem valor muito superior à do nitrobenzeno). Os sais de tetralquilamónio são relativamente solúveis na água, o que, naturalmente, agrava o problema.

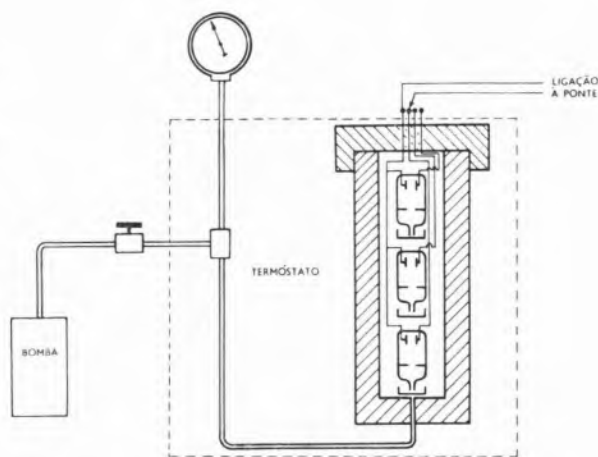
O coeficiente de partição entre a água e o nitrobenzeno tem um valor próximo da unidade para o picrato de tetrametilamónio (86).

FELICI (87), partindo do princípio de que a condutibilidade específica aparente deste solvente, da ordem de $10^{-6} \text{ O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, conseguida pelos processos ordinários de purificação, não pode ser justificada pelo grau de ionização espontânea que permite aceitar a teoria iónica da cinética das reacções orgânicas, tentou o uso de resinas trocadoras de iões para eliminar o material electrolítico estranho, conseguindo assim obter condutibilidades específicas da ordem de $10^{-10} \text{ O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Condutibilidades específicas da mesma ordem de grandeza foram conseguidas por TAYLOR e KRAUS (88) e WITSCHONKE e KRAUS (89), utilizando um processo de purificação que se baseia fundamentalmente no uso da alumina como adsorvente, depois de destilações e lavagens com álcalis e ácidos. CHESHKO *et al.* (90) estudaram a natureza das impurezas que acompanham o nitrobenzeno e demonstraram, usando processos es-

pectrofotométricos e cromatográficos (com detecção das zonas por determinação de constantes dieléctricas) que essas substâncias são, essencialmente, o ácido pícrico e os orto- e para-nitrofenóis. Estes últimos são originados por processos oxidativos que têm lugar durante a preparação do nitrobenzeno e não podem ser separados por destilação, em virtude da similitude de pontos de ebulição.

Estes autores procuraram purificar o nitrobenzeno por um processo cromatográfico, empregando vários adsorventes e compostos que reagem com as impurezas. No produto purificado determinaram uma condutibilidade específica da ordem de $10^{-8} \text{ O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, valor muito mais elevado que os atrás citados. A alumina é, entre os



3.1 — Esquema da instalação de alta pressão

materiais ensaiados, um dos que se apresentam como mais eficientes na purificação por adsorção. WHITE (91) refere uma condutibilidade da ordem de $10^{-12} \text{ O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ conseguida depois de congelação fraccionada que se seguiu a destilações e lavagem com álcalis.

No nosso trabalho, partimos de nitrobenzeno AnalaR que foi seco sobre cloreto de cálcio, durante 5 dias, no mínimo. Redestilou-se muito lentamente à pressão de 2 mm de mercúrio, mantendo a temperatura o mais baixo possível. O balão colector do aparelho de destilação encontrava-se dentro duma caixa seca, onde o dissolvente era manipulado a partir dessa fase.

Na caixa seca passava permanentemente uma corrente de azoto em que se eliminava previamente o anidrido carbónico com soda cáustica, o oxigénio com cobre a 300°C e a água com «molecular sieves».

A esta destilação seguia-se a passagem através duma coluna cromatográfica, com alumina, de 20 cm de altura e 3 cm de diâmetro. Secou-se previamente a alumina ao ar a 350°C.

Depois da passagem dos primeiros 50 ml de nitrobenzeno através da coluna era possível observar a formação de um anel amarelo a cerca de 0,5 cm da extremidade superior, possivelmente, contendo nitrofenóis, que CHESHKO (90) verificou depositarem-se nas primeiras porções da coluna.

Depois destas purificações o nitrobenzeno apresentava-se como um líquido de coloração amarelo-pálida. Pela acção da luz esta coloração passa a amarelo-acastanhada. Restitui-se a cor inicial com nova passagem pela coluna de alumina. O dissolvente era usado imediatamente ou guardado em frascos escuros. As soluções com ele preparadas também eram guardadas ao abrigo da luz.

A eficiência de cada um destes tratamentos foi controlada por determinações de condutibilidade. Na tabela 3.I figuram os valores obtidos.

Tabela 3.I

	Condutibilidade específica $\text{O}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Nitrobenzeno AnalaR	$2,34 \times 10^{-9}$
Nitrobenzeno redestilado...	$3,23 \times 10^{-10}$
Nitrobenzeno passado pela coluna de alumina	$2,05 \times 10^{-10}$

As condutibilidades específicas encontradas nas diferentes porções de solvente tratado pelo método descrito eram consistentemente análogas às figuradas na tabela 3.I.

3.3 — PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS SAIS

Os picratos de tetralquilamónio foram todos preparados por neutralização dos respectivos hidróxidos, com ácido pícrico, em meio aquoso. Os sais precipitam por a sua solubilidade na água ser relativamente baixa. Usámos soluções dos hidróxidos a 10 %, B. D. H. para a preparação dos sais de tetrametil, tetraetil, e tetra-n-

-propilamónio e Eastman Kodak para o tetra-n-butil. Empregámos ácido pícrico AnalaR.

Às soluções dos hidróxidos adicionámos ácido pícrico, agitando constantemente, até reacção ligeiramente ácida. O meio foi, em seguida, tornado alcalino pela adição de uma gota da solução de hidróxido. Deixou-se em repouso durante 12 horas. A garantia de que todo o ácido pícrico tinha reagido era-nos dada pelo carácter ainda alcalino da solução, ao fim deste intervalo de tempo. É preferível ter um ligeiro excesso de hidróxido a ter de ácido pícrico, visto ser aquele muito mais solúvel. O sal precipitado foi separado por filtração e purificado como se segue:

(i) Picrato de tetrametilamónio

Duas recristalizações em água de condutibilidade seguidas de duas dissoluções em acetona e precipitação com benzeno seco. Secagem ao ar a 100°C, durante 24 h, e no vácuo, com anidrido fosfórico, durante 2 dias.

(ii) Picrato de tetraetilamónio

Duas recristalizações com água de condutibilidade, seguidas de outras duas com álcool etílico. Seco ao ar a 150°C, durante 24 h.

(iii) Picrato de tetra-n-propilamónio

Três recristalizações com água de condutibilidade. Seco ao ar a 100°C, durante 24 h.

Os métodos de preparação e purificação, antes indicados, são, com ligeiras modificações, os empregados por WALDEN *et al.* (92).

(iv) Picrato de tetra-n-butilamónio

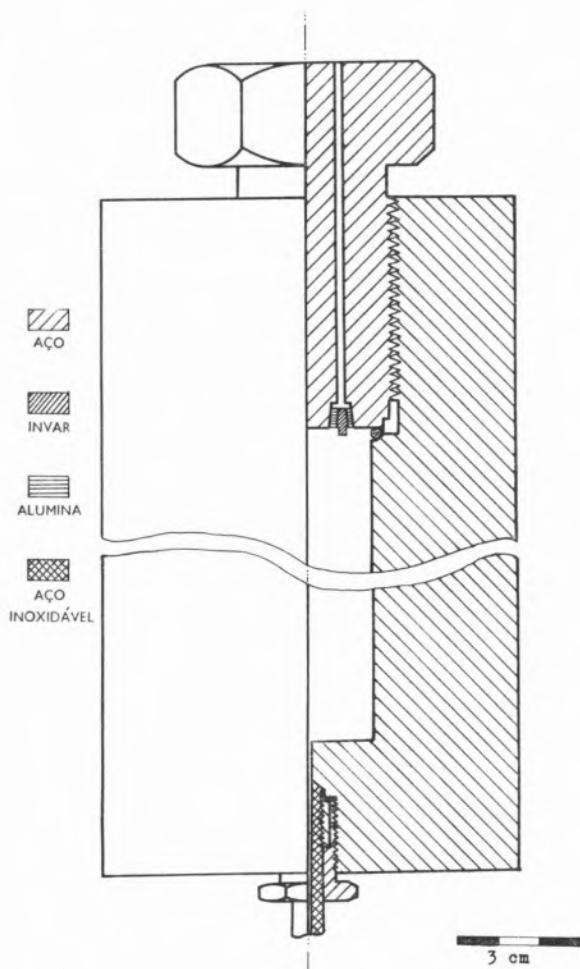
HIRSCH e FUOSS (93) empregaram a recristalização com álcool etílico adicionado de 10 % de água. A operação tem baixo rendimento, dada a apreciável solubilidade do sal no solvente. Preferimos a dissolução do picrato em metanol, precipitando da solução metanólica com água de condutibilidade. A operação foi realizada três vezes.

O sal foi seco no vácuo a 100°C, durante 24 h.

Até à utilização, os sais foram conservados no vácuo com sílica gel.

Como critério de pureza preferimos, à determinação dos pontos de fusão, um critério baseado em medidas de condutibilidade. Prepararam-se, no mínimo, 4 soluções de cada um dos diferentes sais (de concentrações

entre 10^{-5} e 10^{-3} mol l⁻¹) em nitrobenzeno e determinou-se a respectiva condutibilidade equivalente a 25°C e a 1 atm. Tomou-se como critério de pureza o facto de a condutibilidade equivalente variar linearmente com a raiz quadrada da concentração. A experiência mostrou que a contaminação com pequenas quantidades de ácido pícrico era suficiente para transformar essa dependência linear noutra, representada por uma linha com curvatura apreciável.



3.2 — Vaso de pressão usado até 1000 atm

3.4 — OUTROS REAGENTES UTILIZADOS

(i) Água

Na preparação das soluções aquosas de cloreto de potássio usámos água destilada passada através de uma coluna de resina mista aniónica e catiónica

«Biodeminrolit». A condutibilidade específica desta água oscila entre 1 e 2×10^{-6} O⁻¹ cm⁻¹.

(ii) Cloreto de potássio

Partimos do reagente AnalaR, que foi 4 vezes recristalizado em água de condutibilidade e seco a 150°C ao ar, durante 24 h, antes de ser utilizado.

(iii) Mercúrio

Nos vasos que fecham as células de condutibilidade de alta pressão usámos mercúrio tridistilado.

3.5 — PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções aquosas de cloreto de potássio foram preparadas volumetricamente, num termóstato a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Estas soluções destinavam-se à determinação da constante das células. A respectiva condutibilidade específica foi calculada, usando a equação (94)

$$K = (149,93 c - 96,65 c^{3/2} + 58,74 c^2 \log c + 198,4 c^2) 10^{-3} \quad (3.5)$$

As soluções dos sais de tetralquilamónio em nitrobenzeno foram preparadas por pesagem e calculada a concentração em moles por litro, admitindo que a densidade da solução é igual à do dissolvente à mesma temperatura. O erro cometido com esta aproximação não é importante, pois a concentração mais elevada que se empregou foi de 4×10^{-3} mol l⁻¹.

A densidade do nitrobenzeno a diferentes temperaturas foi calculada pela equação (95)

$$d_t = 1,22300 - 0,98721 t 10^{-3} - 0,09944 t^2 10^{-4} \quad (3.6)$$

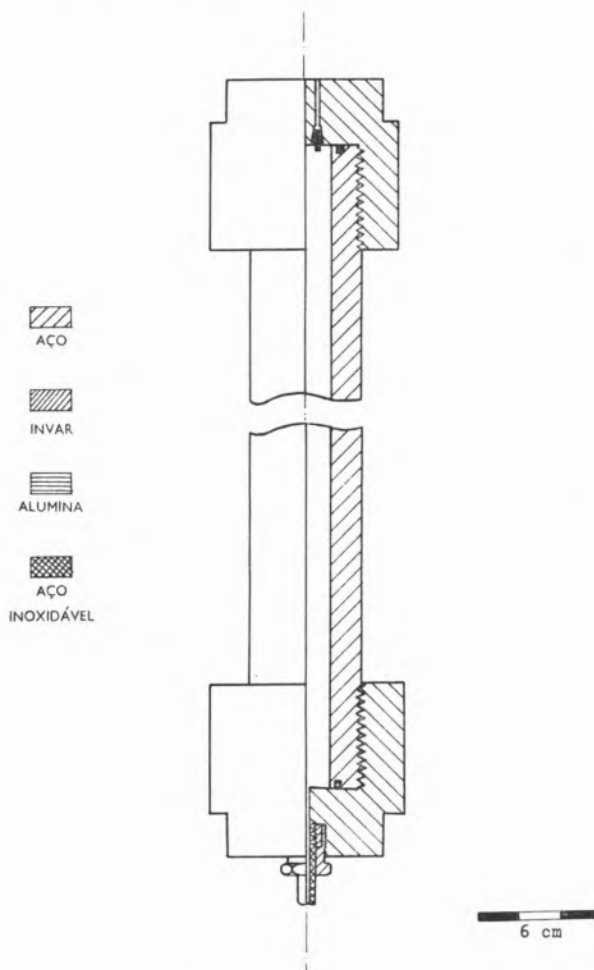
Os resultados deste cálculo concordam com os valores determinados por KUSS (96) e por GIBSON e LOEFFLER (97).

A solução mais concentrada foi preparada pela dissolução da quantidade de sal que corresponde à concentração prevista e as outras a partir desta por diluições sucessivas.

Trabalhou-se sempre no interior da caixa seca, onde eram manipulados os sais e o solvente, para evitar a contaminação com a humidade. Quando era necessário proceder a pesagens de sólidos ou líquidos, estes eram transportados para a balança e pesados em vasos fechados. Todas as pesagens foram corrigidas para o vácuo.

3.6 — MATERIAL DE ALTA PRESSÃO

Utilizámos duas instalações de alta pressão, uma dimensionada até 1 000 e outra até 3 000 atm. Por razões de segurança e para evitar histeresis nos manómetros a primeira foi utilizada só até cerca de 750 atm e a segunda até cerca de 2 000.



3.3 — Vaso de pressão usado até 3 000 atm

Na fig. 3.1 representam-se esquemáticamente as respectivas montagens. A pressão era gerada na bomba e transmitida ao vaso por tubos, possuindo o circuito uma válvula que permitia isolar o vaso e o manómetro da parte restante.

O vaso destinado a conter as células de condutibilidade e uma grande parte da tubagem encontravam-se mergulhados no óleo do termóstato. Nas figs. 3.2 e 3.3 estão figurados os esquemas dos vasos de pressão utilizados, respectivamente até 750 e 2 000 atm. São

ambos de aço e foram projectados e construídos no Imperial College (Londres) — Department of Chemical Engineering. O primeiro foi trabalhado a partir dum bloco de aço e o segundo dum tubo. Neste último o fundo é formado por uma tampa roscada. Como se vê, pela comparação das figuras, a espessura da parede do vaso usado para pressões mais altas é muito menor e mais próxima da unidade a relação entre os raios interior e exterior. Isto deve-se à diferente natureza dos materiais empregados.

Ambos os vasos são fechados com tampas roscadas, trabalhadas em aço ligeiramente diferente do do corpo da bomba, para evitar que as duas peças soldem por efeito da pressão.

A vedação entre o corpo da bomba e a tampa faz-se por meio de anéis de neopreno de secção circular, que são suportados por anéis de cobre de secção muito menor (não figurados nos desenhos). O conjunto dos anéis não é ajustado, sendo do tipo autovedante.

Nas tampas existem orifícios cónicos onde se alojam eléctrodos de invar, também cónicos, electricamente isolados com peças de alumina. Estes eléctrodos servem para fazer o contacto eléctrico com o exterior, nomeadamente os contactos entre as células e a ponte de resistências.

A experiência mostrou que, apesar de se ter procedido a um cuidadoso pulimento das superfícies dos eléctrodos, dos isoladores e dos orifícios, a vedação deixava de ser efectiva quando o conjunto era submetido a variações de temperatura ou pressão, devido a fractura dos isoladores de alumina. Este defeito foi remediado, intercalando, nas superfícies de contacto metal alumina, uma fina película de borracha de silicóna polimerizada *in loco*. Esta película actua como lubrificante, permitindo uma reversibilidade de movimentos quando se alteram as condições de pressão ou temperatura.

Fixada à tampa do vaso encontra-se uma haste metálica, com molas de bronze fosfórico, destinada a suportar as células e os vasos com o mercúrio que faz a transmissão da pressão ao líquido contido nas células e o separa do óleo exterior.

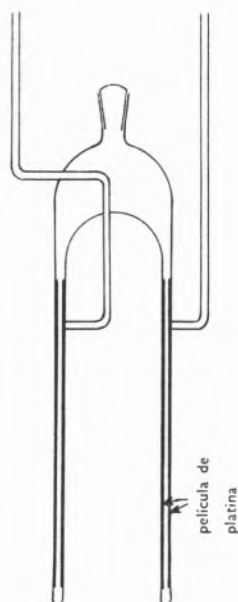
No vaso empregado até 750 atm só era possível alojar uma célula. No outro podiam colocar-se 3, estando um dos eléctrodos ligado a um ponto comum e o outro independente. Para se efectuarem as medidas, cada célula era seleccionada através do contacto independente, por meio de um interruptor de mercúrio.

A determinação da pressão fez-se com manómetros tipo BOURDON, um até 1 000 e o outro até 3 000 atm.

O primeiro estava graduado de 20 em 20 atm e outro a intervalos de 50. Com divisões auxiliares era possível ler, no primeiro, a pressão com uma precisão de ± 2 atm e no segundo de ± 5 atm. Ambos foram calibrados com um manómetro de cilindro livre e esta calibração foi usada para corrigir todas as leituras.

O zero e a calibração dos manómetros não dependem da temperatura ambiente, que variou ligeiramente durante as experiências.

A válvula que isola o vaso de pressão e o manómetro da restante instalação é do tipo agulha. Possui uma agulha central de aço inoxidável, que, por meio dum



3.4 — Célula de condutibilidade usada com líquidos muito pouco condutores, à pressão de 1 atm

parafuso, entra num tubo de aço macio, fazendo-se assim a vedação.

A pressão era gerada com uma bomba manual, funcionando por deslocamento de óleo (Blackhawk tipo P228). A ligação entre os diferentes elementos da instalação era feita com tubo metálico.

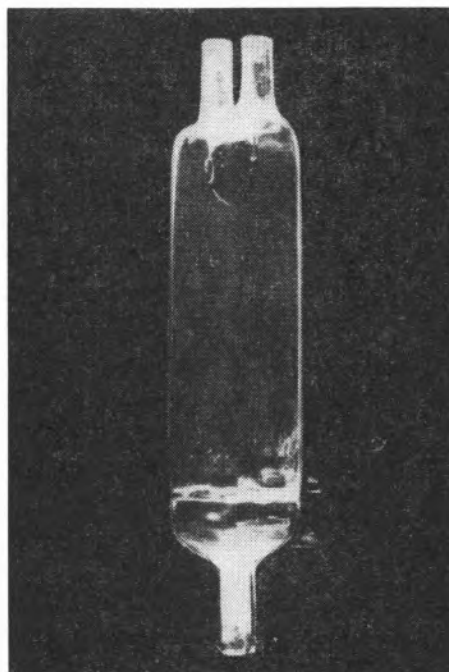
3.7 — CÉLULAS DE CONDUTIBILIDADE

Usámos três tipos de células de condutibilidade. Um para o solvente, outro para as soluções à pressão de 1 atm e o terceiro para a determinação do quociente R_p/R_1 , em função da pressão.

(i) Tratando-se dum solvente muito pouco condutor, a determinação da respectiva condutibilidade específica tinha de ser feita com uma célula com eléctrodos de grande área, colocados a pequena distância.

Tentámos empregar uma célula com dois eléctrodos cilíndricos, de níquel coberto de negro de platina, coaxiais, à distância de 3 mm. Teve esta célula de ser abandonada por as leituras da resistência variarem com o tempo.

Substituímos os eléctrodos de níquel por outros com a mesma forma geométrica, mas formados por finas películas de platina depositada sobre o vidro. As paredes da célula forneciam o suporte para os eléctrodos.



3.5 — Célula de condutibilidade usada em determinações a alta pressão

A película de platina forma-se sobre o vidro, pintando este com uma solução coloidal deste metal em óleo, que, uma vez aquecida, liberta o solvente, ficando só o depósito metálico. A aderência da película ao vidro depende fortemente do seu estado de limpeza. Conseguimos bons resultados limpando o vidro por fervura, durante uma hora, em mistura crómo-sulfúrica seguida de lavagem com água quente. Sobre a película deposita-se o negro de platina, por electrólise numa solução de ácido cloroplátinico, contendo traços de acetato de chumbo, utilizando uma densidade de corrente bastante inferior à que se emprega para os eléctrodos metálicos maciços.

É importante que a libertação de gases seja só ligeiramente perceptível. Se os gases se libertarem abundantemente, a película desprende-se do vidro. Nestas condições a deposição do negro de platina leva cerca de 10 horas. Os eléctrodos assim preparados não se desprendem do vidro quando se faz a limpeza da célula com mistura cromo-sulfúrica e se tratam com vapor de água a 100°C.

A forma da célula está esquematizada na fig. 3.4. A distância entre os eléctrodos era de 2 mm, o diâmetro exterior 5 cm e a altura 14 cm. A célula tem uma constante igual a $1,432 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

O efeito de polarização foi estudado, fazendo-se determinações da resistência a 1 000 e 4 000 cs^{-1} . A diferença era inferior a 0,1 %. Todas as medidas da condutibilidade do solvente foram efectuadas a 25°C e a 1 000 cs^{-1} .

(ii) A condutibilidade equivalente das soluções de sais de tetralquilamónio, à pressão de 1 atm, foi determinada, utilizando uma célula esférica com eléctrodos circulares de platina.

Os eléctrodos foram «platinados» com uma densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , durante 10 minutos, com inversão do sentido da corrente em cada 1/2 minuto. Obtém-se, desta forma, um depósito uniforme e de pequena densidade, condições em que é mais efectivo (98). O efeito da polarização foi estudado, fazendo determinações da resistência a 1 e 4 Kcs $^{-1}$. As diferenças não ultrapassam 0,01 %. Todas as medidas foram extrapoladas para a frequência infinita pelo método de JONES e CHRISTIAN (99). Em face do valor da correcção, não pareceu necessário utilizar equações do 2.º grau, que possivelmente traduzem melhor a realidade (100).

A constante da célula foi determinada com soluções de cloreto de potássio, de concentração cerca de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, tendo sido efectuada a correcção correspondente à condutibilidade da água. O valor encontrado, confirmado por várias determinações, foi $5,153 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C.

A célula foi utilizada a diferentes temperaturas, entre 20 e 70°C. A constante da célula a temperaturas diferentes de 25°C foi calculada, seguindo o método descrito por ROBINSON e STOKES (101). Tomando para coeficientes de dilatação linear do vidro e da platina, respectivamente, os valores $3,6 \times 10^{-6}$ e 9×10^{-6} grau C^{-1} , obtém-se para o coeficiente de temperatura da constante da célula o valor $-1,5 \times 10^{-5}$ grau C^{-1} . No intervalo de 50°C em que utilizámos a célula, a respectiva constante varia de 0,075 %. Os erros intro-

duzidos pelas aproximações no cálculo desta correcção não alteram a precisão das medidas, em face do seu valor absoluto.

Soluções contidas na célula, durante 24 h não apresentam variações de resistência superiores a 0,005 %, não sendo, portanto, importantes nem a adsorção nem a dissolução do vidro.

(iii) A variação da condutibilidade com a pressão foi determinada de forma relativa, sendo os resultados traduzidos pelo quociente R_p/R_1 , em função da pressão. Nestas circunstâncias não tivemos necessidade de nos preocupar com a determinação da constante da célula, visto interessarem só valores relativos.

Usámos células de vidro *Pjrex*, com eléctrodos circulares de platina, do tipo já usado por BRUMMER e HILLS (67). No esquema da fig. 3.1 encontram-se as células representadas dentro do vaso de pressão e na fig. 3.5 a fotografia duma delas.

O corpo da célula é continuado por uma haste tubular de vidro que mergulha num recipiente com mercúrio, o qual fecha a célula, separando a solução do óleo, sem impedir a transmissão da pressão.

Para evitar alterações apreciáveis na constante da célula, pela modificação da posição do mercúrio quando a solução se comprime ou expande, dispõe-se abaixo dos eléctrodos um diafragma com um orifício, ficando a célula praticamente limitada à porção acima deste septo.

Os eléctrodos foram «platinados» de forma análoga aos da célula usada à pressão de 1 atm. O efeito de polarização era da mesma ordem; verificámos que o quociente R_p/R_1 é independente da frequência, razão por que as leituras não foram corrigidas para a frequência infinita. As determinações foram feitas a 1 000 cs^{-1} . A variação da constante das células com a temperatura não dá, neste caso, lugar a qualquer correcção, visto as resistências R_p e R_1 serem determinadas à mesma temperatura.

Outro tanto não acontece com a pressão. Para células de *Teflon*, HAMANN (102) indica uma variação de 6%, de 1 a 12 000 atm, incluindo a contracção de 2 % do *Teflon* a 5 000 atm.

O vidro é menos deformável, sendo, portanto, de admitir que a alteração da constante das células seja muito menor. No nosso trabalho empregámos pressões até 2 000 atm, o que, por outro lado, torna menos importantes as deformações das células. Se admitirmos que o coeficiente volumétrico de compressão da platina

é igual ao do vidro e se tomarmos para este o valor $3,1 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ (103), utilizando o mesmo método que empregámos para calcular a variação da constante da célula com a temperatura, teremos:

$$a_{2000} = a_1 \left(1 + \frac{3,1 \times 10^{-6} \times 2 \times 10^3}{3} \right) \quad (3.7)$$

ou seja que ao variar a pressão de 1 a 2 000 atm a constante da célula varia de 0,2%. Esta variação é da mesma ordem de grandeza da encontrada por ZISMAN (104) em células de quartzo.

Este cálculo permitiu-nos pôr de parte a correcção, pois que, sendo ela no máximo de 0,2%, iguala-se à precisão com que se efectuem as leituras da pressão nos manómetros.

Igualmente não se fez qualquer correcção correspondente à variação da condutibilidade do solvente com a pressão, visto esta ser cerca de 10^5 vezes inferior à das soluções.

HAMMAN (102) refere que a solubilidade do vidro na água é muito aumentada por efeito da pressão. Tal efeito não foi detectado no nitrobenzeno às pressões a que trabalhámos; soluções diluídas, mantidas nas células à pressão de 2 000 atm, durante 12 horas, não apresentaram variações sistemáticas da condutibilidade. Esta experiência serviu também para provar que os eléctrodos cobertos de negro de platina não introduziam erros por efeito da adsorção da substância dissolvida.

No vaso onde era possível colocar três células fez-se um ensaio de consistência interna, colocando nas três a mesma solução e determinando o quociente R_p/R_1 , para diferentes valores da pressão. As diferenças não ultrapassavam 0,005% e não eram sistemáticas.

