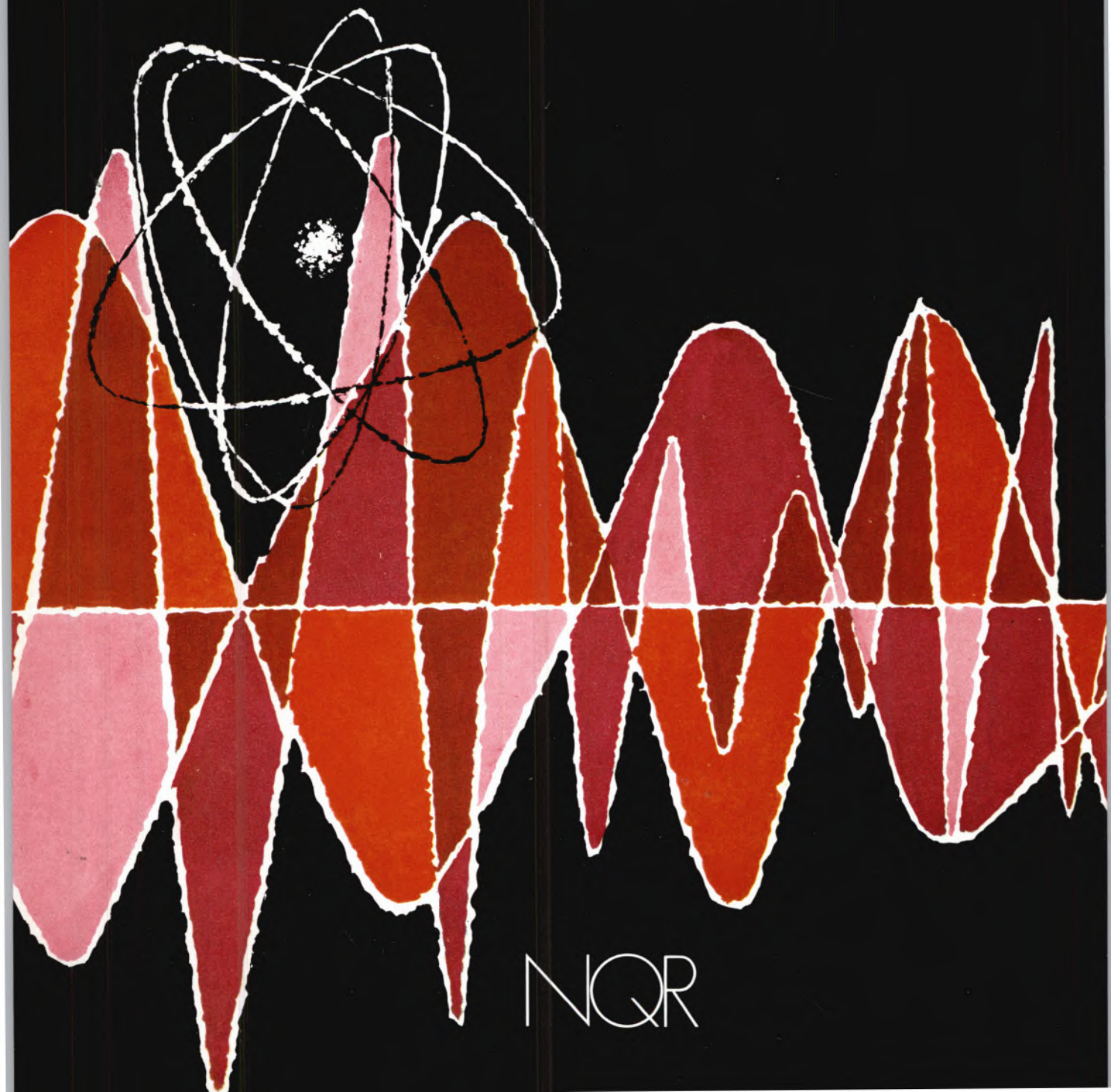




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 14(2) 65-128 (1972)



NQR

índice

- | | |
|--|---|
| A. A. S. C. MACHADO | 65 TRANSIÇÕES DE SPIN
EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS
II — INTERPRETAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
DE COMPLEXOS EM QUE OCORREM
TRANSIÇÕES DE SPIN |
| A. A. S. C. MACHADO | 83 TRANSIÇÕES DE SPIN
EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS
III — A INFLUÊNCIA DA NATUREZA
E GEOMETRIA DO LIGANDO
NO ESTADO DE SPIN |
| MARIA INÊS VALENTE SOARES
MARIA CÂNDIDA F. L. FERNANDES TAVARES | 96 ANÁLISE QUANTITATIVA
POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO
II — DETERMINAÇÃO DE LINALOL E CINEOLE
EM ÓLEO DE MANGERONA |
| J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. CÂNDIDA T. ABREU VAZ | 102 COMPLEXES OF TRANSITION METALS
WITH URAMILDIACTIC ACID |
| A. HERCULANO DE CARVALHO | 110 OLIGO-ELEMENTOS METÁLICOS
EM ÁGUAS MINERAIS PORTUGUESAS
— PRESENÇA DO CRÓMIO |
| J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
L. F. VILAS BOAS | <i>Notas</i>
115 N. Q. R. STUDIES
ON HYDROGEN BONDING
IN AMINE HYDROHALIDES |
| V. A. MEIRA SOARES
C. A. NIETO DE CASTRO
J. C. G. CALADO | 117 COMBINING RULES
IN MOLECULAR THEORIES
OF SOLUTIONS |
| KURT JACOBSON | <i>Actualidades</i>
122 ACERCA DA GÊNESE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS |
| | <i>Noticiário e Informações</i>
124 REUNIÕES INTERNACIONAIS
127 PUBLICAÇÕES |
-

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Delegado em Lourenço Marques

JORGE VEIGA

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)

Gravuras, composição e impressão

Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa

Capa e arranjo gráfico

Luís Filipe de Abreu

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

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. II — INTERPRETAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPLEXOS EM QUE OCORREM TRANSIÇÕES DE SPIN

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 65 (1972) (em português)

Discutem-se modelos usados para interpretação das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin, exemplificando-se para o caso de complexos de Fe(II). Prova-se que as três interpretações até agora apresentadas são afinal diferentes versões de um mesmo modelo, baseado na teoria de van Vleck. Sugere-se que a diversidade de comportamentos magnéticos encontrados experimentalmente resulta do efeito de mistura de termos de spin alto, baixo e intermédio, por acoplamento spin-orbital, sob a acção de distorções; e que o paramagnetismo residual elevado observado nas formas de spin baixo de complexos de Fe(II) resulta de os respectivos estados fundamentais serem, de facto, estados de spin misturado.

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. III — A INFLUÊNCIA DA NATUREZA E GEOMETRIA DO LIGANDO NO ESTADO DE SPIN

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 83 (1972) (em português)

Revêem-se os ligandos que formam complexos hexacoordenados de Fe(II), Co(II) e Fe(III) em que ocorrem transições de spin. A análise da geometria dos ligandos revela que, na vizinhança do ponto de cruzamento, os efeitos estéricos são tanto ou mais importantes que os efeitos electrónicos na determinação do estado de spin de um complexo ou das suas propriedades magnéticas, quando ocorre transição de spin. Discute-se, também, a influência do estado de spin na natureza das ligações químicas.

ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO. II — DETERMINAÇÃO DE LINALOL E CINEOLE EM ÓLEO DE MANGERONA

SOARES, Maria Inês Valente, TAVARES, Maria Cândida F. L. Fernandes

Rev. Port. Quím., **14**, 96 (1972) (em português)

Estudaram-se as possibilidades de doseamento, no I. V., de linalol e cineole em óleos de mangerona. Doseou-se o cineole a 1078 cm^{-1} e o linalol a 1103 cm^{-1} levando em consideração as interferências mútuas. Trabalhou-se com soluções em sulfureto de carbono tendo-se verificado que os erros que afectam os resultados são de 1,7 e 2,1 % respectivamente para o cineole e para o linalol. O método foi aplicado ao doseamento de quatro amostras de óleo de mangerona português.

COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH URAMILDIAACETIC ACID (COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM ÁCIDO URAMILDIAACÉTICO)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VAZ, M. Cândida T. Abreu

Rev. Port. Quím., **14**, 102 (1972) (em inglês)

Apresenta-se um método de competição para determinar constantes de estabilidade de complexos utilizando um eléctrodo selectivo de cobre. O método é aplicado à determinação das constantes de estabilidade dos complexos do ácido uramildiacético com vários metais de transição, Zn, Cd e Pb. Os resultados mostram que este ligando é particularmente poderoso entre os seus congéneres tetradentados, mas as anomalias verificadas relativamente aos metais alcalinos e ao Be, devem atribuir-se à incapacidade de adaptação do EDTA a iões de reduzidas dimensões ou com reduzida tendência para formar ligações covalentes, em resultado da sua configuração electrónica e baixo poder polarizante.

OLIGO-ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS MINEIRAIS PORTUGUESAS — PRESENÇA DO CRÓMIO

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., **14**, 110 (1972) (em português)

Apresentam-se para algumas águas minerais portuguesas, os resultados das determinações de vestígios de certos elementos metálicos (Cu, Co, Zn, etc.) usando de preferência as técnicas de separação com solventes selectivos ou com resinas iónico-permutadoras e dosagem por fotometria de absorção atómica. Relaciona-se a presença de Cr com as conclusões de trabalhos experimentais de autores norte-americanos sobre a acção favorável de micro-quantidades de Cr^{3+} no metabolismo da glucose, em homens, animais e em órgãos isolados (cristalino do rato).

notas

N.Q.R. STUDIES ON HYDROGEN BONDING IN AMINE HYDROHALIDES (ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA R.Q.N. SOBRE A FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÉNIO EM HALOGENETOS DE ALQUILAMÓNIO)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VILAS-BOAS, L. F.

Rev. Port. Quím., **14**, 115 (1972) (em inglês)

COMBINING RULES IN MOLECULAR THEORIES OF SOLUTIONS (REGRAS DE COMBINAÇÃO EM TEORIAS MOLECULARES DE SOLUÇÕES)

SOARES, V. A. Meira, CASTRO, C. A. Nieto de, CALADO, J. C. G.

Rev. Port. Quím., **14**, 117 (1972) (em inglês)

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. II — INTERPRETAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPLEXOS EM QUE OCORREM TRANSIÇÕES DE SPIN (TRANSITIONS DU SPIN EN COMPLEXES HEXACOORDONES. II — LES PROPRIETES MAGNETIQUES AUX ALENTOURS DU POINT DE CROISEMENT)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 65 (1972) (en portugais)

On discute les différents modèles utilisés pour interpréter les propriétés magnétiques de complexes sur lesquelles des transitions de spin ocorrent. L'exemple des complexes de Fe(II) est présenté. Les trois interprétations donnés ne sont que des versions différentes du même modèle, basé sur la théorie de van Vleck. On suggère que la différence de comportements magnétiques résulte de l'effect de mélange de themes de différent spin.

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. III — A INFLUÊNCIA DA NATUREZA E GEOMETRIA DO LIGANDO NO ESTADO DE SPIN (TRANSITIONS DU SPIN EN COMPLEXES HEXACOORDONES. III — L'INFLUENCE DE LA NATURE ET GEOMETRIE DES LIGANDES À L'ETAT DE SPIN)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 83 (1972) (en portugais)

Une révision des ligandes qui forment complexes hexacoordonés de Fe(II), Co(II) et Fe(III) avec des transitions de spin est présentée. L'analyse de la geometrie des ligandes montre que, aux alentours du point de croisement, les effects stereo-chimiques sont aussi importants, ou encore plus, que les effects électroniques, sur la détermination de l'état de spin d'un complexe et de ses propriétés magnétiques, lors de la transition de spin. On discute aussi l'influence de l'état de spin sur la nature des liaisons chimiques.

ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO. II — DETERMINAÇÃO DE LINALOL E CINEOLE EM ÓLEO DE MARGERONA (ANALYSE QUANTITATIVE PAR SPECTROMETRIE DANS L'INFRAROUGE. II — DOSAGE DU CINEOLE ET DU LINALOL DANS L'HUILE DE MARJOLAINE)

SOARES, Maria Inês Valente, TAVARES, Maria Cândida F. L. Fernandes

Rev. Port. Quím., **14**, 96 (1972) (en portugais)

Dans ce travail on étudie les conditions de dosage dans l'I.R. du cinéole et du linalol dans des huiles de marjolaine. Les frequences choisies pour la détermination quantitative sont 1078 cm⁻¹ pour le cinéole et 1103 cm⁻¹ pour le linalol avec un écart moyen de 1,7 % et de 2,1 % respectivement. Le méthode étudié a été appliqué au dosage de quatre échantillons de huile de marjolaine portugais.

Rev. Port. Quím., **14**, (1972)

résumés

COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH URAMILDIAACETIC ACID (COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION AVEC L'ACID URAMYLDIACETIQUE)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VAZ, M. Cândida T. Abreu

Rev. Port. Quím., **14**, 102 (1972) (en anglais)

On présente une méthode de compétition pour la détermination de constantes de stabilité de complexes par l'utilisation d'une electrode selectif de cuivre. La méthode peut être utilisée pour déterminer les constantes de stabilité de complexes formés avec l'acide uramildiacétique et quelques métaux de transition, Zn, Cd et Pb.

OLIGO-ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS MINEIRAIS PORTUGUESAS — PRESENÇA DO CRÔMIO (OLIGO-ELEMENTS METALIQUES PRESENTS EN EAUX MINERALES PORTUGAISES — PRESENCE DU CHROME)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., **14**, 110 (1972) (en portugais)

Certains elements metaliques ont été dosés en concentrations vestigiaries dans quelques eaux portugaises. Les séparations ont été faites par l'intermédiaire de solvents ou de résines échangeuses d'ions et le dosage par spectrométrie d'absorption atomique. La présence du Cr est rélationée avec les conclusions de travaux d'auteurs américains sur l'action favorable de la présence de micro-quantités de cet élément sur le métabolisme de la glucose.

notes

N. Q. R. STUDIES ON HYDROGEN BONDING IN AMINE HYDROHALIDES (ETUDES DE SPECTROSCOPIE DE R. Q. N. SUR LA FORMATION DE LIAISONS D'HYDROGENE DANS LES HALOGENURES D'ALKYLAMMONIUM)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VILAS-BOAS, L. F.

Rev. Port. Quím., **14**, 115 (1972) (en anglais)

COMBINING RULES IN MOLECULAR THEORIES OF SOLUTIONS (REGLES DE COMBINAISON EN THEORIES MOLECULAIRES DE SOLUTIONS)

SOARES, V. A. Meira, CASTRO, C. A. Nieto de, CALADO, J. C. G.

Rev. Port. Quím., **14**, 117 (1972) (en anglais)

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. II—INTERPRETAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPLEXOS EM QUE OCORREM TRANSIÇÕES DE SPIN (*SPIN TRANSITIONS IN HEXA-CO-ORDINATE COMPLEXES. II—MAGNETIC PROPERTIES NEAR THE CROSS-OVER*)
MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 65 (1972) (in Portuguese)

The models for the quantitative interpretation of the magnetic properties of complexes near the «cross-over» have been reviewed and discussed using Fe(II) complexes as examples. They have been shown to be different versions of a model based on van Vleck theory in which the separation between high- and low-spin term energies changes empirically with the temperature. It is suggested that the effects of mixing of high-, low- and intermediate-spin terms by spin-orbit coupling under distortions should be included in the model in order to explain the diversity of experimental behaviour; and that in the case of most Fe(II) spin transitions the so called low-spin state may be a mixed spin state.

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. III—A INFLUÊNCIA DA NATUREZA E GEOMETRIA DO LIGANDO NO ESTADO DE SPIN (*SPIN TRANSITIONS IN HEXA-CO-ORDINATE COMPLEXES. III—NATURE AND GEOMETRY OF LIGANDS AND SPIN STATE*)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **14**, 83 (1972) (in Portuguese)

Ligands which have yielded hexa-co-ordinate complexes of Fe(II), Fe(III) and Co(II) displaying spin isomerism have been reviewed. A discussion of the geometry of those ligands has shown that, near the «cross-over», steric effects are perhaps more important than electronic effects in the determination of the spin state of the complexes. The influence of spin state on the geometrical parameters of the metal-ligand bonds has been discussed.

ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO. II—DETERMINAÇÃO DE LINALOL E CINEOL EM ÓLEO DE MARGERONA (*QUANTITATIVE ANALYSIS BY I. R. SPECTROMETRY. II—DETERMINATION OF CINEOL AND LINALOL IN MARJORAM OIL*)

SOARES, Maria Inês Valente, TAVARES, Maria Cândida F. L. Fernandes

Rev. Port. Quím., **14**, 96 (1972) (in Portuguese)

The 1078 cm⁻¹ and 1103 cm⁻¹ bands of cineol and linalol are used for their quantitative determination using CS₂ solutions. As there are mutual interferences, a system of equations must be solved. Mean errors of 1,7 and 2,1 % for each compound respectively were found using synthetic mixtures. The method was applied to four samples of Portuguese marjoram oil.

abstracts

COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH URAMILDIACETIC ACID

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VAZ, M. Cândida T. Abreu

Rev. Port. Quím., **14**, 102 (1972) (in English)

A competition method for determination of stability constants of metal complexes using a solid-state copper selective electrode is presented. The method is applied to the determination of the stability constants of the complexes of uramildiacetic acid with several transition metals, Zn, Cd and Pb. The results show that this ligand is particularly powerful among tetradentate complexes, but the fact that its alkali metals and Be complexes are more stable than the potentially hexadentate EDTA should rather be ascribed to the inability of this ligand to coordinate to very small ions or to those with little tendency to form covalent bonds due to their electronic configuration and reduced polarising power.

OLIGO-ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS MINEIRAIS PORTUGUESAS—PRESENÇA DO CRÓMIO (*TRACE METALS IN PORTUGUESE MINERAL WATERS—PRESENCE OF CHROMIUM*)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., **14**, 110 (1972) (in Portuguese)

Some results of trace metallic ions analysis in Portuguese mineral waters are presented. Quantitative separation by selective solvents or ion exchange resins followed by atomic absorption spectrometry determinations were mainly employed. A relation is established between the presence of Cr and the conclusions arrived at by experimental studies of American authors on the favourable action of micro quantities of Cr³⁺ upon the glucose metabolism, in men, animals and isolated organs.

notes

N. Q. R. STUDIES ON HYDROGEN BONDING IN AMINE HYDROHALIDES

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VILAS-BOAS, L. F.

Rev. Port. Quím., **14**, 115 (1972)

COMBINING RULES IN MOLECULAR THEORIES OF SOLUTIONS

SOARES, V. A. Meira, CASTRO, C. A. Nieto de, CALADO, J. C. G.

Rev. Port. Quím., **14**, 117 (1972) (in English)

CH₃F
CF₂Cl₂
C₃H₈HBr
He
H₂
N₂
NH₃
O₂
CO₂
H₂S
C₂H₄
C₂H₂
C₄H₈
SO₂



C₃H₆ N₂ 1/4 N₂ + 3/4 H₂ Ne HCl C₂H₄ CO₂ CF₂CCl₂ H₂S C₄H₈ SO₂ +

oxigénio-hidrogénio-nitrogénio-ar... qual necessita comprimir ?

AR? Possuímos uma vasta gama de compressores de ar de pistão e de parafuso rotativo, de nosso fabrico.

GÁS? Podemos oferecer-lhe um compressor para cada caso específico.

Desde 1 de Janeiro de 1973, mediante o acordo Atlas Copco-Linde AG, Werksgruppe, Sürth, temos o exclusivo de vendas e assistência para compressores de gás **Linde**.

A gama é extensa e variada:

- compressores secos, de 50 a 20.000 m³/h., a pressões de 3 a 300 atm
- compressores especiais para cloro, hélio, hidrogénio, gás de refinaria
- lubrificados a água para engarrafamento de oxigénio, hidrogénio
- lubrificados a óleo para engarrafamento de acetileno
- "boosters" ou compressores de reciclagem
- turbocompressores de 2.000 a 50.000 m³/h.

Exponha-nos o seu problema. Estamos aptos a propor-lhe a melhor solução.

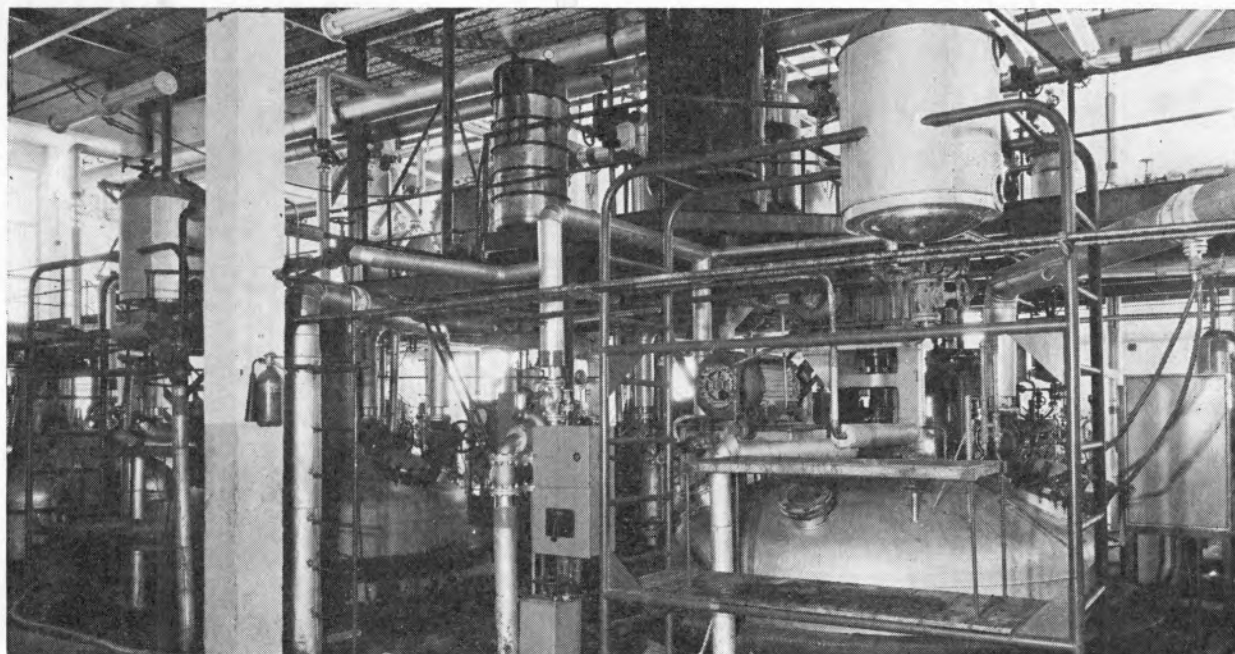
Presentemente, a gama de compressores de gás Linde é apoiada pela rede de vendas e assistência Atlas Copco em 14 países da Europa, no Brasil e na África do Sul.

Linde

Atlas Copco



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



ANTIBIÓTICOS
(MATÉRIA-PRIMA)

ESPECIALIDADES
FARMACÊUTICAS

SUB-PRODUTOS PARA
ALIMENTAÇÃO ANIMAL

INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO

ATRAL - CIPAN

*PRESENTE NOS MERCADOS
NACIONAIS E ESTRANGEIROS*

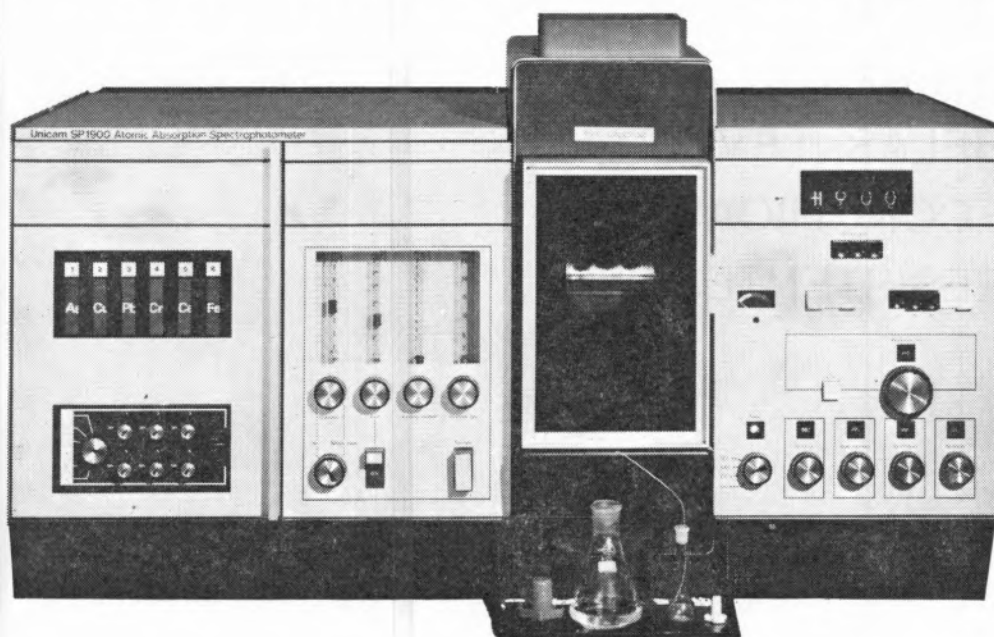
FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TELEFONE 91120/1

DEPARTAMENTO DE PROPAGANDA: AV. GOMES PEREIRA 74 • LISBOA 4 • TELEFONE 704151

ENDEREÇO TELEGRÁFICO: CIPAN

NOVO UNICAM SP 1900

O MAIS EVOLUÍDO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA



Duplo feixe. Performance de investigação. Comando automático de ganho, integração, auto-zero, revólver para seis lâmpadas, emissão de chama, scanning, leitura digital bipolar, linear em concentrações, absorvência e transmitância, correção de curvaturas, ignição remota, variação contínua das fendas.