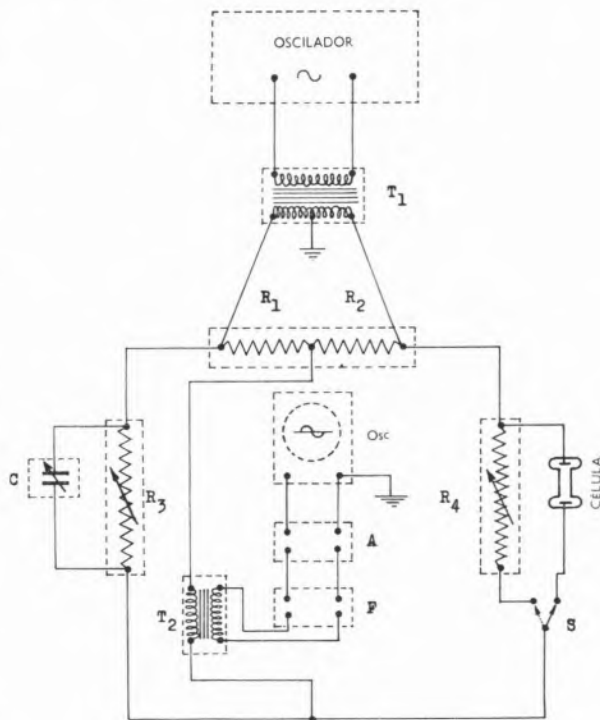
3.8 — PONTE DE RESISTÊNCIAS

A ponte utilizada na medida das resistências foi do tipo KOHLRAUSCH convencional. O respectivo esquema encontra-se na fig. 3.6.

Os quatro lados da ponte são constituídos por duas resistências de proporção, R_1 e R_2 , pela resistência medidora R_3 e pela célula; esta pode ser substituída pela resistência R_4 , usando o interruptor S .

As resistências R_1 e R_2 estão montadas em conjunto (Sullivan ratio arm 0,05% grade) e foram sempre mantidas com valores iguais, da ordem de grandeza da resistência a medir; assim se conseguem as condições de maior sensibilidade na ponte.

A resistência R_3 é constituída por uma caixa com seis décadas (Sullivan non reactive resistance 0,1% grade). Estabelecido o equilíbrio na ponte, por meio da resistência R_3 , substitui-se a célula pela resistência R_4 e procura-se o valor desta que restitui o equilíbrio. A leitura final do valor da resistência faz-se, portanto, através de R_4 , que é uma caixa idêntica à que realiza a resistência R_3 , simplesmente de maior precisão (0,05%). Em paralelo com R_3 encontra-se um condensador C para compensar a capacidade associada com a célula ou quaisquer outras contidas no circuito.



3.6 — Esquema da ponte de resistências

A alimentação da ponte é feita por um gerador (Advance A. F. generator J1) que produz um sinal sinusoidal cuja frequência pode ser variada até $4\,000 \text{ cs}^{-1}$. A detecção faz-se com um oscilógrafo. O sinal à saída da ponte é amplificado com um amplificador de transístores de 3 andares. Antes deste encontra-se um filtro para eliminar os parasitas de frequência 50 cs^{-1} .

A ponte está separada do gerador e do detector por dois transformadores blindados de razão 1:1.

O secundário do transformador de entrada tem o ponto médio ligado à terra, actuando como terra de WAGNER, com a condição de R_1 e R_2 serem sempre iguais. Nestas condições o sinal no detector não só é mínimo, no equilíbrio, mas também nulo.

Todas as ligações são efectuadas com fio blindado, estando todas as blindagens ligadas entre si e à terra. A ponte é apreciavelmente independente da frequência. As leituras a 1 e 4 Kcs⁻¹ não diferem em mais que 0,001 %. Quando se modifica a resistência tem de se alterar a capacidade do condensador *C* para restabelecer o equilíbrio.

3.9 — COMPRESSIBILIDADE DO SOLVENTE E SOLUÇÕES

O cálculo das condutibilidades equivalentes através da equação (3.4) implica o conhecimento da compressibilidade das soluções que aparece sob a forma do quociente c_1/c_p .

Igualmente é necessário o conhecimento dessa compressibilidade, quando pretendemos aplicar o princípio do volume constante, no cálculo das pressões a que as soluções devem ser submetidas, de forma a manter-se constante o volume específico, quando se dá um aumento de temperatura.

Não se encontram na literatura, nem foram por nós determinadas, essas compressibilidades.

ROSEN (105) propôs um método que permite determinar a compressibilidade das soluções dos electrólitos em função das compressibilidades dos diferentes componentes. Também não nos foi possível aplicar este método. Outro tanto sucedeu em relação à equação apresentada por MIKHAILOV *et al.* (106), em virtude de desconhecermos a compressibilidade dos sais.

Em todos os cálculos usámos a aproximação que consiste em admitir que a compressibilidade das soluções não difere apreciavelmente da do solvente.

Os dados de PERMAN e URRY (107) para o cloreto de potássio *N/3* mostram que a relação entre as compressibilidades da solução e do solvente é igual a 0,965, sendo sensivelmente independente da temperatura no intervalo de 30 a 80°C. Podemos admitir que, no caso de solventes orgânicos, essa relação seja ainda mais próxima da unidade, em virtude de estes possuírem menos estrutura a ser alterada por efeito dos electrólitos dissolvidos. As soluções que empregámos são muito mais diluídas, o que reforça a legitimidade da hipótese.

Para o cálculo da compressibilidade do nitrobenzeno, a diferentes temperaturas, usámos os dados de GIBSON e LOEFFLER (97) que são apresentados sob a forma da equação de TAIT (108)

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = C \log \frac{B+P}{B+P_0} \quad (3.8)$$

onde ΔV é a variação de volume causado pela variação da pressão de P_0 a P e V_0 o volume inicial à pressão P_0 . B e C são parâmetros, o primeiro função da temperatura e o segundo independente. Os respectivos valores numéricos são:

<i>t</i> °C	20	25	30	40	50	60	70
<i>B</i> atm	1888,7	1840,9	1793,8	1701,5	1612,0	1525,2	1441,0
<i>C</i>	0,21591						

As densidades do nitrobenzeno em função da pressão e da temperatura, calculadas desta forma, não diferem dos valores tabulados por KUSS (96).

4 — RESULTADOS

4.1 — CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES À PRESSÃO ATMOSFÉRICA.

As condutibilidades equivalentes determinadas à pressão atmosférica e às temperaturas de 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 70°C, com soluções de diferentes concentrações, encontram-se agrupadas nas tabelas 4.Ia, 4.IIa, 4.IIIa e 4.IVa, para os 4 sais estudados.

Tabela 4.Ia

CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES A DIFERENTES TEMPERATURAS E CONCENTRAÇÕES (O⁻¹ cm² mol⁻¹) PICRATO DE TETRAMETILAMÓNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Conc. × 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹	12,21	12,16	12,11	12,01	11,91	11,81	11,71
Λ	27,40	30,04	32,71	38,31	44,16	50,21	56,54
Conc. × 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹	4,117	4,100	4,083	4,049	4,015	3,982	3,948
Λ	28,48	31,36	34,14	40,02	46,15	52,54	59,08
Conc. × 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹	1,345	1,342	1,337	1,326	1,315	1,304	1,293
Λ	29,61	32,39	35,27	41,32	47,59	53,88	60,51
Conc. × 10 ⁻⁴ mol l ⁻¹	0,4238	0,4220	0,4203	0,4168	0,4133	0,4099	0,4064
Λ	30,04	32,97	35,89	42,06	48,39	54,71	61,58

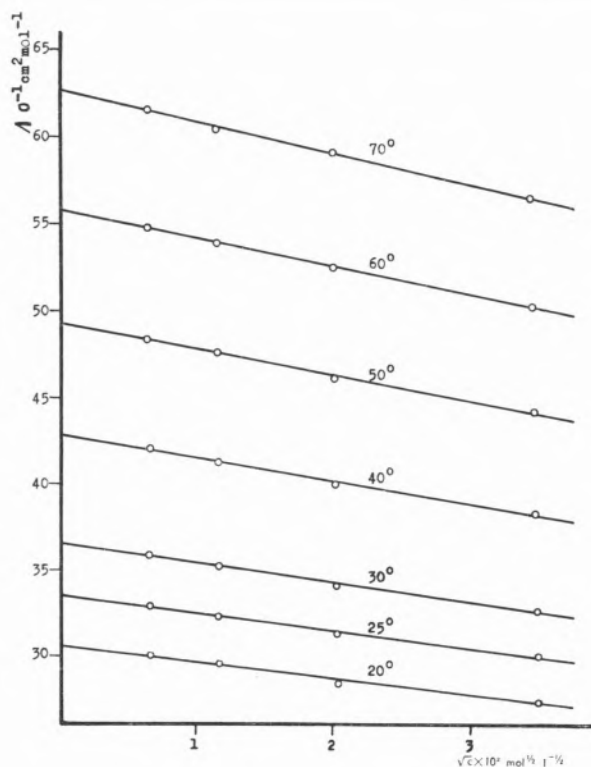
Nas figs. 4.1 a 4.4 estão esses mesmos resultados representados graficamente, em função da raiz quadrada da concentração, para as diferentes temperaturas.

Cada uma das isotérmicas, representando a variação da condutibilidade equivalente em função da raiz quadrada da concentração foi estudada analiticamente pelo método dos mínimos quadrados, supondo que se identifica com uma linha recta, como é previsto pela teoria de ONSAGER. Os coeficientes numéricos determinados

Tabela 4.Ib

 CONSTANTES DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
 PICRATO DE TETRAMETILAMÔNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Λ^0	30,62	33,59	36,55	42,85	49,31	55,73	62,62
k_E	94,63	103,60	112,30	113,41	150,94	160,29	178,04
k_T	63,5	70,9	77,2	92,0	108,0	126,8	147,4
$\frac{k_E - k_T}{k_T} \%$	48,9	46,1	45,4	45,0	39,3	26,4	20,7



4.1 — Condutibilidade equivalente de soluções de picrato de tetrametilamônio à pressão de 1 atm

são, respectivamente para o termo de ordem 0 e para o termo de ordem 1, a condutibilidade equivalente limite e o simétrico da constante k da equação de ONSAGER.

Os valores de Λ^0 , assim calculados, figuram nas tabelas 4.Ib, 4.IIb, 4.IIIb e 4.IVb, onde se encontram também registados os simétricos dos coeficientes do termo em \sqrt{c} (k_E).

Tabela 4.IIa

 CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES A DIFERENTES
 TEMPERATURAS E CONCENTRAÇÕES ($O^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
 PICRATO DE TETRAETILAMÔNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	12,72	12,66	12,61	12,51	12,40	12,30	12,19
Λ	27,08	29,77	32,51	38,08	43,87	49,84	55,99
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	4,218	4,200	4,183	4,148	4,113	4,079	4,044
Λ	28,18	30,89	33,64	39,41	45,43	51,65	58,20
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$				1,057	1,048	1,039	1,030
Λ				40,46	46,62	52,98	59,73
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	1,275	1,270	1,265	1,254	1,244	1,233	1,223
Λ	28,86	31,60	34,46	40,39	46,53	52,88	59,72
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	0,3439	0,3425	0,3411	0,3382			
Λ	29,27	32,14	34,98	41,06			
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$				0,3002	0,2976	0,2952	0,2927
Λ				41,05	48,17	54,03	60,37

Calculados, com recurso às equações estabelecidas, os valores de Λ correspondentes às concentrações das soluções estudadas, verifica-se que os desvios entre os valores calculados e os experimentais afectam, em geral, o 5.º algarismo significativo, que se encontra fora do rigor experimental que pode ser atribuído aos nossos resultados. Por outro lado, os desvios não se distribuem de forma a evidenciar qualquer curvatura sistemática que invalide a sujeição dos dados experimentais a uma lei linear.

A última observação concorda com a validade da lei de ONSAGER na forma linear, sem necessidade de se introduzirem outros termos (47, 48, 49) para a sua

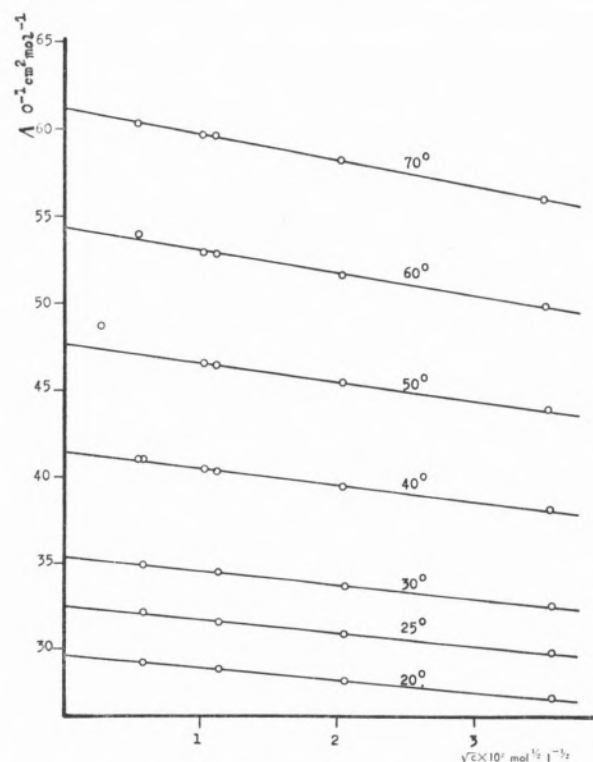
aplicação às soluções estudadas, até ao limite de concentrações empregado.

O coeficiente do termo em \sqrt{c} pode ser calculado a partir da equação (2.92) que resulta da teoria de ON-SAGER.

Tabela 4.IIb

CONSTANTES DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRAETILAMÓNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Λ^0	29,69	32,54	35,41	41,50	47,73	54,50	61,31
k_E	73,41	78,57	82,79	98,27	110,51	135,76	152,20
k_T	62,8	70,1	76,3	91,0	107,0	125,7	146,2
$\frac{k_E - k_T}{k_T} \%$	16,9	12,1	12,1	8,0	3,2	8,0	4,1



4.2 — Condutibilidade equivalente de soluções de picrato de tetraetilamónio à pressão de 1 atm

Comparámos os valores de k obtidos experimentalmente com os calculados teoricamente. A viscosidade do nitrobenzeno, a diferentes temperaturas, foi tomada

de valores tabulados (109) e a constante dielétrica calculada a partir dos dados seguintes (110):

$$\epsilon_{20} = 35,7 \pm 0,3 \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -0,18 \quad (\text{c.g.s.c.}) \quad (4.1)$$

Tabela 4.IIIa

CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES A DIFERENTES
TEMPERATURAS E CONCENTRAÇÕES ($\text{O}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
PICRATO DE TETRA-n-PROPILAMÓNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Conc. $\times 10^4 \text{mol l}^{-1}$	12,67	12,62	12,57	12,46	12,36	12,26	12,15
Λ	24,84	27,23	29,72	34,80	40,12	45,15	51,04
Conc. $\times 10^4 \text{mol l}^{-1}$	3,881	3,865	3,849	3,799	3,785	3,754	3,722
Λ	25,88	28,38	30,96	36,50	41,93	47,76	53,78
$\times \text{Conc.} \times 10^4 \text{mol l}^{-1}$	1,373	1,367	1,362	1,162	1,339	1,328	1,317
Λ	26,58	29,15	31,75	37,26	42,97	49,03	55,22
Conc. $\times 10^4 \text{mol l}^{-1}$	0,5093	0,5072	0,5051	0,5009	0,4967	0,4926	0,4884
Λ	26,93	29,79	32,37	37,77	43,62	50,13	56,01

Tabela 4.IIIb

CONSTANTES DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRA-n-PROPILAMÓNIO

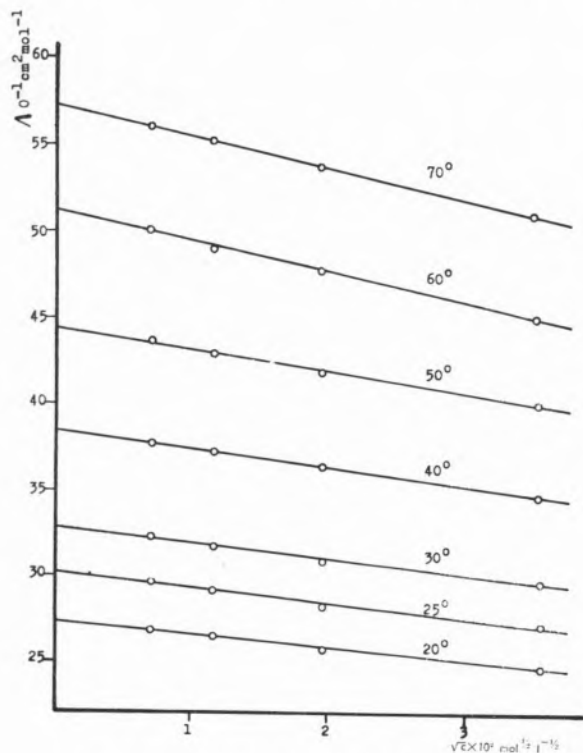
TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Λ^0	27,34	30,25	32,90	38,50	44,43	51,19	57,25
k_E	69,45	87,39	92,22	104,39	123,78	174,16	178,32
k_T	61,0	68,4	74,3	88,5	104,2	122,8	142,4
$\frac{k_E - k_T}{k_T} \%$	13,9	27,7	24,0	17,9	18,8	41,8	25,2

Nas tabelas 4.Ib, 4.IIb, 4.IIIb e 4.IVb, sob a designação k_T , registam-se os valores calculados. Para mais fácil comparação com os valores experimentais, fizeram-se figurar nas mesmas tabelas as quantidades $(k_E - k_T)/k_T \times 100$. Estes desvios são bem diferentes de 0, o que significa que, embora a forma linear da equação de ONSAGER traduza os nossos resultados, os coeficientes do termo

em \sqrt{c} não são os que resultam do desenvolvimento da teoria.

Se para o picrato de tetraetilamónio os desvios podem ser atribuídos a erros experimentais, especialmente para temperaturas elevadas, onde não ultrapassam os 10 %, já o mesmo se não pode dizer para os outros sais, pois atingem os 20 % para os picratos de tetra-*n*-propil e tetra-*n*-butilamónio e chegam a 40 % para o picrato de tetrametilamónio.

Não devemos atribuir tais divergências à impureza dos sais, pois já vimos anteriormente que a presença de quantidades mínimas de ácido pícrico era suficiente para que a variação da condutibilidade equivalente com a raiz quadrada da concentração deixasse de ser traduzida por uma lei linear, apresentando até curvatura apreciável. Não parece aceitável que outras impurezas se encontrem presentes e, se se encontrassem, seria natural que afectassem igualmente a linearidade.



4.3 — Condutibilidade equivalente de soluções de picrato de tetra-*n*-propilamónio à pressão de 1 atm

As determinações efectuadas com soluções dos mesmos sais, em nitrobenzeno, a 25°C por TAYLOR e KRAUS (88) confirmam, duma maneira geral, os nossos resultados a essa temperatura.

Os valores de Λ^0 encontrados por nós são sistemática-

mente mais elevados (respectivamente 0,6, 0,4, 2,2 e 1,5 % para os quatro sais, considerados na ordem crescente da massa molecular), podendo contribuir para isso dois factores: (i) condutibilidades equivalentes mais altas por diferença na determinação das constantes das

Tabela 4.IVa

CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES A DIFERENTES TEMPERATURAS E CONCENTRAÇÕES ($10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) PICRATO DE TETRA-*n*-BUTILAMÓNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	12,67	12,62	12,57	12,47	12,36	12,26	12,15
Λ	23,39	25,66	27,97	32,83	37,80	43,03	48,47
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	3,156	3,143	3,130	3,104	3,078	3,052	3,026
Λ	24,55	26,94	29,39	34,50	39,90	45,51	51,32
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	1,185	1,180	1,176	1,166	1,156	1,146	1,137
Λ	25,11	27,57	30,06	35,30	40,81	46,60	52,57
Conc. $\times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	0,2219	0,2210	0,2201	0,2182	0,2164	0,2146	0,2128
Λ	25,61	28,10	30,69	36,09	41,77	47,78	53,84

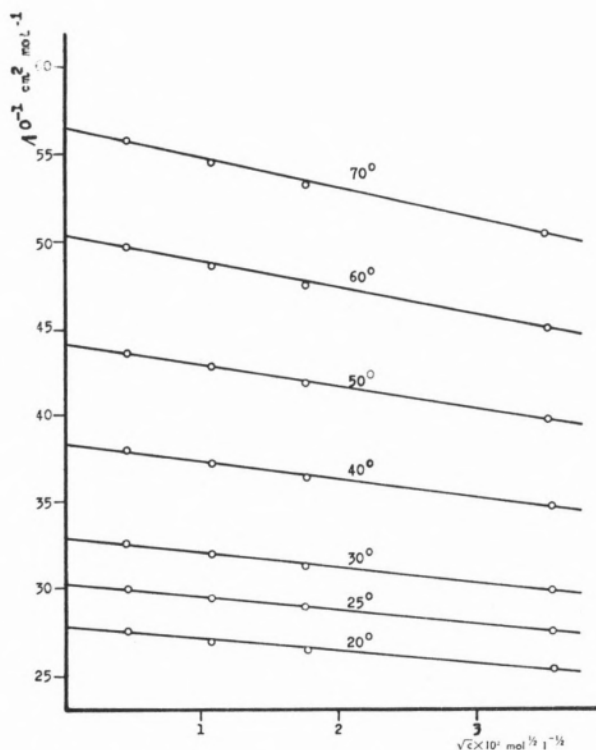
células; (ii) as rectas apresentam maiores inclinações. Os desvios entre os valores teóricos e experimentais de k são no mesmo sentido e da mesma ordem de grandeza, para os quatro sais.

4.2 — VARIACÃO DA CONDUTIBILIDADE EQUIVALENTE EM FUNÇÃO DA PRESSÃO A TEMPERATURA CONSTANTE

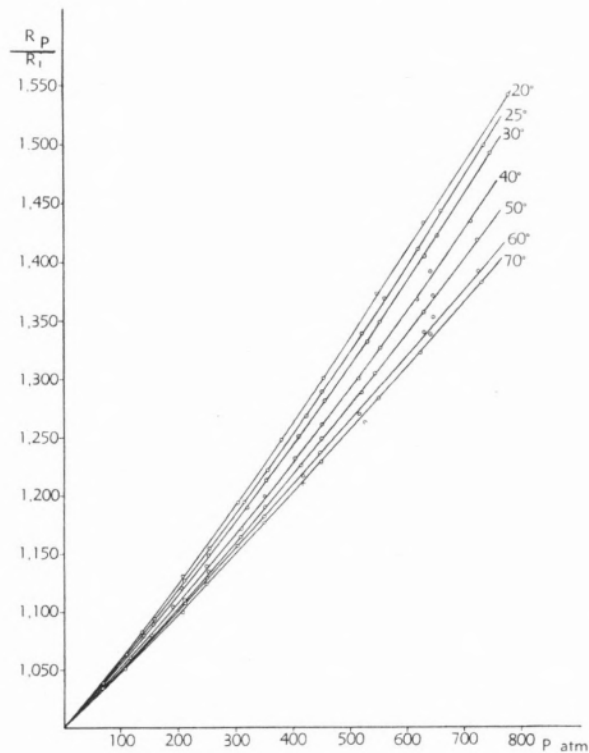
Os coeficientes de pressão para a resistência (R_p/R_1) foram determinados para soluções de diferentes concentrações dos quatro sais às temperaturas de 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Nas figs 4.5 a 4.8 representam-se 4 séries de isotérmicas, uma para cada sal, cobrindo todas as temperaturas. Procurou-se escolher concentrações semelhantes.

As isotérmicas para as outras concentrações têm a mesma forma, razão por que não se representam. Os valores de R_p/R_1 não variam apreciavelmente com a concentração.



4.4 — Condutibilidade equivalente de soluções de picrato de tetra-n-butilamónio à pressão de 1 atm



4.5 — Isotérmicas resistência-pressão. Picrato de tetrametilamónio, $c_1^{25} = 12,16 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

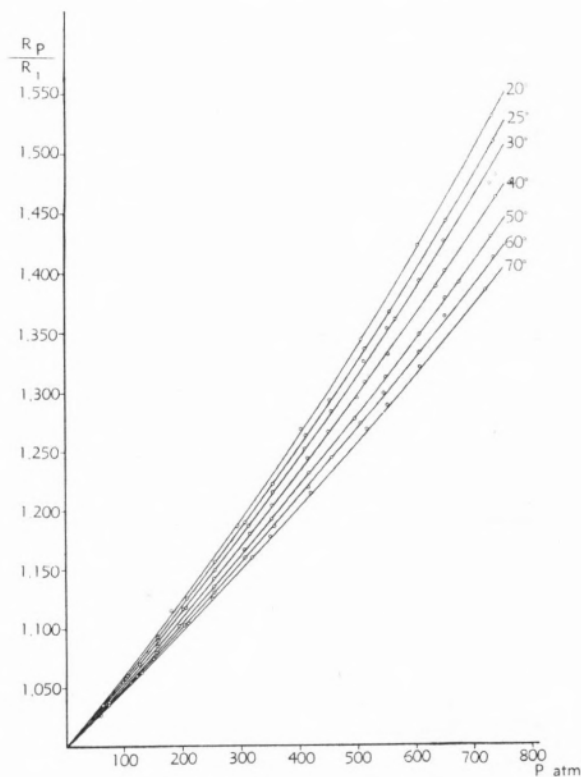
Não é conhecida, nem foi possível estabelecer, baseada em considerações teóricas, qualquer relação analítica rigorosa que traduza a variação da quantidade R_p/R_1 com a pressão. Nestas circunstâncias, para se efec-

Tabela 4.IVb

CONSTANTES DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRA-n-BUTILAMÓNIO

TEMP.	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
Λ^0	25,90	28,43	31,02	36,48	42,25	48,33	54,50
k_E	71,47	79,03	87,05	105,07	127,90	153,88	175,00
k_T	59,94	66,89	72,81	86,89	102,34	120,27	139,86
$\frac{k_E - k_T}{k_T} \%$	19,2	18,1	19,5	20,9	25,0	27,9	25,12

tuarem as necessárias interpolações foram os resultados tratados pelo método dos mínimos quadrados, admitindo que podem ser traduzidos por uma equação polinomial do 3.º grau em P . Equações de grau supe-



4.6 — Isotérmicas resistência-pressão. Picrato de tetraetilamónio, $c_1^{25} = 12,72 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

rior ajustam-se ainda melhor aos resultados experimentais; no entanto, o número de coeficientes numéricos, cujo ajustamento se procura, aumenta muito e, em lugar de curvas médias regulares, essas polinomiais passam a descrever os pontos experimentais com tal pormenor que incluem todos os erros que os afectam. As equações do 2.º grau não se ajustam à realidade experimental.

Para o picrato de tetraetilamónio a equação polinomial ensaiada foi $\log R_1/R_P = a + bP + cP^2 + dP^3$; com os outros sais procedeu-se com equações da forma $R_P/R_1 = a + bP + cP^2 + dP^3$.

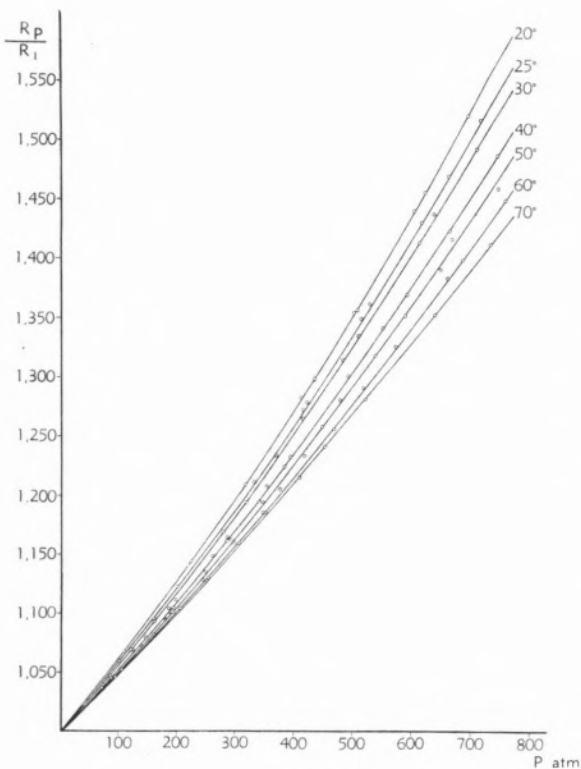
O quadrado dos desvios entre os valores experimentais e os obtidos através das equações oscilam entre 1 e 4×10^{-7} e o respectivo somatório entre 2 e 6×10^{-6} . As condutibilidades equivalentes foram calculadas a intervalos certos de 100 atm, para cada temperatura. Utilizaram-se os valores interpolados analiticamente nas isotérmicas R_P/R_1 em função da pressão, registando a concentração que as soluções efectivamente têm a essas

Tabela 4.Va

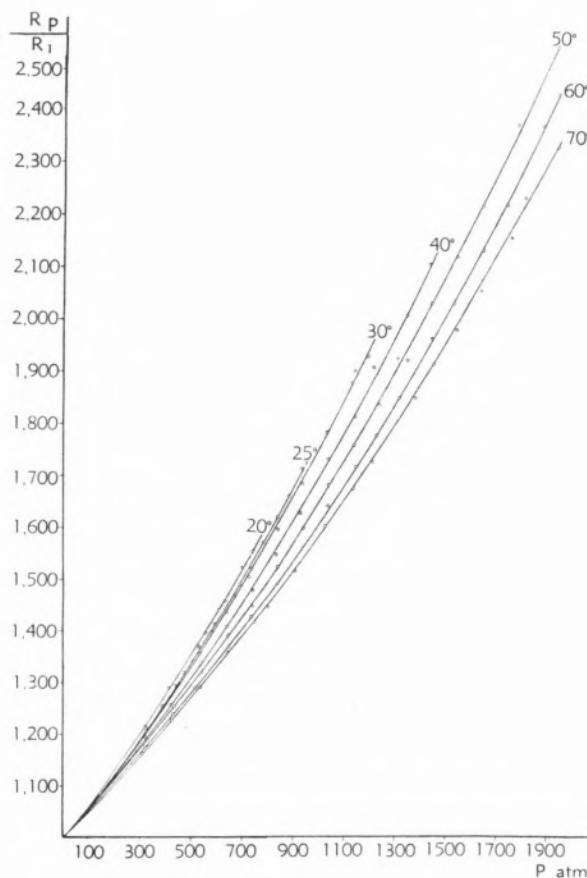
CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES LIMITES
PICRATO DE TETRAMETILAMÓNIO

P atm \ T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1	30,62	33,59	36,55	42,85	49,31	55,73	62,62
100	28,77	31,62	34,41	40,42	46,63	52,76	59,32
200	27,00	29,70	32,38	38,11	44,04	49,95	56,21
300	25,31	27,89	30,48	35,99	41,64	47,32	53,32
400	23,75	26,23	28,71	33,98	39,41	44,86	50,66
500	22,29	24,67	27,06	32,12	37,34	42,58	48,17
600	20,93	23,22	25,51	30,37	35,41	40,47	45,83
700	19,68	21,89	24,08	28,68	33,61	38,44	43,66

pressões e temperaturas. As condutibilidades equivalentes resultantes foram tratadas pelo método dos mi-



4.7 — Isotérmicas resistência-pressão. Picrato de tetra-n-propilamónio, $c_1^{25} = 12,62 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$



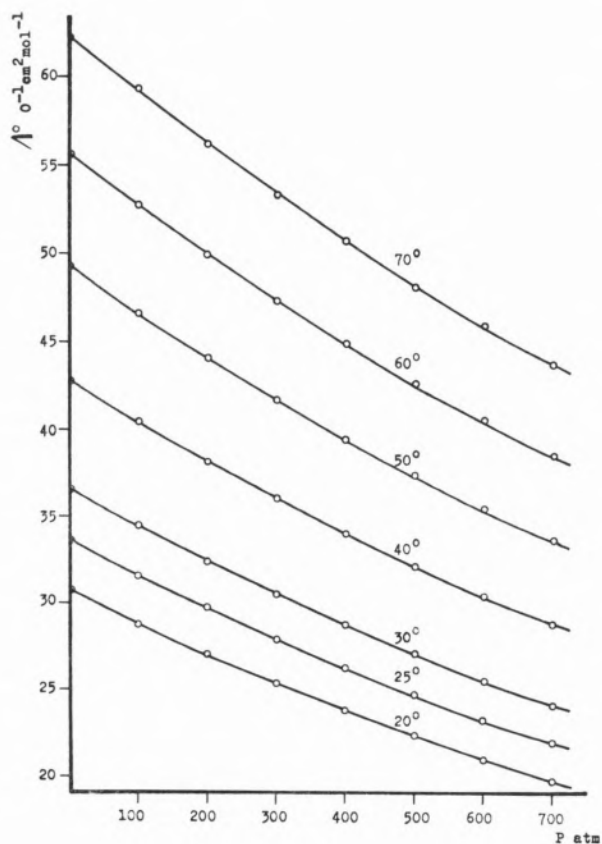
4.8 — Isotérmicas resistência-pressão. Picrato de tetra-n-butilamónio, $c_1^{25} = 14,13 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

Tabela 4.Vb

VALORES DA CONSTANTE k
DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRAMETILAMÓNIO

P atm \ T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1	94,63	103,60	112,30	133,41	150,94	160,29	178,04
100	89,59	97,95	105,38	122,63	141,24	151,45	167,68
200	83,67	91,42	98,40	113,87	131,41	141,88	157,01
300	77,41	84,76	91,75	107,54	122,80	132,44	147,29
400	71,75	78,55	85,54	100,76	115,06	123,62	138,24
500	66,47	72,95	79,87	94,40	107,98	115,80	129,76
600	61,78	67,85	74,63	88,21	101,42	108,98	121,40
700	57,59	63,46	69,86	79,21	95,32	103,20	113,60

nimos quadrados para se calcularem as condutibilidades equivalentes limites e os valores da constante k da

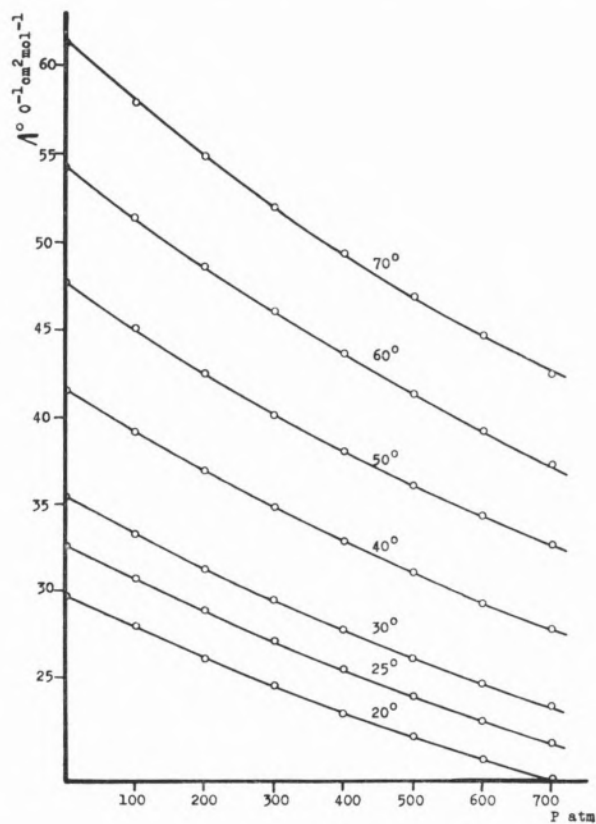


4.9 — Isotérmicas condutibilidade equivalente limite-pressão. Picrato de tetrametilamónio

equação de ONSAGER, admitindo que esta lei continua a ser válida a pressões superiores à atmosférica. Nas tabelas 4.V a 4.VIII (a e b) estão registados os valores de Λ° e k e nas figs. 4.9 a 4.12 representam-se gráficamente os valores de Λ° em função da pressão, para as diferentes temperaturas.

Os desvios entre os valores experimentais e os calculados através das equações obtidas são da ordem de grandeza dos encontrados à pressão atmosférica, não se registando também qualquer curvatura sistemática. A lei é igualmente válida a estas pressões.

O conteúdo das tabelas 4.V a 4.VIII habilita-nos a calcular o valor da condutibilidade equivalente de soluções de qualquer dos quatro sais às pressões e temperaturas indicadas, dentro do intervalo de concentrações estudado. Efectuou-se esse cálculo, para as concentrações 1, 4, 9 e $16 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, para estudar a variação com a concentração dum certo número de grandezas termodinâmicas a que adiante nos referiremos. Para a aplicação do princípio do volume cons-



4.10 — Isotérmicas condutibilidade equivalente limite-pressão. Picrato de tetraetilamónio

Tabela 4.VIa

CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES LIMITES
PICRATO DE TETRAETILAMÓNIO

P atm	T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1		29,69	32,54	35,41	41,50	47,73	54,50	61,31
100		27,88	30,67	33,28	39,20	45,06	51,41	57,94
200		26,12	28,82	31,34	36,92	42,51	48,65	54,87
300		24,50	27,08	29,50	34,83	40,20	46,05	52,01
400		22,95	25,45	27,77	32,87	38,03	43,63	49,39
500		27,57	23,94	26,17	31,04	36,05	41,37	46,92
600		20,25	22,52	24,67	29,34	34,35	39,25	44,63
700		19,03	21,21	23,25	27,74	32,66	37,28	42,49

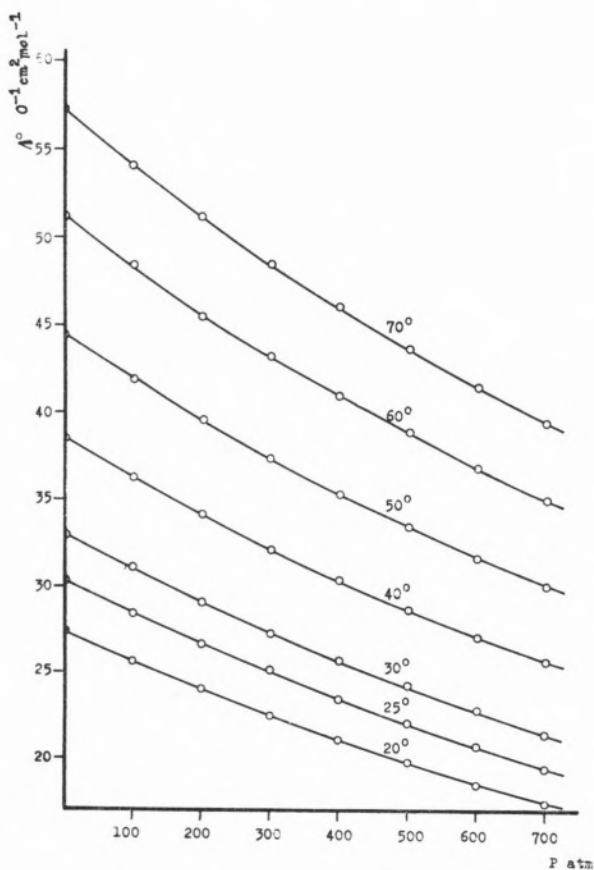
Tabela 4.VIb

VALORES DA CONSTANTE *k*
DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRAETILAMÓNIO

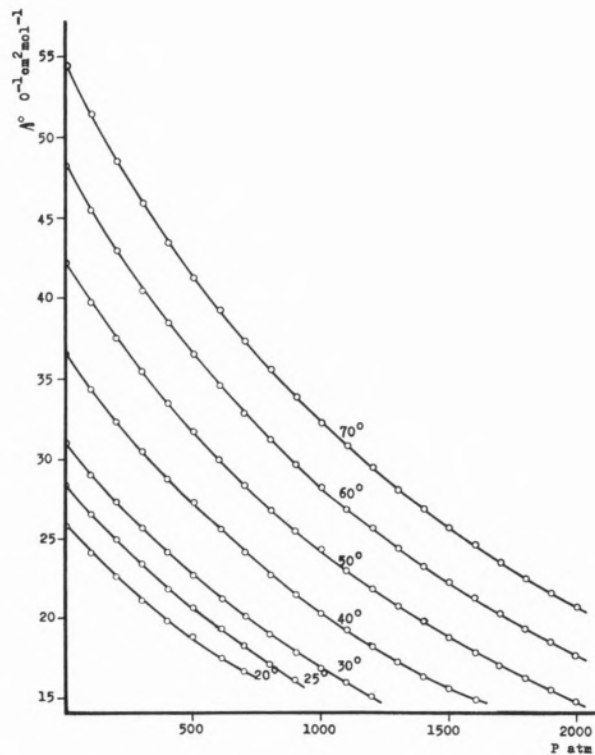
P atm	T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1		73,42	78,57	82,79	98,27	110,5	135,8	152,2
100		67,57	75,16	77,30	93,73	98,71	119,9	138,1
200		64,05	72,09	72,19	87,19	92,46	113,0	129,4
300		60,71	68,10	67,78	81,56	87,03	105,8	121,0
400		58,33	63,71	63,60	75,75	81,92	99,62	113,4
500		52,85	59,56	59,70	70,34	79,49	93,33	106,4
600		49,21	55,32	55,90	65,36	77,68	87,52	99,98
700		45,89	51,75	51,52	60,92	75,38	82,20	94,28

tante necessitámos conhecer os valores de Λ para outras pressões, diferentes das tabuladas e assim as isotérmicas

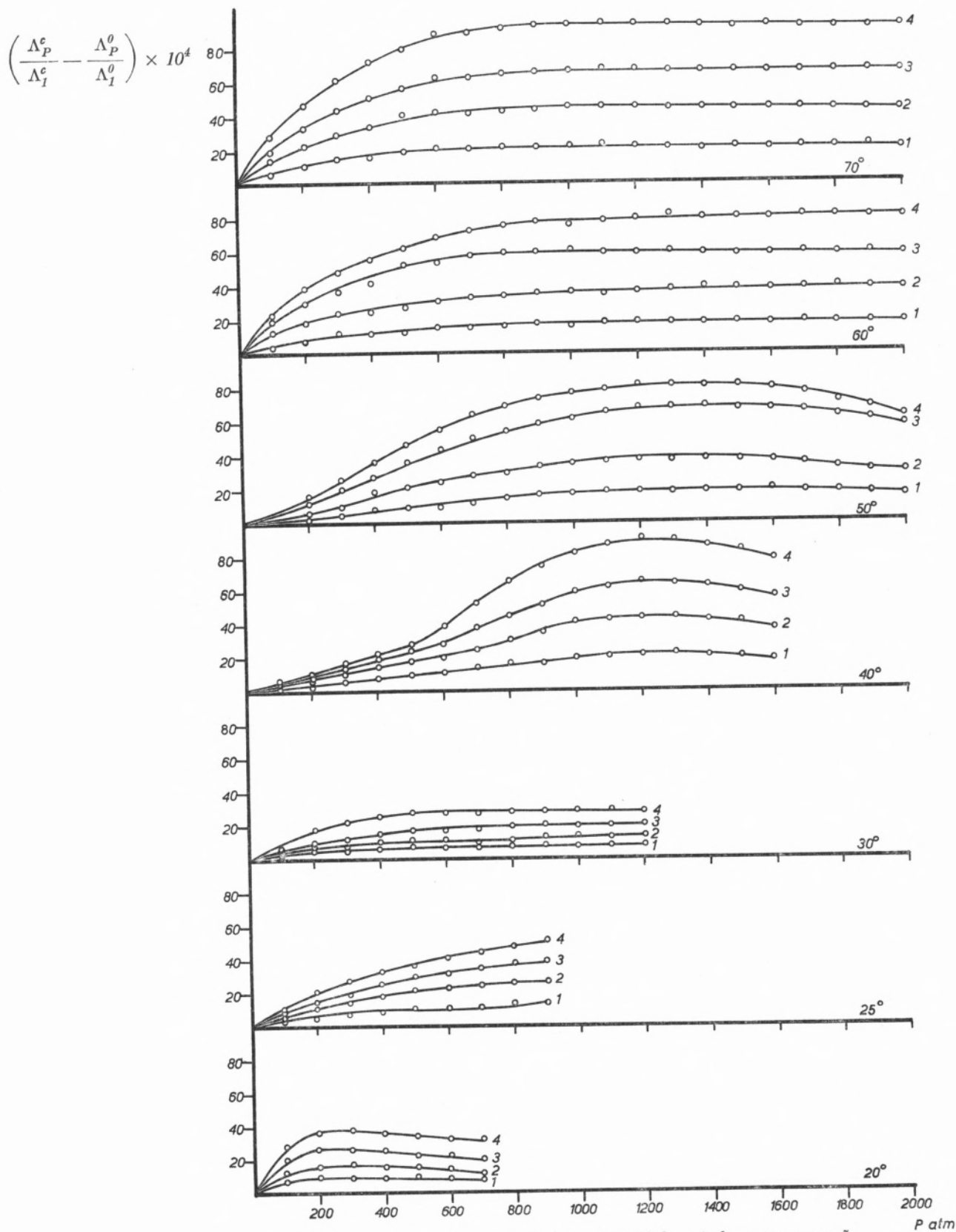
cas condutibilidade equivalente-pressão foram também tratadas pelo método dos mínimos quadrados, identi-



4.11 — Isotérmicas condutibilidade equivalente limite-pressão. Picrato de tetra-n-propilamónio



4.12 — Isotérmicas condutibilidade equivalente limite-pressão. Picrato de tetra-n-butilamónio



4.13 — Efeito da concentração na variação da condutibilidade equivalente com a pressão

1. $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ 2. $c = 4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
 3. $c = 9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ 4. $c = 16 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

Tabela 4.VIIa

CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES LIMITES
PICRATO DE TETRA-n-PROPILAMÓNIO

P atm \ T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1	27,34	30,25	32,90	38,50	44,43	51,19	57,25
100	25,63	28,41	31,12	36,29	41,92	48,38	54,11
200	24,02	26,66	29,11	34,18	39,59	45,32	51,22
300	22,51	25,02	27,38	32,22	37,39	43,27	48,53
400	21,09	23,49	25,75	30,40	35,36	41,01	46,05
500	19,79	22,07	24,24	28,70	33,48	38,90	43,74
600	18,57	20,76	22,82	27,13	31,72	36,93	41,59
700	17,43	19,56	21,47	25,67	30,10	35,09	39,58

Tabela 4.VIIb

VALORES DA CONSTANTE *k*
DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRA-n-PROPILAMÓNIO

P atm \ T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1	69,45	87,39	92,22	104,4	123,8	174,2	178,3
100	64,85	82,23	88,89	98,40	114,2	166,3	167,8
200	60,52	77,18	83,50	91,65	108,2	152,9	157,5
300	56,50	71,64	77,47	85,42	101,7	144,4	147,9
400	52,74	65,99	71,18	79,73	95,85	136,8	138,8
500	49,09	61,01	65,48	74,75	90,48	129,5	130,5
600	45,62	56,73	60,69	70,31	85,38	122,6	123,8
700	42,20	53,45	55,00	66,65	80,69	115,6	116,1

ficando-as com equações polinomiais do 3.º grau. Aplicam-se à escolha do grau destas equações as considerações atrás referidas.

O cálculo da derivada $\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial P}\right)_T$ a partir destas equações foi tentado, mas teve de ser abandonado, por se ter chegado a resultados que não variam monótonamente com a pressão, o que carece de lógica, em face da forma das isotérmicas. Mais tarde nos referiremos ao método usado.

O uso de equações polinomiais foi mais uma vez imposto pela falta de uma equação com base teórica que relacione a condutibilidade equivalente com a pressão. A equação deduzida por BARNARTT (51), além de conter várias aproximações, faz depender o cálculo de $\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial P}\right)_T$ do conhecimento de $\left(\frac{\partial \Lambda^o}{\partial P}\right)_T$, que é um caso particular da primeira.

As condutibilidades equivalentes calculadas para as concentrações atrás referidas, em toda a gama de pressões empregadas, fornecem uma maneira de estudar a influência da concentração na variação da condutibilidade equivalente com a pressão. Utilizámos a função

$$\gamma = \frac{\Lambda_P^c}{\Lambda_1^c} - \frac{\Lambda_P^o}{\Lambda_1^o} \quad (4.2)$$

Tabela 4.VIIIa

CONDUTIBILIDADES EQUIVALENTES LIMITES
PICRATO DE TETRA-n-BUTILAMÓNIO

P atm \ T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1	25,90	28,43	31,02	36,48	42,25	48,33	54,50
100	24,13	26,63	29,08	34,31	39,78	45,52	51,36
200	22,57	24,91	27,29	32,36	37,55	42,98	48,54
300	21,16	23,41	25,64	30,55	35,44	40,63	45,93
400	19,86	21,94	24,16	28,80	33,48	38,46	43,55
500	18,87	20,62	22,70	27,32	31,67	36,46	41,34
600	17,51	19,40	21,24	25,60	29,98	34,60	39,29
700	16,68	18,26	20,14	24,14	28,40	32,86	37,38
800		17,18	18,99	22,79	26,92	31,24	35,60
900		16,18	17,92	21,52	25,53	29,72	33,93
1 000			16,93	20,34	24,23	28,28	32,36
1 100			15,98	19,24	23,01	26,94	30,87
1 200				15,12	18,22	21,87	25,67
1 300					17,27	20,79	24,45
1 400					16,39	19,77	23,33
1 500					15,59	18,82	22,26
1 600						14,80	17,91
1 700							17,07
1 800							16,26
1 900							15,50
2 000							14,79

Tabela 4.VIIIb

VALORES DA CONSTANTE k
DA EQUAÇÃO DE ONSAGER
PICRATO DE TETRA-n-BUTILAMÓNIO

P atm	T	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
1		71,47	79,03	87,05	105,1	127,9	123,8	175,0
100		65,09	73,18	83,33	98,31	117,0	142,4	161,3
200		60,21	67,90	77,52	99,08	112,2	132,7	149,9
300		56,25	62,71	72,27	87,88	104,8	124,1	139,9
400		52,81	58,75	69,91	82,07	97,93	116,3	131,0
500		50,20	56,03	62,88	79,22	91,60	110,1	123,0
600		46,52	51,12	56,87	70,61	85,64	102,8	115,9
700		44,03	47,74	54,92	65,30	80,19	96,97	109,4
800			44,54	51,54	60,43	75,18	91,48	103,3
900			41,57	48,43	55,93	70,52	86,47	97,81
1 000				45,59	51,95	66,23	82,26	92,68
1 100				42,88	48,42	62,30	77,38	87,78
1 200				40,47	45,29	58,69	73,27	83,43
1 300					42,55	55,35	68,91	79,26
1 400					40,18	52,32	65,79	75,27
1 500					33,63	49,55	62,35	71,53
1 600					36,43	46,96	59,14	67,99
1 700						44,61	56,04	64,58
1 800						42,44	53,16	61,37
1 900						40,44	50,40	58,33
2 000						38,59	47,82	55,40

que é de fácil representação. Na fig. 4.13 faz-se a representação de γ em função da pressão para as quatro concentrações indicadas, com dados relativos ao picrato de tetra-n-butilamónio, por ser o sal que foi estudado num maior intervalo de pressões.

As curvas sobem rapidamente de início, tendo depois

um máximo mais ou menos acentuado, decrescendo em seguida, muito lentamente.

Substituindo Λ^c pelo seu valor, dado pela equação de ONSAGER, e derivando γ em ordem a P , temos:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_T = \frac{\sqrt{c}}{\Lambda_1^c \Lambda_1^o} \left[k_1 \left(\frac{\partial \Lambda_P^o}{\partial P}\right)_T - \Lambda_1^o \left(\frac{\partial k_P}{\partial P}\right)_T \right] \quad (4.3)$$

O conteúdo das tabelas 4.VIIIa e 4.VIIIb mostra que:

(i) $\Lambda_1^o \approx \frac{1}{2} k_1$.

(ii) para altas pressões $\left(\frac{\partial k_P}{\partial P}\right)_T \approx 2 \left(\frac{\partial \Lambda_P^o}{\partial P}\right)_T$.

(iii) para baixas pressões $\left(\frac{\partial k_P}{\partial P}\right)_T > \left(\frac{\partial \Lambda_P^o}{\partial P}\right)_T$, variando

a primeira muito mais rapidamente.

A conjugação destes três factos justifica o comportamento das curvas da fig. 4.13.

Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, tendo-se iniciado no número anterior desta revista e concluindo no próximo.

SUMMARY

The various models that have been used to describe the limiting ionic conductance are criticized and the kinetic one is adopted. The experimental section covers the evaluation of the temperature and pressure coefficients of conductance of tetraalkylammonium salts solutions in nitrobenzenz. With these coefficients thermodynamically significant parameters were calculated and the values compared with the theory.

NOTAS

DETERMINAÇÃO DE PEQUENAS CONCENTRAÇÕES DE CÉSIO-137, POR COPRECIPITAÇÃO COM FOSFOTUNGSTATO DE AMÓNIO

Há vários métodos para separar césio-137 a partir de produtos de cisão, alguns dos quais susceptíveis de serem aplicados à sua avaliação ou à pesquisa de quantidades muito pequenas, mesmo abaixo dos máximos permissíveis de radioactividade.

Entre os métodos de precipitação podem escolher-se diferentes procedimentos, conforme se pretenda (i) precipitar em primeiro lugar o césio (o que será preferível quando se tenha por objectivo o doseamento deste elemento) ou (ii) se queira começar por separar os outros elementos presentes na solução, deixando ou só o césio ou o césio acompanhado, quando muito, de algum estrôncio. Neste último caso, pode provocar-se, por exemplo, a precipitação dos outros metais sob a forma de hidróxidos pela amónia, ou precipitá-los electroliticamente, ou utilizar-se uma técnica em que a sua separação é obtida por meio de resinas aniónicas (2). No doseamento do césio, leva-se usualmente este elemento à forma de um sal complexo bastante insolúvel em cujo anião entram, em geral, dois dos seguintes grupos: fosfato, silicato, molibdato, tungstato, etc., ou às formas de nitrito-cobaltato, cloroplatinato, tetra-fenil-borato, iodo-bismutato, fluoroborato, perclorato, etc. (1).

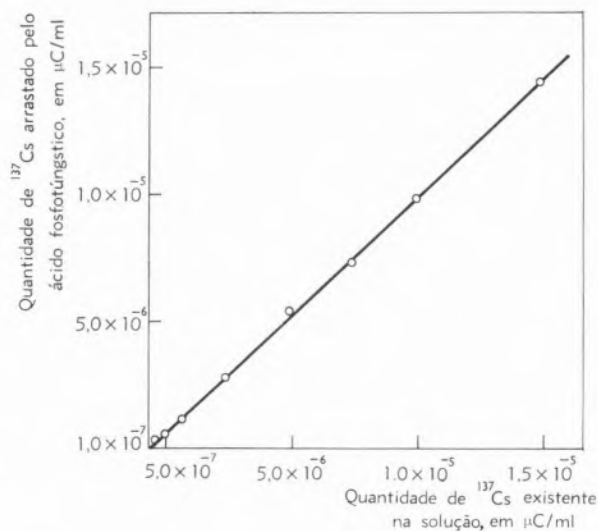
No presente artigo e no seguimento do estudo de um problema já iniciado (1), examina-se a co-precipitação de fosfotungstato de amónio e césio, como método de determinação de quantidades muito pequenas, indo-se, na zona de concentrações observadas, abaixo dos máximos permissíveis (1) adoptados pela Junta de Energia

Nuclear de Portugal (4). Estuda-se também uma forma de isolar o césio por ulterior eliminação dos sais de amónio com água régia, depois de se ter destruído o fosfotungstato.