PHILIPS PORTUGUESA, S.A.R.L. DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA
EQUIPAMENTO CIENTÍFICO
Av. Eng.º Duarte Pacheco, 6 Lisboa
Rua Fernandes Tomás, 760 Porto

SIDERURGIA NACIONAL

CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)

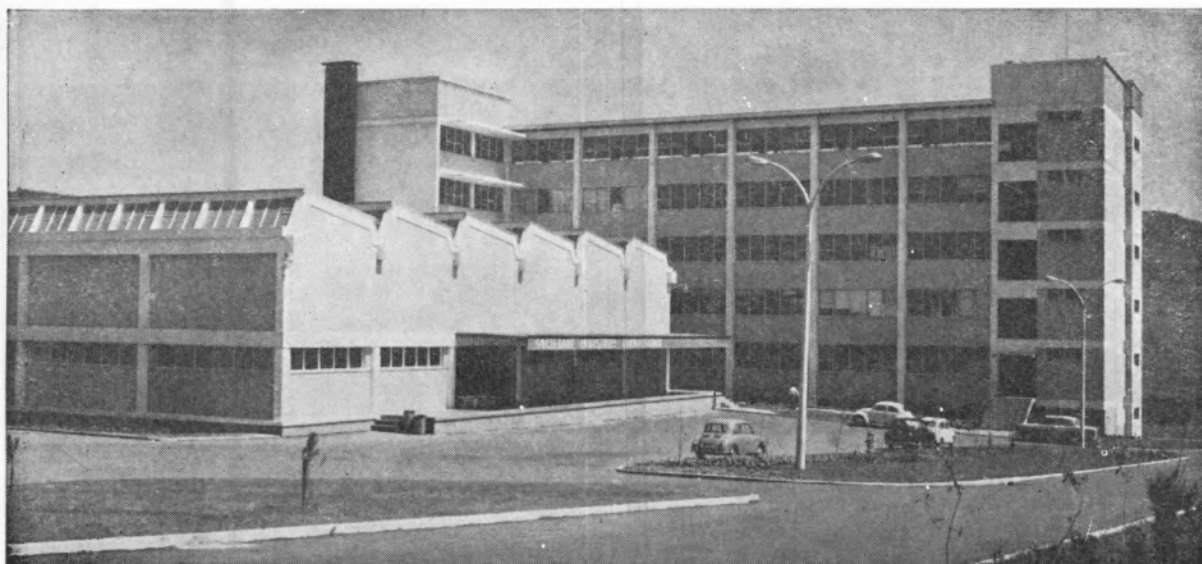
DE MONTAGEM FÁCIL
E RÁPIDA
BELAS, LEVES,
ECONÓMICAS,
RESISTENTES



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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



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

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

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



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



DETERGENTES INDUSTRIAIS

HIGIENE E LIMPEZA

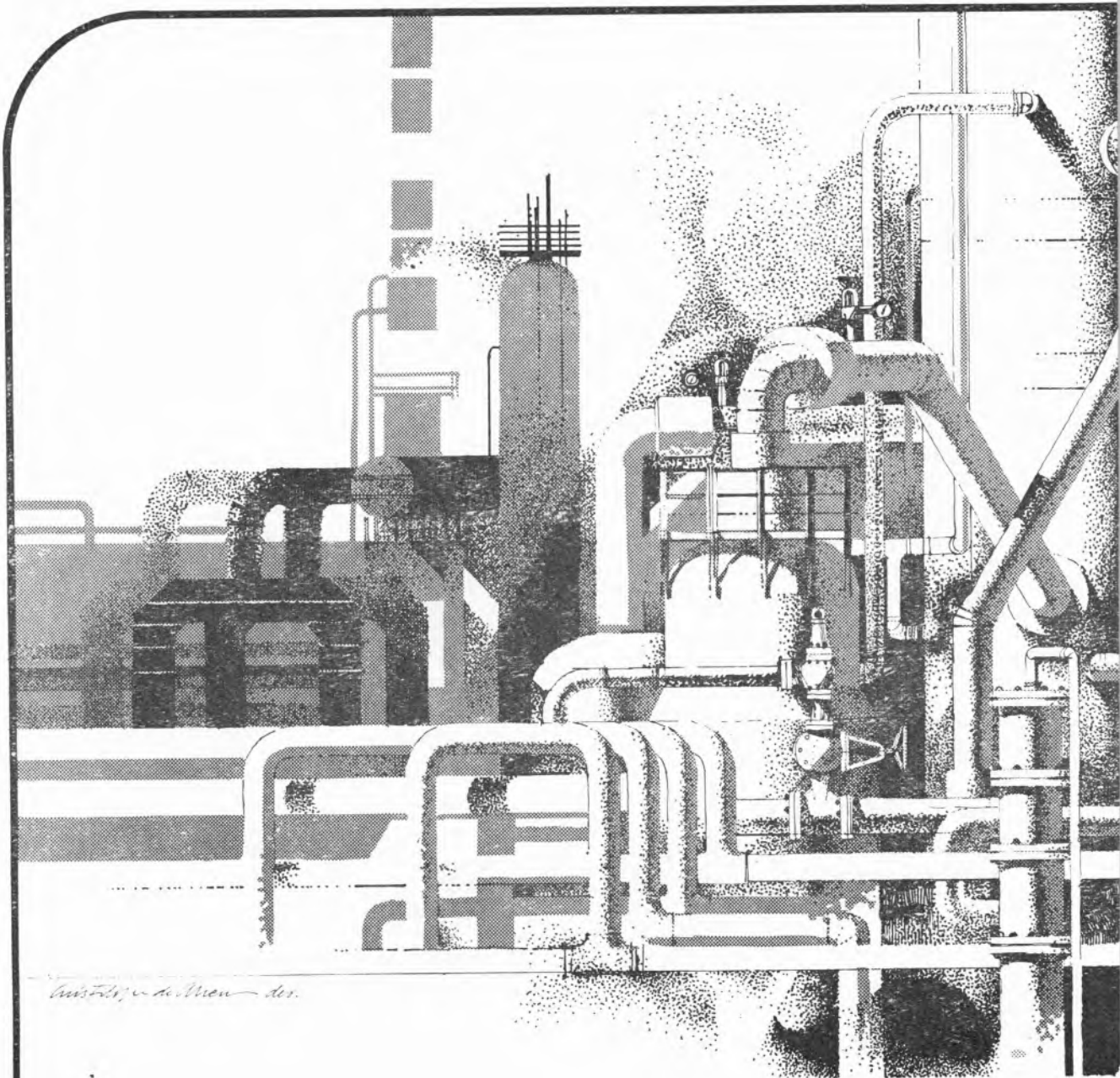
Fabricante de uma vasta gama de detergentes industriais para as mais variadas aplicações, Indústrias Lever Portuguesa, Lda. prosseguem no seu sério esforço de investigação com vista a servir cada vez melhor as necessidades de um mercado em constante evolução.

**Lever
Industrial
International**

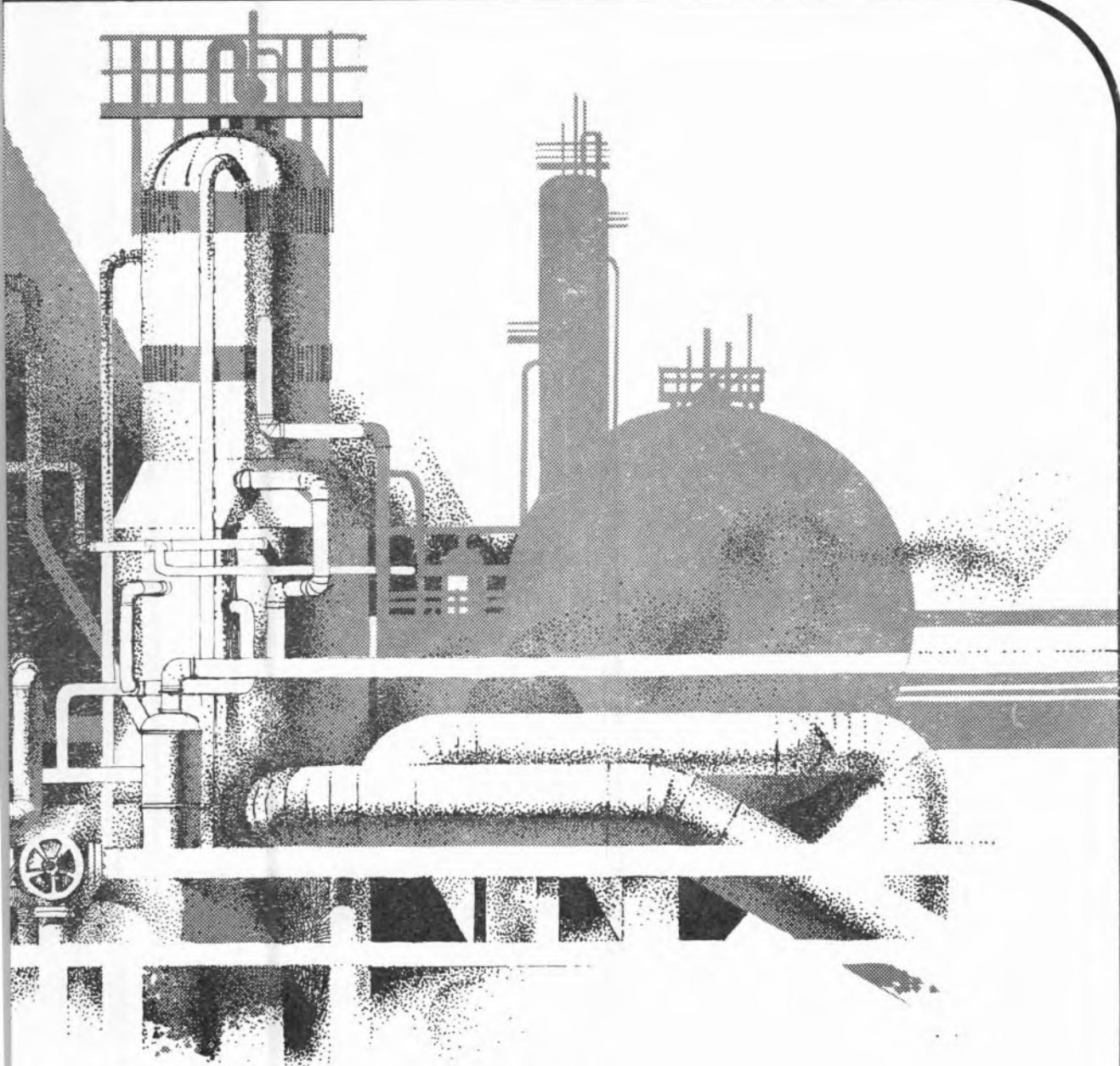


IND. LEVER PORTUGUESA, LDA - SACAÉM - PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01



Autofabrik der Meisen der.



1972 : 4,5 MILHÕES DE TON.

1974 : 8 MILHÕES DE TON.

No espaço de dois anos a Sacor duplica a sua capacidade de produção

Ampliada a Refinaria do Porto para uma dimensão de nível internacional; aproveitadas ao máximo as possibilidades da Refinaria de Lisboa, iniciar-se-á, então, uma nova fase industrial, seguro contributo para o progresso da economia portuguesa.

sacor

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

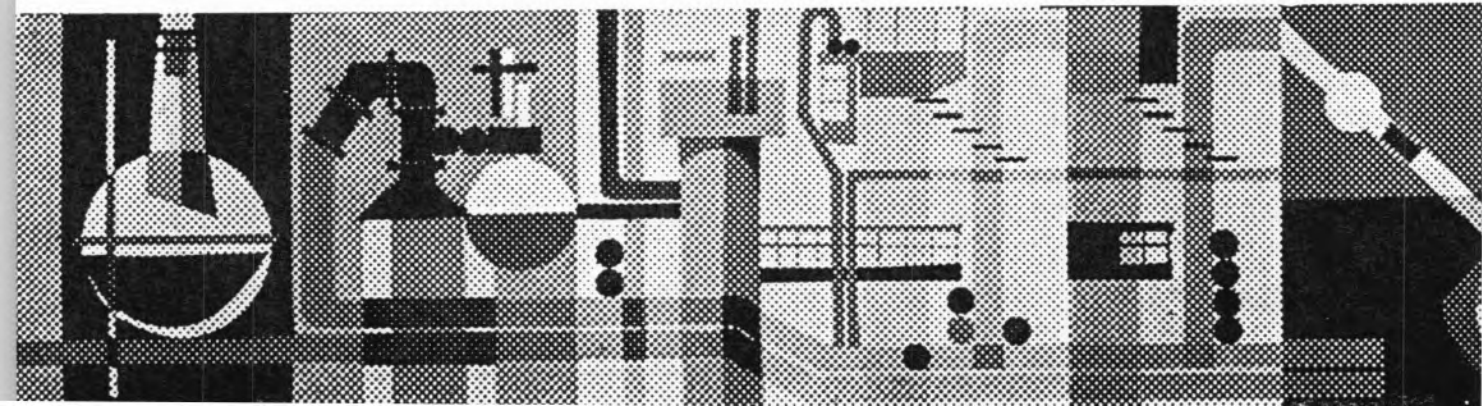
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

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

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

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

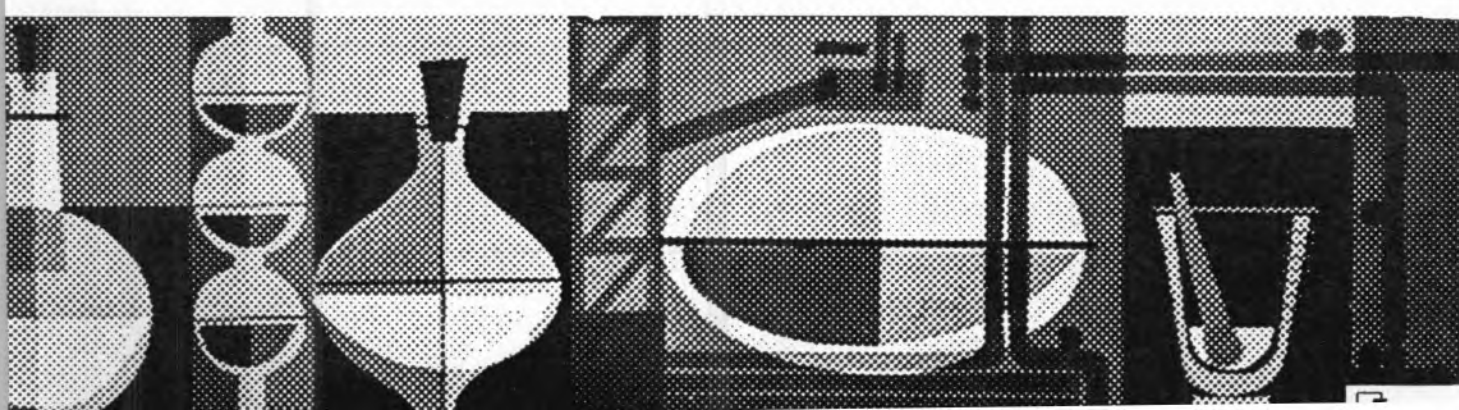




FABRICOS CIENTIFICAMENTE ESTUDADOS E CONTROLADOS

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

$$y = K_3 \frac{dx}{dt} + K_2 x + K_1 \int x dt$$



MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

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

colheita sã
colheita sem igual...

com

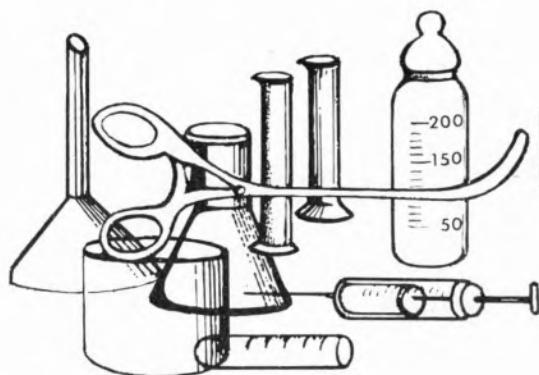
adubos
e
pesticidas

de

NITRATOS DE PORTUGAL

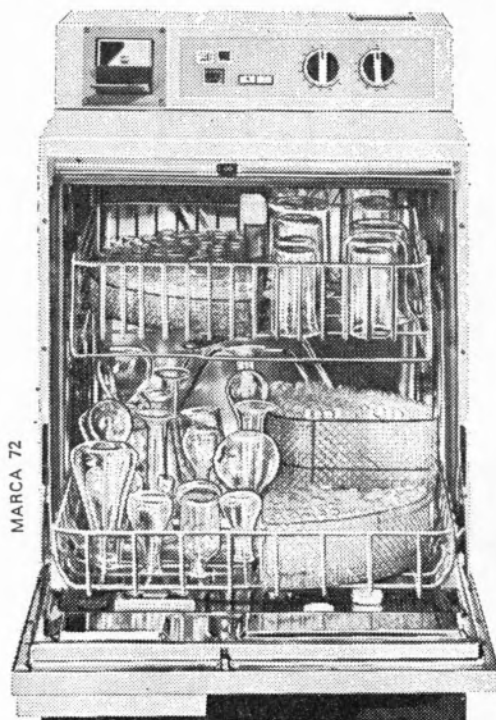


Miele®



Moderniza Laboratórios Hospitais com

Máquinas especializadas



G19 LABOR — Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Eficácia absoluta para quaisquer utensílios.

G19 — Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, esteriliza e seca 87 biberões de cada vez.

G18 TD — Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas, hospitais e sanatórios.

G19 OP — Máquina automática para a lavagem de instrumentos cirúrgicos e seringas.

G19 AN — Máquina automática para lavagem de instrumentos de anestesia.

**CON
CESS
SUS**

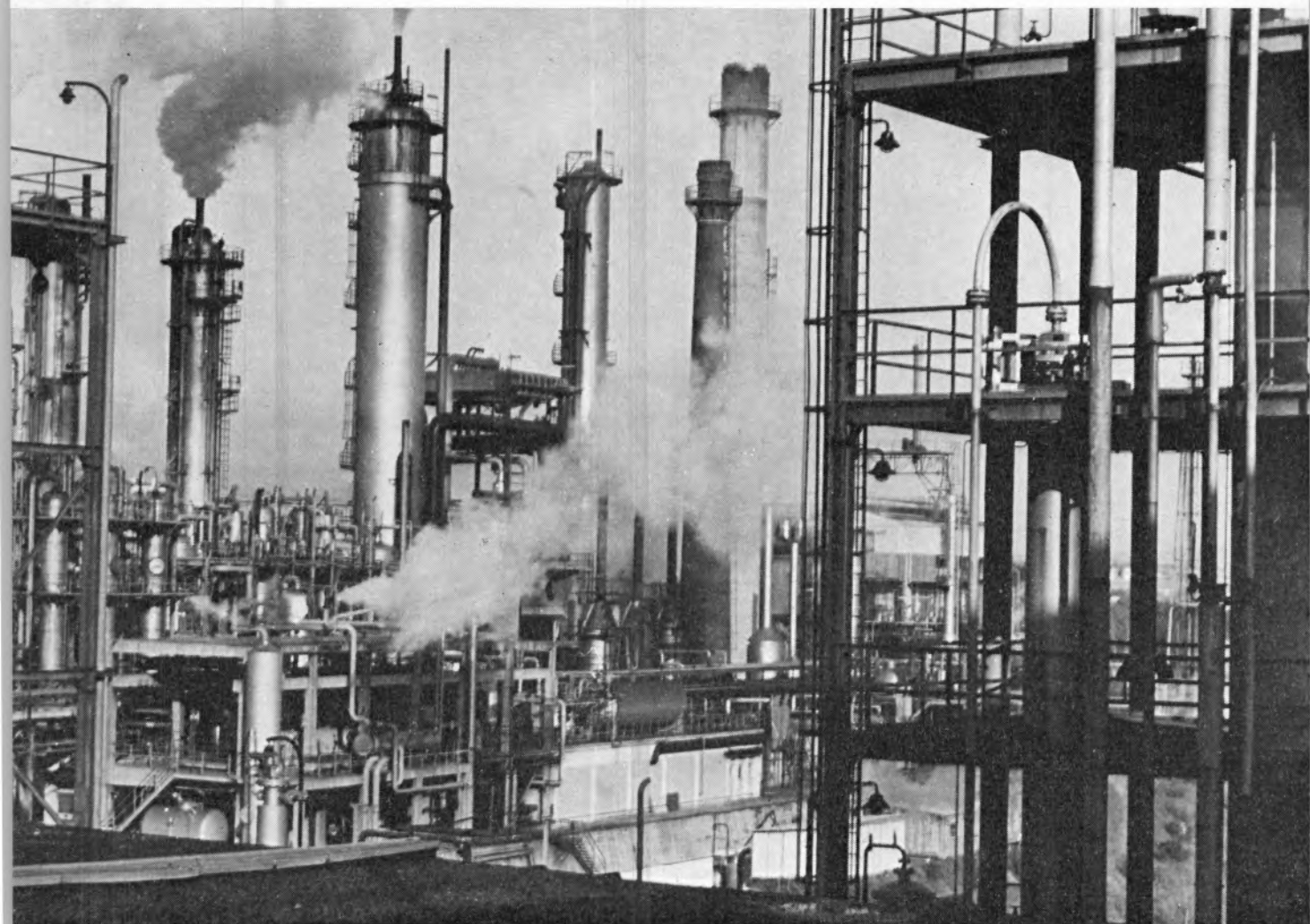
CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Telefs. 65 24 06/7 • Lisboa-1

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO


CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



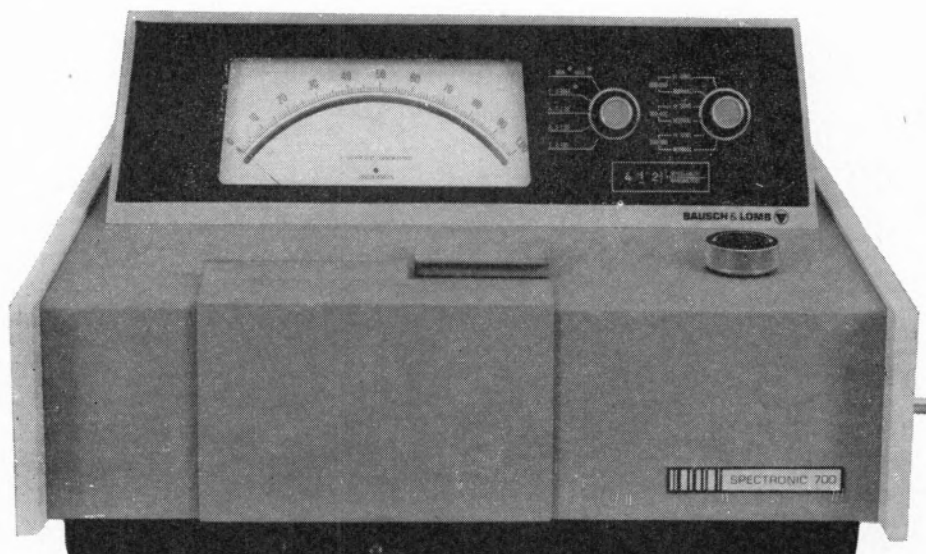
*Vista das instalações
fabris da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

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

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

BAUSCH & LOMB 

novο espectrofotómetro
ultra-violeta **SPECTRONIC 700**



Gama de comprimento de onda 200 a 950 nm,
largura espectral constante de 2 nm.
Dispersão de luz inferior a 0.5 % a 200 nm,
reprodutibilidade melhor que 1 nm, precisão
superior a 0.3 nm, linearidade fotométrica melhor
que 0.2 % T.

Grande galvanómetro de leitura directa, com
escala linear e vários sistemas de funcionamento:
transmitância-linear 0 a 100 %, absorvância linear
em duas escalas de 0-1A e 1-2A e concentração
com dois botões, para ajuste mínimo e ajuste
máximo. Pode ser fornecido com compartimento
para células e com sistema micro de fluxo
contínuo.

Peça catálogos aos representantes

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^A, L.^{DA}

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º - TELEF. (01)58112 / 3 / 4
TELEX 1497 EAC FL P

PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. (02)20254 / 5 / 6
TELEX 2376 EMIPOS P



TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS

II — Interpretação das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin (2)

Discutem-se os modelos usados para a interpretação das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin, exemplificando-se para o caso de complexos de ferro(II). Prova-se que as três interpretações até agora apresentadas são afinal diferentes versões de um mesmo modelo, baseado na teoria de van Vleck, em que se admite que a diferença de energias entre os termos de spin alto e spin baixo varia empiricamente com a temperatura. Sugere-se que a diversidade de comportamentos encontrados experimentalmente resulta do efeito de mistura de termos de spin alto, baixo e intermédio, por acoplamento spin-orbital, sob a acção de distorções; e que o paramagnetismo residual elevado observado nas formas de spin baixo de complexos de ferro(II) resulta de os respectivos estados fundamentais serem, de facto, estados de spin misturado (para os quais S não é um bom número quântico).

1 — INTRODUÇÃO

No primeiro artigo desta série (2) discutiu-se o conceito de energia média de emparelhamento e a sua relação com o fenómeno de transições de spin em complexos hexacoordenados. Quando a intensidade do campo do ligando tem um valor próximo da energia média de emparelhamento ocorre equilíbrio de spins e as propriedades magnéticas do complexo variam acentuadamente com a temperatura. Em princípio, esta variação resulta de equilíbrio térmico entre dois estados do complexo, um de spin alto e outro de spin baixo, e pode ser calculada teoricamente. Neste artigo, analisam-se os processos de cálculo que se têm usado para obter valores teóricos das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin, em função da temperatura; comparam-se esses processos, discutem-se as respectivas limitações e sugerem-se razões que podem ser causa da má concordância encontrada, em geral, entre valores teóricos e valores experimentais das propriedades magnéticas. O assunto é analisado em pormenor para o caso da configuração d^6 , já que é para esta configuração que o fenómeno ocorre a intensidades de campo do ligando mais baixas (2) e, na prática, mais frequentemente (1, 3, 4).

2 — EXPRESSÃO GERAL PARA O CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA QUANDO OCORRE EQUILÍBRIO DE SPINS

Admitam-se as duas hipóteses seguintes:

- a) as estruturas dos níveis de energia electrónica das formas de spin alto e de spin baixo de um complexo em que ocorre isomerismo de spins são respectivamente idênticas às dos complexos de spin alto e de spin baixo do mesmo catião;
- b) ocorre um equilíbrio térmico simples entre os dois conjuntos de níveis.

Neste caso, pode obter-se facilmente, pelo chamado método de VAN VLECK (5), a expressão que exprime

(1) Ausente, como bolsheiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

(2) Adaptado, em parte, da tese de doutoramento do autor na Universidade de Londres (1). Parte I: ref. (2).

a susceptibilidade magnética de um complexo em que ocorre isomerismo de spins, em função da temperatura. A referida susceptibilidade magnética é obtida por cálculo da média pesada das susceptibilidades magnéticas de complexos de spin alto e de spin baixo, dada pela expressão

$$\chi = (\chi_{SB} + F\Sigma'\chi_{SA})/(1 + F\Sigma') \quad (1)$$

Nesta expressão, χ_{SB} e χ_{SA} são, respectivamente, as susceptibilidades magnéticas das formas de spin baixo e de spin alto (expressas em função da temperatura), sendo o centro de gravidade de cada um dos dois conjuntos de níveis de energia considerado como o respectivo zero de energia; e ($F\Sigma'$) é um factor ponderal. Neste factor,

$$F = \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

é um *factor de Boltzmann*, no qual ΔE é a separação de energia dos centros de gravidade dos conjuntos de níveis de energia da forma de spin alto e da forma de spin baixo (ΔE é positivo, por convenção, se o centro de gravidade do conjunto de níveis de energia da forma de spin alto estiver acima do da forma de spin baixo). Σ' é um *factor de degenerescência*, por meio do qual se toma em linha de conta as degenerescências e, se ocorrerem, os desdobramentos de energia dos conjuntos de níveis de energia das duas formas. Se não ocorrer degenerescência orbital é

$$\Sigma' = (2S_{SA} + 1)/(2S_{SB} + 1) \quad (3)$$

em que S é o número quântico de spin total e os índices têm o mesmo significado que acima. Neste caso, o factor Σ' inclui só os efeitos da degenerescência. A expressão 1 é, neste caso, a expressão dada por FIGGIS (6) e EARNSHAW (7), válida só para este caso particular. Na prática, esta situação é rara e foi encontrada só no caso de complexos octaédricos tetragonalmente distorcidos de níquel(II) (3, 8, 9), ou pentacoordenados de níquel(II) e cobalto(II) (10-16). Em geral, há degenerescência orbital e, como consequência do acoplamento spin-orbital (e de distorções), os níveis de energia

não são todos degenerados. O factor Σ' é, neste caso, mais complicado, já que é um factor ponderado em que os números de degenerescência são pesados por factores de Boltzmann (veja-se a expressão 6 abaixo).

Note-se que a expressão 1 tem aplicação mais geral do que nas transições de spin: é também válida nos casos em que ocorre mudança de spin devido à alteração da geometria de um complexo em solução com a temperatura, por exemplo, em complexos de níquel(II) em que ocorre a conversão «geometria octaédrica ou tetraédrica \rightleftharpoons geometria quadrada plana» (3, 8).

As expressões das susceptibilidades magnéticas das formas de spin alto e de spin baixo, que são usadas na expressão 1, são também calculadas pelo método de VAN VLECK (5), a partir dos conjuntos de níveis de energia dos complexos, obtidos pela teoria do campo do ligando (17-19). Por este processo, podem deduzir-se facilmente expressões das susceptibilidades magnéticas, em função da temperatura, de complexos octaédricos *não distorcidos*, bastando para isso ignorar todos os termos excepto o termo fundamental de $t_{2g}^m e_g^{n-m}$ (catião d^n); a acção do acoplamento spin-orbital nesse termo fundamental, se aquele desfizer a degenerescência, é importante e deve ser incluído no cálculo (17, 18). Em complexos com termos fundamentais A e E não há contribuição orbital para o momento magnético, sendo de esperar que este último seja constante e próximo do valor dado pela chamada «*fórmula só de spin*». Em complexos com termos fundamentais T o momento magnético é superior, em geral, ao valor dado pela fórmula só de spin, e, de um modo geral, os valores calculados pelo processo indicado reproduzem razoavelmente as variações de momento magnético com a temperatura encontradas experimentalmente. Para se incluir os efeitos da covalência admite-se que a constante de acoplamento spin-orbital no complexo tem um valor variável, inferior ao do catião livre, isto é, admite-se que essa constante é um parâmetro experimental determinável por ajustamento das expressões teóricas às curvas experimentais.

Em muitos casos, porém, uma concordância perfeita entre resultados experimentais e valores calculados só é obtida se se usarem teorias mais elaboradas em que se toma em linha de conta, por exemplo, a presença de termos excitados

(18, p. 279), a deslocalização das orbitais t_{2g} (18, p. 284; 6, 19) ou a ocorrência de distorções do octaedro (6, 20-23). Cada um destes refinamentos exige a introdução de, pelo menos, mais uma variável no modelo: respectivamente, a diferença de energias entre o estado fundamental e os excitados, o parâmetro k de redução do momento de quantidade de movimento orbital (em $\mu_z = kL_z + 2S_z, k \leq 1$) e os parâmetros que caracterizam as distorções. Estes dois últimos refinamentos têm sido usados muito frequentemente em magnetoquímica; quer o uso do parâmetro k (19), quer a inclusão de distorções (20), foram revistos recentemente. Em geral, consideram-se as distorções principalmente em casos para os quais é razoável supor que apenas tem importância uma distorção *axial*, o que requer só mais um parâmetro. Quando se incluem no modelo ambos os refinamentos, quer o parâmetro de redução k quer o parâmetro de distorção, bem como a constante efectiva de acoplamento spin-orbital, são considerados parâmetros variáveis, sendo os seus valores obtidos por ajustamento das expressões teóricas aos dados experimentais (20-23). Porém, em muitos casos, os valores experimentais de momento magnético (em função da temperatura) podem ser reproduzidos, dentro dos limites do erro experimental, por mais de uma curva calculada, isto é, os valores dos parâmetros não são determinados univocamente (20, 22, 24). Uma das causas desta ambiguidade é a falta de sensibilidade do momento magnético médio relativamente à ocorrência de distorções e de covalência (20, 24-26). Embora seja de esperar que tais ambiguidades possam ser resolvidas (25-27) por medições de outras propriedades físicas, nem sempre tal acontece (27).

As correcções dos valores das susceptibilidades magnéticas obtidas por meio destes refinamentos, quando se atribuem aos parâmetros valores razoáveis, são da ordem de grandeza das centenas de $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (c.g.s.) (28) enquanto que as variações esperadas quando ocorre emparelhamento de spins são da ordem de grandeza dos milhares de $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Como, além disso, o comportamento magnético de complexos com intensidade do campo do ligando próximo da energia média de emparelhamento é muito sensível a pequenas variações da rede cristalina (1, p. 34 e seguintes), parece ser razoável desprezar, em

princípio, quaisquer refinamentos e usar para χ_{SA} e χ_{SB} na expressão 1 expressões tão simples quanto possível. Se se considerar o efeito do acoplamento spin-orbital sobre os níveis de energia dos termos de simetria T, a expressão 1 conterá apenas dois parâmetros: a separação de energia ΔE , e a constante efectiva de acoplamento spin-orbital, λ ; não é possível, porém, determiná-los ambos univocamente a partir de valores experimentais de momentos magnéticos (29), porque a constante efectiva de acoplamento spin-orbital varia entre limites tão apertados que a sua variação mal se faz sentir no valor do momento magnético. Por isso se lhe atribui, em geral, valores razoáveis mas arbitrários (29-32). Para o caso da transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$, observável em complexos de ferro(II), a influência da variação da constante efectiva de acoplamento spin-orbital no valor do momento magnético é inferior à precisão mínima da respectiva medição experimental, como pode ser visto na fig. 1 da ref. (32). Isto justifica que, em tudo o que se segue a respeito das transições ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ para complexos de ferro(II) se tome um valor constante para a constante efectiva de acoplamento spin-orbital, $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$ (32).

Antes de se usar a expressão 1 no cálculo das propriedades magnéticas de complexos em que ocorre equilíbrio de spins, deve-se analisar a sua validade que dependerá da validade das duas hipóteses formuladas acima, que lhe serviram de base. De facto, tem-se verificado (3, 4, 1), em quase todos os casos de equilíbrio de spins estudados até agora, que o decrescimento do momento magnético com a temperatura é muito mais abrupto que o previsto pela expressão 1. Este desacordo poderia ser devido a falharem as referidas hipóteses, pelo que convém discutir possíveis causas da sua não verificação.

A primeira hipótese formulada pode-se deixar de verificar por várias razões. Não se verificará, por exemplo, se ocorrer mistura apreciável entre os níveis de energia dos termos de spin alto e de spin baixo, ou entre um qualquer destes (ou ambos) e termos de energia superior.

Para o caso de complexos de configuração d^6 (transições ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$) de geometria rigorosamente octaédrica, a mistura dos termos de spin alto e de spin baixo por acção da perturbação devida ao acoplamento spin-orbital é proibida (33),

mas isto não sucede quando ocorrem distorções (34) e as respectivas consequências serão discutidas adiante (no número 6). No caso de complexos de configuração d^7 (transições ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$), porém, a referida mistura é permitida, mas os estudos feitos (31, 35, 36) não permitem determinar com rigor qual é o erro cometido quando se ignora a mistura de níveis de energia, que provavelmente é pequeno. No caso de complexos de configuração d^5 (transições ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$), a mistura de níveis dos termos de spin alto e de spin baixo é também permitida (45) e foi incluída num estudo recente (37). Como, porém, este inclui simultaneamente outros refinamentos é impossível apreciar a extensão em que a inclusão da mistura afecta os resultados do primeiro estudo por MARTIN (29, 30).

Os níveis de energia dos termos de spin baixo e de spin alto envolvidos na transição de spin podem, também, ser alterados devido a mistura com termos de energia superior por acção do acoplamento spin-orbital. Os diagramas de TANABE e SUGANO (38, 39) para as configurações d^4 a d^6 mostram que as energias dos termos não fundamentais têm mínimos na vizinhança do ponto de cruzamento, pelo que a extensão da referida mistura será maior em complexos para os quais $\Delta \simeq \Pi$ do que para complexos normais de spin alto e de spin baixo. Esses mínimos são particularmente acentuados para o caso das configurações d^5 e d^6 . No primeiro destes casos, foi considerada (29, 30) a possibilidade de mistura do termo de spin baixo ${}^2T_{2g}$ com termos superiores: inclui-se no modelo um parâmetro variável g , cujo valor seria próximo de 2, para atender aos efeitos dessa mistura. Mas os momentos magnéticos calculados são praticamente independentes do valor de g (veja-se a fig. 5 da ref. 29), quando este varia no intervalo de valores razoáveis, 1,8 a 2,2 (29, 30), pelo que o uso prático do parâmetro que inclui também os efeitos do desdobramento dos níveis de energia de ${}^2T_{2g}$ por acção das distorções (30) não parece ter significado. Posteriormente, verificou-se (42) que os efeitos da mistura do termo ${}^4T_{1g}$, que tem uma energia cerca de $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ acima da do termo fundamental, alteram o momento magnético só muito ligeiramente (cerca de 0,1 M.B.) e somente para valores da intensidade do campo do ligando chegados ao ponto de cruzamento. No caso de complexos com configuração d^6 , há também um

termo de spin intermédio, ${}^3T_{1g}$, não muito distante do fundamental, cuja energia tem um mínimo quando $\Delta \simeq \Pi$, de cerca de $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ acima do fundamental (34). A presença do referido termo ${}^3T_{1g}$ foi considerada recentemente (40): quando $\Delta \simeq \Pi$, faz-se sentir nos valores dos momentos magnéticos, mas o seu efeito não é acentuado, e continua a ser impossível reproduzir as curvas experimentais, como se pode ver na fig. 5 da ref. (40). Quando ocorrem distorções, porém, a importância desse termo ${}^3T_{1g}$ pode ser maior, como prova a existência de complexos hexacoordenados de ferro(II) com spin intermédio (34, 41).

A interacção de configurações têm também influência nos níveis de energia dos termos fundamentais de spin alto e de spin baixo, mas quer para o caso das transições ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ (configuração d^5) (37) quer para o caso da transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (configuração d^6) (40) verificou-se que o seu efeito na variação de momento magnético com a temperatura não era crítico.

Nos estudos teóricos de HARRIS e colaboradores para os casos das transições ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$, na configuração d^7 (31), e ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$, na configuração d^6 (32), incluiu-se um outro parâmetro, γ , para tomar em linha de conta o facto de que, quanto $\Delta \simeq \Pi$, o termo fundamental de spin alto é descrito mais rigorosamente por uma combinação dos resultados obtidos pela aproximação do campo fraco e pela aproximação do campo forte (além disso, o parâmetro inclui também efeitos de covalência). No entanto, os momentos magnéticos são tão insensíveis à variação deste parâmetro como à da constante de acoplamento spin-orbital (31) pelo que se acabou por fixar também o seu valor *a priori*.

Concluindo, parece que, embora a primeira hipótese aceite para a obtenção da expressão 1 possa não ser rigorosamente verdadeira, a sua não verificação não permite explicar de forma simples (veja-se o número 6) os afastamentos encontrados entre o momento magnético em função da temperatura calculado teoricamente e o obtido experimentalmente. Este desacordo deve ser devido, portanto, à inexistência de um equilíbrio térmico simples entre estados de spins diferentes, isto é, à não verificação da hipótese (b) acima. Este assunto será discutido em detalhe nas três secções seguintes.

3 — A TRANSIÇÃO ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ EM COMPLEXOS DE FERRO(II) (CONFIGURAÇÃO d^6)

No caso de complexos hexacoordenados de ferro(II) rigorosamente octaédricos a transição ocorre entre estados com números quânticos de spin total $S = 2$ (termo ${}^5T_{2g}$) e $S = 0$ (termo ${}^1A_{1g}$). De facto, demonstrou-se (42) que, se não ocorrerem distorções, o termo fundamental nunca é um termo de spin intermédio ($S = 1$).

Os níveis de energia do termo ${}^5T_{2g}$ são desdobrados por acção do acoplamento spin-orbital (17, 18, 6). Os efeitos do desdobramento dos níveis por acção do acoplamento spin-orbital e do campo magnético externo podem ser calculados usando o isomorfismo do termo ${}^5T_{2g}$ com o termo hipotético 5P (18, 43, ref. 18, p. 238); o resultado é apresentado na fig. 1 (o zero de energia é o centro

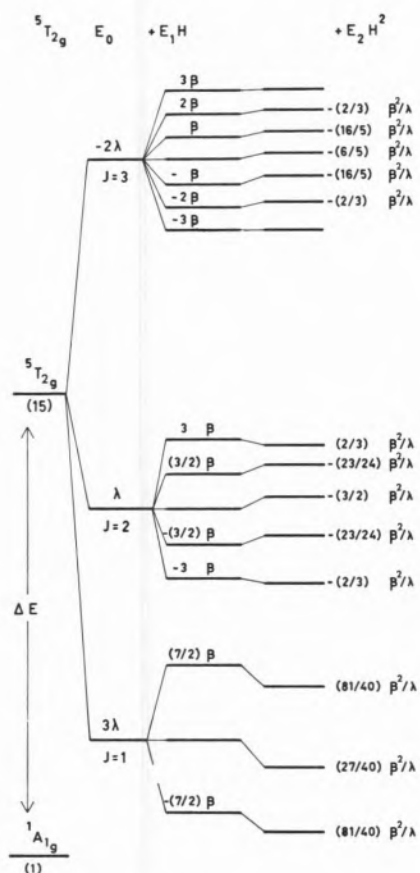


Fig. 1

Níveis de energia dos termos fundamentais da configuração d^6 (λ , constante de acoplamento spin-orbital; β , magnetão de Bohr).

de gravidade dos níveis). Note-se que, quer na fig. 2 da ref. (44) quer na fig. 2 da ref. (45) há erros nas energias de segunda ordem: na primeira são dadas as somas das energias dos níveis degenerados de cada multipletto; na segunda, valores médios destas energias. Além disso, a ordem dos níveis de energia dada em ambos os casos é a oposta da real.

A variação da susceptibilidade magnética com a temperatura pode ser calculada a partir dos níveis de energia encontrados (5), obtendo-se o resultado

$$\chi_{SA} = (N\beta^2/kT) (\Sigma/x\Sigma') \tag{4}$$

em que

$$\begin{aligned} \Sigma = & [(49/2)x - 27/2] \exp(-3x) + \\ & + [(45/2)x + 25/6] \exp(-x) + \\ & + [28x + 28/3] \exp(2x) \end{aligned} \tag{5}$$

e

$$\Sigma' = 3 \exp(-3x) + 5 \exp(-x) + 7 \exp(2x) \tag{6}$$

Como habitualmente

$$x = (\lambda/kT) \tag{7}$$

em que $\lambda < 0$, já que para a configuração d^6 a subcamada d está mais que semipreenchida. A expressão 4 é equivalente à expressão 10.19 do livro por GRIFFITH (18) e a uma expressão semelhante dada por FIGGIS (ref. 6, p. 339). Σ' é o factor mencionado atrás, no qual os números de níveis de energia degenerados são pesados por factores de Boltzmann; as respectivas energias são as energias de acoplamento spin-orbital (referidas ao centro de gravidade).

O estado de spin baixo é um singletto, os electrões d estão todos emparelhados e, portanto, não há contribuição de primeira ordem para a susceptibilidade magnética. Há somente uma contribuição de segunda ordem, da qual resulta paramagnetismo independente da temperatura:

$$\chi_{SB} = N\alpha \tag{8}$$

Substituindo na expressão 1 os valores de χ_{SA} e χ_{SB} dados pelas expressões 4 e 8 obtêm-se

$$\chi = (N\beta^2/kT)[F\Sigma/x(1 + F\Sigma')] + N\alpha/(1 + F\Sigma') \quad (9)$$

Esta expressão é semelhante à expressão 4 da ref. (44), excepto que nesta última, assim como na expressão 1 da ref. (46), o paramagnetismo independente da temperatura devido à forma de spin baixo, deveria ter sido dividido por $1 + F\Sigma'$.

A expressão 9 pode ser obtida directamente (44) por aplicação da teoria de VAN VLECK ao conjunto dos quinze níveis de energia de ${}^5T_{2g}$ e do nível ${}^1A_{1g}$, que se supõe ter energia menor $\Delta E \text{ cm}^{-1}$ que o centro de gravidade dos níveis de ${}^5T_{2g}$ (veja-se a fig. 1). No entanto, a dedução anterior evidencia a influência da degenerescência relativa das duas formas na variação da susceptibilidade magnética com a temperatura, como se discutirá abaixo.

Nas figs. 2 e 3 apresentam-se curvas de variação com a temperatura do momento magnético e da susceptibilidade magnética, respectivamente, calculadas por meio da expressão 9. Supôs-se que

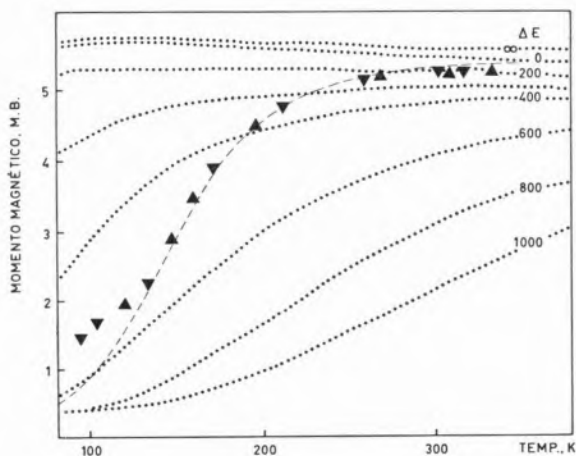


Fig. 2

Momentos magnéticos em função da temperatura, calculados usando os níveis de energia indicados na fig. 1, supondo ΔE constante (curvas a pontilhado, valores de ΔE dados em cm^{-1}). Os pontos marcados são os valores experimentais para $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$, preparado de acetona (\blacktriangledown arrefecimento, \blacktriangle aquecimento). A curva a tracejado representa o momento magnético calculado supondo que ΔE varia linearmente com a temperatura segundo $\Delta E = 845 - 2,28T$.

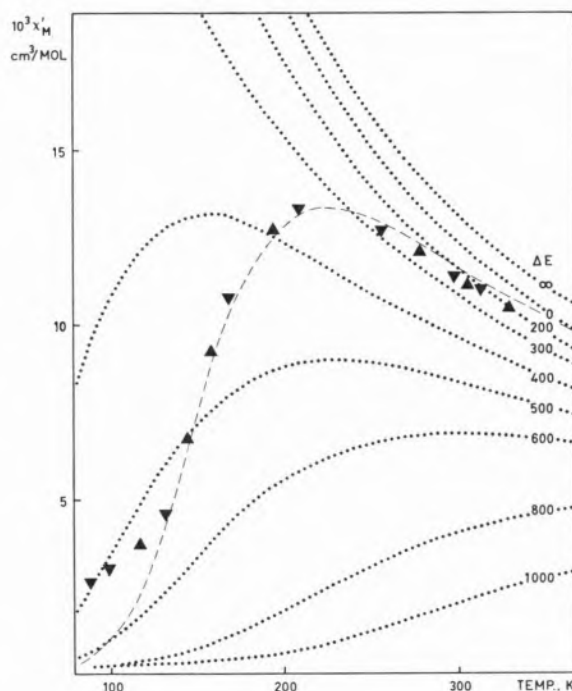


Fig. 3

Susceptibilidades magnéticas em função da temperatura correspondentes aos momentos magnéticos da figura anterior (ver a anotação na respectiva legenda).

$N\alpha = 0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e usaram-se valores constantes de ΔE no intervalo de 0 a 1000 cm^{-1} . Têm-se encontrado (45, 47) valores experimentais da susceptibilidade magnética de complexos de ferro(II) de spin baixo com esfera de coordenação (FeN_6) num intervalo de valores relativamente largo, com limite superior de cerca de $0,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (cerca de 1,1 M.B. à temperatura ambiente), sendo o valor $0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ um valor típico médio. Um cálculo recente da susceptibilidade magnética neste mesmo caso originou um valor da mesma ordem de grandeza (47). As curvas mais superiores em ambas as figs. 2 e 3 representam as propriedades magnéticas do termo ${}^5T_{2g}$ puro ($\Delta E = -\infty$).

As figuras mostram que, se ΔE é constante, só ocorre uma variação nítida de momento magnético quando a temperatura decresce, se for $\Delta E \gtrsim 300 \text{ cm}^{-1}$, isto é, só se a energia do termo ${}^1A_{1g}$ for suficientemente menor que a do centro de gravidade do termo ${}^5T_{2g}$. A situação é diferente da do caso de complexos de catiões de configuração d^5 , por exemplo de ferro(III), para os quais qualquer

um dos estados pode ter a menor energia e só ocorrem desvios dos comportamentos típicos de spin alto e de spin baixo quando $\Delta E \lesssim 300 \text{ cm}^{-1}$ (29). A diferença de comportamento é devida às razões dos números de níveis degenerados dos dois termos em competição serem diferentes nos dois casos; para o caso do ferro(II) essa razão (${}^5T_2 \rightarrow {}^1A_{1g}$) é 15:1 = 15, enquanto que para o caso do ferro(III) (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$) é 6:6 = 1.

No caso de complexos de ferro(II), se ΔE for negativo, ou positivo mas pequeno (inferior a cerca de 300 cm^{-1}), o momento magnético não depende muito do valor de ΔE . Além disso, o momento magnético varia só muito ligeiramente com a temperatura e é elevado (maior do que 5 M.B.) mesmo a baixas temperaturas. Este mesmo comportamento é também de esperar, e verifica-se experimentalmente, em complexos em que ocorrem pequenas distorções da simetria octaédrica (21-24, 48). Como consequência, a não ser que ΔE seja elevado, é impossível distinguir entre a ocorrência de isomerismo de spins e a ocorrência de distorções, em complexos octaédricos de spin alto, só por meio de medições de propriedades magnéticas na zona de temperaturas acessíveis experimentalmente com azoto líquido.

Por outro lado, os gráficos de $1/\chi$ em função da temperatura (fig. 4), mostram que, se $\Delta E \lesssim 300 \text{ cm}^{-1}$, a variação da susceptibilidade com a temperatura segue muito aproximadamente a lei Curie-Weiss, ($1/\chi = (T + \theta)/\text{constante}$) num intervalo de temperaturas bastante amplo. Quer a amplitude deste intervalo quer o valor da constante de Weiss dependem do valor de ΔE ; assim, por exemplo, se $\Delta E = 200 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = 0 \text{ K}$ no intervalo 80–350 K; se $\Delta E = 320 \text{ cm}^{-1}$ o gráfico $1/\chi = F(T)$ é praticamente linear só no intervalo 200–350 K, sendo $\theta = +44 \text{ K}$. A este respeito é interessante notar que na série de compostos de fórmula $[\text{Fe}(\text{paph})_2\text{X}_2]$, em que $\text{paph} = 2\text{-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)-tiazola}$, os momentos magnéticos de alguns dos compostos decrescem com a diminuição de temperatura, sugerindo a ocorrência de transições de spin, enquanto que os de outros seguem a lei de Curie-Weiss (49); para estes últimos os valores da constante de Weiss, θ , estão dispersos no intervalo 5–38 K, que está contido no intervalo anterior. Além disso, os gráficos experimentais de $1/\chi$, em função de T para estes compostos podem ser

sobrepostos aos calculados para valores de ΔE no intervalo $0\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 4), ocorrendo apenas ligeiras diferenças nos declives das rectas.

Os resultados do cálculo mostram que o decréscimo de momento magnético com o abaixamento de temperatura esperado para valores de ΔE mesmo superiores a 300 cm^{-1} é bastante suave. Entre 100 e 200 K, o máximo desse decréscimo ocorre para valores de ΔE no intervalo $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ e é só de 2.0 M.B./100 K; além disso, quando o momento magnético é superior a 5,0 M.B. a 300 K é também superior a 2,7 M.B. a 80 K; e, por outro lado, quando é inferior a 1,0 M.B. a esta última temperatura, é inferior a 4,0 M.B. a 300 K. Os estudos experimentais mostram que, em geral, o decréscimo de momento magnético com a temperatura é mais brusco do que o calculado supondo valores de ΔE constantes (3, 4, 1). Os valores experimentais obtidos (1, 50, 51) na medição das propriedades magnéticas de $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$ (preparado de acetona), $\text{pyb} = 2\text{-(2-piridil)benzimidazola}$, incluídos nas figs. 2 a 4, são típicos. As figs. 2 e 3 mostram que as curvas experimentais

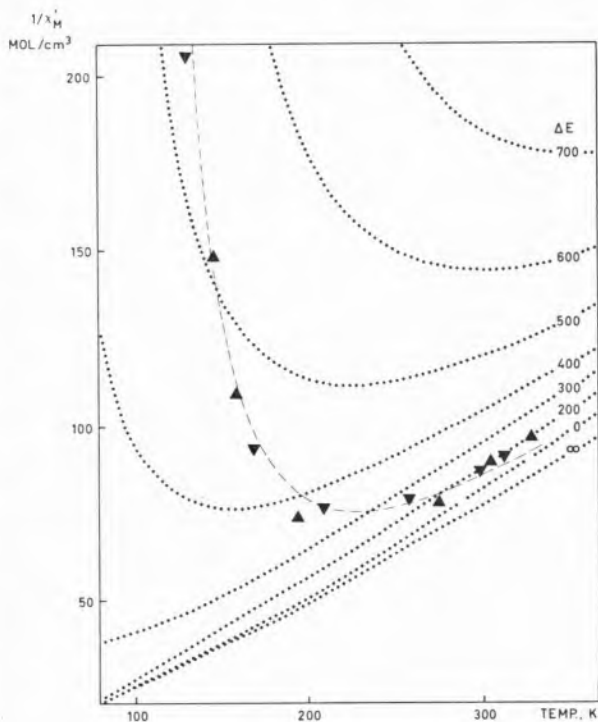


Fig. 4

Inversos da susceptibilidade magnética em função da temperatura, correspondentes aos momentos magnéticos da fig. 2 (ver a notação na respectiva legenda).

intersectam as calculadas para valores crescentes de ΔE a temperaturas cada vez mais baixas (até um certo limite), o que sugere que ΔE aumenta quando a temperatura decresce.

Se se aceitar que ΔE varia com a temperatura, há dois processos para se entrar em linha de conta com esta variação: ou supor que a lei de variação de ΔE com a temperatura é dada por uma expressão simples, linear, quadrática, etc., (33, 35), e calcular os parâmetros nesta expressão para os quais se obtém a melhor concordância entre valores teóricos e valores experimentais (33); ou obter a lei de variação gráficamente por sobreposição da curva experimental a um conjunto de curvas da susceptibilidade magnética em função da temperatura, calculadas pela expressão 9 com valores constantes de ΔE , dando os pontos de intersecção a lei de variação de ΔE com a temperatura.

Se se admitir que ΔE varia linearmente com a temperatura

$$\Delta E = a + b \cdot T \quad (10)$$

e se calcular o momento magnético usando a expressão 9, obtêm-se curvas como as apresentadas na fig. 5. Esta figura mostra que, se se escolherem convenientemente os valores de a e b , se podem reproduzir os decréscimos bruscos de momento magnético com o abaixamento de temperatura encontrados experimentalmente. O declive do segmento mais inclinado das curvas depende principalmente de b ; a variação de a tem como efeito mais importante uma translação da curva ao longo do eixo das temperaturas. A grandeza do decréscimo de momento magnético depende de ambos os parâmetros; a ocorrência de uma diminuição brusca de momento, a partir de valores normais à temperatura ambiente (superiores a 5,0 M.B.), na zona de temperaturas acessível experimentalmente com azoto líquido, exige valores de a superiores a 600 cm^{-1} . A figura mostra também que se podem obter curvas quase coincidentes com conjuntos de valores de parâmetros muito diferentes (comparem-se, por exemplo, as curvas referentes a $\Delta E = 800 - 2,0 T$ e $\Delta E = 1000 - 3,0 T$). Há, portanto, casos em que é impossível determinar univocamente os valores dos parâmetros, em particular se o intervalo de temperaturas em

que ocorre o decréscimo brusco de momento magnético é apertado. Se ΔE é pequeno (ou negativo) os valores de momento magnético continuam a ser superiores a 5,0 M.B. e são, também, relativamente insensíveis às variações dos parâmetros a e b .