O método seguido consiste em precipitar fosfotungstato de amónio na solução contendo césio-137, o qual co-precipita com o amónio em meio azótico 3 N [(a) separação de outros radionuclídeos].

Segue-se a destruição do precipitado de fosfotungstatos com solução saturada de hidróxido de bário e, por fim, a eliminação dos sais de amónio com água régia, ficando só os de césio em solução [(b) separação entre sais solúveis de césio e de amónio].

(a) Operou-se em meio ácido para assegurar maior insolubilidade, visto que o hidrogeno-fosfotungstato de amónio, tal como o de césio (1), é bastante mais insolúvel do que o de amónio neutro; no entanto, verificou-se que para uma conveniente insolubilização deste sal de



amónio não era necessário um meio tão ácido como o que, no trabalho anterior, tinha sido empregado para insolubilizar o fosfotungstato de césio inactivo usado então como arrastador. A quantidade de cloreto de amónio adicionada é relativamente grande: 5 ml de solução a 20/3 %; mas, como a precipitação do fos-

(1) Estes máximos são os seguintes:

- | | |
|---------------------|---|
| Na forma solúvel: | $2.10^{-4} \mu\text{Curie/cm}^3$ (na água de beber) |
| | $2.10^{-8} \mu\text{Curie/cm}^3$ (no ar inalado) |
| Na forma insolúvel: | $4.10^{-4} \mu\text{Curie/cm}^3$ (na água de beber) |
| | $5.10^{-9} \mu\text{Curie/cm}^3$ (no ar inalado) |

fotungstato de amónio atinge apenas 25 % da quantidade que podia ser obtida (3), isto não representa desvantagem, uma vez que a co-precipitação de céσιο se aproxima bastante dos 100 %, podendo por isto considerar-se quantitativa (fig. 1), e o seu rendimento é, portanto, maior do que o obtido quando se usou fosfotungstato de céσιο neutro como arrastador (1).

(b) O bário do excesso do hidróxido usado na destruição do complexo é precipitado por carbonato de amónio, o que arrasta qualquer vestígio de alcalino-terroso (1) que haja na solução, e não arrasta senão uma percentagem mínima (0,1 a 1,2 % nas amostras observadas) de ^{137}Cs (vd. tabela 1).

Tabela 1

Quantidade de ^{137}Cs existente na solução antes da precipitação (medições em Imp. min^{-1})	Quantidade de ^{137}Cs arrastada pelo pp. (medições em Imp. min^{-1})	Percentagem de ^{137}Cs arrastada pelo carbonato de bário
178,7	2,2	1,22
172,7	0,15	0,09
174,7	1,8	1,04
169,8	0,75	0,42
61,9	0,43	0,40
60,8	0,58	0,96

O rendimento em céσιο recuperado, depois do tratamento com água régia, verificou-se ser, nesta zona de pequenas concentrações, de 75 % a 80 %.

As técnicas estabelecidas são as seguintes:

1 — Co-precipitação dos mencionados fosfotungstatos:

- i) Evaporar a solução contendo céσιο-137 até volume suficientemente pequeno para que, depois de se juntar ácido azótico concentrado que a torne 3N neste ácido, resulte um volume de cerca de 100 ml;
- ii) Juntar ácido fosfotúngstico de modo que a concentração neste ácido fique a 1 g/l;
- iii) Adicionar 5 ml de solução a 20/3 % de cloreto de amónio e deixar assentar o precipitado formado durante 6 horas;
- iv) Filtrar a pressão reduzida, tendo o cuidado de evitar uma sucção excessiva;
- v) Seguir com duas lavagens com uns 30 ml de solução de ácido azótico, 3N cada uma (e só com esta solução, para evitar o aumento de pH). No

caso de se pretender apenas dosear o céσιο-137, passar o precipitado para disco, secar e medir a radioactividade.

2 — Recuperação do céσιο-137:

- vi) Desejando-se recuperar o céσιο-137, tratar o precipitado, acabado de obter conforme ficou dito nas precedentes alíneas, com 200 ml de solução saturada de hidróxido de bário, ferver durante cerca de 30 minutos e filtrar à trompa;
- vii) Tratar o filtrado com carbonato de amónio, que precipita o excesso de bário (Ba^{2+}), ao mesmo tempo que arrasta qualquer vestígio de estrôncio radioactivo que possa existir;
- viii) Separar, por centrifugação, o carbonato de bário formado;
- ix) Evaporar a solução à secura, retomando o resíduo com 5 ml de água régia;
- x) Evaporar novamente à secura e repetir o tratamento com água régia, dissolvendo então o resíduo em água destilada acidulada muito ligeiramente com ácido clorídrico.
Secar; medir a radioactividade.

AGRADECIMENTO

É meu dever agradecer: à Ex.^{ma} Sr.^a Prof.^a Doutora D. Branca Edmée Marques ter-me sugerido este trabalho e todas as proveitosas discussões que sempre se dispôs a oferecer-me; ao Sr. João Lopes Baptista a excelente ajuda que me deu na parte experimental.

BIBLIOGRAFIA

1. Viana, C. A. N., «Congr. Luso-Espan. Progr. Ciênc.», 26.º, Porto, tomo, 2, 1962, p. 107.
2. Healy, T. V. e Davies, B. L., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept». R 2968, 1959.
3. Woodhead, J. L., Fudge, A. J. e Jenkins, E. N., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept». C/R 1877, 1956.
4. Ragenbass, A., Quesney, M., Fradin, J. e Dufrene, J., «Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy», Geneva, 1958. A/Conf. 15/P/1179.
5. «Diário do Governo», 1.ª Série, n.º 274 de 25 de Novembro de 1961.

CÉSAR A. NUNES VIANA

Centro de Estudos de Radioquímica (I. A. C.)
Faculdade de Ciências — Lisboa

Recebido 26 Nov. 1963

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO CHUMBO

Do estudo comparativo de diferentes métodos propostos para doseamento espectrofotométrico do chumbo pela ditizona (1), (2), (3), (4) resultou uma nova técnica que permite evitar a maioria dos inconvenientes que aqueles apresentam quando aplicados a doseamentos em série. As diferenças encontradas entre os diversos métodos citados referem-se principalmente ao solvente orgânico empregado na extracção do ditizonato de chumbo e à solução ácida utilizada na reextracção do chumbo existente na fase orgânica.

Trabalha-se sempre em meio citrato-cianídrico [ou tartrato-cianídrico (1)] para evitar a precipitação de metais estranhos sob a forma de hidróxidos.

A extracção do chumbo pela ditizona em tetracloreto de carbono é completa entre pH 7,5 e 11,5 (1) e em clorofórmio entre pH 9 e 11 (2).

Na técnica que se propõe no presente trabalho utilizou-se como solvente o tetracloreto de carbono por oferecer melhores condições de manipulação que o clorofórmio e permitir maior rapidez de trabalho. Trabalhou-se a pH 9 e a extracção de chumbo da solução de ditizonato em tetracloreto de carbono foi feita com HNO_3 1:100.

A lei de BEER é verificada acima de 1 p.p.m. Não se trabalhou, no entanto, com curvas-padrão, pois a solução de ditizona é facilmente alterável. Curvas-padrão preparadas com a mesma solução de ditizona, em intervalos de 24 horas, não serão rectas coincidentes mas rectas paralelas. A ordenada na origem depende da idade da solução de ditizona.

MÉTODO EXPERIMENTAL

APARELHAGEM

As determinações espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotómetro Unicam SP 500 com tinas de vidro de 1 cm de espessura.

O material de vidro utilizado foi sempre lavado com HNO_3 1:10 e água desionizada quente. Só se utilizou vidro Pyrex.

REAGENTES

Todos os reagentes empregados foram «para análise». A água foi desionizada e bidestilada em aparelho de quartzo.

Solução de citrato de amónio — pesou-se 250 g de $C_6H_5O_7(NH_4)_3$, May & Baker, e dissolveu-se perfazendo 500 ml. Filtrou-se e purificou-se por extracções sucessivas com ditizona.

Solução de cianeto de potássio — dissolveu-se 50 g de KCN , Merck p.a., em água e completou-se o volume de 500 ml. A solução deve repousar dois dias antes de ser utilizada.

Solução de cloridrato de hidroxilamina — pesou-se 10 g de $NH_2OH + HCl$, Merck p.a., e dissolveu-se para um volume final de 100 ml. Deve renovar-se esta solução todos os oito dias, pois altera-se com facilidade.

Solução de ditizona — dissolveu-se 100 mg de ditizona, Merck, e fez-se o volume de 1000 ml em tetracloreto de carbono. A solução deve guardar-se ao abrigo da luz, em frasco escuro e refrigerado, para retardar a sua alteração.

Solução de HNO_3 — diluir 10 ml de HNO_3 ($d = 1,40$), pró análise, Merck, para 1000 ml.

Solução-padrão de chumbo — preparou-se, dissolvendo, em 1 l. 159,85 mg de $Pb(NO_3)_2$, Merck p.a., e recristalizado. A partir desta solução fez-se uma diluição de 1:50 para se obter uma solução contendo 2 γ de chumbo por mililitro.

TÉCNICA

Introduzir um volume conveniente de solução contendo chumbo (1 a 20 γ deste elemento) numa ampola de decantação de 125 ml.

Juntar 2,5 ml de ácido clorídrico concentrado e agitar 2 minutos. Adicionar 10 gotas de azul de timol, amónia concentrada gota a gota até viragem a azul e, depois, um excesso de 1,5 ml. Juntar 20 ml de solução de citrato de amónio, 5 ml de solução de cianeto de potássio e 2 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina (para redução do ferro). Verificar a cor do indicador, que se deve manter azul.

De uma bureta graduada, adicionar ao conteúdo de ampola solução de ditizona até que fique em excesso (cor verde-azeitona).

Preparar dois brancos, seguindo esta mesma técnica e adicionando-lhes o mesmo volume de ditizona que à solução, contendo chumbo. Agitar as três ampolas durante 2 minutos.

Deixar repousar e passar as fases orgânicas a outras ampolas, assim como as pequenas quantidades de tetracloreto de carbono utilizadas posteriormente na lavagem das soluções aquosas respectivas.

Juntar a estas soluções orgânicas 10 ml de HNO_3 1:100

ou quantidade superior, se necessário, e agitar até que todo o ditizonato de chumbo tenha sido destruído, devido à passagem de chumbo à fase aquosa. Eliminar as fases orgânicas correspondentes.

Adicionar às soluções ácidas contidas nas três ampolas 10 ml de solução de cianeto de potássio e umas gotas de amónia concentrada — para uma única extracção ácida, 5 gotas são suficientes. Verificar o pH por toque em papel, num dos brancos (admite-se um desvio de $\pm 0,5$).

As determinações são mais rápidas por este método do que por qualquer dos restantes métodos referidos. Esta técnica permite evitar emprego de curvas-padrão, sem no entanto ficar sujeita aos erros cometidos nas interpolações em relação a padrões afastados, já que os padrões preparados têm teores em chumbo absolutamente equivalentes aos das amostras.

Por outro lado, em virtude de os brancos, os padrões e as soluções a analisar sofrerem exactamente os mesmos tratamentos de extracção, não se torna neces-

Tabela 1

Chumbo presente	2			4			6			10		
Chumbo encontrado	2,05	1,95	2,0	3,90	4,10	4,05	6,0	6,10	6,05	10,10	10,10	10,20
Desvio	+ 0,05	- 0,05	0	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,05	0	+ 0,10	+ 0,05	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,20

À ampola que contém chumbo, adicionar, de uma bureta, solução de ditizona, até que fique em ligeiro excesso — cor verde-azeitona —, e, em seguida, juntar a mesma quantidade aos dois brancos. Agitar as três ampolas.

A um dos brancos adicionar, de uma microbureta, solução-padrão diluída de chumbo e agitar até obter uma cor idêntica à da solução que contém chumbo. Utilizar como padrão a solução assim preparada — esta solução tem um teor em chumbo praticamente igual ao da solução a analisar.

Para baixas concentrações de chumbo pode tomar-se o teor do padrão como sendo igual ao da amostra, pois nestas condições a comparação visual dá resultados aceitáveis. No entanto, a determinação espectrofotométrica conduz a resultados mais rigorosos, sendo portanto preferível.

Para teores médios ou elevados (mas sempre inferiores a 10 γ de chumbo) já a determinação espectrofotométrica é absolutamente necessária, pois os erros cometidos na comparação visual são significativos. Para a determinação espectrofotométrica passar as soluções — branco, padrão e amostra — directamente às células do espectrofotómetro e ler a 520 $m\mu$, com uma abertura de fenda de 0,07 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MÉTODO

Esta técnica foi aplicada a soluções contendo teores de chumbo entre 2 e 10 γ , obtendo-se os resultados constantes da tabela 1.

sário fazer purificações dos reagentes, visto as suas interferências ficarem compensadas. Excepcionalmente, purificou-se o citrato de amónio, que apresentava notáveis quantidades de vestígios metálicos.

Actualmente, no nosso laboratório, aplicamos esta técnica a análises de rotina, especialmente em produtos alimentares. No entanto, prosseguimos ainda o seu estudo e aperfeiçoamento sob o ponto de vista de interferências.

BIBLIOGRAFIA

1. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience, London, 1959, pp. 563 e 571.
2. Snell, F. D., Snell, C. T. e Snell, C. A., «Colorimetric Methods of Analysis», vol. IIA, D. Van Nostrand, New York, 1959, pp. 10 e 13.
3. Pinta, M., «Recherche et Dosage des Éléments Traces», Dunod, Paris, 1962, p. 244.
4. «Estudo de Diferentes Técnicas de Doseamento de Chumbo. Aplicação a Produtos Alimentares e Ligas Metálicas». Estudos de Química, n.º 1, Instituto Nacional de Investigação Industrial, 1964 (em publicação).

MARIA INÊS VALENTE SOARES

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

Recebido 29 Fev. 1964

THE INFLUENCE OF LITHIUM ON CHOLESTEROL SYNTHESIS IN LIVER

The complex synthetic pathway leading to cholesterol synthesis in liver appears to be under the influence of various factors. In recent years a number of chemical agents have been observed to alter the rate of cholesterol biosynthesis in several organs both *in vitro* and *in vivo*. Amongst the agents affecting cholesterol metabolism some metal ions appear to play an important role. In a study of the effects of various transition group elements on cholesterol biosynthesis, CURRAN *et al.* (1, 2) have shown that chromium and manganese had a definite accelerating effect. Vanadium, iron and cobalt, on the other hand, showed considerable depressing action. However, the effect of the alkaline metals on cholesterol metabolism has not received much attention. Recently MINARD and DAVIS (3) have reported a stimulatory effect of potassium ion on cholesterol synthesis from acetate in liver.

In the present work the influence of lithium on cholesterol synthesis in rat liver slices was investigated and its action compared to the more physiological potassium and sodium ions.

The rats used were adult females of the hooded Norwegian strain. 600 mg of liver slices were prepared with the aid of a Stadie-Riggs (4) microtome and were suspended in 5 ml of a modified Krebs-Ringer (5) phosphate buffer, pH 7.4, in which sodium and potassium chlorides were replaced with the chloride of the metal to be investigated, in the presence of acetate-1-¹⁴C. The flasks were gassed with oxygen and were incubated at 37°C for two hours with shaking. At the end of the incubation period the slices were collected by centrifugation and homogenized in 5 ml of 10% trichloroacetic acid. The whole was centrifuged and the supernatant was discarded. The residue was washed with 5 ml of 10% trichloroacetic acid and then with water, the supernatant being discarded in each case. The residue was suspended in ethanol and left overnight at room temperature. The alcoholic solution was separated by centrifugation and the solid residue was extracted twice with 4 ml portions of alcohol-ether (3:1) and, finally, once with 4 ml of ether. The alcohol and ether extracts were combined and the solvents removed by evaporation. The purification of lipids and the isolation of cholesterol were performed as described previously (6). The digitonide precipitate was dissolved in hot methanol and plated at infinite thinness on nickel planchets.

The radioactivity of cholesterol was measured in a windowless counter.

The results showing the incorporation of acetate-1-¹⁴C into cholesterol of liver slices are given in table 1.

It will be seen that the levels of radioactivity of cholesterol are much lower when lithium is present in the incubation medium. In some experiments reductions of about fifty per cent were obtained.

Table 1

EFFECT OF LITHIUM ION ON THE RATE OF INCORPORATION OF CARBOXYL LABELLED ACETATE INTO CHOLESTEROL OF RAT LIVER SLICES

Experiment No.	Radioactivity (c.p.m./mg)		
	Sodium	Potassium	Lithium
I	3044	3727	1222
II	3055	3858	1069
III	2891	2911	1070
IV	2156	2443	1295
V	2001	2975	1260

In each experiment the liver slices were taken from the same liver. Each flask contained initially in a total volume of 5 ml: 78 μmols of sodium phosphate buffer, pH 7.4, 6.0 μmols MgSO₄, 12.8 μmols CaCl₂, 625 μmols of the metal to be investigated as its chloride, 0.5 microcuries of carboxyl labelled acetate and 500 mg of rat liver slices. Gas phase: oxygen.

It thus appears that lithium has an inhibitory effect on the rate of incorporation of labelled acetate into cholesterol in liver slices and experiments are now in progress to investigate further this effect of lithium ion on cholesterol synthesis in liver.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges a grant from the Centro de Estudos de Radioquímica (Faculdade de Ciências de Lisboa) da Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.).

REFERENCES

1. Curran, G. L. and Clute, O. L., *J. Biol. Chem.*, **204**, 215 (1953).
2. Curran, G. L., *J. Biol. Chem.*, **210**, 765 (1954).
3. Minard, F. N. and Davis, R. V., *J. Lipid Res.*, **2**, 369 (1961).
4. Stadie, W. C. and Riggs, B. C., *J. Biol. Chem.*, **154**, 687 (1944).
5. Krebs, H. A. et al., K., *Z. Physiol. Chem.*, **210**, 33 (1932).
6. Greenbaum, A. L. and Leal, R. S., *Nature*, **199**, 600 (1961).

R. S. LEAL

Instituto Bento da Rocha Cabral ¹
Lisboa 2 — Portugal

¹ Assisted by a special grant from the Fundação Calouste Gulbenkian. Recebido 3 Fev. 1964

INDÚSTRIA

A INDÚSTRIA DOS TENSIO-ACTIVOS

I — DETERGENTES DOMÉSTICOS

Depois de se reverem rapidamente as noções de tensio-activo, tensão superficial e detergente, fazem-se algumas considerações sobre o mecanismo da detergência e dos factores que o afectam. Indicam-se, seguidamente, as classificações usuais dos detergentes domésticos e as matérias-primas geralmente utilizadas na formulação dos detergentes domésticos sólidos, «heavy-duty», em grânulos ocos. Faz-se o estudo do processo de sulfonação descontínua do dodecilbenzeno, analisando-se a influência das variáveis da reacção sobre o seu rendimento e a qualidade do produto final.

1 — AGENTES TENSIO-ACTIVOS E DETERGENTES

A Comissão Internacional de Terminologia do C. I. D. (Comité International de la Détérgence) define *agente tensio-activo* ⁽¹⁾ como:

«Composto químico que, dissolvido ou em dispersão num líquido, é adsorvido preferencialmente por uma interfase, o que determina um conjunto de propriedades físico-químicas ou químicas de interesse prático.

A molécula do composto contém, pelo menos, um grupo susceptível de assegurar uma afinidade para as superfícies nitidamente polares e de provocar, na maior parte dos casos, a solubilização na água, e um radical com pouca afinidade para a água».

Sem entrar em pormenores sobre o mecanismo real do fenómeno da tensio-actividade, pode dar-se uma ideia grosseira deste mecanismo, baseada no carácter «anfipático» da molécula tal como acima se definiu. Uma molécula no interior dum líquido é solicitada uniformemente pelas moléculas que a rodeiam; o mesmo já não acontece se essa molécula se encontrar numa interfase.

Desta assimetria resulta que, num determinado instante, existe maior número de moléculas a moverem-se da

superfície para o interior do que em sentido inverso, até se atingir um estado de equilíbrio correspondente ao número máximo de moléculas no interior do líquido, ou seja, à menor área possível para um dado volume. Esta tendência da superfície para se contrair é geralmente assimilada à actuação de uma tensão tangencial à superfície (tensão superficial).

Considerando um líquido (no caso mais corrente será a água), as moléculas do tensio-activo adsorvido na interfase orientam-se com o grupo hidrófilo dirigido para o líquido e o grupo lipófilo para a outra fase. Pode dizer-se que a superfície do líquido muda, apresentando um «exterior carbonado», constituído pela cadeia de átomos de carbono da parte hidrófoba ⁽²⁾ Embora subsista o desequilíbrio de forças que origina o movimento das moléculas para o interior do líquido, tal desequilíbrio é atenuado pela acção repulsiva do grupo hidrófobo relativamente ao líquido, diminuindo-se assim a tensão superficial. O tensio-activo constitui como que uma ponte entre as duas fases, tornando menos abrupta a transição entre elas.

Dentre as propriedades físico-químicas e químicas características dos tensio-activos, tem primordial importância prática a *detergência*, processo complexo segundo o qual a sujidade é removida das superfícies, passando a solução ou a dispersão. Um produto cuja composição prática é especialmente estudada para provocar os fenómenos da detergência designa-se *detergente*.

O mecanismo da detergência, devido à sua complexidade, é objecto de várias teorias não unânimemente aceites.

⁽¹⁾ Actualmente considera-se mais correcta a designação de «agente de superfície».

⁽²⁾ As designações «lipófilo» e «hidrófilo» estão actualmente substituídas pelas de «endófilo» e «exófilo» definidas em relação à fase em que tais propriedades se manifestam.

Pode dizer-se, no entanto, que todas as propriedades dos tenso-activos, tais como o poder molhante, dispersante, emulsionante e solubilizante, intervêm nesse mecanismo.

A acção do detergente na remoção da sujidade das superfícies envolve, portanto, um certo número de funções ligadas às propriedades tenso-activas atrás referidas:

- Possibilitar que a água (ou o solvente) molhe simultaneamente a sujidade e a superfície a limpar;
- Ser adsorvido na superfície, molhando-a preferencialmente, de modo que a sujidade seja deslocada;
- Emulsionar e solubilizar as sujidades oleosas e dispersar e suspender as sujidades sólidas, de maneira a poderem eliminar-se com o banho de lavagem e o enxaguamento.

É de notar que o poder espumante dos detergentes, ao qual se associa vulgarmente o conceito de detergência, especialmente no campo das utilizações domésticas, é de importância muito reduzida no processo de lavagem, embora se faça por vezes referência à acção mecânica das espumas no arrastamento da sujidade. Por imposições de ordem técnica (máquinas de lavagem automática, por exemplo), são mesmo necessários detergentes de poder espumante reduzido.

Pode ser dada uma ideia resumida do processo de lavagem, com o esquema que seguidamente se transcreve da revista *Grasas y Aceites*, vol. 13, fasc. 1 (1962). Da análise do esquema depreende-se que os factores sujidade e superfície a limpar são determinantes na escolha da composição mais adequada para cada tipo de lavagem.

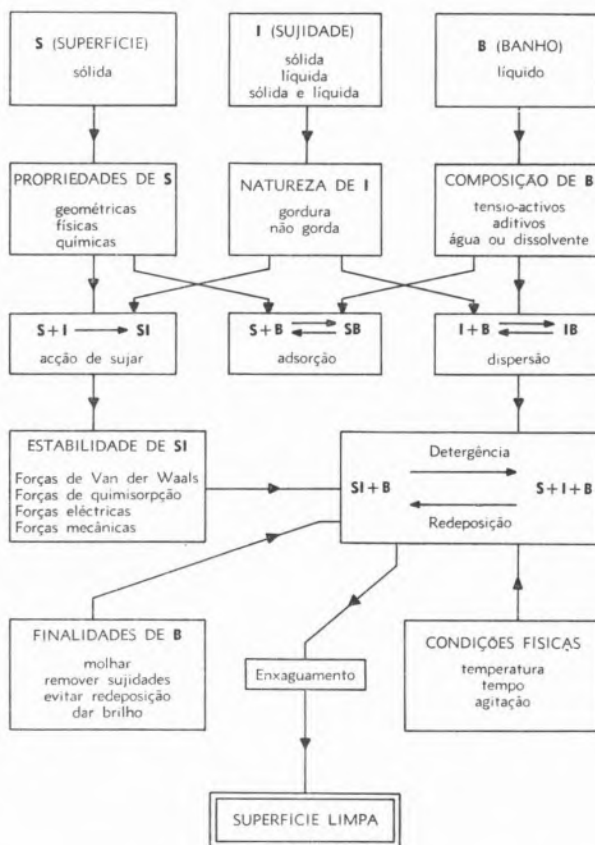
Neste artigo vamos apenas considerar a formulação e fabricação dos detergentes domésticos em grânulos.

2 — GENERALIDADES SOBRE OS DETERGENTES DOMÉSTICOS

No nosso país, a utilização de detergentes, para fins domésticos, incide principalmente nas operações de lavagem de roupa e de louça. Estes detergentes podem existir em várias formas: grânulos ocós, líquido, pó, pasta, pastilhas, interessando especialmente as duas primeiras.

Relativamente à sua utilização, dentro das tarefas domésticas, os detergentes costumam classificar-se em

heavy-duty e *light-duty*, embora não exista uma fronteira nítida de separação entre as duas categorias. Duma maneira aproximada, podemos dizer que os detergentes sólidos *heavy-duty* são especialmente indicados para lavagem de tecidos de algodão e linho (fibras celulósicas) e de louças; caracterizam-se normalmente por uma maior alcalinidade. Os detergentes sólidos *light-duty*, tal como os líquidos do mesmo tipo, destinam-se à lavagem de tecidos de lã, seda e fibras sintéticas e também, especialmente os líquidos, à lavagem de louças e vidros.



Esquema do mecanismo de lavagem

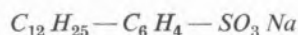
Os detergentes líquidos *heavy-duty* encontram-se ainda numa fase evolutiva, pelo que não estão comercializados em grande escala.

Embora os tenso-activos apresentem um conjunto de propriedades essenciais ao processo da detergência, essas propriedades podem ser normalmente exaltadas pela presença de outras substâncias não especificamente tenso-activas (reforçadores e adjuvantes), pelo que nas formulações dos detergentes se incluem, dum modo geral, estas substâncias, além dos produtos que se

destinam a permitir o tipo de apresentação ou concentração desejado (cargas) e dos que lhes conferem outras propriedades estranhas à acção específica de lavagem (aditivos).

Como tenso-activos utilizados na formulação dos detergentes domésticos, destacam-se especialmente os alquilaril-sulfonatos (ou mais correctamente alquilareno-sulfonatos), os sulfatos de alquilo e os éteres poliglicólicos.

Os alquilaril-sulfonatos resultam da sulfonação duma molécula constituída pela ligação dum grupo alquilo com um grupo arilo. Embora os grupos alquilo e arilo possam ser muito variados, convém destacar o dodecilbenzeno-sulfonato de sódio, pela generalidade da sua utilização. A fórmula do dodecilbenzeno-sulfonato de sódio é a seguinte:



O produto comercial não corresponde exactamente a esta fórmula molecular, não só por ser obtido a partir de derivados de petróleo em que a cadeia alquílica só em média comporta 12 átomos de carbono, como também pela presença de outros compostos provenientes de reacções secundárias do processo de sulfonação.