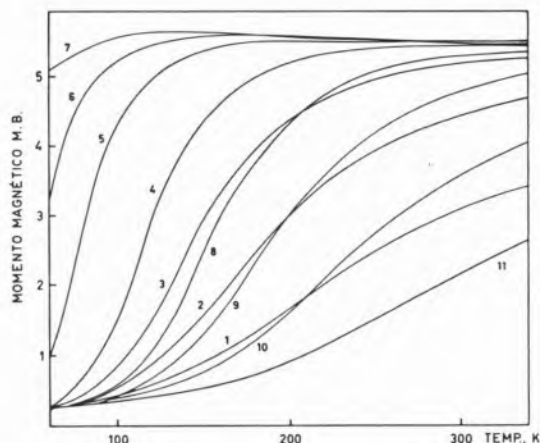


Fig. 5

Momentos magnéticos em função da temperatura, calculados usando os níveis de energia da fig. 1, e supondo que ΔE varia linearmente com a temperatura, $\Delta E = A + B \cdot T$. valores dos parâmetros:

Curva	A, cm^{-1}	B, cm^{-1}/K
1	800	0
2	800	-1
3	800	-2
4	800	-3
5	600	-3
6	500	-3
7	400	-3
8	1 000	-3
9	1 000	-2
10	1 000	-1
11	1 000	0

Note-se, ainda, que, para valores de ΔE pequenos e variando lentamente com a temperatura, os gráficos $1/\chi$ em função da temperatura são ainda aproximadamente lineares, mas o respectivo declive depende do modo da referida variação. Este facto pode explicar a dispersão de declives encontrada experimentalmente (49) em certos complexos de $[\text{Fe}(\text{paph})_2]\text{X}_2$, como foi referido atrás, e, também, os valores grandes para as constantes de Weiss encontrados noutros complexos do mesmo ligando (52).

No caso das propriedades magnéticas de $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$ (preparado de acetona) obtém-se um

ajustamento razoável dos valores calculados e dos valores experimentais no intervalo 130-220 K, no qual a susceptibilidade magnética decresce abruptamente ao arrefecer, se se aceitar que ΔE varia linearmente com a temperatura, sendo $a = 845 \text{ cm}^{-1}$ e $b = -2,28 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ (fig. 2 e 3). Abaixo de 130 K o momento magnético experimental é superior ao calculado; a forma da curva experimental sugere um magnetismo residual de $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}^{-1}$. Tem-se observado frequentemente um tal magnetismo residual em complexos em que ocorrem transições de spin (33, 44, 46, 49, 52) mas não parece razoável interpretá-lo pelo tratamento anterior: se este fosse válido, ΔE , que tinha crescido com o arrefecimento (até cerca de 550 cm^{-1} neste caso), passaria a decrescer com a continuação deste. Acima de 220 K a concordância entre valores calculados e valores experimentais não é perfeita, sendo impossível melhorá-la e manter simultaneamente boa concordância na zona de variação brusca de propriedades magnéticas. Aliás, um estudo mais detalhado da variação de ΔE com a temperatura, acima de 200 K, pelo segundo processo referido atrás, mostra que ΔE não varia linearmente com a temperatura. Pode obter-se uma concordância mais perfeita entre valores calculados e valores experimentais em todo o intervalo 130-300 K se se usar uma expressão quadrática

$$\Delta E = a + bT + cT^2 \quad (11)$$

e se se fizer $a = 845 \text{ cm}^{-1}$, $b = -2,28 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ e $c = 2,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}^2$.

Recentemente, JESSON e colaboradores verificaram (33) que a susceptibilidade magnética do composto bis [hidro - tris (3,5 - dimetil - (1 - pirazolil) borato] ferro(II), $[\text{Fe}(\text{HBpz}_3)_2]$, também *decrecia* abruptamente desde $12,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 255 K até $0,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 125 K e que a admissão da variação linear de ΔE ($a = 1270 \text{ cm}^{-1}$ e $b = -5,25 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) com a temperatura permitia reproduzir razoavelmente os resultados experimentais. Os cálculos dos referidos autores foram feitos tomando em consideração a distorção do complexo (de simetria D_3): pelo estudo de um complexo normal de spin alto de ferro(II) com um ligando muito semelhante ao anterior, veri-

ficou-se a presença de uma distorção trigonal apreciável ($\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$), que dava origem a um termo fundamental que era um singlete; por outro lado o estudo do complexo de cobalto(II) com o mesmo ligando revelou que a componente rômica da distorção era desprezável (53). Os cálculos da susceptibilidade incluíram os níveis do termo 5E_g e a sua mistura com os de ${}^5T_{2g}$, via acoplamento spin-orbital, permitido na simetria D_{3d} , pois quando se passa de O_h a D_{3d} , ${}^5E_g(O_h) \rightarrow {}^5E_g(D_{3d})$ e ${}^5T_{2g}(O_h) \rightarrow {}^5E(D_{3d}) + {}^5A_{1g}(D_{3d})$ (27). A determinação dos parâmetros a e b para este último complexo, pelo processo mais simples usado anteriormente, conduz aos valores $a = 1,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e $b = -4,9 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, que diferem apreciavelmente dos encontrados para $[\text{Fe}(\text{pyb})_2](\text{C}_{10}\text{H}_4)_2$ (preparado de acetona) embora os declives das duas curvas nas zonas de diminuição brusca de susceptibilidade magnética com o decréscimo de temperatura tenham aproximadamente o mesmo valor. A diferença resulta de os intervalos de temperatura em que ocorrem as transições serem diferentes para os dois compostos: a susceptibilidade magnética de $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}\text{H}_4)_2$ (de acetona) tem o valor $7,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 155 K e a de $[\text{Fe}(\text{HBpz}_3)_2]$ tem o mesmo valor a 200 K. Os parâmetros encontrados para este último complexo são, porém, da mesma ordem de grandeza dos originalmente encontrados por JESSON e colaboradores (33) por meio do seu modelo mais complexo. Este facto sugere que é razoável ignorar as distorções, a não ser que estas sejam bastante pronunciadas e mensuráveis por determinação de outras propriedades físicas; caso contrário, introduzem-se mais parâmetros variáveis no modelo, os quais não são determináveis univocamente a partir das curvas de variação da susceptibilidade magnética com a temperatura. Num estudo muito recente de KÖNIG e colaboradores (54) sobre o cálculo das propriedades magnéticas na transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$, inclui-se o efeito de distorções axiais. Além disso, aceita-se que ΔE pode variar livremente com a temperatura, e procura-se determinar a forma desta variação; como, porém, o número de parâmetros no modelo é elevado, obtém-se mais do que uma curva compatível com os dados experimentais em cada caso. Em consequência, o interesse de um tal modelo tão completo parece ser limitado.

4 — A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO «FORMA DE SPIN BAIXO \rightleftharpoons FORMA DE SPIN ALTO» E A RESPECTIVA VARIAÇÃO COM A TEMPERATURA

As propriedades magnéticas de complexos para os quais ocorre emparelhamento de spins ao arrefecer têm sido também interpretadas por um outro processo, diferente do anterior, que se baseia na constante de equilíbrio da transição de spins: «forma de spin baixo \rightleftharpoons forma de spin alto». Em constante tem a forma seguinte:

$$K = (x_{SA}/x_{SB}) \quad (12)$$

em que x_{SA} e x_{SB} são as fracções molares de cada uma das formas. A constante de equilíbrio a cada temperatura pode ser calculada, a partir dos valores experimentais da susceptibilidade magnética, pela expressão

$$K = (\chi - \chi_{SB})/(\chi_{SA} - \chi) \quad (13)$$

Obtida a lei de variação de $\ln K$ com a temperatura, ou, melhor, o seu inverso, $1/T$, pode-se calcular trivialmente os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS (3).

O cálculo da constante de equilíbrio exige que se conheça, a cada temperatura, as susceptibilidades magnéticas das formas de spin alto e de spin baixo. Como ocorre transição de spins é impossível, porém, determinar experimentalmente as leis de variação da susceptibilidade magnética das formas de spin puro com a temperatura. Usam-se, em geral (49, 55), nos respectivos lugares, os valores experimentais de susceptibilidades magnéticas de complexos semelhantes àquele em que ocorre transição de spins, mas que tenham comportamento normal, isto é, que sigam a lei de Curie-Weiss com valores pequenos da constante de Weiss. Mas, como já se mencionou atrás, para o caso das transições $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$, a lei de Curie-Weiss pode ser seguida mesmo quando o nível $^1A_{1g}$ está próximo dos de $^5T_{2g}$, pelo que os valores experimentais de susceptibilidades magnéticas, quando isto se verificar, não são os da forma pura de spin alto. Comete-se, por isso, um erro; embora este seja provavelmente pequeno,

a respectiva influência no resultado pode ser crítica, conforme se mostrará adiante. Além disso, é também muito difícil determinar exactamente o valor do paramagnetismo independente da temperatura de complexos de ferro(II) de spin baixo, por ele ser pequeno e por ser praticamente impossível obter compostos completamente isentos de impurezas paramagnéticas, em particular ferro(III) (32).

Os gráficos de $\ln K$ em função de $1/T$ obtidos pelo processo descrito não são, em geral, lineares. O gráfico referente à transição observada em $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$ (de acetona), apresentado na fig. 6, é típico: há, em geral, um intervalo relativamente estreito de temperaturas onde a variação de $\ln K$ com $1/T$ é linear; esse intervalo, contém, em geral, o intervalo de temperatura em que ocorre variação brusca de momento magnético. Admite-se que a curvatura do gráfico significa que ΔH e ΔS variam com a temperatura (49, 55); os valores $\Delta H \simeq 4 \text{ Kcal/mol}$ ($1,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) e $\Delta S \simeq 10 \text{ u.e.}$, obtidos a partir dos segmentos lineares dos gráficos, são típicos para complexos de ferro(II) (49, 56). Como $\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) \simeq 1,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ é muito superior aos valores para os quais ocorre variação brusca de momento magnético no modelo anteriormente usado e como $\Delta S \simeq 10 \text{ u.e}$ é também muito superior a 3,2 u.e. (a variação de entropia esperada quando ocorre emparelhamento de electrões entre um quinteto e um singlete), conclui-se (49, 55) que as alterações nos parâmetros estruturais desempenham um papel muito importante na termodinâmica deste processo. Vale a pena estudar o aspecto termodinâmico do equilíbrio de spins mais teoricamente do que tem sido feito, já que o cálculo dos valores dos parâmetros termodinâmicos que são de esperar se se verificar a equação (1) é imediato. De facto, da expressão 1

$$\chi_{SA} - \chi = (\chi_{SA} - \chi_{SB})/(1 + F\Sigma') \quad (14)$$

e

$$\chi - \chi_{SB} = (\chi_{SA} - \chi_{SB}) F\Sigma'/(1 + F\Sigma') \quad (15)$$

e a constante de equilíbrio será dada por

$$K = (\chi - \chi_{SB})/(\chi_{SA} - \chi) = F\Sigma' \quad (16)$$

em que F e Σ' são definidos pelas expressões 2 e 6, respectivamente.

Será, portanto,

$$K = \Sigma' \exp(-\Delta E/kT) \quad (17)$$

donde

$$\ln K = (\Delta E/k)(1/T) + \ln \Sigma' \quad (18)$$

ou, para *uma mole* de composto

$$\ln K = -(\Delta E/R)(1/T) + \ln \Sigma' \quad (19)$$

Esta expressão é semelhante à expressão termodinâmica

$$\ln K = -(\Delta H/R)(1/T) + (\Delta S/R) \quad (20)$$

em que ΔH e ΔS são as variações de entalpia e entropia, respectivamente, à temperatura T .

A entropia, por mole, de um sistema cuja função de partição é Z , é dada por

$$S = R \ln Z + (E/T) \quad (21)$$

Para o estado do complexo de spin alto (${}^5T_{2g}$), a função de partição é (zero de energia: a do nível ${}^1A_{1g}$, ver a fig. 1)

$$Z = F\Sigma' = \Sigma' \exp(-\Delta E/RT) \quad (22)$$

e, como $E = \Delta E$, a entropia será

$$S_{SA} = -(\Delta E/T) + R \ln \Sigma' + (\Delta F/T) = R \ln \Sigma' \quad (23)$$

Para o estado de spin baixo $Z = 1$, $E = 0$ e $S_{SB} = 0$. A variação de entropia, por mole, será, portanto,

$$\Delta S = S_{SA} - S_{SB} = R \ln \Sigma' \quad (24)$$

donde

$$(\Delta S/R) = \ln \Sigma' \quad (25)$$

Chega-se, portanto, à conclusão de que as segundas parcelas dos segundos membros das expressões 19 e 20 são idênticas. A variação de entropia na reacção de emparelhamento de spins depende da temperatura mas não da diferença de energia ΔE . Por outro lado, de $H = E + PV$, a pressão constante e se a variação de volume com a reacção for desprezável, é $\Delta H \simeq \Delta E$. Conclui-se, portanto, que as expressões 19 e 20 são idênticas e que os parâmetros termodinâmicos e a constante de equilíbrio se podem exprimir em função dos mesmos parâmetros que a susceptibilidade magnética no modelo estudado previamente.

Na fig. 6 apresentam-se curvas (a tracejado) de $\ln K$ em função de $1/T$ calculadas para valores constantes de ΔE entre 0 e 1000 cm^{-1} , com $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$ e $N\alpha = 0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$. A curva superior representa simplesmente $(\Delta S/R) = \ln \Sigma'$, que depende da temperatura mas não da diferença de energia ΔE . A figura mostra que, excepto para valores pequenos de ΔE , as curvas são quase lineares no intervalo de temperaturas, acessível experimentalmente com azoto líquido. Contudo, nem o declive dos segmentos rectilíneos destas curvas é $\Delta E/R$, nem a respectiva ordenada na origem é $\Delta S/R$ (que depende da temperatura). Se se admitir que ΔE varia linearmente com a temperatura (equação 10) é de esperar que, pelo menos para valores não muito pequenos de ΔE e para intervalos de temperatura não muito largos, as curvas $\ln K$ em função de $1/T$ sejam ainda aproximadamente lineares.

De facto, como se viu, se ΔE não for demasiado pequeno,

$$\ln K = -(\Delta E/R)(1/T) + \ln \Sigma' = c(1/T) + d \quad (26)$$

com c e d constantes; atendendo a (10) vem

$$\ln K = [- (a/R)(1/T) + \ln \Sigma'] - (b/R) \quad (27)$$

e se a estiver no intervalo de valores de ΔE para o qual as curvas são praticamente lineares num

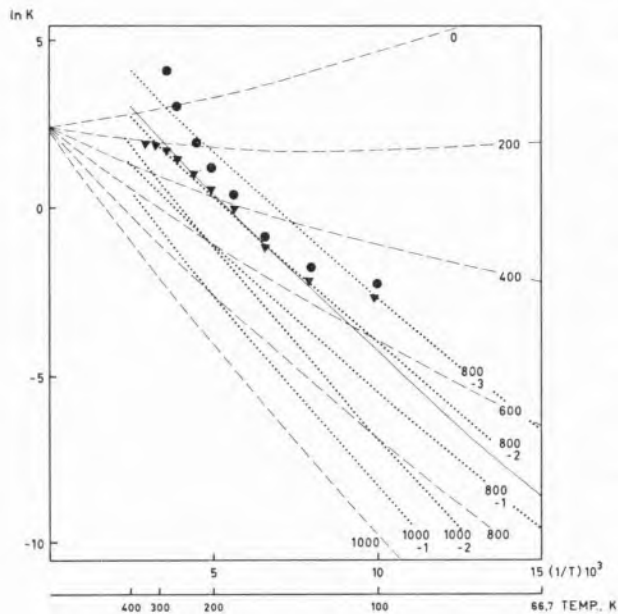


Fig. 6

Logaritmo neperiano da constante do equilíbrio «forma de spin baixo \rightleftharpoons forma de spin alto» em função do inverso da temperatura, supondo valores constantes de ΔE (curvas a tracejado) e ΔE variando linearmente com a temperatura $\Delta E = A + B.T$. (curvas a ponteadas). Os valores dos parâmetros são dados junto de cada curva. Os pontos marcados são os valores experimentais para $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}_4)_2$, preparado de acetona, supondo $\chi_{SA} = 3,867/(T + 8)$ (▼) ou $\chi_{SA} = 3,680/(T + 27)$ (●), como se explica no texto. A curva a cheio representa os valores de $\ln K$ calculado supondo que $\Delta E = 845 - 2,28T$, caso também incluído nas figs. 2 a 4.

certo intervalo de temperaturas, quer a expressão entre parêntesis rectos quer a expressão total são lineares. Na fig. 6 apresentam-se (a ponteadas) curvas de $\ln K$ em função de $1/T$, para alguns conjuntos de valores de a e b na expressão (10); tais curvas são, de facto, rectilíneas.

A linha a cheio na fig. 6 é a curva de $\ln K$ em função de $1/T$, admitindo que $\Delta E = a + b T$, com $a = 845 \text{ cm}^{-1}$ e $b = -2,28 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, os valores que conduziram a um acordo razoável de valores calculados com valores experimentais (referentes a $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}_4)_2$ preparado de acetona) no modelo estudado previamente. A concordância desta curva calculada com a curva de valores experimentais de $\ln K$ em função de $1/T$ depende muito dos valores aceites como exprimindo a variação da susceptibilidade magnética da forma de spin alto do complexo com a temperatura. Se se admitir que esta tem o comportamento de

$[\text{Fe}(\text{pyb})_2(\text{NCS})_2]$, que tem spin alto e cuja susceptibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss, $\chi'_M = 3,867/(T + 8) \text{ cm}^3/\text{mol}$ (1), o acordo entre a curva calculada e a experimental (representada por triângulos na fig. 6) é perfeito no intervalo 130-220 K, no qual a curva experimental é praticamente linear. Este intervalo é justamente aquele em que também foi obtido bom acordo no modelo anterior. Se se admitir alternativamente que a susceptibilidade magnética da forma de spin alto do complexo $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}_4)_2$ segue, a temperaturas mais baixas, a lei de Curie-Weiss que é seguida no intervalo 280-330 K, $\chi'_M = 3,680/(T + 27)$ (1, 51), o acordo entre a curva experimental (representada por círculos na fig. 6) e a curva teórica é mau; note-se que, contudo, a curva experimental é ainda aproximadamente linear no mesmo intervalo 130-220 K.

Estes resultados não são inesperados. No segundo caso a falta de concordância resulta de, no complexo $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}_4)_2$, o nível $^1A_{1g}$, muito próximo dos de $^5T_{2g}$, estar populado mesmo acima de 280 K, quando se verifica a lei de Curie-Weiss, o que é confirmado pelo espectro MÖSSBAUER do composto (1, 51); em consequência, os valores que se admitiram para a susceptibilidade magnética da forma de spin alto não diziam respeito a um complexo puro de spin alto. Pelo contrário, no primeiro caso obteve-se melhor concordância porque $[\text{Fe}(\text{pyb})_2(\text{NCS})_2]$ é um complexo puro de spin alto, o que é confirmado por espectroscopia MÖSSBAUER (1), e embora possa ser mais distorcido que $[\text{Fe}(\text{pyb})_3]^{2+}$ em $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{C}_{10}_4)_2$, a susceptibilidade magnética não varia muito com as distorções na zona de temperaturas usadas experimentalmente.

A ordem de grandeza dos parâmetros (declive e ordenada na origem) dos segmentos lineares das curvas experimentais é a mesma da encontrada em outros complexos de ferro(II) com comportamento análogo (49, 55); mas os valores exactos dos mesmos parâmetro dependem apreciavelmente da lei de variação da susceptibilidade magnética com a temperatura aceite para a forma de spin alto. Como se discutiu atrás esses parâmetros não têm qualquer significado termodinâmico, ao contrário do que lhes foi atribuído (49, 55).

Note-se, finalmente, que os desvios de linearidade das curvas experimentais de $\ln K$ em função de

1/T acima de 220 K e abaixo de 130 K resultam da falta de acordo, nos mesmos intervalos, entre as curvas experimental e calculada da susceptibilidade magnética do composto, como foi visto na secção anterior.

Concluindo, parece que este tratamento quantitativo das transições de spin é apenas uma alternativa do anterior; é equivalente a ele, mas usa valores *experimentais*, escolhidos um pouco arbitrariamente, da susceptibilidade magnética da forma de spin alto em função da temperatura, em vez de valores *calculados*; e conduz a resultados expressos em parâmetros diferentes, cuja exactidão não é muito grande, devida à arbitrariedade da referida escolha. Além disso, como não se pode atribuir qualquer significado termodinâmico aos referidos parâmetros, ao contrário do que se tem afirmado (49, 55), a utilidade deste tratamento parece ser muito menor que a do anterior.

5 — A DIFERENÇA ENTRE AS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO VIBRACIONAIS DAS FORMAS DE SPIN ALTO E DE SPIN BAIXO

As descidas bruscas de momentos magnéticos observadas experimentalmente ao arrefecer, em compostos em que ocorre isomerismo de spins, podem ser reproduzidas nas curvas calculadas teoricamente se se incluírem no modelo as funções de partição vibracionais (29), em vez de se admitir que ΔE varia com a temperatura. O emparelhamento de spins é acompanhado por um encurtamento da ligação catião-ligando (ref. 1, pág. 27 e seguintes) e, portanto, é de esperar que seja também acompanhado por aumentos das frequências de vibrações «stretching» catião-ligandos. Em consequência, as funções de partição vibracionais das formas de spin alto e de spin baixo, Q_{SA} e Q_{SB} , serão diferentes, e os pesos das respectivas contribuições para o equilíbrio térmico, que é mais complexo do que se supôs previamente, serão também diferentes. Como essas funções são muito complicadas, a sua inclusão em cálculos exige simplificações drásticas (29). Admite-se (37, 30) que a razão dessas funções de partição varia com a temperatura segundo

$$(Q_{SA}/Q_{SB}) = Q_0 \exp(-Q_1/RT) \quad (28)$$

Quando as populações dos estados de spin alto e de spin baixo são pesadas por esta razão, Q_1 (cujo valor é 30-40 cm^{-1}) é incluído em ΔE , pelo que aparece só mais um parâmetro, Q_0 geralmente designado por C (29-32); como ΔE é muito superior a Q_1 , a inclusão deste nele não afecta muito o seu valor. Na prática o parâmetro C é um factor ponderal composto que pode incorporar muitos efeitos além da razão das funções de partição (29, 30).

Este processo de cálculo foi desenvolvido por MARTIN e colaboradores (29, 30) para o caso da transição de spins ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ (d^5) e posteriormente aplicado aos casos das transições ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ (d^7) (31) e ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (d^6) (32). No primeiro caso o factor ponderal C foi afectar a susceptibilidade da forma de spin alto, como é de esperar teoricamente, ao passo que nos outros dois casos esse factor foi colocado a afectar a susceptibilidade da forma de spin baixo, o que mostra a sua natureza arbitrária; nesta mudança de posição é equivalente a tomar-se 1/C em vez de C como parâmetro e, de facto, a ordem de grandeza dos valores de C encontrados para complexos de ferro(II) (32) e cobalto(II) (31) é a mesma dos de 1/C obtidos para complexos de ferro(III) (30).

O uso de C a afectar a susceptibilidade da forma de spin baixo é equivalente à utilização da expressão seguinte, em vez da expressão 1:

$$\chi = (C\chi_{SB} + F\Sigma'\chi_{SA})/(C + F\Sigma') \quad (29)$$

Esta pode ser escrita na forma

$$\chi = [\chi_{SB} + (F/C)\Sigma'\chi_{SA}]/[1 + (F/C)\Sigma'] \quad (30)$$

que é equivalente a 1 se for

$$F' = F/C \quad (31)$$

ou, atendendo a 2,

$$F' = [\exp(-\Delta E/kT)]/C \quad (32)$$

Por outro lado, se se admitir que ΔE varia com a temperatura segundo 10, virá, de 2

$$F = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-a/kT) \cdot \exp(-b/k) \quad (33)$$

Estas expressões 32 e 33 serão a mesma se for

$$a = \Delta E(\text{constante}) \quad (34)$$

e

$$1/C = \exp(-b/k) \quad (35)$$

o que prova que esta interpretação e aquela em que se admite que ΔE varia linearmente com a temperatura são afinal matematicamente a mesma: embora os resultados apareçam como parâmetros diferentes, eles são precisamente os mesmos, já que estão relacionados pelas expressões 34 e 35. De facto, a expressão 4 usada por HARRIS e SINN (32) é exactamente a expressão 9 obtida anteriormente, se for $\gamma = -1$ (como fazem aqueles autores, o que equivale a considerar o termo puro ${}^5T_{2g}$), e se se desprezar a susceptibilidade magnética da forma de spin baixo.

Concluindo, esta interpretação das transições de spin e a descrita na secção 3 usam a mesma formulação matemática, embora a baseiem em fenómenos físicos diferentes. Em consequência, a concordância entre resultados experimentais e resultados teóricos obtida em cada uma delas não pode ser prova da importância exclusiva quer da variação de ΔE com a temperatura quer da variação da função de partição vibracional com o estado de spin. Os espectros de infravermelho longínquo das formas de spin alto e de spin baixo de um complexo (57) ou de complexos semelhantes com spins diferentes (ref. 1, pág. 183 e seguintes) são diferentes, o que mostra que a função de partição vibracional depende do estado de spin; por outro lado, é de esperar que a energia do termo de spin baixo relativamente ao de spin alto diminua com o arrefecimento, como se discutiu previamente (2). Só técnicas experimentais novas que permitem determinar quer a energia de cada nível quer a respectiva população poderão vir a indicar qual é a importância relativa dos dois fenómenos.

6 — EFEITO DAS DISTORÇÕES E DO ACOPLAMENTO SPIN-ORBITAL NAS TRANSIÇÕES DE SPIN

Nenhum dos tratamentos teóricos anteriores explica o paramagnetismo residual elevado que é observado, muito frequentemente, nas formas de spin baixo dos complexos de ferro(II) em que ocorrem transições de spin. HARRIS e SINN (32) e, mais recentemente, KÖNIG e KREMER (54), admitiram que esse paramagnetismo residual era devido a uma certa percentagem de uma forma de complexo com spin alto independentemente da temperatura, e usaram esta percentagem como um outro parâmetro do modelo; o ajustamento de valores calculados aos dados experimentais obtidos em complexos $[\text{Fe}(\text{paph})_2]\text{X}_2$ conduziu a valores desse parâmetro até 16,5 % (correspondente a uma susceptibilidade magnética residual de $4,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$). Este comportamento poderia ser esperado se os catiões ferro(II) se situassem em pontos com duas simetrias diferentes, na rede cristalina. Este facto não é confirmado experimentalmente: mesmo quando o paramagnetismo residual é elevado, como por exemplo em $[\text{FeQ}_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{Q} = \text{bipy, phen}$) (44, 46) e $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$ (de acetona) (ref. 1, pág. 90 e seguintes), os espectros MÖSSBAUER têm um único dubleto de catião ferro(II) de spin alto à temperatura ambiente; além disso, a temperaturas inferiores à de transição, os espectros MÖSSBAUER dos mesmos compostos não apresentam qualquer absorção apreciável devido a catião ferro(II) de spin alto.