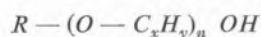
Os alquilsulfatos resultam da sulfatação dum álcool gordo comercial, constituído geralmente pela mistura de álcoois gordos de cadeias entre C_{10} e C_{18} , com preponderância dos $C_{12}-C_{14}$, e têm como fórmula geral:



em que M é o grupo neutralizante (metal alcalino, NH_4 , etanolamina, etc.).

Os éteres poliglicólicos, dos quais os mais correntes são os condensados de óxido de etileno, resultam da reacção dum composto orgânico de hidrogénio móvel (álcool gordo, ácido gordo, alquilfenol, etc.) com um óxido de alquilenos.

São compostos de fórmula geral



em que n é o número de moléculas de óxido de alquilenos condensadas e x e y são, no caso mais corrente do óxido de etileno, respectivamente 2 e 4.

Além das possibilidades de variação inerentes ao radical R e ao número de moléculas n , os compostos deste tipo podem ainda ser sulfatados, tal como no caso

dos alquilsulfatos, o que lhes aumenta a gama de utilização.

Um tipo corrente de classificação dos agentes tenso-activos baseia-se na natureza iónica dos grupos hidrófilo e lipófilo. Assim, os alquilaril-sulfonatos e alquilsulfatos pertencem ao grupo dos tenso-activos aniónicos, enquanto que os éteres poliglicólicos pertencem ao grupo dos não-iónicos.

Embora de interesse mais reduzido, como detergentes, existem ainda tenso-activos catiónicos, constituídos fundamentalmente por sais de amónio quaternário e tenso-activos anfólitos, cuja natureza iónica depende do pH do meio solubilizante.

Como já se referiu atrás, o dodecilbenzeno-sulfonato de sódio tem sido, até à data, o tenso-activo base mais utilizado na formulação de detergentes domésticos, sobretudo sólidos, tendo substituído em grande parte os alquilsulfatos, principalmente por razões económicas.

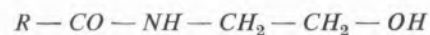
Embora os éteres poliglicólicos, sulfatados ou não, tenham adquirido grande importância na formulação de detergentes domésticos, principalmente nos líquidos, encontram sobretudo grande utilização no campo dos detergentes industriais.

Os principais componentes não especificamente tenso-activos utilizados na formulação dos detergentes domésticos são os seguintes:

Alcanolamidas

As alcanolamidas são tenso-activos resultantes da reacção dum ácido gordo com uma alcanolamina, normalmente as etanolaminas.

No caso dos detergentes domésticos sólidos utiliza-se principalmente a alcanolamida proveniente da reacção dos ácidos gordos de óleo de coco com a monoetanolamina:



O seu interesse principal reside na estabilização da espuma e, em alguns casos, numa certa acção amaciante das mãos.

Carboximetilcelulose sódica (CMC)

Este produto actua como agente de anti-redeposição da sujidade, mantendo-a em suspensão no banho por um processo que se supõe ser de adsorção preferencial sobre as fibras celulósicas.

Branqueadores ópticos

São substâncias que aumentam a sensação de brancura dos tecidos por absorção de radiações ultravioletas e emissão de radiações na zona do espectro visível (fluorescência), mascarando o amarelecimento provocado pelas sucessivas lavagens. Nalguns casos melhoram também a brancura do próprio detergente.

A fluorescência natural de alguns compostos aromáticos é realçada e modificada pela introdução de substituintes e heteroátomos.

Os produtos mais utilizados são os derivados simétricos e assimétricos do estilbeno, mas existem outros, como os derivados dos benzimidazóis, as aminocumarinas, etc.

Fosfatos

Têm uma acção complexante dos iões cálcio e magnésio existentes nas águas, além de boas propriedades dispersantes. Utiliza-se normalmente o tripolifosfato de sódio nos detergentes sólidos.

Silicatos

Evitam a corrosão dos metais das máquinas de lavagem e aumentam o pH do banho de lavagem. Os mais utilizados são os silicatos de sódio de relação ponderal $SiO_2 : Na_2O$ entre 1,6 e 2,4.

Carbonato e sulfato de sódio

Têm um pequeno efeito sinérgico, melhorando o poder dos constituintes activos.

O carbonato também influencia o pH do banho de lavagem.

Perborato de sódio

Melhora o efeito de lavagem a quente, por acção química sobre determinados corantes das sujidades.

Pode dar-se uma ideia dos limites de variação das percentagens dos constituintes dum detergente sólido *heavy-duty*:

Matéria activa	— 10	— 30	%
Fosfatos de sódio	.	— 15	— 45	%
Silicatos de sódio	..	— 5	— 10	%
Sulfato de sódio	...	— 10	— 50	%
C M C	— 1	— 3	%
Alcanolamidas	— 1	— 4	%
Branqueador óptico	—	0,05	— 0,2	%
Carbonato de sódio	—	2	— 20	%
Perborato	— 3	— 10	%
Humidade	— 4	— 20	%

Dum modo geral, os detergentes domésticos são perfumados, melhorando-se assim a sua apresentação.

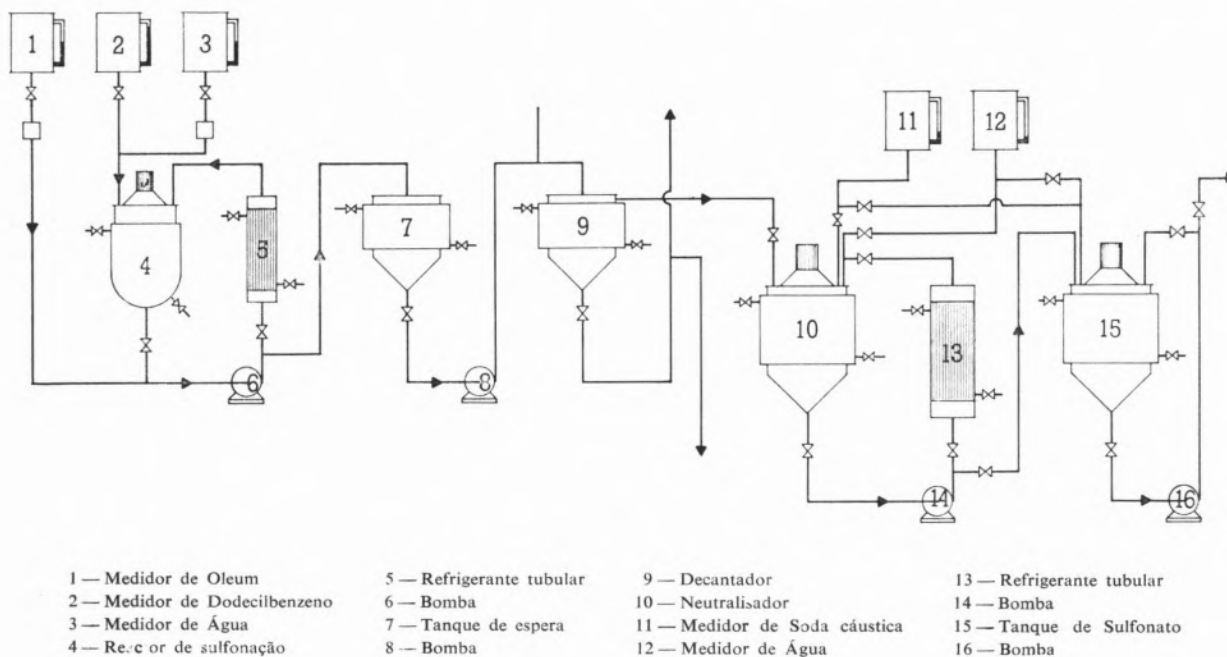


Fig. 1 — Diagrama da Sulfonação Descontínua

3 — FABRICAÇÃO DOS DETERGENTES DOMÉSTICOS

No que se segue vamos apenas referir-nos ao fabrico dos detergentes domésticos, sólidos, em grânulos.

Uma operação deste tipo comporta normalmente as seguintes fases sucessivas:

- Fabrico da matéria activa (dodecilbenzeno-sulfonato de sódio)
- Preparação da pasta (*slurry*)
- Secagem
- Acondicionamento

3.1 — FABRICO DA MATÉRIA ACTIVA

A sulfonação do dodecilbenzeno pode ser feita contínua ou descontinuamente, neste último caso segundo esquemas semelhantes ao que se apresenta (fig. 1).

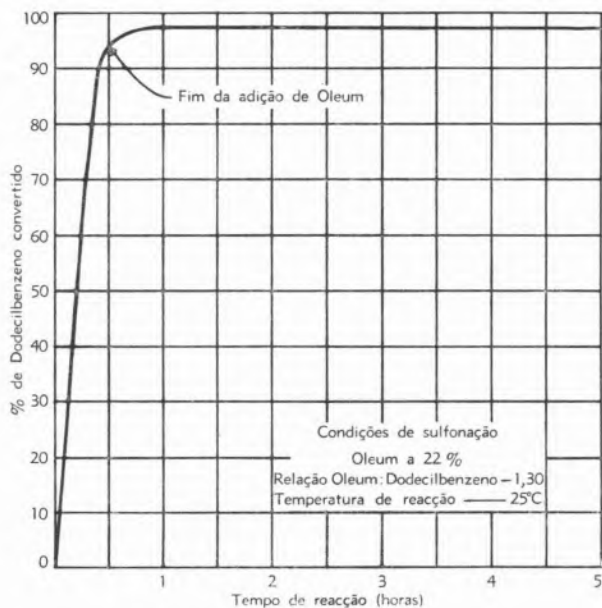


Fig. 2

Esta sulfonação pode ser feita com vários agentes, dos quais se destacam fundamentalmente o *oleum* sulfúrico e o SO_3 .

Devido à natureza química das substâncias em causa e tendo em vista a obtenção dum produto de cor clara, o equipamento é normalmente de aço inoxidável ou aço macio esmaltado (reactores de sulfonação).

No método descontinuo vamos considerar o caso mais corrente de ser o *oleum* sulfúrico o agente de sulfonação. A marcha do processo é a seguinte:

Introduz-se no sulfonador, a partir do respectivo doseador (2), a quantidade de dodecilbenzeno calculada para a capacidade útil do aparelho.

Com a agitação e a circulação em funcionamento, adiciona-se o *oleum* (medidor 1) a um ritmo tal que permita manter a temperatura de sulfonação desejada. Dado que a reacção é fortemente exotérmica, o circuito de circulação inclui um refrigerante tubular (5).

Depois de terminada a adição do *oleum* correspondente à carga de dodecilbenzeno, segue-se uma fase de acabamento da reacção, normalmente conhecida por «digestão» e feita a temperatura superior à de sulfonação. Como se utiliza uma quantidade de SO_3 em excesso relativamente à quantidade estequiométrica, obtém-se, além do ácido dodecilbenzeno sulfónico, ácido sulfúrico, que, normalmente, se separa antes da neutralização. Por considerações de densidade, viscosidade e corrosão, define-se a concentração de ácido sulfúrico mais conveniente para a separação, por gravidade, dos dois ácidos. Esta concentração é normalmente de 76 a 80%. É preciso, portanto, adicionar água no fim da reacção, para levar o ácido sulfúrico às condições óptimas de separação (diluição).

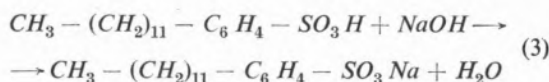
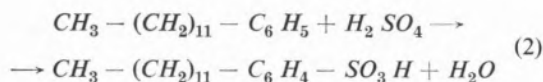
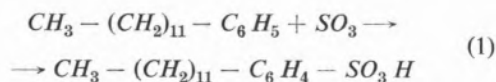
Uma vez a carga terminada, passa-se para o tanque de espera (7), por intermédio da bomba (6), que também é utilizada para circulação durante a reacção.

O processo de decantação pode ser: descontinuo, e neste caso a mistura é mantida em repouso no decantador (9) durante 4 a 6 horas, até separação em duas camadas, eliminando-se o ácido sulfúrico residual pela parte inferior do aparelho; contínuo, fazendo-se a alimentação do decantador por intermédio duma bomba cujo caudal corresponde à velocidade de decantação dos dois ácidos. Neste caso o ácido sulfúrico residual é eliminado continuamente através dum sifão, enquanto o ácido dodecilbenzeno-sulfónico alimenta continuamente o neutralizador por meio dum dispositivo de descarga de nível constante.

Em qualquer dos tipos de decantação, a neutralização é feita introduzindo-se primeiramente no aparelho (10) as quantidades de soda cáustica (11) e água (12) calculadas para a capacidade útil do aparelho e para a matéria activa final pretendida, normalmente da ordem dos 40 a 42%. Com a solução alcalina em agitação e circulação adiciona-se o ácido dodecilbenzeno-sulfónico com o caudal necessário para se manter a temperatura óptima de reacção. Sendo a reacção exotérmica, o controle da temperatura é facilitado por refrigeração por camisa e arrefecedor tubular (13).

O final da reacção é detectado pelo pH, em geral ligeiramente superior a 7. A correcção final da matéria activa é feita por adição de água.

O processo de sulfonação, tal como foi descrito, tem como base as reacções seguintes:



A escolha das condições de reacção depende essencialmente da qualidade do produto que se pretende obter, tendo de se sacrificar em parte a velocidade da reacção às características de pureza, odor e cor, essenciais na utilização do sulfonato.

Os factores determinantes do rendimento, velocidade da reacção e qualidade do produto obtido na sulfonação são: temperatura, tempo de reacção, excesso de *oleum* e agitação.

Condições de sulfonação

Curva N.	% Oleum	Relação Ponderal Oleum DDB	Tempo de digestão* horas
1	104,5	1,25 1,00	1
2	100,5	1,40 1,00	1
3	100,5	1,50 1,00	1

* 1 hora de sulfonação à escala laboratorial corresponde aproximadamente a 2-2,5 horas à escala industrial.

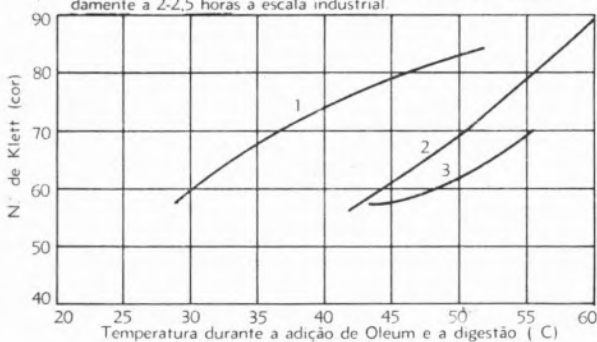


Fig. 3

A análise que se segue, sobre a influência de cada um dos factores atrás mencionados, pretende apenas dar uma ideia da respectiva interacção e dos limites a que o técnico está sujeito na escolha dos valores a utilizar, tendo em conta a instalação que possui e as características que pretende no produto final.

3.1.1 — Temperatura de reacção

A velocidade da reacção é já bastante elevada para temperaturas da ordem dos 27°C, como se pode verificar na fig. 2, onde se obtém uma conversão de 94 % no final da adição do *oleum* feita em 30 min.

Efectuar-se a reacção a uma temperatura elevada origina escurecimento do sulfonato (fig. 3) e favorece as reacções secundárias (formação de sulfonas e polissulfonatos); a adição rápida do *oleum* traz problemas de estabilização de temperatura e de eventuais sobreaquecimentos locais.

Temperatura de reacção 40°C. — Tempo de reacção 4 h.

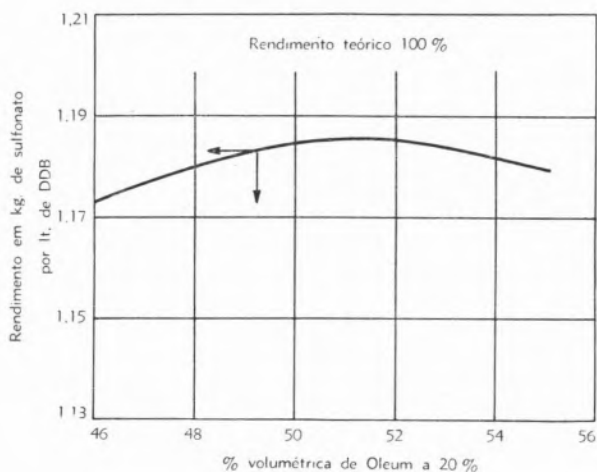


Fig. 4

Nestas bases há, portanto, que estabelecer, em primeiro lugar, a qualidade pretendida para o sulfonato. Pode assim dizer-se, por exemplo, que, no que diz respeito à cor, a temperatura deverá oscilar, para um produto de qualidade média, entre 27 e 50°C (fig. 3).

Do mesmo modo se poderiam definir limites em função da percentagem admitida de produtos derivados das reacções secundárias.

Note-se que nesta escolha há sempre que ter em conta outras condições de reacção, tais como tempo de digestão, relação *oleum* — dodecilbenzeno e também as características das matérias-primas utilizadas.

3.1.2 — Tempo de reacção

O tempo total da reacção compreende duas parcelas: o tempo de adição do *oleum* e o tempo de digestão.

O tempo de adição depende essencialmente das condições técnicas existentes para a estabilização da temperatura. Pode considerar-se da ordem das 2 a 3 horas. O tempo de digestão resulta dum balanço económico entre o rendimento máximo possível e o número de horas necessárias para o atingir. Normalmente não há interesse em que este tempo exceda 2 horas, como se pode concluir da fig. 2.

Define-se assim um tempo total de reacção de 4 a 5 horas.

3.1.3 — Excesso de oleum

Para o oleum sulfúrico a 20%, normalmente utilizado, a variação do rendimento em função do excesso é aproximadamente a que se indica na fig. 4. O excesso a utilizar será, portanto, da ordem dos 48 a 52%.

Tendo-se fixado aproximadamente o tempo de reacção e o excesso de oleum sulfúrico a utilizar, é agora possível definir mais rigorosamente a temperatura de reacção. Consideremos então um tempo de reacção de 4 horas e um excesso de 50%.

O rendimento da reacção em função da temperatura varia aproximadamente segundo a curva da fig. 5. Daqui

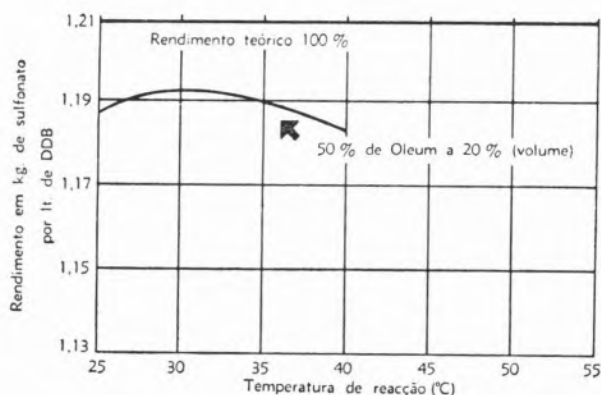


Fig. 5

se vê que a temperatura de reacção deve ser de 30 a 35°C.

Uma vez que a qualidade do produto depende essencialmente da fase de adição de oleum, é normal efectuar-se a digestão a uma temperatura superior à desta fase, da ordem dos 45 a 50°C. Para condições fixadas de tempo total de reacção, temperatura de adição e excesso de oleum, verifica-se que a temperatura de digestão reduz a percentagem de não-sulfonado segundo uma curva semelhante à que se apresenta na fig. 6.

Podemos assim concluir como valores normais para as variáveis da reacção de sulfonação as seguintes:

Tempo de adição..... — 2 a 3 horas
 Temperatura de adição . — 30 a 35°C
 Excesso de oleum..... — 48 a 52 %
 Tempo de digestão..... — 2 horas
 Temperatura de digestão — 45 a 50°C

Para estes valores o rendimento da reacção é da ordem dos 97 a 99,5 %, expresso em dodecilbenzeno convertido. No final da reacção de sulfonação, nas condições consideradas, obtém-se, como subproduto, ácido sulfúrico a cerca de 96 %, o qual, para se poder separar por decantação do ácido dodecilbenzeno-sulfónico, deve ser diluído a uma concentração de 76 a 80 %. Diluições superiores a esta aumentam a velocidade de decantação, mas também aumentam a corrosão do material, com a desvantagem adicional de escurecimento do produto.

Condições de sulfonação

% Oleum	Relação ponderal Oleum : DDB	Temp. máx. durante a adição de Oleum (°C)	Tempo de digestão horas
100,5	1,50 : 1,00	40	1

* 1 hora de sulfonação à escala laboratorial corresponde aproximadamente a 2-2,5 horas à escala industrial.

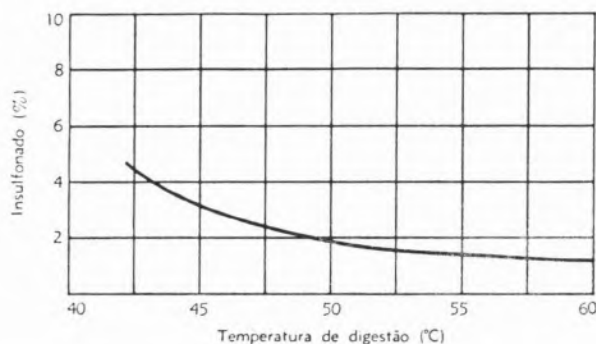


Fig. 6

A velocidade de corrosão de um ácido a 60% é cerca de 100 vezes superior à de um ácido a 80%.

O ácido dodecilbenzeno-sulfónico decantado é seguidamente neutralizado, utilizando-se para isso, no caso dos detergentes domésticos sólidos, hidróxido de sódio. Considerações de ordem prática levam à definição da concentração do sulfonato a obter. Esta concentração é normalmente da ordem dos 40 a 42 %, valor ao qual corresponde uma viscosidade ainda aceitável para a bombagem do produto (50 a 60 poise) e que não é

suficientemente baixo para que haja separação dos componentes.

A temperatura de neutralização é definida em função da velocidade de reacção, da viscosidade do sulfonato no final da reacção (caso mais desfavorável), da gelificação do produto durante a reacção e da possibilidade de cristalização do sulfato de sódio proveniente do ácido sulfúrico residual.

Estes factores levam à definição duma temperatura da ordem dos 45°C.

O ácido deve ser adicionado o mais rapidamente possível, tendo em atenção a limitação da temperatura, dependente das condições de arrefecimento e agitação existentes, dado que a reacção é exotérmica.

Por questões de corrosão que afectariam também a qualidade do produto, não se deve, durante a reacção, deixar o pH tomar valores inferiores a 7.

Muitas vezes efectua-se no final da neutralização um branqueamento do sulfonato com hipoclorito de sódio. A armazenagem do sulfonato de sódio é feita em tanques com agitação, devido à sua tendência para decantar, e a uma temperatura de cerca de 40°C, para evitar a cristalização do sulfato de sódio decaidratado.

Para a sulfonação contínua existem vários processos. Em parte por se encontrarem ainda em evolução, nenhum deles se pode considerar tão característico como o que se apresentou no caso do processo descontínuo. Os agentes de sulfonação mais usados têm sido o *oleum* sulfúrico e o SO_3 . Este último pode ser obtido na própria instalação por ustulação de enxofre ou a partir de SO_3 líquido estabilizado ou ainda ser proveniente dos gases de conversão das fábricas de ácido sulfúrico. A tendência actual é a de utilização de SO_3 obtido por ustulação de enxofre e conversão do SO_2 formado.

Todos estes processos contínuos permitem a obtenção de sulfonatos com teores muito mais baixos de sais minerais (sulfato de sódio), o que é vantajoso sob vários aspectos, tais como a solubilidade e a possibilidade de utilização em detergentes líquidos. O custo do sulfonato assim obtido é também inferior ao dos processos descontínuos.

(Conclui no próximo número)

J. M. FIGUEIRA DE MATOS

M. A. V. DE CAMPOS VIDAL

SONADEL — Sociedade Nacional de Detergentes S. A. R. L.
Lisboa

SUMMARY

After a brief revision of the notions of surfactant, surface tension and detergent, some considerations are made concerning the mechanism of detergency and the factors influencing it. We then point out the usual classifications of household detergents, and the raw materials generally used in the formulation of solid household detergents, «heavy-duty», in hollow beads. The study of batch dodecylbenzene sulfonation process is made, taking into account the influence of the reaction variables on its yield and on the quality of the final product.

Nota da Redacção — A Revista Portuguesa de Química agradece à Ex.^{ma} Administração da Sociedade Nacional de Detergentes (SONADEL) a autorização para ser publicado este primeiro artigo na nova secção criada nesta revista.

Como pode ler-se no editorial do primeiro número deste quinto volume «contamos com que os números subsequentes da Revista tendam pouco a pouco para um equilíbrio entre a massa de artigos puramente científicos e os de índole técnica», pois «o engenheiro ou o químico que na indústria se emprega tem de ter, paralelamente à sua actividade puramente profissional, uma actividade de investigador, sempre pronto a tirar partido da sua experiência do dia a dia para aperfeiçoar e desenvolver o sector que lhe é confiado. E o princípio de escrever o que de útil resultar para os outros, dessa sua experiência meditada, dar-lhe-á hábitos de método, precisão e lógica, ao mesmo tempo que valoriza a empresa que ele serve».

PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1963



Dr. Giulio Natta



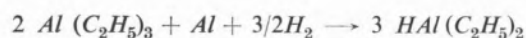
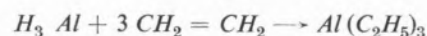
Dr. Karl Ziegler

Não podia ter encontrado o Comité Sueco cientistas mais dignos deste prémio do que o professor alemão KARL ZIEGLER, director do Instituto Max Planck para a investigação do carvão, de Mühlheim, e o professor GIULIO NATTA, do Instituto Superior Técnico de Milão, que dividiram o prémio entre si. Se são célebres as sínteses de compostos macromoleculares destes autores sob o ponto de vista técnico, não menos interessantes são os aspectos científicos, sobretudo no domínio da química dos compostos organometálicos e da catálise mista estereoespecífica.

A aplicação múltipla daqueles compostos já era conhecida no campo teórico, sobretudo pelos trabalhos de GRIGNARD, de WITTIG, etc., devendo-se destacar, por outro lado, a importância técnica dos compostos macromoleculares silício-orgânicos (siliconas), de larga aplicação como análogos das «borrachas» sintéticas.

Já em 1949 ZIEGLER e colaboradores observaram a fácil adição de olefinas sobre o hidreto de alumínio com

formação de trialquilalumínio. Porém, aquele hidreto torna-se dispendioso e só a descoberta dum processo económico da preparação do trietilalumínio conduziu ao catalisador premiado da síntese de compostos macromoleculares de larga aplicação como resinas sintéticas:



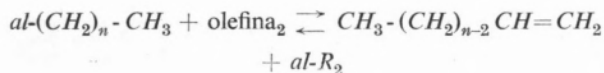
Com efeito, este processo «inicial» permite obter, em condições técnicas, 3 moles de trietilalumínio a partir de dois, e agora foi fácil a reacção de «propagação», por exemplo, com etileno, segundo:



sendo *al*- o equivalente-grama do alumínio.