Além disso, os tratamentos teóricos anteriores ignoram as distorções e, portanto, não permitem explicar a sua influência nas propriedades magnéticas. Como já se mencionou previamente (na secção 2) o efeito directo das distorções na susceptibilidade magnética é pequeno; este facto, foi, aliás, confirmado recentemente por meio de cálculos (54). Contudo, quando $\Delta \simeq \Pi$, as distorções podem ter um efeito indirecto apreciável nas propriedades magnéticas, já que, para catiões de configurações d^5 e d^6 , podem ocasionar mistura de termos de spin alto, baixo e intermédio por acção do acoplamento spin-orbital. O efeito de uma distorção tetragonal nas propriedades magnéticas de complexos de ferro(III) foi estudado recentemente (58, 59), incluindo a mistura dos termos de menor energia,

${}^6A_{1g}$, ${}^4T_{1g}$ e ${}^2T_{2g}$ (em O_h) por acoplamento spin-orbital. Qualquer destes três termos se pode tornar o fundamental, dependendo do valor de Δ e do parâmetro de distorção. Ainda mais interessantes são os resultados seguintes: a) a energia média de emparelhamento depende da distorção, como se pode ver da fig. 4 da ref. (58); b) para certos valores da intensidade do campo do ligando, uma pequena variação do parâmetro de distorção em intervalos críticos ocasiona uma descida brusca de momento magnético desde valores típicos para complexos de spin alto até valores típicos para complexos de spin baixo, como se pode ver na fig. 1 da ref. (59). Estes resultados foram obtidos a temperatura constante; se a temperatura variar e o parâmetro de distorção variar simultaneamente, a situação é mais complexa e é de admitir que possa ocorrer uma diminuição brusca de momento magnético em consequência de uma pequena variação de distorção provocada pela descida de temperatura.

É de esperar que todos os complexos em que ocorrem transições de spin sejam distorcidos, já que os respectivos ligandos são quelantes, em muitos casos assimétricos; na verdade, a existência de distorção foi confirmada nos casos em que se fez a determinação de estruturas cristalográficas (60-64). Por outro lado, também é de esperar que a contracção das ligações catião-ligandos que acompanha o emparelhamento (64, 1) provoque uma mudança na grandeza da distorção. Pelo menos em certos casos é de esperar que haja uma relação íntima entre descida brusca de momento e variação nas distorções do complexo. Como a grandeza (e a simetria) das distorções, bem como a respectiva variação com a temperatura, dependem dos efeitos de empacotamento e, por isso, são muito sensíveis a pequenas modificações na rede cristalina (provocadas, por exemplo, por mudança de ligando ou de anião diamagnético) é de esperar a diversidade de comportamento magnético encontrado nas transições de spin. Em conclusão, o acoplamento spin-orbital provocado por distorções proporciona uma explicação qualitativa para esta variedade. Como não se dispõe ainda de dados estruturais precisos sobre as distorções em complexos (e sua variação com a temperatura) não parece

valer a pena tentar para já uma explicação quantitativa para os factos observados.

O acoplamento spin-orbital sob a acção de distorções pode também explicar o paramagnetismo elevado existente na maior parte dos complexos de ferro(II) em que ocorrem transições de spin (38, 44, 46, 49, 52, 65). Nos seus cálculos sobre complexos de ferro(III) distorcidos tetragonalmente, HARRIS verificou (58, 59) a ocorrência de estados fundamentais de spin misturado (para os quais S não é um bom número quântico) com propriedades magnéticas intermediárias, estados esses que apareciam como fundamentais só para intervalos apertados dos parâmetros. Na maior parte das transições de spin de complexos de ferro(II) a chamada forma de spin baixo pode ser um estado fundamental de spin misturado. Os respectivos espectros MÖSSBAUER contêm um dubleto que é, em geral, atribuído a catião ferro(II) de spin baixo. Mas, de facto, os respectivos desdobramentos quadripolares (quadrupole splittings) são frequentemente maiores que os observados em complexos de ferro(II) de spin baixo e, além disso, função da temperatura (50, 51, 66-68), o que não é de esperar para um termo fundamental ${}^1A_{1g}$ puro: este resulta da configuração t_{2g}^6 , com distribuição electrónica de simetria esférica, e portanto o gradiente do campo eléctrico provém só da contribuição da rede cristalina. Além disso, as transições isoméricas (isomer shifts) desses dubletos são também anómalas, já que são frequentemente bastante superiores a 0,65 mm/sec (com respeito ao nitroprussiato de sódio), o máximo possível para complexos de ferro(II) de spin baixo, segundo um cálculo recente (69). Estes factos sugerem que na maior parte dos casos de transições de spin em complexos de ferro(II) a chamada forma de spin baixo não tem um estado fundamental de spin baixo puro. A única excepção parece ser o complexo $[Fe(HBpz_3)_2]$ cujo comportamento (33) difere de todos os outros: não há paramagnetismo residual (a não ser o pequeno paramagnetismo independente da temperatura que é de esperar para complexos de catiões d^6 de spin baixo) e, consistentemente, o espectro MÖSSBAUER da respectiva forma de spin baixo consta apenas de uma única banda não desdobrada.

7 — CONCLUSÕES

É impossível interpretar as propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin por meio de um modelo simples, baseado na teoria de VAN VLECK aplicada aos conjuntos de níveis de energia dos termos de spin alto e de spin baixo, supostos separados por uma diferença de energia constante. Este facto indica que as transições de spin não são equilíbrios térmicos simples entre estados de spins diferentes. Praticamente na totalidade dos casos, a descida de momento magnético observada experimentalmente ao arrefecer complexos sólidos é mais abrupta do que seria de esperar se ocorresse um equilíbrio térmico simples; para explicar este comportamento é necessário admitir-se que, ao arrefecer, a forma de spin baixo é estabilizada relativamente à forma de spin alto. Isto pode conseguir-se tomando em consideração as funções de partição vibracionais (numa forma apropriada mas muito simplificada) (29) ou supondo que a separação de energia entre os termos de spin alto e de spin baixo varia com a temperatura (33, 35, 65). Neste artigo, provou-se que estes dois tratamentos são matematicamente idênticos; provou-se, também, que um terceiro tratamento do problema, baseado na variação da constante do equilíbrio «forma de spin baixo \rightleftharpoons forma de spin alto» com a temperatura (49, 55), é também equivalente aos anteriores. Em qualquer dos casos, a melhor concordância entre dados experimentais e resultados calculados resulta da inclusão no modelo de mais um parâmetro variável. É óbvio que se introduziram mais parâmetros se pode conseguir uma concordância ainda melhor, mas os parâmetros não são neste caso determinados univocamente (54). Note-se que embora neste artigo só se tenha considerado o caso de complexos de ferro(II) (configuração d^6), os resultados são também válidos para os outros casos em que ocorrem transições de spin.

A maior parte das características típicas das transições de spin (a variedade de comportamento magnético, a respectiva dependência do anião magneticamente inerte se o complexo é catiónico e, ou, da presença de moléculas de solvente na rede, etc.) são, aliás, comuns a complexos de ferro(II), ferro(III) e cobalto(II). Além disso, os complexos de ferro(II) apresentam uma característica típica

especial: a ocorrência de paramagnetismo residual elevado para a forma do spin baixo. Este último facto não é explicável pelo modelo anterior, a não ser que se admita (54, 65) que, ao arrefecer, a separação de energia dos termos decresce outra vez após o crescimento inicial correspondente ao decréscimo brusco de momento magnético; o aumento de estabilização do termo de spin baixo com o emparelhamento é de esperar (2), mas o decréscimo subsequente da diferença de energias não parece ter qualquer fundamento. O modelo também não permite explicar a diversidade de comportamento magnético encontrada. O seu maior defeito é, provavelmente, a predição imprecisa dos níveis de energia, já que se ignora o efeito de mistura dos termos de spin alto e de spin baixo (para já não mencionar os de spin intermédio) por acoplamento spin-orbital, sob a acção de distorções. Nas situações em que ocorrem transições de spin a extensão dessa mistura pode ser elevada porque as energias dos termos são muito próximas. Essa mistura poderia explicar o paramagnetismo residual elevado da forma de spin baixo de complexos de ferro(II), que seriam estados de spin misturado: além disso, está provado (58, 59) que, devido a essa mistura, as distorções podem ter uma influência grande nas propriedades magnéticas de complexos com intensidades do campo do ligando próximas da energia média de emparelhamento.

Em conclusão, as transições de spin ocorrem em consequência de um equilíbrio entre estados de spins diferentes, mas a natureza deste equilíbrio não é exclusivamente térmica: as características da rede cristalina, em particular as distorções do complexo e a respectiva dependência de temperatura, têm grande influência nesse equilíbrio. A importância relativa de cada um dos factores em jogo é variável de caso para caso, de modo desconhecido e imprevisível com os conhecimentos que se têm presentemente. Pode até haver casos em que a importância do equilíbrio térmico entre termos de spins diferentes seja mínima: nos complexos de ferro(III) com ditiocarbamatos, os primeiros a serem descritos como apresentando transições de spin (70, 29), a ocorrência de equilíbrio térmico nunca foi provada experimentalmente de modo inequívoco. De facto, a evidência oferecida a este respeito quer pelos espectros electrónicos quer

pelos espectros MÖSSBAUER é equívoca. Quanto aos primeiros, a sua primeira interpretação conduziu a um valor de Δ (spin alto) $\simeq 12,8$ kK, muito inferior a Π para ferro(III) (2); uma interpretação posterior, baseada em dados mais completos (30), conduziu a valor mais próximo de Π , Δ (spin alto) = 19,0 kK, mas é bastante duvidosa (30); os espectros não permitem, portanto, assegurar que $\Delta \simeq \Pi$, condição necessária para a ocorrência do equilíbrio térmico. Por outro lado, nos espectros MÖSSBAUER destes compostos (71, 74) ocorre um único dubleto, em contraste com o que sucede em outros complexos de ferro em que também ocorrem transições de spin, cujos espectros constam de dois dubletos, um referente a forma de spin alto, outro à de spin baixo; este comportamento, geral para complexos de ferro(II), foi também observado para outros complexos de ferro(III), com monotio- β -dicetonas (75, 76). Embora esse dubleto único possa ser composto de dois dubletos sobrepostos (4, 78) é sugerido em estudos muito recentes (74) que esse dubleto isolado é devido a um estado de spin misturado, não ocorrendo qualquer equilíbrio térmico entre estados de spins diferentes. Por outro lado, nas transições de spin de certos complexos de ferro(II) parece ocorrer equilíbrio térmico entre o estado de spin alto e estados de spin misturado (1, 50).

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Fundação Calouste Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de bolsas de estudo, e ao Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, dispensa de serviço lectivo. Agradece-se ao Doutor D. M. L. Goodgame, do Imperial College of Science and Technology, a hospitalidade oferecida no seu laboratório, bem como numerosas trocas de impressão sobre o assunto. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão, a partir de Outubro de 1971, de um subsídio de investigação (Plano de investigação PQ3), que permitiu fazer uma revisão do manuscrito para actualização e preparação desta versão final.

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1971.
2. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 88 (1971).
3. Barefield, E. K., Busch, D. H. e Nelson, S. M., *Qart. Rev. (London)*, **22**, 457 (1968).
4. Martin, R. L. e White, A. H., *Trans. Metal Chem., (Ed. R. L. Carlin)*, **4**, 113 (1968).
5. van Vleck, J. H., «The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities», Oxford, 1932.
6. Figgis, B. N., «Introduction to Ligand Fields», Interscience, New York, 1966, p. 290.
7. Earnshaw, A., «Introduction to Magnetochemistry», Academic Press, London, 1968, p. 82.
8. Sacconi, L., *Trans. Metal Chem., (Ed. R. L. Carlin)*, **4**, 199 (1968) e referências aí contidas.
9. Nelson, G. A. e Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4830 (1964).
10. Nelson, S. M. e Kelly, W. S., *J. Chem. Soc., D*, 94 (1969).
11. Nelson, S. M. e Kelly, W. S., *J. Chem. Soc., D*, 436 (1968).
12. Kelly, W. S., Ford, G. H. e Nelson, S. M., *J. Chem. Soc., A*, 388 (1971).
13. Dahlhoff, W. V. e Nelson, S. M., *J. Chem. Soc., A*, 2184 (1971).
14. Morassi, R. e Sacconi, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5241 (1970).
15. Sacconi, L., *J. Chem. Soc., A*, 248 (1970).
16. Sacconi, L., *Pure Appl. Chem.*, **27**, 1961 (1971).
17. Figgis, B. N. e Lewis, J., *Prog. Inorg. Chem., (Ed. F. A. Cotton)*, **6**, 37 (1964).
18. Griffith, J. S., «The Theory of Transition-Metal Ions», Cambridge, 1961, p. 195-244.
19. Cerloch, M. e Miller, J. R., *Prog. Inorg. Chem., (Ed. F. A. Cotton)*, **10**, 1 (1968).
20. Webb, G. A., *Coordin. Chem. Rev.*, **4**, 107, 385 (1969).
21. Figgis, B. N., Lewis, J., Mabbs, F. E. e Webb, G. A., *Nature*, **203**, 1138 (1964).
22. Figgis, B. N., Lewis, J., Mabbs, F. E. e Webb, G. A., *J. Chem. Soc.*, 442 (1967).
23. König, E. e Chakravarty, A. S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **9**, 151 (1967).
24. König, E. e Chakravarty, A. S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **9**, 171 (1967).
25. Gregson, A. K. e Mitra, S., *Chem. Phys. Letters*, **3**, 528 (1969).
26. Gregson, A. K. e Mitra, S., *Chem. Phys. Letters*, **3**, 392 (1969).
27. Cerloch, M., Lewis, J., Phillips, G. G. e Qusted, P. N., *J. Chem. Soc., A*, 1941 (1970).
28. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 40 (1971).
29. Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. e White, A. H., *Proc. Roy. Soc., A*, **280**, 235 (1964).
30. Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E. e White, A. H., *Inorg. Chem.*, **8**, 1837 (1969).

31. Harris, C. M., Lockyer, T. N., Martin, R. L., Patil, H. R. H., Sinn, E. e Stewart, I. M., *Australian J. Chem.*, **22**, 2105 (1969).
32. Harris, C. M. e Sinn, E., *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 293 (1968).
33. Jesson, J. P., Weiher, J. F. e Trofimenko, S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2058 (1968).
34. König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **7**, 1948 (1968).
35. Williams, D. L., Smith, D. W. e Stoufer, R. C., *Inorg. Chem.*, **6**, 590 (1967).
36. Baraclough, C. G., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1033 (1966).
37. de Lisle, J. M. e Golding, R. M., *Proc. Roy. Soc., (London), Ser. A*, **296**, 457 (1967).
38. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
39. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).
40. König, E. e Kremer, S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **22**, 45 (1971).
41. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
42. Griffith, J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 1 (1956).
43. Golding, R. M., «Applied Wave Mechanics», Van Nostrand, London, 1969, p. 239.
44. König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **6**, 48 (1967).
45. König, E., *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 471 (1968).
46. König, E., Madeja, K. e Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1146 (1968).
47. Harris, C. M., Patil, H. R. H. e Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **8**, 101 (1969).
48. Golding, R. M., Mok, K. F. e Duncan, J. F., *Inorg. Chem.*, **5**, 774 (1966).
49. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **20**, 479 (1967).
50. Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Martin, R. L. e Ross, I. A. G., «1971 Autumn Meeting of the Chemical Society», Abstracts, York, 1971.
51. Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Martin, R. L. e Ross, I. A. G., a submeter.
52. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **21**, 1081 (1968).
53. Jesson, J. P., *J. Chem. Phys.*, **15**, 1049 (1966).
54. König, E. e Kremer, S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **20**, 143 (1971).
55. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 83 (1968).
56. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3158 (1967).
57. König, E. e Madeja, K., *Spectrochim. Acta*, **23A**, 45 (1967).
58. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 119 (1968).
59. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 155 (1968).
60. Honskins, B. F. e Kelly, B. P., *Chem. Comm.*, 1517 (1968).
61. Honskins, B. F. e Kelly, B. P., *Chem. Comm.*, 45 (1970).
62. Healy, P. C. e White, A. H., *Chem. Comm.*, 1446 (1971).
63. Healy, P. C. e White, A. H., *J. C. S. (Dalton)*, 1136 (1972).
64. König, E. e Watson, K. J., *Chem. Physics Letters*, **6**, 457 (1970).
65. Dossier, R. J., Eilbeck, W. J., Underhill, A. E., Edwards, P. R. e Johnson, C. E., *J. Chem. Soc., A*, 811 (1969).
66. Ross, I. A. G., «Ph. D. Thesis», Univ. Melbourne, 1971.
67. König, E., Ritter, G., Spiering, H., Kremer, S., Madeja, K. e Rosenkrauz, J., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3139 (1972).
68. König, E., Ritter, G., Braunecker, B., Madeja, K., Goodwin, H. A. e Smith, F. E., *Z. Elektrochem.*, **76**, 393 (1972).
69. Brancroft, G. M., Mays, M. J. e Pratee, B. E., *J. Chem. Soc., A*, 956 (1970).
70. White, A. H., Kokot, E., Roper, R., Waterman, H. e Martin, R. L., *Australian J. Chem.*, **17**, 294 (1964).
71. Golding, R. M. e Whitfield, H. J., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1713 (1966).
72. Frank, E. e Abeledo, C. R., *Inorg. Chem.*, **5**, 1453 (1966).
73. Richards, R., Johnson, C. E. e Hill, H. A. O., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5231 (1968).
74. Merrithew, P. B. e Rasmussen, P. G., *Inorg. Chem.*, **11**, 325 (1972).
75. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *Chem. Comm.*, 217 (1968).
76. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *Australian J. Chem.*, **21**, 1987 (1968).
77. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *Chem. Comm.*, 105 (1970).
78. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *J. C. S. (Dalton)*, 1192 (1972).

ABSTRACT

The models for the quantitative interpretation of the magnetic properties of complexes near de «cross-over» have been reviewed and discussed using Fe(II) complexes as examples. They have been shown to be different versions of a model based on van Vleck theory in which the separation between high- and low-spin term energies changes empirically with the temperature. It is suggested that the effects of mixing of high-, low- and intermediate-spin terms by spin-orbit coupling under distortions should be included in the model in order to explain the diversity of experimental behaviour; and that in the case of most Fe(II) spin transitions the so called low-spin state may be a mixed spin state.



TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS

III — A influência da natureza e geometria do ligando no estado de spin (2)

Revêm-se os ligandos que formam complexos hexacoordenados de ferro(II), cobalto(II) e ferro(III) em que ocorrem transições de spin. A análise da geometria dos ligandos revela que, na vizinhança do ponto de cruzamento, os efeitos estéricos são tanto mais importantes que os efeitos electrónicos na determinação do estado de spin de um complexo ou das suas propriedades magnéticas, quando ocorre transição de spin. Discute-se, também, a influência do estado de spin na natureza das ligações químicas.

1 — INTRODUÇÃO

Nos artigos anteriores desta série evidenciou-se a relação existente entre a energia média de emparelhamento e a ocorrência de *isómeros de spin*, em complexos octaédricos dos catiões da primeira série de transição de cada uma das configurações $d^4 - d^7$ (2); e discutiram-se os modelos que têm sido usados para interpretar as propriedades magnéticas dos complexos em que ocorrem *transições de spin* (3). O interesse de complexos de ligandos que proporcionam intensidade de campo de ligando (Δ) aproximadamente igual à da energia média de emparelhamento (Π) é recente. Embora a ocorrência de isómeros electrónicos tenha sido usada para explicar anomalias magnéticas encontradas em diversas situações, o primeiro estudo sistemático do fenómeno foi feito em 1964, por MARTIN e colaboradores (4, 5), em quelatos de ferro (III) com N,N-dialquilditiocarbamatos. Desde então, tem-se preparado um número crescente de complexos de ferro(III), ferro(II) e cobalto(II) em que ocorre isomerismo de spins e estudado muitas das respectivas propriedades físicas em função da temperatura, com vista a elucidar a natureza do fenómeno. Estes estudos revelam uma grande diversidade de comportamento, o que fez aumentar o interesse no assunto, e evidenciaram a complexidade das transições de spin. Como se viu no artigo anterior desta série (3) é impossível fazer-se uma interpretação teórica quantitativa da variação das propriedades magnéticas com a temperatura observada nas transições de spin e a «verdadeira natureza destas é ainda um mistério» (citado da ref. (6).) Em consequência, o seu estudo tem, actualmente, interesse por direito próprio, no campo da magnetoquímica. Mas este interesse estende-se a outros campos, desde, por exemplo, a química preparativa de complexos e respectivos ligandos (ligandos que proporcionam a condição $\Delta \simeq \Pi$ são relativamente difíceis de obter), até à própria bioquímica (já que se tem verificado que propriedades biológicas interessantes ocorrem

(1) Ausente, como bolsheiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

(2) Adaptado, em parte, da tese de doutoramento do autor na Universidade de Londres (1). Parte I: ref. (2); parte II: ref. (3).

frequentemente em compostos com propriedades electrónicas anómalas, as quais, em alguns casos, são devidas a isomerismo de spins (7)); passando, por exemplo, pela própria teoria do campo do ligando (para a qual a interpretação do fenómeno constitui um teste (5)), e pela mineralogia e geologia (já que se admite que o fenómeno ocorre numa larga camada do manto terrestre, devido à pressão elevada, e é responsável por certas propriedades deste (8-10)).

Os estudos feitos até 1967 sobre transições de spin em complexos hexacoordenados (supostos aproximadamente octaédricos), foram revistos por MARTIN e WHITE (11). Um outro artigo (12) inclui uma crítica de alguns aspectos dos casos observados em complexos de ferro(II) até à mesma altura. A ref. (13), embora de índole mais geral, inclui também uma secção sobre o assunto. Em face da grande variedade de resultados obtidos posteriormente, pareceu oportuno completar os artigos anteriores (2, 3) com uma revisão de dois aspectos do fenómeno em que se nota uma certa sistematização dos resultados obtidos e é este o objectivo deste artigo. Assim, começa-se por se considerar os ligandos em cujos complexos se observou isomerismo de spins, discutindo-se os factores estruturais do ligando que afectam a intensidade do respectivo campo na vizinhança do ponto de cruzamento. E, em seguida, discute-se a diferença entre as ligações químicas dos complexos de spin alto e as dos complexos de spin baixo, isto é, a influência do estado de spin na ligação química.

Tal como no artigo anterior (3), toda a discussão que se segue, excepto quando se mencionar o contrário, diz respeito a complexos hexacoordenados, supostos muito aproximadamente octaédricos, de configurações $d^4 - d^7$. E insiste-se particularmente no caso de complexos de ferro(II), por serem aqueles em que ocorrem transições de spin mais frequentemente.

2 — OCORRÊNCIA DE TRANSIÇÕES DE SPIN

Até agora, só foram encontradas transições de spin em complexos octaédricos de catiões de configurações d^6 , d^7 e d^5 , respectivamente, ferro (II), cobalto(II) e ferro(III). Os ligandos que verificam

a condição $\Delta \simeq \Pi$ para cada um dos catiões não são, em geral, muito vulgares: uma pequena modificação do ligando pode ter um efeito drástico sobre Δ quando o valor deste parâmetro se situa próximo do ponto de cruzamento. Nesta secção faz-se uma revisão crítica dos ligandos que satisfazem a condição $\Delta \simeq \Pi$, de modo a mostrar quais são os factores mais importantes na determinação de Δ na vizinhança do ponto de cruzamento.

2.1 — COMPLEXOS DE FERRO(II)

A condição $\Delta \simeq \Pi$, em complexos de ferro (II), é satisfeita por seis átomos de azoto coordenados ao catião. A intensidade do campo do ligando nos complexos $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-fenantrolina}$, $\text{bipy} = 2,2\text{-bipiridilo}$) é apenas ligeiramente superior à energia média de emparelhamento. O valor da intensidade do campo do ligando necessário para satisfazer a condição $\Delta \simeq \Pi$ pode ser obtido: a) por substituição de uma das moléculas do ligando nos complexos anteriores por dois ligandos NCX^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), mais fracos que os anteriores (14, 15); b) por substituição do ligando 1,10-fenantrolina pelo derivado 2-metil-1,10-fenantrolina, Mephen (ver fig. 1, III) (16-19). De facto, nos complexos $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, e $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ ocorrem transições de spin abruptas, as quais têm sido estudadas em pormenor (14, 15, 20-30). A substituição de uma molécula de ligando por dois grupos NCX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) não só enfraquece a intensidade total do campo do ligando como também, provavelmente, distorce mais a estrutura do complexo, o que pode ter uma influência fundamental nas propriedades magnéticas dos complexos *cis*; nos isómeros *trans* dos mesmos complexos, não ocorre qualquer transição de spin e o momento magnético varia muito pouco com a temperatura (29). Muito recentemente (31) verificou-se que também no complexo $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{py})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{py} = \text{piridina}$) ocorria uma transição de spin abrupta; isto é, a substituição de uma segunda molécula de 1,10-fenantrolina por duas moléculas de piridina não diminui apreciavelmente a intensidade do campo do ligando, possivelmente porque o facto de haver neste complexo um só ligando bidentado e quatro monodentados permite uma

melhor acomodação dos ligandos em torno do catião ferro (II). Por outro lado, a introdução do grupo metilo na posição 2 da 1,10-fenantrolina fez também decrescer a intensidade total do campo do ligando até ao intervalo das energias médias de emparelhamento (2) e distorceu mais a estrutura do complexo. Como o efeito indutivo do grupo metilo na posição 2 aumenta a densidade electrónica do átomo de azoto adjacente e, portanto, a sua capacidade para ceder carga electrónica, o decréscimo de Δ é devido, provavelmente, ao efeito estérico do mesmo grupo (16). Este impede o átomo coordenador de se aproximar tanto do catião como no caso do complexo com a 1,10-fenantrolina.

A intensidade do campo do ligando proporcionada por α -diiminas semelhantes ao 2,2'-bipiridil mas com um dos grupos piridil substituído por um anel com cinco lados, é ligeiramente menor do que a daquele ligando (32). Não é de estranhar, portanto, que o ligando 2-(2-piridil)imidazola, pyi (fig. 1, IV) (1, 33, 34) e os seus derivados 2-(2-piridil)benzimidazola, pyb(V) (1, 35, 36) e 2-(2-piridil)imidazolina, pyim(VI) (1, 35, 37), bem como o ligando 3-fenil-5-dipiridil-2H-pirazola, ppp(VII) (38), formem complexos em que ocorrem transições de spin. Os três primeiros ligandos são muito semelhantes, mas as propriedades magnéticas dos seus complexos dependem do ligando; em particular pyb proporciona uma intensidade de campo de ligando ligeiramente mais fraca que pyi, o que se deve provavelmente, a um efeito estérico do anel benzénico da benzimidazola, semelhante ao do grupo metilo no ligando 2-metil-1,10-fenantrolina. Nos complexos destes ligandos é de esperar também uma distorção apreciável do octaedro.

Ocorrem também transições de spin em complexos de ferro(II) de fórmula $[\text{FeQ}_2]^{2+}$, em que Q são quelantes tridentados (N_3) semelhantes ao 2,2',2''-terpiridilo, terpy, mas que contêm anéis heterocíclicos com 5 lados, a saber: 2,4-bis(2-piridil)tiazola, pythiaz (fig. 1, VIII) (39), 2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiazola, paph (IX) (40, 41) e 2,6-(dibenzotiazol-2-il)piridina, dbtpy (X) (42). O complexo $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ tem spin baixo, mas a substituição de um ou dois anéis piridínicos por anéis com cinco lados é suficiente para diminuir a intensidade do campo de ligando (32) até aos valores críticos a que ocorrem transições de spin (2). Note-se que o

SPIN BAIXO:

ISÓMEROS DE SPIN:

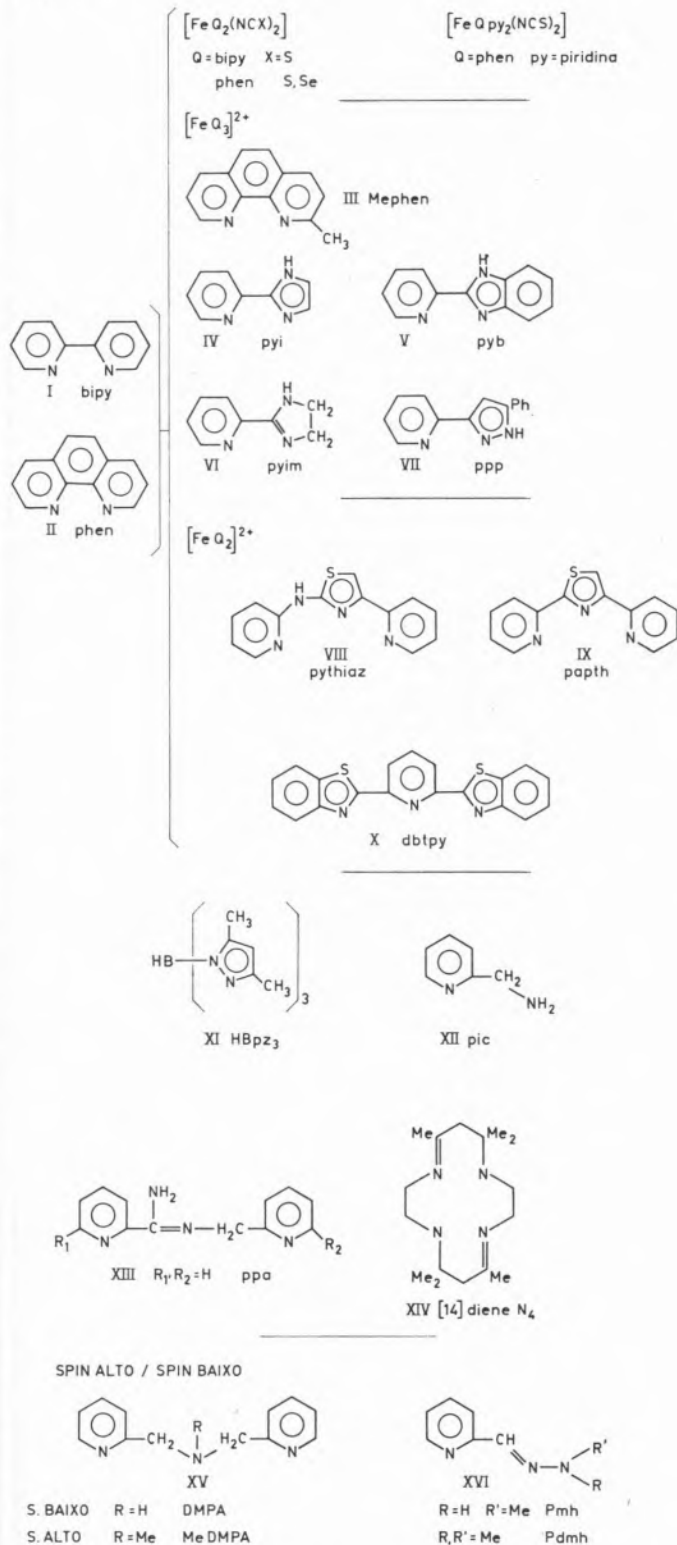


Fig. 1
 Ligandos que satisfazem a condição $\Delta \simeq \Pi$ para complexos de ferro(II)

efeito anterior é parcialmente compensado pela coordenação simultânea de três átomos coordenadores formando dois anéis quelantes adjacentes. Não é de estranhar que os dois primeiros ligandos proporcionem a mesma intensidade de campo do ligando: nos complexos de paph a deslocalização de electrões através do azoto alifático entre os anéis heterocíclicos deve ser praticamente nula mas o decréscimo de intensidade do campo do ligando que corresponde a este efeito é compensado pela diminuição de rigidez do ligando, relativamente à de pythiaz, devida também à presença do átomo de azoto alifático. De notar, também, que é de esperar que as estruturas dos complexos com os dois referidos ligandos sejam muito distorcidas. No caso do terceiro ligando, em que ocorrem dois anéis com cinco lados e só um piridínico, seria de esperar talvez menor intensidade do campo do ligando, e a ocorrência de transição de spin em $[\text{Fe}(\text{dbtpy})_2]^{2+}$ (42) é provavelmente devida a uma geometria do ligando excepcionalmente apropriada.

As transições de spin ocorrem, também, em complexos de ligandos que não contêm o grupo α -diimina. Os complexos com poli(1-pirazolil)boratos (fig. 1, XI) têm, em geral, intensidades de campo do ligando próximas da do ponto de cruzamento, ligeiramente dependentes dos substituintes X, Y e R (43, 45); no complexo *bis*-{hidro[1-(3, 5-dimetilpirazolil)borato]}ferro (II) (44) ocorre uma transição de spin bem nítida. No complexo $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$, pic = 2-aminometilpiridina (XII), ocorre também isomerismo electrónico (46). Em ambos estes casos são de esperar, também, distorções da estrutura octaédrica.

Recentemente, verificou-se que o fenómeno ocorria também no complexo $[\text{Fe}(\text{ppa})_2]^{2+}$, ppa = N'(2-piridilmetil)picolinamida (XIII, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$), o que é de esperar já que o ligando é muito semelhante aos ligandos VIII a X, tendo uma cadeia quelante tipo α -diimina e outra adjacente, não conjugada, semelhante à da 2-aminometilpiridina (XII). Note-se que os complexos semelhantes dos ligandos substituídos com $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ e, ou, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, têm spin alto (47): estes substituintes, na vizinhança dos átomos coordenadores, impedem a aproximação entre estes e o catião, e deste efeito estérico resulta uma diminuição da intensidade do campo do ligando.

Muito recentemente (48) verificou-se que também ocorria isomerismo de spins no complexo $\{\text{Fe}([\text{14}]\text{dieneN}_4)\text{phen}(\text{C10}_4)_2\}$, do ligando macrocíclico 5, 7, 7, 12, 14, 14-hexametil-1, 4, 8, 11-tetrazociclotetra-deca-4, 11-dieno, [14]dieneN₄ (XIV). É interessante notar que com este ligando se obtiveram complexos hexacoordenados de fórmula $\{\text{Fe}([\text{14}]\text{dieneN}_4)\text{X}_2\}^{2+}$ de spin baixo quando o ligando monodentado X era suficientemente «forte» (átomo coordenador: azoto), mas complexos pentacoordenados de spin alto $[\text{Fe}([\text{14}]\text{dieneN}_4)\text{X}]^{2+}$ quando o ligando X era mais «fraco» (isto é, com halogenatos) (48). No primeiro caso, devido ao emparelhamento de spins o catião é suficientemente pequeno (ver o número 3 adiante) para caber dentro do macrociclo e está no seu plano; no segundo caso, fica fora do plano do ligando, sobre este, só havendo espaço para coordenar mais um único ligando monodentado. Na presença de um ligando bidentado «forte» como a fenantrolina ocorre hexacoordenação, mas a geometria do complexo terá de ser bastante distorcida (o catião estará bastante fora do plano do macrociclo, com o outro ligando coordenado do outro lado). Em consequência destes factos, a ocorrência do isomerismo de spins naquele complexo não é inesperada.

Os complexos dos ligandos anteriores são todos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$, isto é, a esfera de coordenação é constituída por seis átomos de azoto. Recentemente (49, 52) encontrou-se também evidência que indica ocorrência de transições de spin em complexos do tipo $[\text{FeS}_6]$, em que a esfera de coordenação provém de dois ligandos 1,1-*ditio* (N,N-alquilditioicarbamatos) e um 1,2-*ditio* ($\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ ou $\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$). As transições são do tipo tripleto \rightleftharpoons singleto, e acompanhadas de rearranjos intramoleculares dos complexos, mas o número de oxidação do ferro apenas formalmente é +2, já que a carga efectiva do ligando 1,2-*ditio* não é nula, pelo que estas transições de spin não podem ser comparadas às referidas anteriormente. Aliás ainda não foram publicados resultados pormenorizados sobre a variação das propriedades magnéticas destes compostos com a temperatura.

A maior parte dos ligandos que formam complexos de ferro (II) nos quais ocorrem transições de spin são, portanto, muito semelhantes ao 2,2'-bipiridilo, mas proporcionam uma intensidade do campo do ligando ligeiramente inferior à deste. Contudo,

há casos em que uma pequena modificação do ligando provoca uma mudança total do tipo de spin do complexo; isto é, com a modificação do ligando o parâmetro Δ passa todo o intervalo das energias médias de emparelhamento (2), e não se observa, portanto, no novo complexo, qualquer transição de spin. O factor estérico parece ser muito importante também nestes casos. Por exemplo o complexo $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ tem spin baixo, ao passo que $[\text{Fe}(\text{dqp})_3]^{2+}$, $\text{dqp} = 2,6\text{-di}(2'\text{-quinolil})\text{piridina}$, tem spin alto (53). O efeito estérico dos grupos benzénicos no último ligando (em posição *cis* relativamente aos átomos de azoto) aumenta o comprimento das ligações catião-azoto e, como consequência, o parâmetro Δ decresce desde um valor superior a 18 kK para o complexo de spin baixo até 12,0 kK para o de spin alto (53). A diferença entre os tipos de spin de $[\text{Fe}(\text{DPMA})_2]^{2+}$, $\text{DPMA} = \text{di}(2\text{-piridilmetil})\text{amina}$ (fig. 1, XV, $\text{R} = \text{H}$), que tem spin baixo, e $[\text{Fe}(\text{MeDPMA})_2]^{2+}$, $\text{MeDPMA} = \text{di}(2\text{-piridilmetil})\text{metilamina}$ (XV, $\text{R} = \text{Me}$), que tem spin alto (e $\Delta = 10,8$ kK) é ainda mais estranha (54), já que seria de esperar que o grupo metilo aumentasse as propriedades dadoras dos átomos coordenadores do ligando. A diferença de spin foi atribuída a uma mudança de coordenação *equatorial*, no primeiro caso, para coordenação *vicinal*, com ligações mais compridas, no complexo de spin alto, devida a um efeito estérico indirecto do grupo metilo (54). Um outro caso interessante é o do complexo $[\text{Fe}(\text{PMH})_3]^{2+}$, $\text{PMH} = 2\text{-piridinalmetil-hidrazona}$ (XVI, $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$) que tem spin baixo (tal como os complexos com muitas outras α -diiminas semelhantes, nos quais metade do grupo α -diimina é constituído por uma cadeia alifática), ao passo que $[\text{Fe}(\text{PdMH})_3]^{2+}$, $\text{PdMH} = 2\text{-piridinaldimetil-hidrazona}$ (XVI, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$), tem spin alto (55). A diferença de comportamento foi atribuída a um efeito estérico devido ao segundo grupo metilo (55, 56). O efeito estérico do grupo metilo explica, também, que os complexos $(\text{Fe}(\text{Meppa})_2)^{2+}$ ($\text{Meppa} = 6\text{-metil-N}'(2\text{-piridilmetil})\text{picolinoamidina}$, XIII, $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$) e $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{ppa})]^{2+}$ ($\text{Me}_2\text{ppa} = 6\text{-metil-N}'(6\text{-metil-2-piridilmetil})\text{picolinoamidina}$, XII, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) tenham $\Delta < \Pi$ (spin alto) (47). Em conclusão: as alterações estéricas que resultam de pequenas modificações do ligando parecem ter, em geral, efeitos mais impor-

tantes na multiplicidade de spin do que as consequentes alterações electrónicas nos átomos coordenadores.

Estudos recentes mostram (57) que, quando alguns dos átomos de azoto na esfera de coordenação são substituídos por outros elementos, a intensidade do campo do ligando se afasta do intervalo crítico em que ocorre isomerismo de spins. De facto, foi possível isolar dois isómeros de ligação do complexo $(\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2)$, em que o ligando RSO_2^- está coordenado ou por um átomo de oxigénio ou pelo átomo de enxofre; o isómero $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2]$ tem spin alto em contraste com o isómero $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{S}_2]$ que tem spin baixo. Este facto sugere que complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6]$ devem ser de spin baixo, o que confirma que o número de oxidação do ferro nos complexos $[\text{FeS}_6]$ de ligandos mistos 1,1-*ditio* e 1,2-*ditio*, em que ocorre uma transição de spins (49, 52), não pode ser +2. Por outro lado, verificou-se (58, 60) que certos complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2]$, de fórmula $[\text{FeQ}_2\text{Q}']$, em que $\text{Q} = \text{phen}, \text{bipy}, 4,7\text{-dimetilfenantrolina}$ e $\text{Q}' = \text{malonato}$ ou oxalato têm como estado fundamental um tripleto, 3T_{1g} (em O_h), o que significa que a sua intensidade de campo do ligando tem um valor próximo da energia média de emparelhamento (3). Um desses complexos, $[\text{Fe}(1,7\text{-diMephen})_2\text{mal}]$ ($4,7\text{-diMephen} = 4,7\text{-dimetilfenantrolina}$, $\text{mal} = \text{malonato}$) foi obtido, no estado sólido, numa outra forma, de spin alto, a qual se transforma na de spin intermédio quando em solução (61). Não será, portanto, de excluir a hipótese de se virem a preparar complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2]$ em que ocorra isomerismo de spins, se se usarem ligandos que proporcionem distorções elevadas e apropriadas.

Note-se ainda que também se obtiveram complexos em que coexistem espécies $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6]$ de spin alto e de spin baixo (62, 63), muito semelhantes aos complexos $[\text{FeQ}_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{Q} = \text{bipy}, \text{phen}$) em que ocorre isomerismo de spins. Esses complexos têm fórmula empírica $[\text{Fe}(\text{bipy})_{2,33}(\text{NCX})_2]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) e as suas propriedades físicas sugerem (63) a fórmula molecular $[\text{Fe}^{\text{SA}}(\text{bipy})_2(\text{NCX})_2]$. $[\text{Fe}^{\text{SB}}(\text{bipy})_2(\text{NCX})_2]$, bipy ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), em que Fe^{SA} e Fe^{SB} designam, respectivamente, catião ferro (II) de spin alto e de spin baixo. Estes factos evidenciam, uma vez mais, a importância que as propriedades da própria rede cristalina do complexo sólido

podem ter na determinação do tipo de spin dos complexos com $\Delta \simeq \Pi$.

2.2 — COMPLEXOS DE COBALTO(II)

A intensidade de campo de ligando necessária para satisfazer a condição $\Delta \simeq \Pi$ em complexos de cobalto (II) é superior à necessária para satisfazer a mesma condição em complexos de ferro (II) (2) e é proporcionada por ligandos também muito semelhantes ao 2,2'-dipiridilo, mas «mais fortes» que este. Estes ligandos incluem α -diiminas não aromáticas (por exemplo, biacetil-*bis*-metilimina, BMI, fig. 2, 1, $R = R' = CH_3$), α -diiminas contendo um azoto aromático e outro alifático (por exemplo, 2-piridinalmetilima, PMI, fig. 2, II) e hidrazonas com o grupo α -diimina (por exemplo,

exemplo, de 2,6-piridinadialdi-hidrazona (PdAdH, fig. 2, VII) foram estudados juntamente com bidentados referidos anteriormente e têm também comportamento magnético semelhante a estes. Todos estes ligandos tridentados formam duas cadeiras quelantes adjacentes, com cinco lados cada, o que explica o acréscimo de Δ relativamente ao do complexo $[Co(bipy)_3]^{2+}$. Os seguintes ligandos deste mesmo tipo, mas com dois átomos coordenados de azoto e um de enxofre, formam também complexos onde ocorrem transições de spin (74): 2-piridil-N-(2'-metiltiofenil)metilimina e 2-(6-metilpiridil)-N-(2'-metiltiofenil)metilimina (fig. 2, VIII respectivamente, $R = H$ e $R = CH_3$). Recentemente foi também encontrada uma transição de spin no complexo *bis*-(tri-(2-piridil)amina)cobalto (II) (fig. 2, IX) (75). É de notar que neste

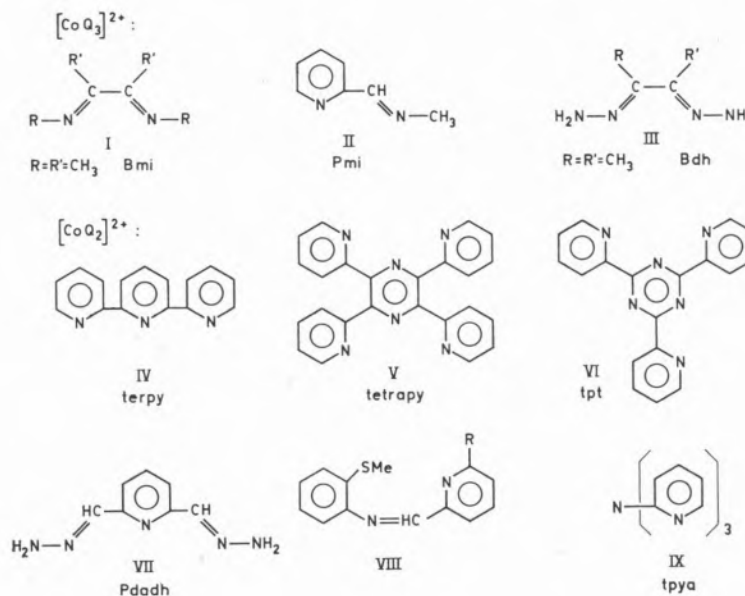


Fig. 2

Ligandos que satisfazem a condição $\Delta \simeq \Pi$ para complexos de cobalto(II)

biacetildi-hidrazona, BdH, fig. 2, III, $R = R' = CH_3$) (56, 64, 68). Nos complexos hexacoordenados de 2,2', 2''-terpiridilo (terpy, fig. 2, IV) com cobalto (II) ocorre também isomerismo de spins (69, 72) bem como nos complexos dos seguintes ligandos, que são muito semelhantes ao anterior: 2,3,5,6-*tetrakis*-(2-piridil)pirazina (tetrapy, fig. 2, V) e 2,4,6-*tris*-(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt, fig. 2, VI) (73). Todos estes ligandos contêm o grupo α, α' -triimina. Note-se que complexos com outros ligandos tridentados semelhantes a estes, por

ligando não é de esperar deslocalização electrónica apreciável entre os diversos anéis aromáticos devido à presença do azoto alifático, mas no complexo existem três cadeias quelantes adjacentes duas a duas, o que ocasiona um acréscimo de Δ .

Note-se, também, que é de esperar que as estruturas dos complexos de todos estes ligandos sejam bastante distorcidas.

O comportamento em solução de certos complexos do tipo $[CoN_4O_2]$, com ligandos dipeptídicos, sugere também a ocorrência de equilíbrio de spins

(76, 77), embora a transição não tenha sido estudada em pormenor.

Comparativamente ao que se passa com o catião ferro (II), há, portanto, em complexos de cobalto (II), uma variedade maior de tipos de esfera de coordenação (quanto aos átomos constituintes) para os quais pode ocorrer isomerismo de spins: $[\text{CoN}_6]$, $[\text{CoN}_4\text{S}_2]$ (o que não é inesperado, porque $\Pi[\text{Fe(II)}] < \Pi[\text{Co(II)}]$ (2) e, possivelmente, $[\text{CoN}_4\text{O}^2]$.

2.3 — COMPLEXOS DE FERRO(III)

A condição $\Delta \simeq \Pi$, em complexos de ferro(III), é satisfeita por seis átomos de enxofre coordenados ao catião. Foram encontradas transições de spin em complexos com N,N-dialquilditiocarbamatos e N,N-diariloditiocarbamatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_1\text{R}_2)_3]$, cujas propriedades têm sido estudadas detalhadamente (45, 78, 85), com xantatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{COR})_3]$ (78), e com tioxantatos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSR})_3]$ (86). Note-se, porém, que nos complexos com ditiófosforos, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_3]$, muito semelhantes aos anteriores, não ocorrem transições de spin (78), apesar de os complexos terem spin alto. Por outro lado, os complexos de ditioacetilacetona, $[\text{Fe}(\text{CH}(\text{CSMe})_2)_3]$, também com esfera de coordenação $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6]$, têm spin baixo (87); este resultado é explicável porque, sendo os ligandos do tipo 1,3-ditio, os átomos coordenadores podem-se acomodar melhor na vizinhança do catião. Foram, porém, encontradas transições de spin em complexos de monotio- β -dicetonas (88-91), do tipo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3\text{O}_3]$: a substituição de um átomo de enxofre por um átomo de oxigénio no ligando diminui ligeiramente a intensidade de campo do ligando, de modo que se verifica a condição $\Delta \simeq \Pi$.

Todos estes complexos são electricamente neutros e, quando ocorre isomerismo de spins, as propriedades magnéticas variam com os substituintes dos ligandos. Por exemplo, nos complexos de ditiocarbamatos há compostos com spin alto e outros com spin baixo, assim como compostos em que ocorre isomerismo de spins. É de esperar que todos estes complexos sejam bastante distorcidos, o que foi confirmado em alguns casos por determinação de estruturas por raios X (92-95).

Foi também encontrado (96) isomerismo de spins no complexo mixto de ligandos tridentados $(\text{NH}_4)[\text{Fe}$

(thsa) (thpy)].1,5H₂O (Hthsa = C₆H₄(OH)CH = NNHC(S)NH₂, Hthpy = CH₃C(COOH) = NNHC(S)NH₂, as tiosemicarbazonas do salicidaldeído e do ácido pirúvico, respectivamente), embora os complexos simples de cada um dos ligandos, $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{thsa})_2]$ e $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{thpy})_2]$, tivessem spin baixo; esta diferença de comportamento pode ser devida ao acréscimo de distorções no complexo mixto e, ou, à dificuldade estérica adicional ao acumular os dois ligandos diferentes em torno do catião.

Finalmente, certas proteínas contendo ferro(III) têm momentos magnéticos anómalos (11, 97-101); como as respectivas determinações foram feitas em solução e as moléculas são muito complexas, não se sabe se estas anomalias se devem a equilíbrios de spins ou a equilíbrios entre diferentes conformações. No entanto, em alguns casos, o comportamento magnético com a temperatura depende do pH da solução (98); isto sugere que as anomalias se devem a alterações conformacionais do tipo das que foram encontradas em proteínas semelhantes de ferro (II) (102).

Resumindo, as transições de spin em complexos de ferro (III) podem ocorrer em complexos com esferas de coordenação $[\text{FeS}_6]$, $[\text{FeS}_3\text{O}_3]$, $[\text{FeS}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ e, possivelmente, $[\text{FeN}_6]$, uma maior variedade que em qualquer dos casos anteriores.

3 — SPIN E LIGAÇÃO QUÍMICA EM COMPLEXOS

A discussão anterior evidencia que a geometria dos ligandos e os efeitos estéricos que dela resultam têm frequentemente uma influência mais crítica no estado de spin dos complexos do que os efeitos electrónicos resultantes da natureza dos átomos coordenadores e de substituintes nos ligandos. Um problema intimamente associado com este é o da variação da natureza das ligações químicas metal-ligando com o estado de spin; este será abordado a seguir, já que os estudos feitos até agora permitem tirar algumas conclusões gerais sobre a variação das características geométricas das ligações com o estado de spin.

Quer a teoria do campo do ligando quer a teoria das orbitais moleculares prevêm que, dados dois complexos de um mesmo catião, com dois ligandos

semelhantes mas suficientemente diferentes para que um seja de spin baixo e outro de spin alto, as ligações metal-ligando serão mais curtas no complexo de spin baixo. De facto, considerando a teoria do campo do ligando, devido à posição das orbitais t_{2g} e e_g relativamente aos ligandos em complexos octaédricos, é de prever que a passagem de electrões das segundas para as primeiras provoquem um encurtamento das distâncias catião-ligandos; considerando a teoria das orbitais moleculares, é de esperar também o referido encurtamento, que será consequência da transferência de electrões de orbitais antiligantes e_g para orbitais π -ligantes t_{2g} . É de esperar, também, que o encurtamento seja mais pronunciado no caso dos catiões de configuração d^5 e d^6 do que nos de configurações d^4 e d^7 , já que o decréscimo do número de electrões não emparelhados é duplo no primeiro caso.

Estas diferenças dos comprimentos das ligações catião-ligando entre complexos de spin alto e de spin baixo tem sido verificada directamente em numerosos complexos de níquel(II) com ligandos de azoto. Em complexos de spin alto (aproximadamente octaédricos) a distância Ni-N é $2,1 \pm 0,1A^0$ enquanto que nos de spin baixo (aproximadamente quadrados) tal distância é $1,9 \pm 0,05A^0$ (os valores foram obtidos da tabela I da ref. (103). Neste caso, a mudança de tipo de spin é acompanhada por uma mudança de geometria dos complexos, sendo impossível saber se a última contribui para o encurtamento das ligações. Note-se, porém, que o encurtamento ocorre mesmo quando os ligandos são muito semelhantes; por exemplo, no complexo de spin alto $[Ni(3,5-lut)_2(C_{10}_4)_2]$, Ni-N $\simeq 2,09A^0$ (104) enquanto que no complexo de spin baixo $[Ni(2,4-lut)_2](C_{10}_4)_2$ Ni-N $\simeq 1,90A^0$ (105) (lut = dimetilpiridina). Além disso, o encurtamento ocorre também em complexos tetragonalmente distorcidos com Δ muito próximo do ponto de cruzamento: no complexo de spin alto $[Ni(TAAB)(H_2O)]I$ Ni-N(equatorial) $\simeq 2,09A^0$ ao passo que no complexo diamagnético $[Ni(TAAB)](BF_4)_2$ Ni-N $\simeq 1,90A^0$ (106); os complexos $Ni(TAAB)Cl_2 \cdot H_2O$ e $Ni(TAAB)Br_2$, da mesma série, existem sob a forma de isómeros de spin (107) (TAAB = tetrabenzeno [(b, t, j, n)] [(1, 5, 9, 13)] tetraciclohexadeceno).