É já interessante o facto de os alquilaluminios poderem hidrolisar-se com formação de parafinas e de os mesmos compostos poderem ser oxidados a alcoolatos hidrolisáveis, mas revolucionária e elegante é a polimerização do etileno, a baixa pressão e temperatura, em presença dum catalisador misto, quando antes o polietileno era obtido apenas a altíssimas pressões e bastante imperfeito, no que respeita às suas propriedades físicas. Recorreu ZIEGLER a misturas de trialquilalumínio e de compostos de metais pesados, como cloreto de titânio, cuja aplicação não só permitiu condições económicas, mas também o justo equilíbrio entre a reacção de

propagação acima mencionada e a reacção de «deslocamento» que liberta o polietileno (e outras poliolefinas) a partir do derivado de alumínio:



A diferença significativa das qualidades do polietileno obtido a alta e a baixa pressão depende-se do quadro seguinte:

PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLIETILENO

	Pressão	
	alta	baixa
Massa molecular	22 000-25 000	20 000-3 000 000
Ponto de fusão	111°	124-134°
Percentagem de cristalização	60	90-95
Densidade	0,92	0,96
Carga de rotura (kg/cm ²)	125-140	245-315
Alongamento (%)	600	100
Grupos metílicos por 1 000 átomos C (ramificações)	21,5	3-1,5

A polimerização em cadeia, contudo, não é a única proeza de ZIEGLER no campo da química do alumínio. Mostrou que, em solução concentrada — em fase líquida —, não se observa aquele mecanismo, mas sim um processo intramolecular com formação de ciclos polimetilénicos, originalmente conhecidos pelos trabalhos de RUZICKA.

Os estudos de NATTA dizem respeito igualmente à polimerização catalítica. Pela aplicação de catalisadores apropriados, isto é, de compostos de coordenação de derivados aluminorgânicos com halogenetos de metais pesados, conseguiu orientar o mecanismo da formação do elastómero, de modo a obter estruturas regulares «isotácticas». Como se verifica pela análise de difracção de raios X, na cadeia longa que se obtém, vai repetir-se regularmente a estrutura do monómero, mas também sob o ponto de vista da estereoisomeria (geométrica) a simetria é completa e conduz a cristalização perfeita. Os trabalhos de ZIEGLER e os de NATTA não se restringem aos problemas acima esboçados. Muitos poderiam ser aqui mencionados no domínio da química tecnológica e teórica.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

COMEMORAÇÃO DO CINQUENTENÁRIO

Aos vinte e sete dias do mês de Novembro de mil novecentos e sessenta e três, a Sociedade Portuguesa de Química e Física levou a efeito, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, uma sessão solene comemorativa do seu cinquentenário. A sessão foi presidida por S. Ex.^a o Subsecretário de Estado da Educação Nacional, Prof. Doutor ALBERTO CARLOS DE BRITO, ladeado pelo presidente do Instituto de Alta Cultura, Prof. Doutor GUSTAVO CORDEIRO RAMOS, e pelo representante do presidente da Junta de Energia Nuclear, Dr. CARLOS CACHO.

Assistiram muitos sócios do núcleo de Lisboa, tendo-se também feito representar os núcleos de Coimbra e Porto.

O presidente do núcleo de Lisboa, Prof. Doutor KURT JACOBSON, cumprimentou as entidades presentes e agradeceu a sua comparência. Seguiu-se no uso da palavra o Prof. Eng.^o PIERRE LAURENT, que, como representante da Sociedade Francesa de Química, felicitou a Sociedade Portuguesa de Química e Física pela passagem do seu cinquentenário.

Em seguida o Prof. Doutor ANTÓNIO DE MENDONÇA MONTEIRO, do núcleo do Porto, falou sobre «O Prof. ANTÓNIO JOAQUIM FERREIRA DA SILVA», tendo-se referido largamente à obra e personalidade do fundador da Sociedade, Prof. FERREIRA DA SILVA.

Usou em seguida da palavra o secretário-geral da Sociedade, Prof. Eng.^o ANTÓNIO HERCULANO DE CARVALHO, que relatou as actividades da mesma, desde a fundação em 1912, no Porto, da Sociedade Portuguesa de Química, à qual sucedeu em 1924 a Sociedade Portuguesa de Química e Física. Relatando as diferentes fases da vida destas Sociedades, referiu-se ainda largamente à *Revista Portuguesa de Química*.

O Sr. Eng.^o ALBERTO FERREIRA DA SILVA, filho do fundador da Sociedade, agradeceu a homenagem prestada a seu pai, o Prof. FERREIRA DA SILVA.

Finalmente, o Prof. Doutor KURT JACOBSON, em nome de S. Ex.^a o Subsecretário de Estado da Educação Nacional, encerrou a sessão.

SESSÃO DE DEZEMBRO

Aos dez dias do mês de Dezembro de mil novecentos e sessenta e três, efectuou-se, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, uma reunião da Sociedade Portuguesa de Química e Física (núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor KURT JACOBSON. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia foram admitidos como sócios os senhores: Dr.^{as} MARGARIDA MARIA MADEIRA COSTA, ELSA MARIA PEREIRA MOREIRA, MARIA MANUELA SOFIA CANDA ALBERNAZ DA COSTA REIS; Eng.^{os} MARIA JOÃO VIEIRA DE FARIA, ISRAEL JOSÉ FERREIRA, PEDRO DO CANTO LAGIDO, LUÍS DE OLIVEIRA MEDEIROS, JOSÉ MARIA DO NASCIMENTO JÚNIOR, EDUARDO MARTINS DOS REIS e JOÃO DE ALMEIDA CARDADAIRO.

Entrou-se em seguida na ordem do dia, tendo sido dada a palavra ao Sr. Prof. Doutor ANTÓNIO JORGE ANDRADE DE GOUVEIA, que apresentou um relatório sobre a reunião da União Internacional de Química Pura e Aplicada, realizada em Londres em Julho de 1963, e publicado adiante.

Em seguida o Sr. Prof. Doutor KURT JACOBSON apresentou uma comunicação intitulada «Polarimetria de complexos entre metais pesados e oxoácidos ópticamente activos», após o que foi encerrada a sessão.

ASSEMBLEIA GERAL

Aos dezoito dias do mês de Dezembro de mil novecentos e sessenta e três, reuniu, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, a assembleia geral da Sociedade Portuguesa de Química e Física (núcleo de Lisboa). Presidiu o Sr. Prof. Doutor KURT JACOBSON. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior. Antes da ordem do dia foram admitidos como sócios os seguintes senhores: Drs. MARIA ALICE ANDRADE MARTINS, HORÁCIO MAGGIOLLY NOVAIS, MERCEDES MANUELA ALMEIDA PAIS e RUI MANUEL VASSALO NAMORADO ROSA; Eng.^{os} JÚLIO FREIRE DE ANDRADE, JOÃO CÂNDIDO DE ANTAS FURTADO COELHO, LUÍS EDUARDO DE OLIVEIRA DOS SANTOS FERRO, ANTÓNIO DE CAMPOS PIRES DE MATOS e MARIA CELINA RESENDE LOPES RODRIGUES; e ANTÓNIO JOSÉ PEREIRA DOMINGOS, JORGE MANUEL DE SOUSA DUARTE PEDRO, FERNÃO FONSECA CALDEIRA PRAZERES e CARLOS MANUEL ALVES RIBEIRO.

Foram apresentadas pelo secretário as contas relativas à última gerência, as quais foram aprovadas. Procedeu-se em seguida à leitura do relatório das actividades científicas do núcleo.

Entrando na ordem do dia, o Sr. Presidente propôs dividi-la em três períodos: período de discussão de propostas para a nova direcção; suspensão para a elaboração das listas e, finalmente, a votação. Pediu a palavra o Sr. Prof. Eng.^o PIERRE LAURENT, para propor que a antiga direcção fosse reconduzida por aclamação, tendo levantado objecções o Lic.^o RAUL DAVID GOMES e tendo pedido esclarecimentos o Lic.^o RUI NAMORADO ROSA. Nestas condições, o Sr. Presidente propôs que se votasse em primeiro lugar a proposta do Lic.^o RAUL DAVID GOMES, que, no entanto, declarou não ter feito uma proposta sujeita a votação. Entendendo o Sr. Presidente não ser necessário, nestas condições, um período para a organização das listas, procedeu-se à votação, sendo a antiga direcção reconduzida e tendo quatro sócios manifestado a sua discordância. No período após a ordem do dia, os Lic.^{os} RAUL DAVID GOMES e RUI NAMORADO ROSA fizeram considerações em que manifestaram a sua discordância do processo usado pela mesa.

REUNIÃO DE FEVEREIRO

No Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, reuniu-se, no dia 6 de Fevereiro de 1964, a Sociedade Portuguesa de Química e Física (núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor KURT JACOBSON. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia foram admitidos como sócios os seguintes senhores: Dts. JOAQUIM JOSÉ MENDES CIPRIANO, MARIA ÁUREA DA CONCEIÇÃO MAIA, MÁRIO ABEL DE QUINTANILHA e MENDONÇA MANTAS, AUGUSTO MANUEL CELORICO MOUTINHO e CARLOS ALBERTO DOS SANTOS SOARES; Eng.^{os} ADOLFO GIL EJARQUE, JOSÉ LUÍS CARDOSO PEREIRA, JOÃO TELO DE SEABRA GARCIA PULIDO e RUI FERNANDO DA CRUZ VASCONCELOS.

Ainda no período de antes da ordem do dia, foi resolvido exarar um voto de profundo pesar pelo falecimento do sócio n.º 3 do núcleo do Porto, Dr. TEÓFILO VAISSIER.

Entrou-se em seguida na ordem do dia, tendo sido dada a palavra ao Sr. Prof. Eng.^o BERNARDO JEROSCH HEROLD, que apresentou uma comunicação intitulada «Novos resultados sobre a adição de metais alcalinos a 0-diarilbenzenos». após o que foi encerrada a sessão.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

XXII CONFERÊNCIA

LONDRES, 5 A 9 DE JULHO DE 1963

RELATÓRIO DA DELEGAÇÃO DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

ANTÓNIO JORGE ANDRADE DE GOUVELA

Foi para mim extremamente honroso representar a Sociedade Portuguesa de Química e Física como delegado à XXII Confe-

rência da União Internacional de Química Pura e Aplicada. Dessa missão vou dar um resumido relato e formular algumas considerações sobre as actividades da União, sobre a nossa posição actual nesta importante associação internacional e sobre o sentido em que deveria evoluir essa posição.

Os objectivos estatutários da União Internacional de Química são de promover a cooperação entre os químicos; de estudar tópicos, de importância internacional, de química pura e aplicada que necessitem de regulamentação, de padronização ou de codificação; de cooperação com outras organizações internacionais que tratem de assuntos de natureza química; e de contribuir para o avanço da química pura e aplicada, em todos os seus aspectos.

A União é composta do Conselho, do Bureau (Administração), dum Comité Executivo, de Divisões, que podem ser compostas por secções, por comissões, aderentes às divisões ou secções, ou por outros corpos determinados pelo Conselho. As conferências realizam-se de dois em dois anos e consistem, por decisão do Bureau, em séries de reuniões do Conselho, dos comités de divisão, de certas secções, comissões, subcomissões, etc. Um congresso é efectuado a seguir à conferência, tratando de progressos de aspectos particulares da Química.

A União é governada pelo Conselho, em que há representações nacionais constituídas por delegados, cujo número depende da categoria em que cada nação, por intermédio das suas organizações aderentes, é admitida, categorias: A, seis delegados; B, quatro delegados; C, dois delegados; e D, um delegado. Portugal está na categoria C.

Nos intervalos de dois anos, entre as reuniões do Conselho, a administração é feita pelo Bureau, estabelecido pelo Conselho e constituído pelos oficiais da União (presidente, vice-presidente, secretário-geral e tesoureiro), pelo presidente cessante, pelos presidentes de secções e por membros eleitos pelo Conselho, em número não inferior a dez e em que cada país (organização aderente) não pode ter mais de um membro eleito.

O Bureau estabelece um comité executivo de oito membros (presidente da União, vice-presidente, secretário-geral, tesoureiro, presidente cessante e três membros eleitos pelo Bureau, entre os seus membros eleitos).

O trabalho científico da União é efectuado pelas divisões, que representam vários ramos da Química. Estas são criadas, modificadas ou dissolvidas pelo Conselho. Cada divisão é administrada por um comité de divisão, eleito pelos membros da divisão, com um máximo de dez membros, excepto em casos autorizados pelo Bureau; o presidente cessante da divisão é membro do comité de divisão; o presidente, o secretário-geral e o tesoureiro da União são, por dever do cargo, membros de todos os comités de divisão. Cada divisão pode ser dividida em Secções, cada uma administrada por um comité de secção; a organização e funções duma secção são semelhantes às das divisões (mais limitadas e mais restritas a um ramo da Química. Cada divisão ou secção inclui comissões, subcomissões ou outros corpos, sempre aprovados pelo Conselho. Os membros de divisão são os membros do comité de divisão, os membros dos comités das secções, dentro da divisão, e os membros titulares e associados das comissões e subcomissões, dentro da divisão.

São funções do comité de divisão: a) Propor ao Conselho

criação e dissolução de secções, comissões e subcomissões e nomeação de membros; b) Verificar o trabalho das secções, comissões e subcomissões; c) Planear e organizar simpósios, colóquios e outros programas, úteis ao desenvolvimento dos objectivos da divisão; Aconselhar o Bureau e o Conselho em matéria científica. Para assegurar cooperação entre as actividades de todas as divisões, o secretário-geral da União deve ser informado de todas as decisões tomadas pelos comités de divisões.

As comissões são criadas ou dissolvidas por recomendação dum comité de divisão. Cada comissão, de divisão ou de secção, terá como objectivo o estudo de tópicos de significado internacional, científico ou técnico, em aspectos de química pura ou aplicada. Cada comissão científica ou técnica será composta inteiramente por especialistas: membros titulares e, se necessário, membros associados. A escolha dum membro titular ou dum membro associado, por uma comissão, pode ter lugar numa reunião desta, ou por correspondência. A nomeação será então submetida, via comité de divisão, ao secretário-

Este breve apanhado teve como finalidade dar uma ideia da administração da União, sob os pontos de vista puramente administrativos e de actividades científicas.

Nas reuniões do Conselho da XXII Conferência foram pontos importantes: 1) Aprovação dos novos estatutos e regulamento (Julho, 1963); 2) Apresentação dos candidatos a presidente, vice-presidente, secretário-geral e tesoureiro da União e dos candidatos ao Bureau; 3) a. Aprovação de novos membros: Coreia e Viet-Name; b. Aprovação de mudanças de categoria: Índia, Austrália e Finlândia; 4) Relatório do presidente (1961-1962) e do tesoureiro (1961-1962); 5) Ratificação das nomeações do Comité de Finanças e do Comité de Redacção; 6) Orçamento de 1964 e orçamento provisório de 1965; 7) Ratificação pelo Conselho das decisões do Bureau no biénio anterior; 8) Aprovação dos relatórios dos presidentes de divisão; 9) Proposta de algumas regras provisórias de nomenclatura; 10) Eleições; 11) Datas e lugares da XXIII Conferência e do XX Congresso.

Como oficiais da União foram eleitos:

		Votos			
		Sim	Não	Nulos	
<i>Presidente</i>	Lord TODD	Grã-Bretanha	138	0	0
<i>Vice-presidentes</i>	Prof. W. KLEMM	Alemanha	100		2
	Prof. V. N. KONDRATIEV	Rússia	36 (não foi eleito)		
<i>Secretário-geral</i>	Dr. R. MORF	Suíça	126	8	4
<i>Tesoureiro</i>	Prof. J. C. BAILAR JR.	E. U. A.	138	0	0

Resultado das eleições para o Bureau:

		Votos	
<i>Membros:</i>	Prof. V. N. KONDRATIEV	Rússia	134
	Dr. P. C. CARMAN	África do Sul	44 (não foi eleito)
	Prof. O. GABRIELSON	Suécia	120
	Prof. D. GINSBURG	Israel	78
	Prof. J. LECOMTE	França	128
	Prof. D. MAROTTA	Itália	98
	Prof. S. I. MIZUSHIMA	Japão	130
	Prof. C. NENITZESCU	Roménia	50 (não foi eleito)
	Dr. A. L. G. REES	Austrália	130
	Prof. G. SCHAY	Hungria	52 (não foi eleito)
	Dr. H. W. THOMPSON	Grã-Bretanha	136
	Prof. A. R. TOURKY	República Árabe Unida	58 (não foi eleito)
	Prof. P. VERKADE	Holanda	102
	Dr. V. DEULOFEU	Argentina	110

-geral, para aprovação pelo Conselho e pela organização aderente a que o nomeado pertence. Os relatórios das comissões são enviados, via comité de divisão, ao Bureau e depois submetidos ao Conselho.

Os congressos, sob os auspícios da União, têm como matéria ramos da Química representados pelas divisões ou secções da União. O Conselho delibera quanto ao âmbito e finalidade de cada congresso, devendo cobrir, por rotação conveniente, todos os ramos da Química, Pura e Aplicada; decide, também, o local e data da realização dessas reuniões. Os arranjos são postos a cargo de um comité estabelecido na nação hospedeira; este comité terá a cooperação do Bureau, dos oficiais da União e dos comités de divisões apropriados.

Os estatutos foram aprovados por unanimidade, com ligeiras modificações de forma, embora a delegação francesa deseje apresentar algumas modificações dentro de seis meses.

Israel levantou a questão da participação internacional em reuniões, sem impedimento dependente de relações diplomáticas; foi nomeada uma comissão para tratar deste assunto.

Foram considerados os relatórios dos presidentes de divisão: O Prof. SCHWAB (Alemanha) apresentou o relatório da secção de Química Física, correspondente às comissões de: 1) Símbolos e terminologia; 2) Termodinâmica e termoquímica; 3) Electroquímica; 4) Macromoléculas; 5) Resultados experimentais e padrões; 6) Espectroscopia; 7) Colóides e química de superfícies; 8) Radioactividade aplicada.

O presidente cessante da secção de Química Inorgânica, Prof. EMELEUS (Grã-Bretanha), apresentou o relatório da secção, referente às comissões de: 1) Pesos atómicos; 2) Nomenclatura inorgânica; 3) Altas temperaturas; 4) Geoquímica. Foi nomeado presidente desta secção o Prof. DE BOER (Holanda). O presidente cessante da secção de Química Orgânica, Prof. ERDTMAN (Suécia), apresentou o relatório correspondente à Comissão de Nomenclatura. Foi nomeado presidente de secção o Prof. MARION (Canadá).

Por falecimento do presidente da secção de Química Biológica, Prof. EARL J. KING, o relatório da secção foi apresentado pelos presidentes das comissões: 1) Nomenclatura, Abreviações e símbolos para nomes químicos de interesse especial em Química Biológica, pelo Prof. W. KLYNE (Grã-Bretanha); 2) Proteínas, pelo Prof. K. BAILEY; 3) Química aplicada à Clínica, pelo Dr. M. E. FREEMAN (E. U. A.). Foi nomeado presidente de secção o Prof. W. SPERRY (E. U. A.).

O Prof. H. MALISSA (Áustria), presidente da secção de Química Analítica, apresentou o relatório da secção, referente às comissões de: 1) Reacções analíticas; 2) Técnicas microquímicas; 3) Nomenclatura; 4) Métodos ópticos e espectroquímicos; 5) Resultados electroquímicos; 6) Resultados sobre equilíbrio.

O presidente cessante da secção de Química Aplicada, Dr. J. H. BUSHILL (Grã-Bretanha), apresentou o relatório da secção, referente aos Serviços de Substâncias Perigosas e Padrões Internacionais de Alimentos, e das comissões de: 1) Alimentos; 2) Indústrias de fermentação; 3) Matérias gordas; 4) Óleos de fusel; 5) Água, esgotos e desperdícios; 6) Polpa e papel; 7) Toxicologia e higiene industrial; 8) Pesticidas; 9) Plásticos e altos polímeros. Foi nomeado presidente de secção o Prof. R. TRUHAUT (França).

Todos os relatórios foram aprovados e não houve decisões importantes.

Ensino da Química. Foram considerados problemas de educação científica e do ensino da Química. Uma comissão organizada pelo Bureau estabelece ligação com a UNESCO e a OECD. Convém estabelecer contacto com estas actividades e, particularmente, com o Comité para o Ensino da Química, reunido pela primeira vez em 11 e 12 de Julho passado, fora do âmbito da Conferência.

Deliberou-se que a XXIII Conferência reúna em Paris, em 1965, e que o XX Congresso se realize em Moscovo, a seguir.

POSIÇÃO ACTUAL

DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA NA UNIÃO

Temos, exclusivamente, dois lugares no Conselho, o mais alto organismo da União, posições que não devemos de maneira alguma descuidar. Contudo, o Conselho, pela sua natureza, com representação de todos os países aderentes, onde os assuntos chegam já bem estudados, onde a actividade é pequena, por se limitar a uma reunião de dois em dois anos, e onde os assuntos científicos não são profundamente discutidos, limitando-se a deliberações sobre estudos previamente feitos, não permite uma intensa intervenção na vida da associação. Uma intensificação da nossa acção nas actividades da União terá de alcançar-se

por porfiado esforço a exercer-se, principalmente, através das actividades científicas, em que actualmente temos possibilidades de marcar uma posição honrosa. Se quisermos, podemos participar e colaborar activamente nos congressos, simpósios, colóquios e outras reuniões de carácter científico da União, o que, por melhor conhecimento dos nossos químicos, lhes abrirá a entrada nas divisões, secções e comissões científicas. Sob o ponto de vista científico, estas serão tarefas bem possíveis para nós, porque temos um grupo relativamente numeroso de cientistas, bem preparados, que poderão constituir uma digna representação da ciência química portuguesa. Com este fim, teremos desde já de considerar, em pormenor, as nossas possibilidades de participação nas actividades científicas da União, no biénio de 1964-1965. Parece-me que haveria conveniência que em cada núcleo da Sociedade, por intermédio das Secções de Química e Física das Universidades, dos Centros de Estudos e dos Laboratórios e Institutos de Investigação, se organizasse um grupo ou comissão que sugerisse a contribuição de cada núcleo, sugestões que finalmente definiriam a participação da Sociedade nas actividades científicas da União.

Neste sentido desejo apresentar algumas sugestões para o biénio de 1964-1965. Temos, em primeiro lugar, de considerar os programas das reuniões científicas internacionais, neste período, e de verificar as possibilidades de neles participarmos activamente. Em segundo lugar, seria de muito interesse uma nossa proposta para se realizar em Portugal uma reunião científica, sob a forma de um simpósio, em 1965.

Consideremos o programa já conhecido:

- 1) XXIII Conferência, a realizar em Paris, em 1965. A Sociedade Portuguesa de Química e Física tem necessidade de enviar os dois delegados a que tem direito, devendo ser indicados com antecedência grande e serem-lhe atribuídas certas missões.
- 2) XX Congresso, a realizar em Moscovo, a seguir à Conferência, em 1965. Não se conhecem ainda pormenores, mas parece que incidirá sobre assuntos de Química Física, Química Inorgânica e Tecnologia Química, pelo menos com dois simpósios sobre «Plasma» e «Geoquímica». É da maior importância uma activa e, relativamente, numerosa participação da Sociedade neste Congresso, devendo desde já trabalhar-se neste sentido. Parece-me possível a nossa participação no simpósio sobre «Plasma» e, também, nas outras secções.
- 3) Simpósios, reuniões e congressos. Estão anunciados para 1964:

- a) Simpósio Internacional sobre a Química de Produtos Naturais, em Kyoto (Japão), de 12 a 18 de Abril de 1964. A secretaria da União estabelece viagens, em grupos, com reduções de 30 a 45 %. Temos possibilidades neste assunto, contrariadas financeiramente pela distância.
- b) 14.^a Reunião Anual da Sociedade de Química Física, em Bordeus, de 25 a 29 de Maio. Assunto: Estrutura de Radicais Poliatómicos. Temos muito boas possibilidades nesta matéria e torna-se necessária a participação portuguesa.
- c) Simpósio Internacional sobre «Mecanismos de Reacções Orgânicas», em Cork (Irlanda), de 20 a 25 de Julho.
- d) Congresso Internacional sobre «Catálise», em Amsterdão (Holanda), de 20 a 25 de Julho. Mecanismo da Catálise Heterogénea.

- e) Simpósio internacional sobre fotoquímica orgânica em Estrasburgo (França) de 19 a 25 de Julho de 1964.
- f) Congresso internacional de polarografia Southampton (Grã-Bretanha), de 19 a 25 de Julho.
- g) 5.^a Simpósio Internacional sobre «Reactividade de Sólidos», em Munique (Alemanha), de 2 a 8 de Agosto.
- h) 12.^a Assembleia Geral da União Astronómica Internacional, em Hamburgo (Alemanha), de 25 de Agosto a 3 de Setembro.
- i) Simpósio Internacional sobre «Química de Coordenação», em Viena (Áustria), de 7 a 11 de Setembro.

O Núcleo de Coimbra, que eu melhor conheço, poderia dar contribuição ao «Simpósio sobre Química de Produtos Naturais», à «14.^a Reunião Anual de Química Física» e ao «Simpósio Internacional sobre Química de Coordenação». Em referência à proposta de um simpósio internacional em Portugal, considero que o assunto mais conveniente seria o de «Espectroscopia, com aplicações à Química». Suponho, com sólido fundamento, que poderíamos assegurar a colaboração de cientistas de renome mundial em vários ramos da espectroscopia, nomeadamente, na espectrografia de ressonância magnética e na espectrometria das radiações α , β , X e γ . Para este simpósio teríamos uma digna contribuição de cientistas portugueses, cuja actuação poderia ser desde já especificada. Setembro de 1965 seria a altura mais conveniente; sugiro para sua localização Coimbra. Todas estas actividades exigem desde já um intenso esforço.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

INSTITUTO DE QUÍMICA DO CANADÁ REUNIÕES EM 1964

8 de Maio — Conferência da Divisão de Borrachas, em Niagara Falls, Ontário, seguida por uma reunião internacional do Ontario Rubber Group e do Buffalo Rubber Group. Podem ser prestadas informações pelo presidente da Divisão: W. A. CLINE, Canadian General Tower Co., Ltd., Galt, Ontário, Canadá.

De 27 a 29 de Maio — 12th Canadian High Polymer Forum, Cardy Alpine Inn, Ste. Marguerite, Quebec (organizado pelo Conselho Nacional de Investigação, em cooperação com o Instituto de Química do Canadá).

De 1 a 3 de Junho — 47.^a Conferência Anual do Instituto de Química do Canadá, em Kingston, Ontário, incluindo secções de engenharia química, revestimentos protectores, instrumentação e química analítica, além de química inorgânica, química orgânica, química-física, bioquímica e educação química.

De 27 a 29 de Agosto — Simpósio sobre intermediários reactivos em Química Orgânica (nitrenos e carbenos, radicais livres, iões carbónio), organizado pela Divisão de Química Orgânica da Universidade de Laval, Quebec.

De 2 a 4 de Setembro — Simpósio sobre química inorgânica a elevadas temperaturas, organizado pela Divisão de Química Inorgânica do Instituto, Carleton University, Ottawa, Ontário.

De 9 a 11 de Setembro — Simpósio sobre cinética de reacções de pirólise, organizado pela Divisão de Química-Física do Instituto, Universidade de Ottawa, Ottawa, Ontário.

De 14 a 16 de Setembro — Associação Canadiana de Espectroscopia Aplicada e Divisão de Química Analítica do Instituto, Ottawa, Ontário.

De 15 a 16 de Outubro — Simpósio sobre bioenergética, Divisão de Bioquímica do Instituto, Universidade de Western Ontario, London, Ontário.

De 26 a 28 de Outubro — «Process Engineering» — 14.^a Conferência de Engenharia Química do Canadá, Divisão de Engenharia Química, Sheraton-Connaught Hotel, Hamilton, Ontário.

De 30 de Novembro a 1 de Dezembro — Associação de Investigação do Mercado da Química e Divisão de Economia Química do Instituto, Queen Elizabeth Hotel, Montreal, Quebec.