Os dados cristalográficos sobre complexos

octaédricos de catiões de configuração d^4-d^7 , embora escassos, confirmam que as ligações químicas são mais curtas em complexos de spin baixo e que as transições de spin são acompanhadas por um encurtamento de ligações. Para o caso de catiões d^6 há evidência *indirecta* de as ligações serem mais curtas nos complexos de spin baixo. Assim, nas séries $[M^{II}(\text{phen})_3]Br_2$ e $CsM^{II}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ os volumes por mole dos compostos de ferro(II) (108) e cobalto(III) (109), respectivamente, que são os únicos de spin baixo nas respectivas séries, são mais pequenos do que os dos outros compostos. Semelhantemente, em óxidos mixtos de cobalto(III) e outros catiões os raios iónicos do referido catião são $0,61$ e $0,55A^0$ para os compostos, respectivamente, de spin alto e de spin baixo (110). Ainda para a configuração d^6 , há evidência *directa* de ocorrer um encurtamento das ligações com o emparelhamento de electrões que ocorre nas transições de spin: as ligações Fe-N(bipy) e Fe-N(NCS) do complexo $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$ decrescem de $2,17A^0$ e $2,09A^0$, respectivamente, para $2,03A^0$ e $2,01A^0$, respectivamente, ao arrefecer da temperatura ambiente para cerca de 100 K (30). Note-se que, na forma de spin baixo, os comprimentos das ligações, além de menores, têm valores mais semelhantes, o que está de acordo com o facto de a configuração t_{2g}^6 ter simetria esférica. Para a configuração d^6 , estudos cristalográficos (92-95) de complexos de ferro(III) com ditiocarbamatos e xantatos mostram que a distância média Fe-S é cerca de $0,1A^0$ menor nos complexos de spin baixo e que há uma certa correlação entre a natureza das distorções e o estado de spin: em complexos de spin alto a distorção é de simetria D_3 ao passo que em complexos de spin baixo a distorção é de simetria C_3 (94, 95). Em conclusão, o encurtamento de ligações que acompanha o emparelhamento de electrões é de cerca de $0,10A^0$ nos sistemas em que o número de electrões que passam de orbitais e_g a orbitais t_{2g} é de dois; note-se que esta ordem de grandeza do encurtamento tinha sido estimada correctamente por JORGENSEN (111).

O encurtamento observado arrastará como consequência uma alteração abrupta da distribuição da densidade electrónica na ligação catião-átomo coordenado quando ocorre emparelhamento. Mas não há necessariamente uma mudança abrupta do tipo de ligações ou um largo aumento da sua

força (112), muito menos a mudança brusca de ligação *iônica* para ligação *covalente* que os nomes da teoria de ligação de valência para complexos de spin alto e de spin baixo, respectivamente, sugeriam.

Em geral o termo deslocalização electrónica (ou orbital) é usado como sinónimo de covalência. A sua ocorrência, quer em complexos de spin alto quer em complexos de spin baixo, tem sido postulada para explicar o efeito nefelauxético, isto é, a redução dos parâmetros de repulsão electrónica, nos complexos, relativamente aos do catião livre. A ordem dos ligandos na série nefelauxética (ordem de deslocalização crescente) é, em geral, diferente da ordem dos mesmos na série espectroquímica. Assim, por exemplo, os aniões Br^- e I^- precedem H_2O na última, mas aparecem na série nefelauxética depois do anião CN^- , que forma complexos de spin baixo com valores muito elevados de parâmetro Δ . A interpretação dos espectros electrónicos sugere, pois, que a covalência e o tipo de spin são propriedades relativamente independentes; e que nada se pode prever acerca da covalência a partir do tipo de spin.

A redução dos parâmetros de Racah tem sido atribuída a dois fenómenos distintos (113, 114): primeiro, o efeito de deslocalização de electrões d do catião para orbitais do ligando com simetria apropriada, com formação de orbitais moleculares antiligantes σ e π (*covalência restringida pela simetria*); segundo, o efeito da presença no cerne do catião central de carga electrónica cedida pelos átomos coordenadores do ligando ao catião, o que decresce a carga efectiva deste (*covalência do campo central*). É difícil calcular a importância relativa destes dois tipos de covalência. Quando se comparam complexos de spin alto e complexos de spin baixo semelhantes, ambos os tipos de covalência aumentam com o emparelhamento de spins, o que contradiz a conclusão anterior de que covalência e tipo de spin são conceitos independentes. De facto, em geral, como as ligações são muito curtas, a sobreposição das orbitais do catião e dos ligandos será maior, e as ligações covalentes são mais fortes. Em particular, como nos complexos de spin baixo há mais electrões t_{2g} , é de esperar uma expansão da nuvem electrónica destes orbitais (decréscimo de $\beta = B(\text{complexo})/B(\text{ião livre})$) e, em consequência do aumento da

sobreposição, aumento de deslocalização de electrões d para orbitais π do ligando vazios (com novo decréscimo de β). Isto é, a covalência restringida pela simetria aumenta. Por outro lado, como os complexos de spin baixo têm menos electrões e_g , a penetração dos electrões do ligando no cerne do catião central, isto é, a covalência do campo central aumentará também. Um aumento secundário desta pode também ocorrer em consequência do aumento de exposição dos átomos coordenados do ligando ao catião e do consequente aumento de polarização dos mesmos (115).

Presentemente não se dispõe ainda de evidência experimental segura que confirme o aumento de covalência com o emparelhamento previsto pela teoria acima. KÖNIG e MADEJA (14) verificaram que, na transição de spin do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, β decresceu de 0,61 para 0,55 com o emparelhamento, mas estes valores não foram obtidos exclusivamente de grandezas medidas experimentalmente (já que o espectro electrónico de transições $d-d$ não mostra transições em número suficiente). Os valores de β foram obtidos indirectamente usando a relação aproximada (2) $\Delta(\text{spin alto}) \simeq \Pi$ (calculado pela aproximação do campo forte) e um valor aproximado, calculado, para $\Delta(\text{spin baixo})$. Como os valores são muito próximos e a sua imprecisão é grande, a diferença pode não ser significativa. Note-se, porém, que a variação de β foi um decréscimo, como era de esperar, e da mesma ordem de grandeza que a encontrada quando se estudaram os espectros de complexos de spin alto a pressões elevadas (116), caso em que também se espera uma contracção de ligações.

Seria de esperar que a comparação de valores do factor k da redução do momento da quantidade de movimento, obtido dos valores das propriedades magnéticas para complexos de spin alto e de spin baixo, pudesse contribuir para a resolução do problema. No entanto, os dados acumulados até agora são contraditórios (além de que alguns valores são suspeitos) (117).

Por outro lado, verificou-se experimentalmente que $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (spin baixo) é mais estável que $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ (spin alto) apenas algumas kcal/mole, o que evidencia que o acréscimo das energias de ligação com o emparelhamento é muito pequeno (108).

Concluindo: desconhece-se se ocorre uma mudança nítida de ligações com o emparelhamento; é de esperar que ocorra uma mudança abrupta, mas esta é provavelmente pequena e talvez só desempenhe um papel apreciável em complexos próximos do ponto de cruzamento. Contudo, quando ocorre isomerismo de spins, não se observam descontinuidades nos valores das propriedades magnéticas, devido a equilíbrio térmico entre os estados de spin alto e de spin baixo.

4 — CONCLUSÕES

A discussão anterior dos dados experimentais acumulados sobre a natureza dos ligandos que satisfazem à condição $\Delta \simeq \Pi$ mostra que, na vizinhança do ponto de cruzamento, a geometria dos ligandos, incluindo as distorções das ligações metal-ligando resultantes da própria geometria ou da acção de substituintes, tem uma influência importante no estado de spin dos complexos (e, também, nas propriedades magnéticas dos complexos em que ocorrem transições de spin (3)). Essa influência, que muitas vezes contraria a dos efeitos electrónicos, nem sempre é explicável, mesmo qualitativamente, em face dos resultados colhidos até este momento: diferenças mínimas nos ligandos provocam, às vezes, a ocorrência de grandes diferenças nas propriedades magnéticas. Como as transições de spin são acompanhadas de uma contracção da esfera de coordenação do complexo, ocorrerá necessariamente uma deformação da rede cristalina, que pode ou não ser acompanhada por alteração do grupo de simetria cristalina. Esta deformação, em princípio, consistirá numa deformação dos ligandos e, simultaneamente, na variação da posição relativa destes (e de outros iões ou moléculas existentes na rede). O conhecimento perfeito do fenómeno exige que se investigue experimentalmente esta deformação com mais detalhe; de momento, as técnicas mais próprias para este fim parecem ser medições a temperatura variável, sobre sistemas apropriados, da anisotropia magnética e dos parâmetros do espectro Mössbauer de cristais e sua dependência da direcção. E, também, como parece evidente, a determinação de estruturas por difracção de raios X, a temperatura variável. Note-se que

recentemente (50) foi determinada a estrutura do composto $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)\}_2\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}]$ (em que ocorre um equilíbrio singleto \rightleftharpoons tripleto) à temperatura ambiente (20°C) em que há 50% de moléculas em cada estado de spin; os resultados obtidos, porém, não apresentam, aparentemente, anomalias espectaculares, mas isto tanto pode resultar de a transição envolver apenas o emparelhamento de dois electrões como de a determinação de estruturas por difracção de raios X não ser uma técnica tão apropriada para o fim em vista quanto idealmente parece. KONIG e WATSON parecem ter tido também um êxito apenas muito relativo na determinação das estruturas de $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ a temperatura superior e inferior à de transição (30). Investigar se as limitações encontradas resultam de sistemas pouco apropriados ou da própria técnica é um problema em aberto.

APÊNDICE

Abreviaturas dos nomes dos ligndos

BdH	— biacetildi-hidrazona
bipy	— 2,2'-bipiridilo
BMI	— biacetil-bis-metilimina
B(pz) ₃ ⁻	— tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
dbtpy	— 2,6-(dibenzotiazol-2-il)piridina
[14]dieneN ₄	— 5, 7, 7, 12, 14, 14-hexametil-1, 4, 8, 11-tetrazo-ciclo-tetradeca-4,11-dieno
DPMA	— di(2-piridilmetil)amina
dqp	— 2,6-di(2'-quinolil)piridina
Hthsa	— 2-hidroxibenzaltiosemicarbazona
Hthpy	— (1-carboxiacetal)tiosemicarbazona
<i>n,m</i> -lut	— <i>n,m</i> -lutidina (<i>n,m</i> -dimetilpiridina)
MeDPMA	— di(2-piridilmetil)metilamina
Mephen	— 2-metil-1,10-fenantrolina
Meppa	— 6-metil-N'-(2-piridilmetil)picolinoamidina
Me ₂ ppa	— 6-metil-N'-(6-metil-2-piridilmetil)picolinoamidina

papth	— 2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiazola
PdAdH	— 2,6-piridinadialdi-hidrazona
PdMH	— 2-piridinaldimetil-hidrazona
phen	— 1,10-fenantrolina
pic	— 2-aminometilpiridina
PMH	— 2-piridinalmetil-hidrazona
PMI	— 2-piridinalmetilimina
ppa	— N'-(2-piridilmetil)picolinamidina
ppp	— 3-fenil-5-dipiridil-2H-pirazola
py	— piridina
pyb	— 2-(2'-piridil)benzimidazola
pyi	— 2-(2'-piridil)imidazola
pyim	— 2-(2'piridil)imidazolina
pythiaz	— 2-(2'-piridil)-4-(2-piridil)tiazola
TAAB	— tetrabenzeno [(b,t,j,n)] [1,5,9,13] tetraazociclohexadeceno
terpy	— 2,2',2''-tripiridilo
tetrapy	— 2,3,5,6-tetrakis-(2-piridil)pirazina
tpt	— 2,4,6-tris-(2-piridil)-1,3,5-triazina
tpya	— tri-(2-piridil)amina

AGRADECIMENTOS

Agradece-se a concessão de bolsas de estudo à Fundação Calouste Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa; e dispensa de serviço lectivo ao Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ao Doutor D. M. L. Goodgame a hospitalidade recebida no seu laboratório, no Imperial College of Science and Technology, bem como numerosas discussões sobre o assunto estudado. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão, a partir de Outubro de 1971, de um subsídio de investigação (Plano de investigação PQ₃) que permitiu fazer uma revisão do manuscrito para actualização e preparação desta versão final.

BIBLIOGRAFIA

- Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1971.
- Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 88 (1971).
- Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 65 (1972).
- White, A. H., Roper, R. Kotot, E., Waterman, H. e Martin, R. L., *Australian J. Chem.*, **17**, 294 (1964).
- Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. e White, A. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A280**, 235 (1964).
- Chadwick, B. M., Chipperfield, J. R., Nelson, P. G. e Stonemann, C. F., *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **65A**, 303 (1968).
- Kotani, M., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 717 (1963).
- Strens, R. G., *J. Chem. Soc., D*, 777 (1966).
- Strens, R. G., «The Nature and Geophysical Importance of Spin Pairing in Minerals of Iron (II)», em S. K. Runcorn, «The Application of Modern Physics to Earth and Planetary Interiors», John Wiley, New York, 1969, p. 213.
- Burns, R. G., «Mineralogical Applications of Crystal Field Theory», Cambridge University Press, Cambridge, 1970, p. 180-183.
- Martin, R. L. e White, A. H., *Trans. Metal Chem. (Ed. Carlin, R. L.)*, **4**, 113 (1968).
- König, E., *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 471 (1968).
- Barefield, E. K., Busch, D. H. e Nelson, S. M., *Quart. Rev. (London)*, **22**, 457 (1968).
- König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **6**, 48 (1967).
- König, E., Madeja, K. e Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1146 (1968).
- Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 83 (1968).
- König, E. e Kremer, S., *Chem. Phys. Letters*, **8**, 312 (1971).
- König, E., Ritter, G., Spiering, H., Kremer, S., Madeja, K. e Rosenkranz, A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3139 (1972).
- König, E., Ritter, G., Braunecker, B., Madeja, K., Goodwin, H. A. e Smith, F. E., *Z. Elektrochem.*, **76**, 393 (1972).
- Baker, W. A. e Bobonich, H. M., *Inorg. Chem.*, **2**, 1071 (1963).
- Madeja, K. e König, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 377 (1963).
- Baker, W. A. e Bobonich, H. M., *Inorg. Chem.*, **3**, 1184 (1964).
- Baker, W. A. e Long, G. J., *J. Chem. Soc., D*, 368 (1965).
- König, E. e Madeja, K., *J. Chem. Soc., D*, 61 (1966).
- König, E. e Madeja, K., *Spectrochim. Acta*, **23A**, 45 (1967).
- Dezsi, I., Molnoi, B., Tarnorzi, T. e Tompa, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2487 (1967).
- Casey, A. T. e Isaac, F., *Australian J. Chem.*, **20**, 2765 (1967).
- Casey, A. T., *Australian J. Chem.*, **21**, 2291 (1968).
- Casey, A. T. e Thackeray, M., «Proceedings of the XII International Conference on Coordination Chemistry», Sidney, 1969, p. 9.
- König, E. e Watson, K. J., *Chem. Phys. Letters*, **6**, 457 (1970).
- Spacu, P., Teodorescu, M. e Ciomârtan, D., *Monatsh.*, **103**, 1 (1972).
- Lindoy, L. F. e Livingstone, S. E., *Coordin. Chem. Rev.*, **2**, 173 (1967).
- Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *Inorg. Chem.*, **8**, 2031 (1969).
- Dosser, R. J., Eilbeck, W. J., Underhill, A. E., Edwards, P. R. e Johnson, C. E., *J. Chem. Soc., A*, 811 (1969).
- Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Roos, I. A. G. e Martin, R. L., «1971 Autumn Meeting of the Chemical Society», Abstracts, 1971.

36. Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Roos, I. A. G. e Martin, R. L., *J. C. S. (Dalton), a submeter*.
37. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *J. Chem. Soc., D*, 1420 (1969).
38. Hennig, H., Benedix, M. e Benedix, R., *Z. Chem.*, **10**, 188 (1971).
39. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
40. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **20**, 479 (1967).
41. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **21**, 1081 (1968).
42. Livingstone, S. E. e Nolan, J. D., *J. C. S. (Dalton)*, 218 (1972).
43. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3148 (1967).
44. Jesson, J. P., Weiher, J. F. e Trofimenko, S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2058 (1968).
45. Jesson, J. P. e Weiher, J. F., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1995 (1967).
46. Renovitch, G. A. e Baker, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6377 (1967).
47. Boylan, M. J., Nelson, S. M. e Deeney, F. A., *J. Chem. Soc., A*, 976 (1971).
48. Goedken, V. L., Merrell, P. H. e Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3397 (1972).
49. Pignolet, L. H. e Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1791 (1970).
50. Johnston, D. L., Rohrbaugh, W. L. e Horrocks, W. H., *Inorg. Chem.*, **10**, 1474 (1971).
51. Pignolet, L. H., Lewis, R. A. e Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 360 (1971).
52. Pignolet, L. H., Lewis, R. A. e Holm, R. H., *Inorg. Chem.*, **11**, 99 (1972).
53. Harris, C. M., Patil, H. R. H. e Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **8**, 101 (1969).
54. Nelson, S. M. e Rodgers, J., *J. Chem. Soc., A*, 272 (1968).
55. Robinson, M. A. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 117 (1963).
56. Robinson, M. A., Curry, J. D. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1178 (1963).
57. König, E., Lindner, E., Lorenz, I. D. e Ritter, G., *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 123 (1972).
58. König, E. e Madeja, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4528 (1966).
59. König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **7**, 1848 (1968).
60. König, E. e Kanellakopulos, B., *Chem. Phys. Letters*, **12**, 485 (1972).
61. König, E., Ritter, G. e Madeja, K., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 453 (1970).
62. König, E., Madeja, K. e Böhner, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4582 (1969).
63. König, E., Ritter, G., Madeja, K. e Böhner, W. H., *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 327 (1972).
64. Stoufer, R. C., Smith, D. W., Clevenger, E. A. e Norris, T. E., *Inorg. Chem.*, **5**, 1167 (1966).
65. Stoufer, R. C., Busch, D. H. e Hadley, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3732 (1961).
66. Fischer, H. M. e Stoufer, R. C., *Inorg. Chem.*, **5**, 1172 (1966).
67. Schimdt, J. G., Brey, W. S. e Stoufer, R. C., *Inorg. Chem.*, **6**, 268 (1967).
68. Williams, D. L., Smith, D. W. e Stoufer, R. G., *Inorg. Chem.*, **3**, 590 (1967).
69. Hogg, R. e Wilkins, R. G., *J. Chem. Soc.*, 341 (1962).
70. Judge, J. S. e Baker, W. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 68 (1967).
71. Judge, J. S. e Baker, W. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 245 (1967).
72. Harris, C. M., Lockyer, T. N., Martin, R. L., Patil, H. R. H., Sinn, E. e Stewart, I. M., *Australian J. Chem.*, **22**, 2105 (1969).
73. Goodwin, H. A., Sylva, R. N., Vagg, R. S. e Watton, E. C., *Australian J. Chem.*, **22**, 1605 (1969).
74. Chia, P. S. K. e Livingstone, S. E., *Australian J. Chem.*, **22**, 1825 (1969).
75. Barnard, P. F. B., Chamberlain, A. T., Kulasingam, G. C., McWhinnie, W. R. e Dosser, P. J., *J. Chem. Soc., D*, 520 (1970).
76. Michailidis, M. S. e Martin, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4683 (1969).
77. Morris, P. J. e Martin, R. B., *Inorg. Chem.* **10**, 964 (1971).
78. Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E. e White, A. H., *Inorg. Chem.*, **8**, 1837 (1969).
79. Golding, R. M. e Whitfield, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1713 (1966).
80. Frank, E. e Abeledo, C. R., *Inorg. Chem.*, **5**, 1453 (1966).
81. Richards, R., Johnson, C. E. e Hil, H. A. O., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5231 (1968).
82. Epstein, L. M. e Straub, D. K., *Inorg. Chem.*, **8**, 784 (1969).
83. Merrithew, P. B. e Rasmussen, P. G., *Inorg. Chem.*, **11**, 325 (1972).
84. Golding, R. M., Tennant, W. C., Ranekar, C. R., Martin, R. L. e White, A. H., *J. Chem. Phys.*, **45**, 2688 (1966).
85. Golding, R. M., Tennant, W. C., Bailey, J. P. M. e Hudson, A., *J. Chem. Phys.*, **48**, 764 (1968).
86. Ewald, A. H. e Sinn, E., *Australian J. Chem.*, **21**, 927 (1968).
87. König, E., Lindner, E. e Ritter, G., *Z. Naturforsch.*, **25b**, 757 (1970).
88. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *J. Chem. Soc., D*, 217 (1968).
89. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *Australian J. Chem.*, **21**, 1987 (1968).
90. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *J. Chem. Soc., D*, 105 (1970).
91. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *J. C. S. (Dalton)*, 1192 (1972).
92. Hoskins, B. F. e Kelley, B. P., *J. Chem. Soc., D*, 1517 (1968).

93. Hoskins, B. F. e Kelley, B. P., *J. Chem. Soc., D*, 45 (1970).
94. Healy, P. C. e White, A. H., *J. Chem. Soc., D*, 1446 (1971).
95. Healy, P. C. e White, A. H., *J. C. S. (Dalton)*, 1163 (1972).
96. Ivanov, E. V., Zelentsov, V. V., Gerbelen, N. V. e Ablov, A. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **191**, 827 (1970); *Chem. Abst.*, **73**, 30122 (1970).
97. Iizuka, T. e Kotani, M., *Biochim. Biophys. Acta*, **154**, 417 (1968).
98. Iizuka, T., Kotani, M. e Yonetani, T., *Biochim. Biophys. Acta*, **167**, 257 (1968).
99. Iizuka, T. e Kotani, M., *Biochim. Biophys. Acta*, **181**, 275 (1969).
100. Iizuka, T. e Kotani, M., *Biochim. Biophys. Acta*, **194**, 351 (1969).
101. Yonetani, T., Wilson, D. F. e Seamons, B., *J. Biol. Chem.*, **241**, 5347 (1966).
102. Trantwein, A., Eicher, H. e Mayer, A., *J. Chem. Phys.*, **52**, 2473 (1970).
103. Sacconi, L., *Trans. Metal Chem. (Ed. R. L. Carlin)*, **4**, 199 (1968) e referências aí contidas.
104. Madaule-Aubry, F. e Brown, G. M., *Acta Cryst.*, **24B**, 745 (1963).
105. Madaule-Aubry, F., Busing, W. R. e Brown, G. M., *Acta Cryst.*, **24B**, 754 (1968).
106. Hawkinson, S. W. e Fleischer, E. B., *Inorg. Chem.*, **8**, 2402 (1969).
107. Nelson, G. A. e Busch, D. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4830 (1964).
108. Albrecht, G., Tschirmirch, J. e Madeja, K., *Z. Chem.*, **5**, 312 (1965).
109. Johnson, D. A., «Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry», Cambridge University Press, Cambridge, 1968, p. 146.
110. Blasse, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 748 (1965).
111. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 96.
112. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 75.
113. Jorgensen, C. K., *Disc. Faraday Soc.*, **26**, 110 (1958).
114. Jorgensen, C. K., *Advan. Chem. Phys.*, **5**, 33 (1963).
115. Griffith, J. S. e Orgel, L. E., *Quart. Rev. (London)*, **11**, 381 (1957).
116. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 145 e referências aí contidas.
117. Gerloch, M. e Miller, J. R., *Progr. Inorg. Chem. (Ed. F. A. Cotton)*, **10**, 1 (1968).

ABSTRACT

Ligands which have yielded hexa-co-ordinate complexes of Fe(II), Fe(III) and Co(II) displaying spin isomerism have been reviewed. A discussion of the geometry of those ligands has shown that, near the «cross-over», steric effects are perhaps more important than electronic effects in the determination of the spin state of the complexes. The influence of spin state on the geometric parameters of the metal-ligand bonds has been discussed.



ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

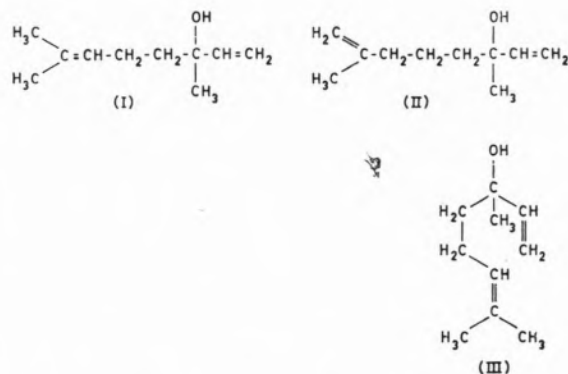
II — Determinação de linalol e cineole em óleo de mangerona

Estudaram-se as possibilidades de doseamento, no I. V., de linalol e cineole em óleos de mangerona. Doseou-se o cineole a 1078 cm^{-1} e o linalol a 1103 cm^{-1} levando em consideração as interferências mútuas. Trabalhou-se com soluções em sulfureto de carbono tendo-se verificado que os erros que afectam os resultados são de 1,7 e 2,1 % respectivamente para o cineole e para o linalol. O método foi aplicado ao doseamento de quatro amostras de óleo de mangerona português.

1 — INTRODUÇÃO

Em continuação do trabalho de análise quantitativa por espectrometria no infravermelho, anteriormente iniciado (1) e em que estudámos o doseamento simultâneo de cineole, limoneno e α -pineno em óleos de eucalipto, foi-nos posto o problema do doseamento dos dois principais constituintes do óleo de mangerona português: o cineole e o linalol. Estes dois óleos essenciais, identificados no óleo de mangerona por cromatografia em fase gasosa, apresentavam problemas na análise quantitativa. Resolvemos portanto doseá-los por espectrometria no infravermelho apesar de verificarmos que interferiam mutuamente nas regiões de maior absorção e de o linalol apresentar, nas duas bandas mais aptas para análise quantitativa, variação de absorvidade molar com a concentração, em solução. Houve que escolher condições de trabalho que, sob o ponto de vista teórico, não seriam as ideais, mas que, experimentalmente se mostraram suficientemente correctas para conduzirem a resultados dentro dos desvios médios admissíveis neste tipo de doseamentos. Neste trabalho, como de resto no anterior, baseámo-nos nas características estruturais daquele tipo de compostos que correspondem a espectros no I. V. perfeitamente característicos (2, 3, 4 e 5).

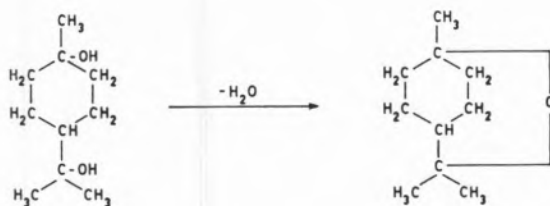
O linalol ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) é um álcool terciário insaturado que apresenta actividade óptica. É uma mistura de 2,6-dimetil- $\Delta^{2:7}$ -octadieno-6-ol (forma I) e de 2,6-dimetil- $\Delta^{1:7}$ -octadieno-6-ol (forma II) (2).



Sob o ponto de vista espectral (no I. V.), as duas formas apresentam características diferentes no que se refere à relação entre o número de grupos metilo e metileno e ao tipo de duplas ligações.

A estrutura do linalol poderá escrever-se ainda de uma outra forma (III).

O cineole, que é o óxido do 1-metil-4-isopropil-ciclohexano-1,8-diol, tem a fórmula de estrutura que se indica.



As diferenças espectrais entre o cineole e o linalol referem-se sobretudo ao carácter cíclico do primeiro e à sua ligação etérea entre os átomos de carbono 1 e 8 sendo estas características as que podem ser utilizadas no I. V. para o seu doseamento em mistura com o linalol.

Além do linalol e do cineole, que juntos podem constituir 80 a 90 % do óleo, ainda podem aparecer, como constituintes menores, o α -pineno e o β -pineno, o limoneno e o cimeno, e, como vestígios, fenois, cetonas e aldeídos.