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E ARMAZENAGEM DE MOLÉCULAS MARCADAS

Realizou-se em Bruxelas de 13 a 16 de Novembro de 1963 uma conferência subordinada a este tema e organizada pela comissão do EURATOM.

Durante os quatro dias da conferência reuniram-se 180 cientistas representando os principais laboratórios dos países da Comunidade do EURATOM e de 13 outros países, discutindo problemas de «marcação» de numerosas substâncias químicas com isótopos radioactivos ou estáveis.

No seu discurso de apresentação, o Sr. P. DE GROOTE, membro da comissão do EURATOM, apresentou diversos exemplos de trabalho específico realizado pela Comunidade, por meio de contratos de investigação e de armazenagem de moléculas marcadas, mencionando em particular:

a existência de um «banco de moléculas marcadas»;

o contrato assinado pelo EURATOM para marcação de dois compostos de colesterol com carbono-14;

— o fornecimento pelo EURATOM de ácido giberélico-¹⁴C.

Entre os trabalhos apresentados devem mencionar-se: o do Prof. J. ROCHE, reitor da Universidade de Paris, com uma revisão das aplicações de radioisótopos em bioquímica, o do Dr. J. R. CATCH, chefe do departamento de química orgânica de The Radiochemical Centre de Amersham (Inglaterra) sobre métodos bioquímicos de preparação, o do Dr. L. PICHAT do Commissariado de Energia Atómica Francês que apresentou uma revisão de métodos de preparação envolvendo sínteses químicas, o do Prof. D. SAMUEL, do Instituto Weizmann, de Israel, sobre o problema da utilização de isótopos estáveis de oxigénio, e o do Prof. B. M. TOLBERT, da Universidade de Colorado, sobre problemas de armazenamento.

As actas desta conferência devem ser publicadas no primeiro semestre de 1964.

SIMPÓSIO INTERDISCIPLINAR SOBRE PROGRESSOS EM MATERIAIS

Organizado pelo North-Western Branch of the Institution of Chemical Engineers (16 Belgrave Square, London S. W. 1), realiza-se em Manchester, de 6 a 9 de Abril de 1964, um simpósio dedicado ao estudo dos mais recentes progressos veri-

ficados na ciência e tecnologia dos materiais. Serão examinadas as limitações impostas pelos materiais ao progresso da tecnologia moderna, juntamente com o desenvolvimento verificado para corresponder às crescentes exigências da indústria. É intenção dos organizadores considerar o assunto sob um amplo ponto de vista da moderna tecnologia e não restringi-lo ao campo da engenharia química.

Todos os trabalhos apresentados serão distribuídos antes das reuniões, que serão consagradas aos seguintes temas:

- Desenvolvimento e expansão da ciência dos materiais
- Filosofia da investigação de materiais
- O desafio à ciência dos materiais, na indústria química
- Projectar para ambientes difíceis
- Materiais para descargas em gases
- Materiais para conversores nucleares termoiónicos
- Progressos na aplicação de semicondutores
- Aperfeiçoamentos em geradores de potência
- Necessidades futuras de materiais aperfeiçoados, para motores de jacto
- Novos aspectos da teoria das deslocacões
- Natureza da ordem e desordem em materiais cristalinos
- Estrutura e propriedades de sistemas heterofásicos
- Natureza do estado vítreo
- Aços nos novos ambientes
- Propriedades e comportamento de metais, perante temperaturas extremas
- Aços de alta resistência
- Materiais em contacto com sódio líquido
- Reforço fibroso de metais
- Progressos em plásticos
- Utilizações de plásticos em engenharia
- Materiais de borracha e plásticos em indústrias aerospaciais
- Borrachas celulares utilizadas em quimicotecnia
- Aperfeiçoamentos nas espumas rígidas de poli-uretano.

SIMPÓSIO SOBRE COMPOSTOS ORGANOFOSFÓRICOS

A divisão de química orgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada e a Gesellschaft Deutscher Chemiker organizam, de 20 a 23 de Maio de 1964, em Heidelberg, um simpósio sobre compostos organofosfóricos. Este simpósio, que se realizará no Departamento de Química Orgânica da Universidade de Heidelberg, será dedicado aos seguintes assuntos:

- I. Preparação e propriedades dos compostos organofosfóricos
 - a) Preparação e propriedades das fosfinas
 - b) Compostos cíclicos organofosfóricos
 - c) Preparação e propriedades dos sais de fosfónio
 - d) Preparação e propriedades dos fosfinalquilídenos
 - e) Preparação e propriedades dos compostos de fósforo pentavalente
 - f) As reacções de MICHAELIS-ARBUSOW e PERKOW
 - g) Reacções envolvendo radicais fosfóricos
 - h) Ligação química em compostos fosfóricos.
- II. Sínteses com compostos organofosfóricos e seus mecanismos de reacção

- a) Olefinação com fosfinalquilídenos
- b) Outras reacções com fosfinalquilídenos
- c) Olefinação com compostos activados P-O
- d) Outras reacções com compostos activados P-O
- e) Condensações de compostos de carbonilo com fosfitos.

Todas as informações para este simpósio podem ser pedidas directamente à GDChGeschäftsstelle, 6 Frankfurt (Main), Postfach 9075, Alemanha.

17.^{AS} JORNADAS INTERNACIONAIS DE ESTUDO DE ÁGUAS

Sob a presidência do Prof. E. LECLERC, director-geral do CEBEDEAU, vão realizar-se em Liège, Bélgica, as 17.^{as} jornadas internacionais de estudo de águas, de 26 a 29 de Maio de 1964. As sessões de 26 e 27 de Maio serão dedicadas ao estudo de problemas de economia relativos à água para usos industriais e às águas residuais. Nos dias 28 e 29 de Maio haverá sessões dedicadas à 22.^a manifestação da Federação Europeia da Corrosão, sendo a do dia 28 dedicada à corrosão e a do dia 29 dedicada à anticorrosão.

Os resumos e os textos integrais das comunicações serão publicados em três números especiais da *Tribune du CEBEDEAU*. Todas as informações podem ser prestadas por: CEBEDEAU, 2, rue A. Stévert, Liège, Bélgica.

CONGRESSO INTERNACIONAL DA CORROSÃO MARÍTIMA E DAS INCUSTRAÇÕES

O Centre de Recherches et d'Études Océanographiques e a Association des Ingénieurs en Anticorrosion, como entidades organizadoras, acabam de distribuir a terceira circular relativa a este congresso que se realiza em Cannes de 8 a 13 de Junho de 1964 e cujas inscrições encerram no dia 15 de Maio de 1964, no Secretariado (C. R. E. O. — 1, quai Branly — Paris 7-). Trata-se da 23.^a reunião da Federação Europeia da Corrosão, sendo patrocinado pela O. C. D. E. e pelo Centro Francês da Corrosão (CEFRACOR). As três secções — vd. *Rev. Port. Quím.*, 5, 44, (1963) — serão presididas respectivamente por:

- Secção I — *Presidente*: Prof. J. MAYNE (Inglaterra)
Relator: Eng. PETROCOKINO (França)
- Secção II — *Presidente*: Prof. H. ENGELL (Alemanha)
Relator: Eng. HACHE (França)
- Secção III — *Presidente*: Dr. D. RAY (E. U. A.)
Relatores: Dr. DESCHAMPS (França
 e Dr. CALLAME (França)

Estas três secções reunirão separadamente, mas estão previstas três conferências plenárias, uma por secção, sobre assuntos de interesse geral. Embora as línguas oficiais do congresso sejam o francês e o inglês, as comunicações podem ser apresentadas na língua do autor, desde que sejam acompanhadas de um resumo em francês ou inglês. As discussões serão obrigatoriamente em francês ou inglês.

Para todas as secções do congresso está prevista interpretação simultânea em francês e inglês, tanto para as discussões como para as comunicações apresentadas nas línguas oficiais. Todas as comunicações serão publicadas, sendo distribuídos *pre-prints* a todos os congressistas, antes da abertura do congresso.

PROGRAMA DO ENCONTRO EUROPEU DA TÉCNICA QUÍMICA E DO CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ACHEMA 1964

A DECHEMA publicou já este programa, com edições em línguas alemã, inglesa e francesa, com 34 páginas de formato A4.

O Encontro Europeu da Técnica Química 1964, 52.^a manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química, compreenderá os seguintes congressos:

ACHEMA 1964, 14.^o Congresso-Exposição de Aparelhagem Química

Sessão solene e conferências 1964 da Gesellschaft Deutscher Chemiker

Jornadas anuais 1964 da DECHEMA

Jornada do Forum Atómico Alemão

Simpósio europeu «Novos materiais resistentes a esforços extremos, de ordem térmica, mecânica e química», 24.^a manifestação da Federação Europeia da Corrosão.

Em quatro salas diferentes realizar-se-ão 6 conferências plenárias e 150 conferências de discussão, distribuídas pelos seguintes grupos:

Valorização ou evacuação de produtos residuais gasosos, líquido^s e sólidos da indústria química

Novas experiências da técnica operatória electroquímica

Possibilidades e limites de utilização das instalações de cálculo electrónico, nas técnicas químicas

Transporte e utilização de misturas binárias

Medida e transformação dos resultados em técnica química

Técnicas de altas temperaturas em química: princípios e materiais de construção de fornos químicos e sua aplicação

Transporte e utilização de substâncias não-newtonianas

Permuta de matéria em sistemas de várias fases

Novos métodos físicos de análise química, especialmente métodos de dosagem de vestígios.

1 525 expositores, provenientes de 23 países, apresentarão os seus produtos em 21 pavilhões de exposição com uma área coberta de 90 000 m² e 10 000 m² de terrapleno.

O próximo congresso ACHEMA dividir-se-á nos seguintes domínios:

Investigação

Documentação

Técnicas de exploração, com grupos especiais (bombas e válvulas; aparelhagem industrial e acessórios; técnica da embalagem; prevenção de acidentes e protecção de mão-de-obra) Química

Ciência e técnica nucleares

Técnicas de laboratório

Técnicas de medida, de regulação e de automação
Técnica de materiais.

A Sociedade Portuguesa de Química e Física pode distribuir exemplares deste programa a todos os interessados.

XXVII CONGRESSO LUSO-ESPANHOL PARA O PROGRESSO DAS CIÊNCIAS

As inscrições para este Congresso, a realizar em Bilbao de 20 a 24 de Julho de 1964, encerram-se em 30 de Junho na Secretaria da Associação Portuguesa para o Progresso das Ciências (Praça do Príncipe Real, 14, 2.^o, Lisboa) e nos Núcleos Regionais do Porto (Centro de Estudos Humanísticos, Faculdade de Medicina) e de Coimbra (Instituto Botânico, Faculdade de Ciências). Os trabalhos distribuir-se-ão por 14 secções:

- 1.^a Secção — Matemática
- 2.^a » — Astronomia, Geodesia e Geofísica
- 3.^a » — Física
- 4.^a » — Geologia
- 5.^a » — Ciências Sociais
- 6.^a » — Teologia, Filosofia e Pedagogia
- 7.^a » — História e Arqueologia
- 8.^a » — Medicina e Cirurgia
- 9.^a » — Engenharia e Arquitectura
- 10.^a » — Geografia
- 11.^a » — Química
- 12.^a » — Biologia
- 13.^a » — Filologia e Literatura
- 14.^a » — Ciências Agronómicas

VIII CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Terá lugar em Viena, no Hotel Intercontinental, de 7 a 11 de Setembro de 1964, organizada pela Sociedade de Química Austríaca (Verein Osterreichischer Chemiker) e sob o patrocínio da União Internacional de Química Pura e Aplicada, a VIII I. C. C. O programa científico inclui seis conferências plenárias:

P. HARTMANN, Frankfurt/Main (Alemanha): «Neue Ansätze in der Theorie der Komplexionen und ihre physikalische Begründung».

J. LEWIS, Manchester (Inglaterra): «Metal-Metal-Interactions in Coordination Compounds».

E. L. MUETTERTIES, Wilmington/Delaware (USA): «Tetrahedral and Octahedral Cationic Chelates of the Main Group Elements».

F. G. A. STONE, Bristol (Inglaterra): «The Role of Organometallic Compounds in the Development of Coordination Chemistry».

J. A. SYRKIN, Moscovo (URSS): «The Nature of Bonding of Water Molecules in Crystallohydrates and Clathrates».

A. A. VICEK, Praga (Checoslováquia): «Intermediates of Electroreduction of Transition Metal Complexes».

Serão apresentadas 150 comunicações (todas por convite) sobre os seguintes ramos da química de coordenação:

Secção A — A natureza da ligação química em compostos de coordenação

Secção B — Novos compostos de coordenação

Secção C — Resultados e métodos de química de coordenação em solutos

Secção D — Diversos

Antes da realização da Conferência serão distribuídos a todos os participantes, longos resumos das comunicações apresentadas, de modo a facilitar as discussões.

Secretariado da Conferência: VIII I. C. C. C., Vienna Intercontinental Hotel, I. Johannesgasse 28, Viena, Áustria.

PUBLICAÇÕES

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTROSCOPY TOKYO — 1962

O Science Council of Japan publicou as actas deste simpósio, que se realizou em Tóquio de 10 a 14 de Setembro de 1962, e ao qual assistiram 637 cientistas japoneses e 168 estrangeiros, provenientes de 23 países. O programa científico compreendeu, além de quatro conferências plenárias, a apresentação de 249 comunicações, das quais 138 por participantes estrangeiros. A publicação da U. I. Q. P. A., *Pure and Applied Chemistry*, publicará as 23 comunicações cujos autores foram convidados a apresentá-las, assim como as conferências plenárias.

A comissão organizadora decidiu publicar, sob forma de volume, os textos das comunicações e conferências que os respectivos autores apresentaram previamente, agrupando-os em dez secções: Aspectos teóricos, Espectros de rotação e de rotação-vibração, Atribuição de espectros vibracionais, Espectros electrónicos, Moléculas instáveis, Rotação interna, Compostos orgânicos complexos, Compostos inorgânicos, Interação molecular, Técnicas e aplicações.

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA RELATÓRIO ANUAL — 1962

A Federação Europeia de Engenharia Química anuncia a publicação do seu relatório anual referente a 1962, no qual apresenta um resumo dos trabalhos realizados nos seus dez anos de existência. Criada em 1953 com o fim de encorajar o progresso no domínio da Química técnica, Aparelhagem química e Técnica de processos, na base federativa de uma colaboração europeia e internacional de agrupamentos técnico-científicos de interesse geral, a Federação divide este relatório em duas partes. Na 1ª parte faz-se uma descrição do trabalho realizado em 1962 e das reuniões efectuadas, apresentando-se também um calendário das reuniões futuras e indicando-se os nomes das perso-

nalidades que participam nas diferentes assembleias e nos diversos grupos de trabalho da Federação.

No fim de 1962 a Federação compreendia 35 agrupamentos de 18 países europeus e 11 sociedades correspondentes de 8 países do ultramar. Todos esses agrupamentos e respectivos endereços figuram neste relatório. Em 1962 registou-se a admissão da Associação dos Engenheiros Dinamarqueses, o que completa a representação de todos os países da Europa ocidental, assim como da Câmara Turca de Engenheiros Químicos e da Associação dos Engenheiros Alemães na Argentina, ambas como sociedades correspondentes.

A actividade da Federação manifesta-se por uma série de sessões e simpósios, dos quais o primeiro, sobre «Fragmentação», se realizou em Abril de 1962 em Francfort, reunindo 450 especialistas de 17 países diferentes, que examinaram os seguintes temas: Princípios basilares físicos e teóricos da fragmentação, Princípios basilares e evolução recente das máquinas de fragmentação, Técnica da aplicação, Fragmentação de materiais específicos. O primeiro simpósio, sobre «Água doce a partir da água do mar», teve lugar em Atenas, despertando vivo interesse junto de especialistas vindos dos países mediterrâneos e dos Estados Unidos. Foram os seguintes os temas examinados: Processos de evaporação, Processos de electrólise e Processos de congelação. As reuniões deste simpósio conduziram à constituição de um grupo de trabalho — «Água Doce a partir da Água do Mar». O 4.º Simpósio Internacional sobre Cromatografia em Fase Gasosa realizou-se em Junho em Londres, reunindo 710 participantes, de 23 nações. Durante este simpósio houve várias sessões especialmente dedicadas ao aprofundamento de discussões especializadas. O acontecimento científico mais importante do ano foi, porém, a organização em Londres do III Congresso da Federação Europeia de Engenharia Química, no fim de Junho, por ocasião da Second Chemical and Petroleum Engineering Exhibition. Neste congresso participaram 2 500 pessoas, provenientes de 30 países, que debateram temas no âmbito dos 4 simpósios seguintes: Symposium on Interaction between Fluids and Particles, Symposium on the Handling of Solids, Symposium on Process Optimisation and Symposium on the Physics and Chemistry of High Pressures. O relatório da Federação dá ainda informações pormenorizadas sobre numerosas outras reuniões científicas realizadas em 1962 e especialmente sobre a publicação dos respectivos relatórios.

Os grupos de trabalho são um dos instrumentos mais importantes da colaboração europeia no âmbito da Federação. Trabalham neles especialistas provenientes de diferentes países europeus, propostos para esta colaboração pelas associações-membros dos seus países e nomeados pelo Conselho de Administração da Federação. Esses grupos de trabalho podem ser constituídos em domínios determinados, a fim de obter uma colaboração europeia intensiva. As tarefas gerais dos grupos de trabalho são, por exemplo, o estudo de relatórios sobre progressos realizados, a sugestão de simpósios e sua administração, estabelecimento de programas de investigações científicas; cada grupo de trabalho discute e estabelece por si próprio o seu programa de trabalho. Existem actualmente os seguintes grupos: Quimicotecnia das Reacções Químicas, que organizou uma reunião em Maio, em Milão; Automação dos Processos Químicos, que examinou o seu programa de trabalhos em duas

reuniões; Fragmentação, criado em Abril de 1962, em Francfort, após a realização do 1.º Simpósio Europeu sobre Fragmentação; Técnica de Vácuo, Poluição do Ar — Tratamento de Gases de Evacuação em Quimicotecnica, Produtos Alimentares, Destilação e Água Doce a partir da Água do Mar, que discutiram os seus programas de trabalho. Este último grupo de trabalho realizou um simpósio em Maio.

Outra importante tarefa realizada pela Federação é a Documentação Europeia no domínio da Engenharia Química. Concentraram-se esforços no sentido da criação de um serviço rápido europeu de bibliografia, no domínio da técnica dos processos, cuja publicação está prevista para o próximo ano.

Na II parte do relatório anual da Federação Europeia de Engenharia Química apresentam-se os relatórios de trabalho das associações-membros e das sociedades correspondentes, nos quais se pode observar o trabalho realizado por estes agrupamentos no domínio da Engenharia Química. Nesta II parte apresenta-se ainda uma longa lista das personalidades que desempenharam papel importante nos diferentes países, no domínio da Engenharia Química.

O relatório anual de 1962, incluindo as partes I e II, foi publicado sob forma policopiada, compreendendo cerca de 200 páginas de formato A4. Foi estabelecido pelo secretariado-geral, administrado a título honorífico pela DECHEMA «Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen». Encontra-se redigido em alemão, em francês e em inglês e pode ser pedido aos escritórios de Francfort do secretariado-geral da Federação Europeia de Engenharia Química, ao preço de 20 DM para membros dos agrupamentos filiados e de 40 DM para os não membros.

UNIVERSAL DECIMAL CLASSIFICATION SPECIAL SUBJECT EDITION FOR NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY

A Federação Internacional de Documentação (7 Hofweg, The Hague, Netherlands) publicou uma edição especial com base nas recomendações feitas pela Autoridade de Energia Atómica do Reino Unido e editada com a assistência da Agência Internacional de Energia Atómica. Esta publicação, de grande utilidade para as instituições especializadas e para os centros de informação que utilizam a classificação decimal universal em assuntos relacionados com a ciência nuclear, é também útil como trabalho de referência para muitos outros campos de actividade.

Além da classificação decimal, este manual contém uma breve apresentação da classificação decimal universal, um índice alfabético pormenorizado, com cerca de 5 000 entradas, e ainda uma lista dos reactores nucleares instalados.

ANUÁRIO ACHEMA 1962-1964

A DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) acaba de publicar o Anuário para 1962-1964, em três volumes, com um total de 1 998 páginas, de formato A4, em três línguas, francês, inglês e alemão, editado por Dieter Behrens.

A publicação deste Anuário tem dois objectivos: permitir aos participantes do Congresso-Exposição ACHEMA 1964 preparar-se para esta reunião, que terá lugar em Francfort de 19 a 27 de Junho, de 1964 e servir de livro de referência sobre a investigação na Europa e os desenvolvimentos no domínio da química industrial, das técnicas operacionais e da aparelhagem química.

O primeiro volume, com 760 páginas de texto e 58 de índice, contém contribuições de 231 institutos europeus de investigação que se ocupam de investigação pura ou aplicada, no domínio da química industrial, da tecnologia ou da aparelhagem química. De uma maneira geral, essas contribuições descrevem a história da respectiva instituição e fazem uma apresentação das suas instalações, equipamento e aparelhagem mais importante. Dá-se frequentemente realce à parte de ensino, apresentando ao leitor as possibilidades de formação oferecidas. São particularmente extensos os relatórios sobre as investigações e os resultados obtidos após a publicação do Anuário ACHEMA 1959-1961, completados pela bibliografia relativa aos trabalhos publicados.

O segundo volume, com 453 páginas de texto, 135 de anúncios e 48 de índice, contém informações precisas, científicas e técnicas, dos expositores do Congresso-Exposição ACHEMA 1964, sobre os seus desenvolvimentos no campo da engenharia química. 230 fabricantes de aparelhagem enviaram relatórios, o que duplicou as dimensões deste volume em relação ao de 1959-1961. Estas informações provêm não só de fabricantes alemães, como também franceses, ingleses, suíços, etc. Quanto aos assuntos tratados, o domínio «Tecnologia dos materiais» foi largamente expandido; o subgrupo «Aparelhagem e acessórios» do grupo «Técnica da exploração» sofreu também grande desenvolvimento, o que não é para admirar quando se note que este grupo é sobretudo consagrado à preparação da água e tratamento de águas residuais, assim como à eliminação de resíduos. Os relatórios do grupo «Ciência e técnica nucleares» duplicaram de número.

O terceiro volume, com 528 páginas de texto, é editado numa edição francesa, outra inglesa e outra alemã, tendo o subtítulo «Guia de aparelhagem química na Europa», citando os 1 525 expositores do Congresso-Exposição ACHEMA 1964, provenientes de 23 países, enumerando a sua produção e indicando o seu lugar na exposição de Francfort. A parte mais importante deste volume é a que pretende responder à pergunta: «Quem nos informará?» Nesta secção apresentam-se mais de 7 000 tipos de aparelhos químicos, máquinas, instalações, instrumentos de medida e de regulação, materiais e acessórios para a ciência e a técnica. Este volume inclui ainda um léxico de aparelhagem química em 4 línguas: francês, inglês, alemão e espanhol.

Não podendo de modo algum ser utilizado como guia do visitante da exposição de Francfort — se outra razão não houvera, devido ao seu peso — este terceiro volume é particularmente útil como auxiliar na preparação da visita a essa exposição, para a qual a DECHEMA prepara um manual especial, que será entregue aos visitantes, à sua chegada a Francfort.

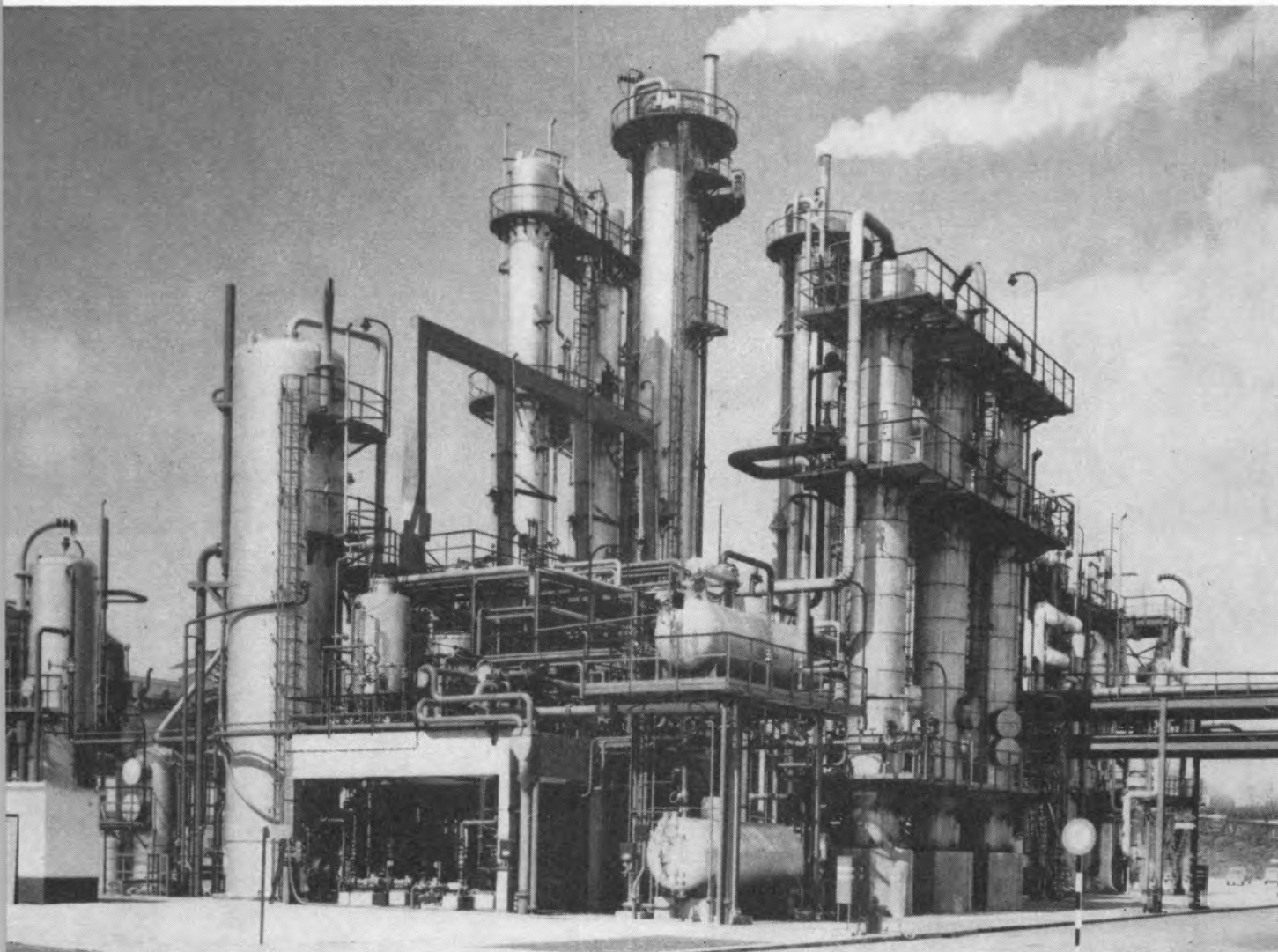
A utilidade do Anuário ACHEMA mantém-se para além do Congresso ao qual se refere, como guia e fonte de informação importante, para o estudo de problemas científicos, de desenvolvimento técnico ou de aquisição de determinada aparelhagem.

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

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

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

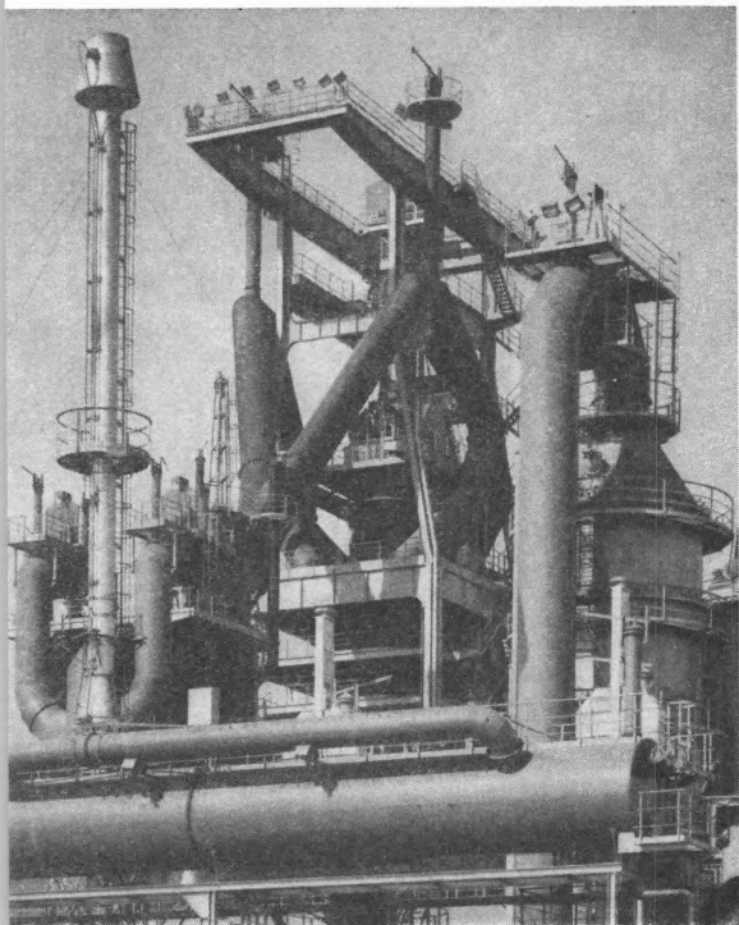


Instalação de produção de Hidrogénio

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

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

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



aço português
produtos siderúrgicos





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

centrífuga ADAMS

para micro-química

GRANDE VELOCIDADE

13.500 r.p.m. (15.500 F.C.R.)

EFICIENTE

Uma elevada F.C.R. combinada com uma cabeça angular permite uma rápida centrifugação.

VERSÁTIL

Cabeça para 8 tubos de 1 ml, 0,5 ml ou 0,25 ml, de vidro ou plástico.

TRAVÃO AUTOMÁTICO

Comandado por relógio.

SEGURA

Cada cabeça, sendo inspeccionada aos Raios X, assegura a ausência de defeitos.

Um interruptor impede a centrífuga de trabalhar com a tampa aberta,

SILENCIOSA e sem AQUECIMENTO, no trabalho.



CT — 3000

Fabricante :

CLAY ADAMS, INC. - U.S.A.

Representantes exclusivos :

SANITAS

TRAVESSA DO CARMO, 11-1.º — LISBOA — TELEF. 361182

ADUBOS COMPOSTOS

Os ADUBOS COMPOSTOS da SAPEC são preparados exclusivamente para resolver todos os problemas de adubação

Os ADUBOS COMPOSTOS da SAPEC significam:

- *adubações equilibradas*
 - *economia nos transportes*
 - *melhor conservação e armazenagem*
 - *fácil distribuição no campo*
 - *eficiência na fertilização*
-

sobre
adubos
compostos
consulte a



"SAPEC."

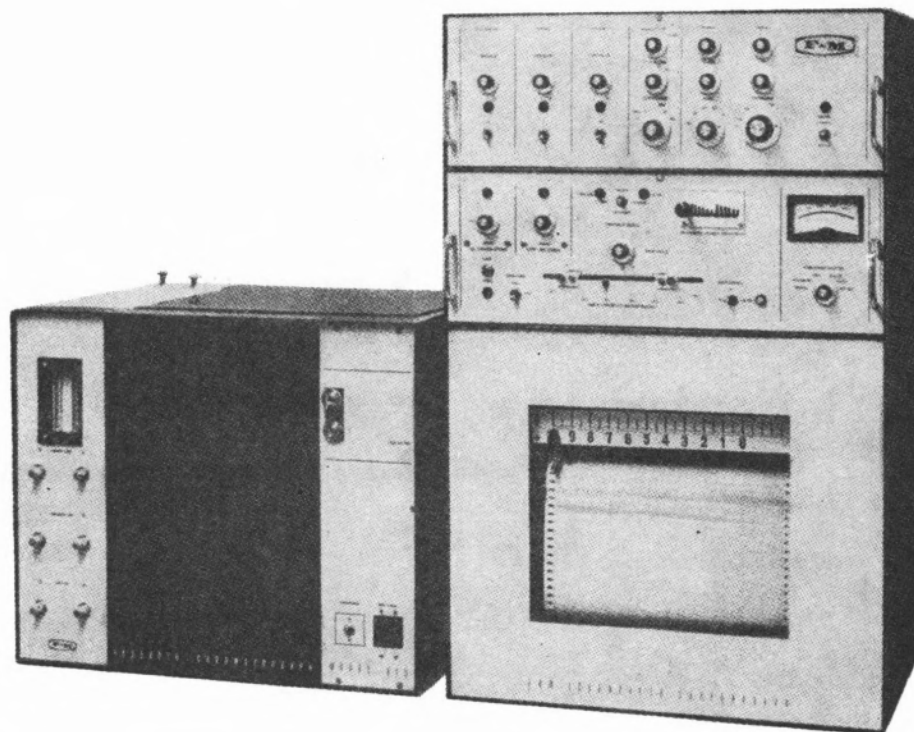
LISBOA — RUA VICTOR CORDON, 19 — TELEF. 36 64 26

PORTO — RUA SÁ DA BANDEIRA, 746, 1.º D. — TELEF. 2 37 27

DEPÓSITOS E REVENDEDORES NO
CONTINENTE, ILHAS E ULTRAMAR

CROMATÓGRAFO

F & M



- CONDUTIVIDADE TÉRMICA
- IONIZAÇÃO DE CHAMA
- CAPTURA DE ELECTRÕES
- «MICRO-CROSS SECTION»

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS :

EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO, L.^{DA}

Rua Pedro Nunes, 47 — Lisboa

Telefone 73 34 36

UMA ORGANIZAÇÃO

AO SERVIÇO

DA LAVOURA

NACIONAL

adubos

para todas
as culturas

grandes
fábricas

em
Setúbal

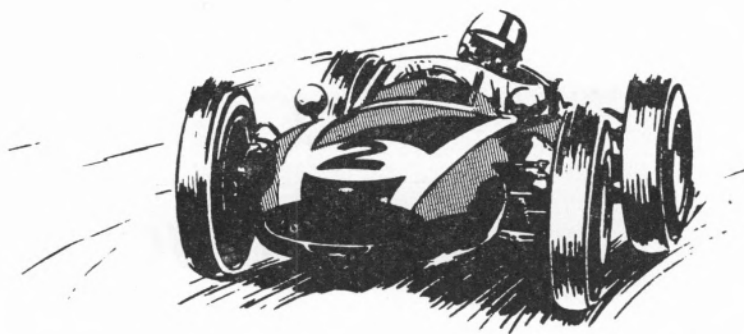


"SAPEC."

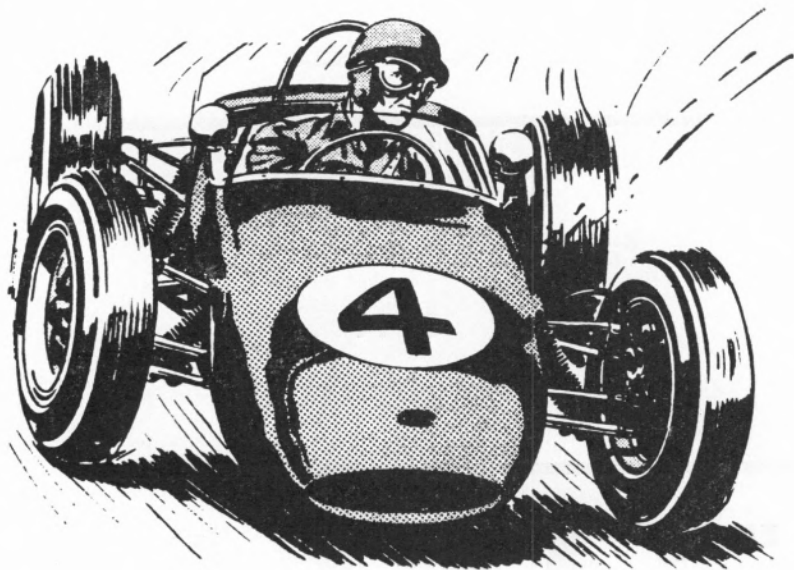
LISBOA — RUA VICTOR CORDON, 19 — TELEF. 36 64 26

PORTO — RUA SÁ DA BANDEIRA, 746, 1.º D. — TELEF. 2 37 27

DEPÓSITOS E REVENDADORES NO
CONTINENTE, ILHAS E ULTRAMAR



SACOR



SUPERCARBURANTE



Horácio Carvalho Macedo

*campeão nacional
de condutores
e campeão nacional
na categoria
grande turismo 1963*

Manuel Lopes Gião

*campeão nacional
na categoria
turismo 1963*

CIDLA • Distribuidores Exclusivos dos Lubrificantes SACOR

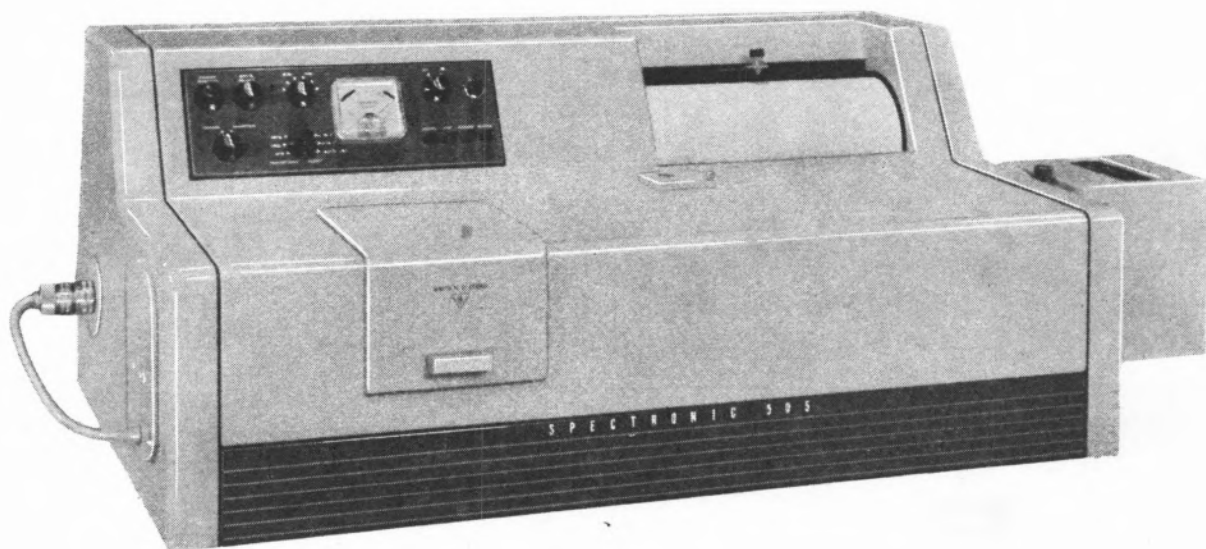


CAMPEONATO NACIONAL DE CONDUTORES

***OS CAMPEÕES NACIONAIS
DE AUTOMOBILISMO DE 1963
OBTIVERAM AS SUAS VITÓRIAS
USANDO EXCLUSIVAMENTE
PRODUTOS***

SACOR

**RESOLVE O SEU PROBLEMA
ESPECTRO-ANALÍTICO EM MINUTOS!**



SPECTRONIC 505

**ESPECTROFOTÓMETRO REGISTADOR
UV-VISÍVEL**

MONOCROMADOR DUPLO ————— FEIXE DUPLO

O espectrofotómetro registador SPECTRONIC 505 da Bausch & Lomb, marca o começo duma nova era no campo da espectrofotometria de registo totalmente automático.



MANUFACTURED BY
BAUSCH & LOMB ROCHESTER, NEW YORK
INCORPORATED

Peça catálogo, preços e referências aos representantes exclusivos para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, L.ª

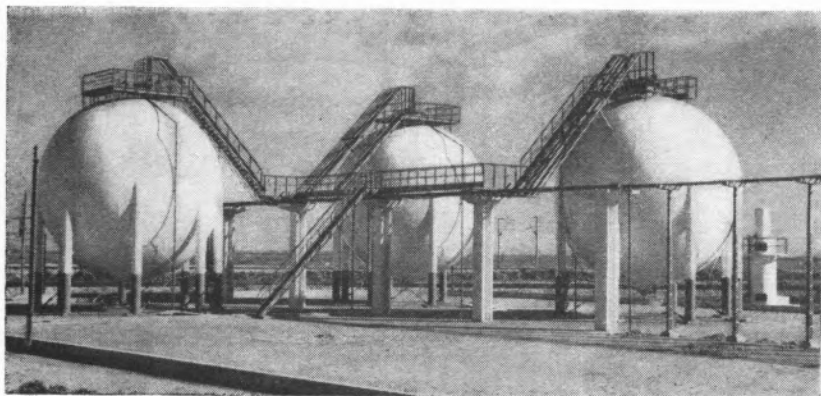
Casa fundada em 1854

Rua de Santo António, 137-145 PORTO Telefone 20254/5/6

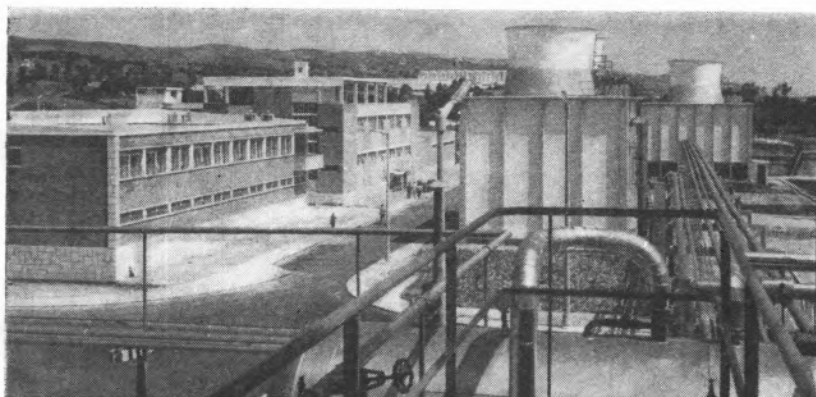
Rua Antero de Quental, 17-1.º LISBOA Telefone 553366

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

INSTALAÇÕES FABRIS EM ALVERGA



***Fabricantes
e
Distribuidores
de***

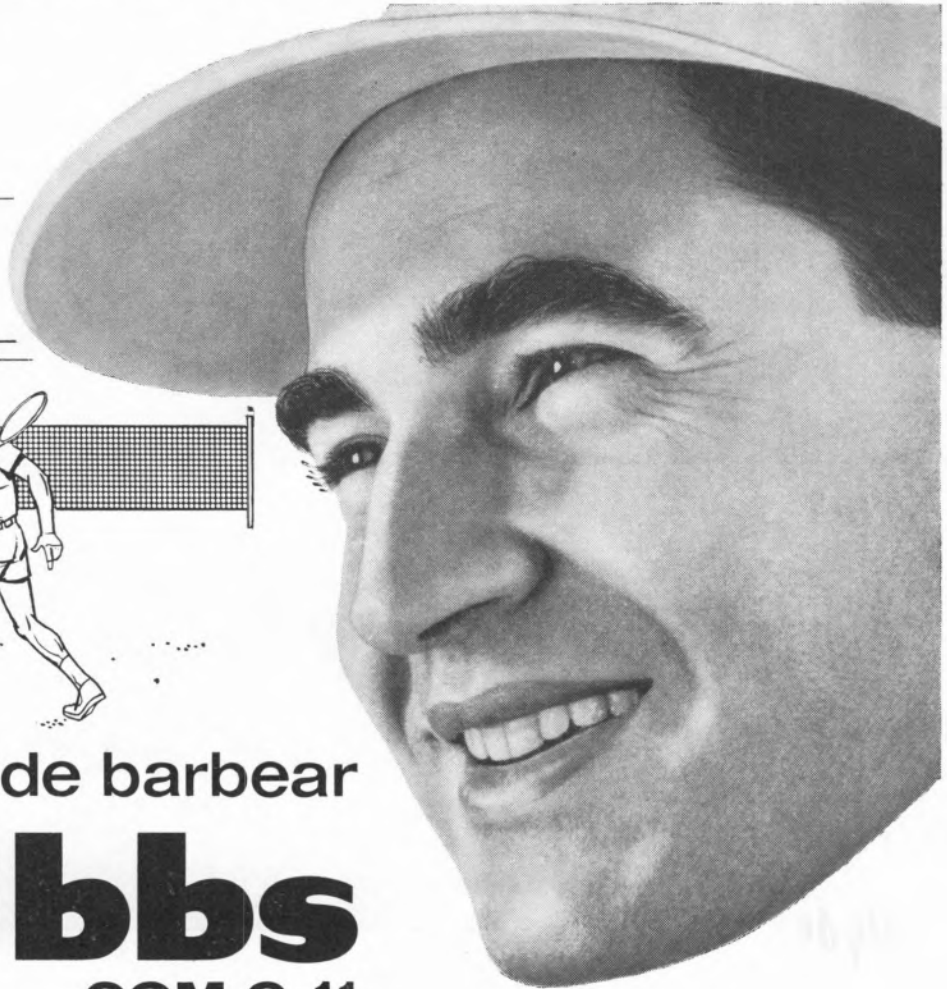
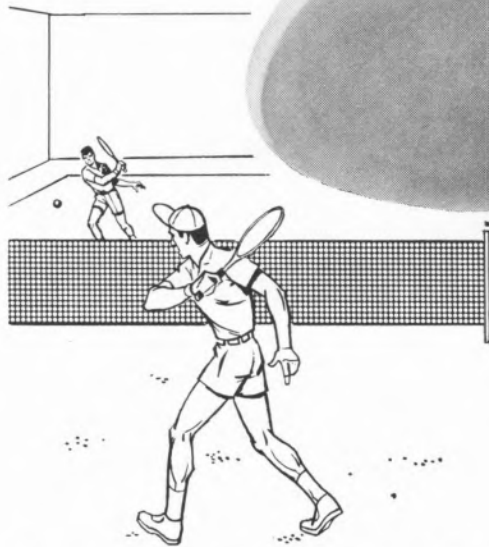


***Diluições Calcáreas de Nitrato de
Amónio **NITROLUSAL** a 20,5% e 26%
de azoto***

NITRATO DE CÁLCIO a 15,5% de azoto

***NITRAPOR - nitropotássico 20-0-18
26-0-10***

Especial para a barba dura



creme de barbear

Gibbs

COM G-11



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

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

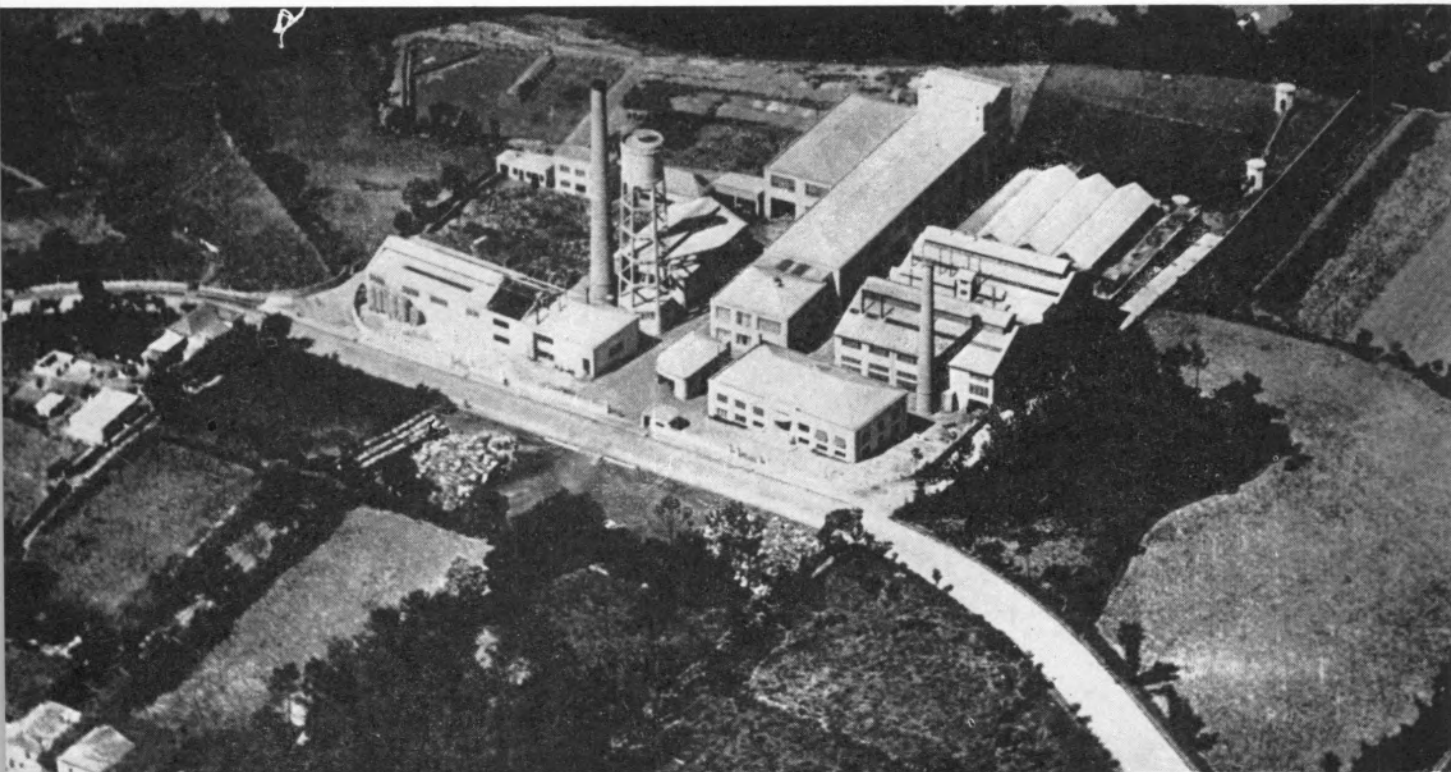
Gibbs contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.



Gibbs

PREÇO 15\$00

LEVER 63-G8-04



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal

Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipossulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus sais

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

Travessa da Espera, 3

Telef. P. B. X. 3 35 51 (9 linhas)

Lisboa

“produtos químicos e
farmacêuticos
fornecimentos para
farmácias e hospitais,,

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Medicamentos desde 1775

FARMÁCIA AZEVEDO, IRMÃO & VEIGA

24, Rua da Misericórdia, 32 - Telef. 323540

FARMÁCIA AZEVEDO, FILHOS

31, Rossio, 32 - Telef. 327478

SUCURSAIS: **PORTO** R. do Bonjardim, 215, 1.º

FARO Largo dos Mercados

CALDAS DA RAINHA

COIMBRA P. do Comércio, 39, 2.º

C. BRANCO Av. Marechal Carmona

TORRES NOVAS

VISEU R. Formosa, 111

ÉVORA R. Miguel Bombarda, 32

RÉGUA Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**

AÇORES

S. TOMÉ E PRÍNCIPE

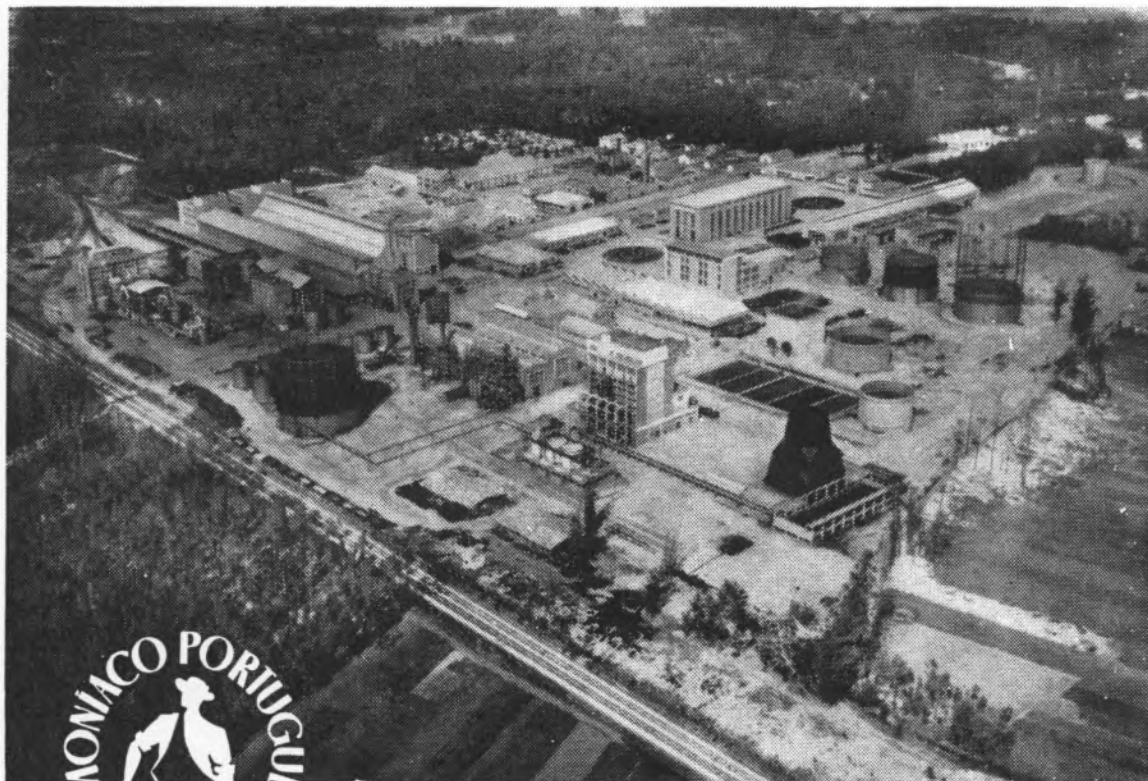
GUINÉ

CABO VERDE

ANGOLA

MOÇAMBIQUE

"AMONIACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

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

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

Companhia de Pólvoras e Munições de Barcarena

S. A. R. L.

*Arrendatária da Fábrica Militar
de Pólvoras e Explosivos*

A MAIS ANTIGA DO PAÍS

*Premiada com as mais altas recompensas
nas exposições a que concorreu*

*Depósitos de abastecimentos
nas principais cidades da Metrópole*

*Estanqueiros em todas
as localidades do País*

representantes exclusivos de pólvora de caça e de guerra **BALL-POWDER**

PRINCIPAIS
PRODUTOS
QUE FABRICA:

PÓLVORAS: Para caça, minas, pedreiras e outras aplicações; **RASTILHOS:** Simples (branco e alcatroado), Duplos (branco e alcatroado) e especial para minas; **PETARDOS DE TROIL** — **FACHOS** S/Holmes — **FOGUETÕES** para

socorros a náufragos — Artíficos para fins militares — **MINAS** anti-carros e anti-pessoais — Granadas A. C. — Instalações para o carregamento de granadas de vários calibres

Telefones: 95 99 27 - 95 99 45 - Direcção: 95 99 19
End. Teleg. ROBUR — Q U E L U Z