No estudo levado a efeito verificámos não haver interferência nem de limoneno, nem de pinenos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os espectros do linalol, do cineole, das misturas sintéticas e dos óleos de mangerona, assim como os de alguns outros possíveis constituintes menores (α -pineno, β -pineno, limoneno e cimeno) foram traçados, entre 4000 e 250 cm^{-1} , num espectrofotómetro Perkin Elmer 521 equipado com grades de difracção.

Trabalhou-se com soluções em tetracloreto de carbono, sulfureto de carbono e clorofórmio e ainda com filmes líquidos entre lâminas de cloreto de sódio. Os solventes utilizados eram reagentes «para espectroscopia» Merck e os padrões de linalol e de cineole puros respectivamente BDH e Fluka. A pureza destes dois produtos foi calibrada por microanálise elementar sendo superior a 99,5 %.

Os outros compostos usados foram Fluka e Carlo Erba puros.

As determinações das intensidades das bandas e os doseamentos foram feitos em célula fechada de 0,206 mm, calibrada pelo método das interferências.

3 — RESULTADOS E CONCLUSÕES

3.1 — CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO CINEOLE E DO LINALOL

No Quadro I apresentam-se as bandas mais importantes dos espectros do linalol e do cineole — figs. 1 e 2.

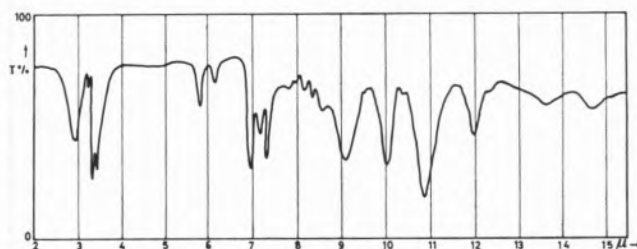


Fig. 1

Linalol-filme entre lâminas de NaCl.

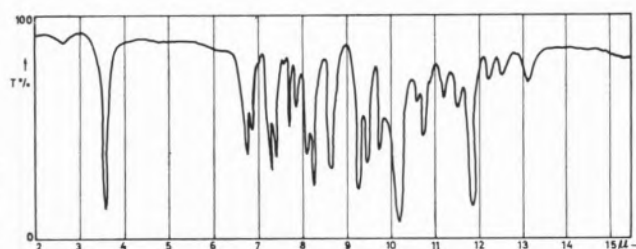


Fig. 2

Cineole-filme entre lâminas de NaCl.

3.2 — CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DOS ÓLEOS DE MANGERONA ESTUDADOS

Todos os óleos estudados apresentam uma percentagem de linalol muito superior à de cineole. Na fig. 8 representa-se o espectro de um dos óleos (amostra D). Ao comparar este espectro com o

Quadro 1

linalol	atribuição	cineole	atribuição
1 850 cm^{-1}	harmónica γCH_2 (vinilo)	1 466 cm^{-1}	deformação plana δCH_2
1 680 cm^{-1}	vibração $\nu\text{C}=\text{C}$	1 446 cm^{-1}	deformação plana δCH_3
1 660 cm^{-1}	vibração $\nu\text{C}=\text{C}$ (terminal)	1 376 cm^{-1}	deformação plana δCH_3 do grupo isotropilo
1 460 cm^{-1}	def. plana δCH_2 e δCH_3	1 361 cm^{-1}	
1 420 cm^{-1}	def. plana δCH_2 (vinilo)	1 306 cm^{-1}	deformação plana δCH_2
1 380 cm^{-1}	def. plana δCH_3	1 272 cm^{-1}	
1 310 cm^{-1}	$\nu\text{C}-\text{O}$ (alc. terciário)	1 234 cm^{-1}	ciclohexano
1 120 cm^{-1}	$\delta\text{O}-\text{H}$ (alc. terciário)	1 078 cm^{-1}	ligação etérea
1 000 cm^{-1}	γCH (vinilo)	984 cm^{-1}	ciclohexano
925 cm^{-1}	γCH_2 (vinilo)		
845 cm^{-1}	γCH ($\text{C}=\text{C}$ trusibst.)		
700 cm^{-1}	$\gamma\text{O}-\text{H}$ (álcool 2)		

do linalol (fig. 1) verifica-se imediatamente que o óleo contém uma grande percentagem daquele álcool. Além das bandas correspondentes ao linalol detectam-se também bandas características do cineole (1050 e 1078 cm^{-1}) e duas bandas bem definidas (1520 e 1740 cm^{-1}) devidas certamente a componentes vestígias.

3.3 — VERIFICAÇÃO DA LEI DE BEER

Para o doseamento do linalol foram ensaiadas as seguintes frequências: 695, 740, 840, 890, 919, 995 e 1103 cm^{-1} . Para todas estas frequências se verificou a lei de Beer entre 0,05 e 1,0 M/dm^3 de linalol em sulfureto de carbono. Para o cineole verificou-se a lei de Beer a 1078 e 984 cm^{-1} , na mesma gama de concentrações. Para escolha das frequências mais convenientes para o doseamento fez-se uma selecção inicial pelas absorvidades molares aparentes escolhendo-se para o linalol as bandas a 919 e 1103 cm^{-1} e mantendo para o cineole as bandas a 1078 e 984 cm^{-1} . Como segundo critério de escolha tomou-se o da variação das absorvidades molares aparentes com a concentração, para cada uma daquelas quatro frequências. Dos resultados assim obtidos conclui-se serem as melhores frequências para o doseamento as de 1103 cm^{-1} e de 1078 cm^{-1} respectivamente do linalol e do cineole. Nas figs. 3 a 7 apresentam-se as curvas de calibração do linalol e do cineole

às frequências seleccionadas e as relações $a = f(c)$ para aqueles compostos às mesmas frequências e ainda para o linalol a 919 cm^{-1} .

Uma vez que há interferências mútuas do linalol e do cineole às frequências de doseamento escolhidas, foi necessário verificar também a lei de Beer para o linalol a 1078 cm^{-1} e para o cineole a 1103 cm^{-1} . A variação das absorvências com as concentrações é favorável nos dois casos.

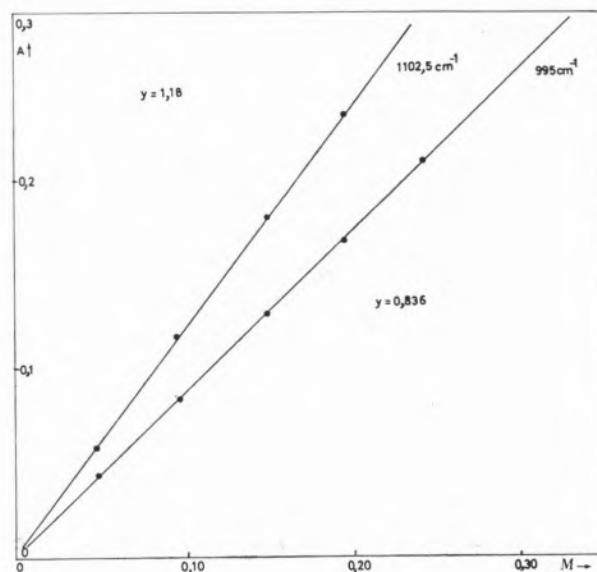


Fig. 3
Curvas padrão do linalol a 995 e 1102,5 cm^{-1} .

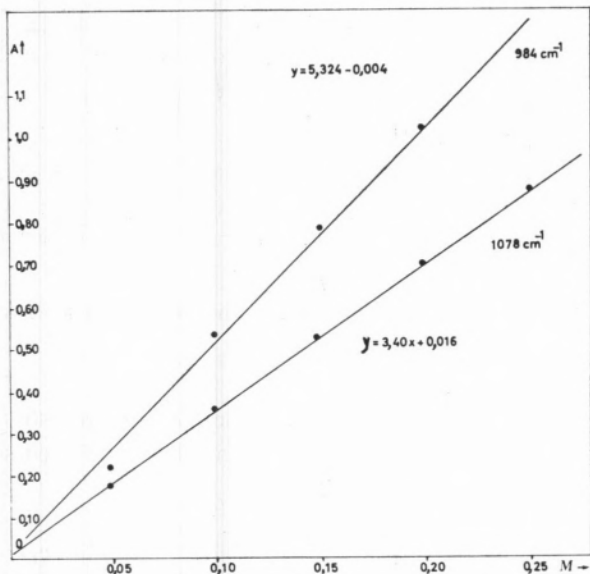


Fig. 4
Curvas padrão do cineole a 984 e 1078 cm^{-1}

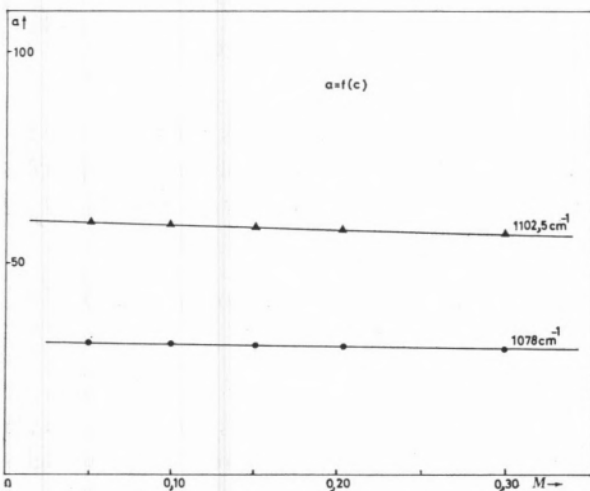


Fig. 5
Relação $a = f(c)$ para linalol a 1078 e 1102,5 cm^{-1}

Para cada frequência foram calculadas as absorptividades molares aparentes dos dois compostos, figurando no Quadro II os resultados obtidos. Vê-se no referido quadro que as absorptividades molares aparentes do cineole a 1078 cm^{-1} e do linalol a 1103 cm^{-1} foram determinadas com um erro dentro dos limites admissíveis no I. V.. As absorptividades molares aparentes do linalol a 1078 e do cineole a 1103 cm^{-1} foram determinadas com o erro na zona do máximo admissível no I. V. (3 %). Como estes valores são, em média, cinco vezes

Quadro II

Absortividades molares aparentes do cineole e do linalol

Compostos	1078 cm^{-1}		1103 cm^{-1}	
	a	δ (%)	a	δ (%)
linalol	30,5	3,0	58,2	1,8
cineole	171,4	1,7	11,1	3,0

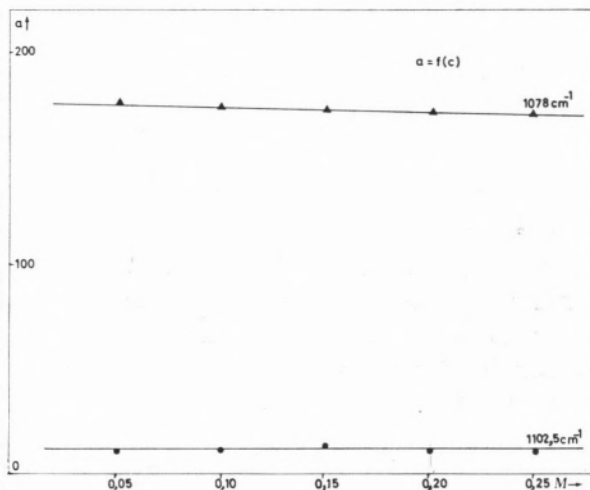


Fig. 6
Relação $a = f(c)$ para o cineole a 1078 e 1102,5 cm^{-1}

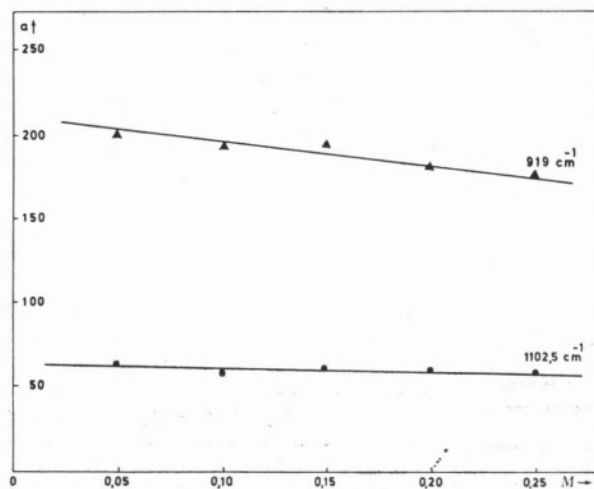


Fig. 7
Relação $a = f(c)$ para linalol a 1102,5 e 919 cm^{-1} .

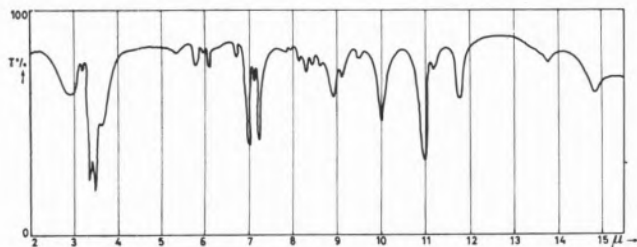


Fig. 8

Óleo de mangerona D-filme entre lâminas de NaCl.

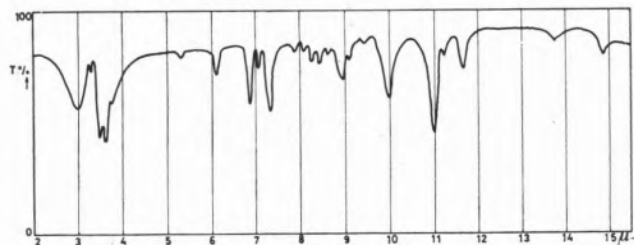


Fig. 9

Mistura sintética equivalente à amostra D-filme entre lâminas de NaCl.

inferiores às absorvidades correspondentes respectivamente ao cineole e ao linalol, a sua influência no erro total das determinações vem muito reduzida como tivemos ocasião de verificar nos doseamentos de misturas sintéticas.

3.4 — DOSEAMENTO DE MISTURAS SINTÉTICAS

Para a verificação experimental dos resultados obtidos no estudo anterior prepararam-se misturas sintéticas de linalol e de cineole que foram doseadas nas condições experimentais indicadas.

Os cálculos das concentrações foram feitos recorrendo ao sistema de equações:

$$\begin{cases} A_1 = a_{11}c_1l + a_{12}c_2l \\ A_2 = a_{21}c_1l + a_{22}c_2l \end{cases}$$

em que:

A_1 — absorvência da mistura a 1103 cm^{-1} ;

A_2 — absorvência da mistura a 1078 cm^{-1} ;

a_{11} e a_{21} — absorvidades molares aparentes do linalol a 1103 e 1078 cm^{-1} respectivamente;

a_{12} e a_{22} — absorvidades molares aparentes do cineole a 1103 e 1078 cm^{-1} respectivamente;

c_1 e c_2 — concentrações molares do linalol e do cineole na mistura;

l — espessura da célula utilizada (0,206 mm).

Do sistema de equações podem deduzir-se expressões que permitem calcular directamente as concentrações de cineole (c_2) e de linalol (c_1).

$$c_1 = \frac{A_2 a_{12} - A_1 a_{22}}{(a_{21} a_{12} - a_{22} a_{11})l} \quad \text{e} \quad c_2 = \frac{A_1 - a_{11} c_1 l}{a_{12} l}$$

Substituindo os valores correspondentes vem:

$$c_1 = \frac{171,4.A_1 - 11,1.A_2}{198,5} \quad \text{e} \quad c_2 = \frac{A_1 - 11,9.c_1}{2,29}$$

No Quadro III apresentam-se os resultados obtidos com misturas sintéticas com diferentes proporções de linalol (de 60 % a 90 %) e de cineole (de 10 a 40 %).

3.5 — DOSEAMENTO DE LINALOL E CINEOLE EM ÓLEOS DE MANGERONA

Foram doseados quatro óleos de mangerona de origens diferentes e de diferentes épocas de colheita e fabrico. Todas as amostras apresentavam vestígios de água tendo portanto que ser secas antes de doseadas. Das diferentes técnicas de secagem ensaiadas para esse fim (secagem do óleo com sulfato de sódio anidro ou «molecular sieves» ou

Quadro III

Misturas sintéticas

Misturas componentes	I			II			III			IV			V			δ_m %
	adic%	enc%	δ %	adic%	enc%	δ %	adic%	enc%	δ %	adic%	enc%	δ %	adic%	enc%	δ %	
linalol	89,7	88,2	1,7	62,7	62,9	0,4	78,6	77,9	1,0	77,7	75,5	2,8	60,4	59,1	2,6	1,7
cineole	10,3	10,2	1,0	37,3	37,1	0,6	21,4	22,1	3,2	22,3	23,5	4,8	39,6	39,9	1,0	2,1

das soluções de sulfureto de carbono com os mesmos produtos) a que deu melhores resultados e se apresentou mais prática foi a de secagem prévia dos óleos de mangerona com «crivo molecular» (molecular sieves).

Os doseamentos foram feitos seguindo as técnicas e nas condições experimentais utilizadas nos ensaios com as misturas sintéticas.

Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro IV. O espectro do óleo D (fig. 8), foi comparado com o espectro de uma mistura sintética de linalol (64,9 %) e cineole (7,2 %) — fig. 9. Como se pode apreciar, a mistura reconstituiu perfeitamente o óleo D tanto no que se refere à posição das bandas de absorção como às suas intensidades relativas, excepto no que se refere às bandas a 1740 e 1520 cm^{-1} (devidas a absorção de grupos carbonilo, e possivelmente, de ligações insaturadas etilénicas) que correspondem a outros constituintes em menores proporções.

Quadro IV

Óleos de mangerona

Amostra	linalol %	cineole %
A	63,8	18,5
B	80,0	6,7
C	72,2	14,0
D	64,9	7,2

3.6 — CONCLUSÕES

Verificámos ser possível o doseamento simultâneo de linalol e de cineole em óleo de mangerona previamente seco com «crivo molecular». As bandas utilizadas foram a de 1078 cm^{-1} para o cineole e a de 1103 cm^{-1} para o linalol. Esta última banda, embora seja uma banda de absorção devida ao grupo alcoólico, e portanto, sensível às variações de concentração (possibilidade de ligações de hidrogénio entre moléculas vizinhas) apresenta pequena variação de absorvidade molar aparente com a variação de concentração, ao contrário da banda a 919 cm^{-1} que também ensaiámos e que,

embora correspondendo a uma absorvidade molar aparente superior, se apresentou muito mais sensível às variações de concentração no que se refere à relação $a = f(c)$ conduzindo assim a erros muito superiores nos doseamentos; para certas misturas sintéticas chegámos a obter desvios da ordem dos 10 %. Este resultado é muito interessante sob o ponto de vista experimental, pois contrariamente ao que se poderia esperar, uma banda sensível a ligações de hidrogénio presta-se para análise quantitativa numa larga gama de concentrações (ensaiámos a lei de Beer entre 60 e 90 % de linalol nas misturas).

Os erros de que os resultados vêm afectados são de 1,7 e 2,1 %, em média, respectivamente para o cineole e para o linalol, calculados sobre 20 determinações.

O método proposto é prático, não exige aparelhagem com grande resolução (as bandas seleccionadas têm um afastamento de 25 cm^{-1}) e é conveniente para análises em série.

BIBLIOGRAFIA

- Soares, M. I. V. e Pereira, P. G. S., *Rev. Port. Quím.* **11**, 26 (1969).
- Fenaroli, G., «Le Sostanza Aromatiche», Vol. 1, Ulrico Hoepli, Milão, 1963.
- Carrol, M. F. e Price, W. J., *Perfumery Essent. Oil Record*, **55**, 114 (1964).
- Kalsi, P. S., *Perfumery Essent. Oil Record*, **59**, 437 (1968).
- Rao, C. N., «Chemical Applications of I. R. Spectros. copy», Academic Press, London, 1963.
- Haez, H. G., «Essencias Naturales», Aguilar, Madrid, 1953.

ABSTRACT

The 1078 cm^{-1} and 1103 cm^{-1} bands of cineol and linalool are used for their quantitative determination using CS_2 solutions. As there are mutual interferences, a system of equations must be solved. Mean errors of 1,7 and 2,1 % for each compound respectively were found using synthetic mixtures. The method was applied to four samples of Portuguese marjoram oil.

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. CÂNDIDA T. ABREU VAZ

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

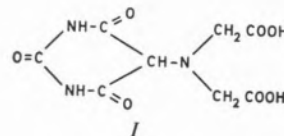


COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH URAMILDIACETIC ACID

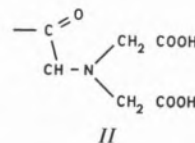
A competition method for determination of stability constants of metal complexes using a solid-state copper selective electrode is presented. The method is applied to the determination of the stability constants of the complexes of uramildiacetic acid with several transition metals, Zn, Cd and Pb. The results show that this ligand is particularly powerful among tetradentate complexones, but the fact that its alkali metals and Be complexes are more stable than the potentially hexadentate EDTA should rather be ascribed to the inability of this ligand to coordinate to very small ions or to those with little tendency to form covalent bonds due to their electronic configuration and reduced polarising power.

1 — INTRODUCTION

Uramildiacetic acid (I) was one of the first complexones synthesised by SCHWARZENBACH and col. who first noticed its unusual complexing properties towards alkali metals (1).



The study of this ligand was later on undertaken by H. IRVING and J. FRAÚSTO DA SILVA (2), who have improved the method of preparation and extended the determinations of stability constants to cover the series of alkali metals (Li^+ , Na^+ , K^+), thallium(I) and alkaline-earth metals (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). It has been shown that the complexes of the alkali metals are stabilized by favourable enthalpy changes and that although the entropy changes are unfavorable they actually control the order of stabilities $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (2). The facts remained unexplained that these complexes and that formed by beryllium are more stable than those of the same cations with ethylenediamine-tetracetic acid (EDTA), whereas the position is reversed for the alkaline earth ions. To investigate this point and to extend our knowledge of the complexing properties of the structural moiety (II) where $\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}-\text{OH}$ tautomerism is possible, some homologues of uramildiacetic acid were synthesised and studied (3) as well as several other compounds with closely related structures (4).



The results of these studies confirmed the abnormal behaviour of uramildiacetic acid and its homologues towards the alkali metals and beryllium, and the authors tentatively suggested that this might be due to a particularly favourable «cage» structure of the ligand, since the highest relative increases in stability were found for the smallest ions: Li^+ , Be^{2+} and, to a certain extent, Mg^{2+} .

Transition metal ions could not be conveniently studied, at that time, by similar techniques since

their complexes are so stable that the equilibria $M^{2+} + LH_3 \rightleftharpoons ML^- + 3H^+$ lies almost completely to the right. On the other hand, potentiometric methods currently used for very stable complexes, namely the method of SCHMID and REILLEY (5) could not be used because metallic mercury reduced the ligand. Other common techniques offered considerable experimental difficulties and were abandoned. The availability of reproducible solid-state selective copper electrodes in recent years prompted us to develop a competition method for the determination of formation constants of stable metal complexes similar to that proposed by SCHMID and REILLEY. The mathematical basis of this method (pCu method) is described in the present work, as well as its application to the determination of the stability constants of the transition metal complexes of uramildiacetic acid. Whenever possible (Mn^{2+} , Cd^{2+}) the pH titration method was also used, as a check for the series of results obtained by the pCu method.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — URAMILDIACETIC ACID

The free acid was synthesised according to the instructions of H. IRVING and FRAÚSTO DA SILVA (1). The commercial Fluka product could also be used after repeated recrystallization from $HClO_4$ 2M. The aqueous solutions of the ligand decompose quite appreciably, so new solutions had to be prepared every day. This detail is important to obtain accurate and reproducible results.

2.2 — METAL SOLUTIONS

Metal nitrates of «Analar» grade were used and solutions were standardised by complexometric titrations or electrolytic deposition (copper).

2.3 — POTASSIUM HIDROXIDE AND NITRATE

Carbonate free solutions of potassium hidroxide were prepared according to SCHWARZENBACH and BIEDERMAN (6) and standardised against perchloric acid. Potassium nitrate was of «Analar» grade.

2.4 — DE-IONISED WATER

Laboratory distilled water was passed through a mixed-bed ion exchange resin.

2.5 — INSTRUMENTS

For pH measurements and titrations a Radiometer PHM 4 was used, fitted with a Radiometer glass electrode type G 2025 B and a Radiometer saturated calomel reference.

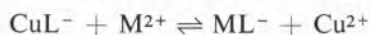
For the measurements of E_{Cu} an expanded scale Coleman model 38A potentiometer was used, with a Coleman specific copper electrode type 3-804 and a Coleman calomel reference type 3-711.

All the measurements were carried out in double-walled cells thermostatically controlled at $25.0 \pm 0.1^\circ C$ by circulating water through the jacket. The glass electrode was calibrated by titrating a sample of perchloric acid in 0.1M KNO_3 . The copper electrode was calibrated using a series of copper nitrate and copper buffer solutions (NITA, EDTA) in 0.1M KNO_3 at pH ~ 3 .

The slope of the calibration line was, in every case, close to the theoretical value.

2.6 — TECHNIQUE

For the determination of the stability constant of the copper complex of uramildiacetic acid 1 : 1 mixtures of the metal and the ligand (in slight excess) were used over a range of concentrations $4 \times 10^{-4}M$ to $2.5 \times 10^{-3}M$. For the determination of the stability constants of the complexes of the other metals 1 : 1 mixtures of copper and ligand were used and variable amounts of the second metal were added to ensure sufficient displacement of copper ion according to the reaction



The least favourable case was that of Mn^{2+} when the concentration of this metal varied from 7 to 16 times the concentration of copper.

Formation of protonated complexes was taken into account but it was found that the difference between $\log K_{MHL}$ and $\log K_{ML}$ was sufficiently high to allow the independent determination of $\log K_{ML}$.

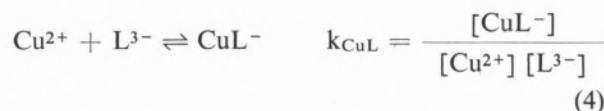
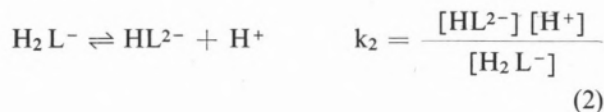
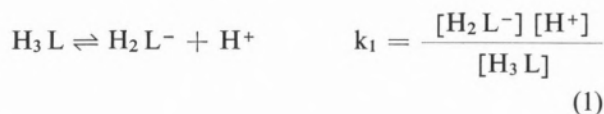
at pH values of the order of 3, the difference in $\log K_{ML}$ values being less than 0.1 log units when MHL was taken into consideration and when it was not. Furthermore, when CuHL was not considered, $\log K_{ML}$ values were practically identical in both cases due to compensation of errors. The method used for the determination of stability constants by pH titrations has been described in previous works (2).

3 — CALCULATIONS. THE pCu METHOD

3.1 — THE STABILITY CONSTANT OF THE COPPER COMPLEX

3.1.1 — Only CuL is formed

The following equilibria have to be considered



The mass balances for the ligand and the metal are as follows, where charges are omitted for the sake of simplicity

$$C_L = [H_3L] + [H_2L] + [HL] + [L] + [CuL] \quad (5)$$

$$C_{Cu} = [Cu] + [CuL] \quad (6)$$

by taking into account equations 1 to 3

$$C_L \equiv [CuL] + [L] \left(\frac{[H]^3}{k_1 k_2 k_3} + \frac{[H]^2}{k_2 k_3} + \frac{[H]}{k_3} + 1 \right) \quad (7)$$

or

$$C_L = [CuL] + \alpha_H [L] \quad (8)$$

Combining equations 6 and 8

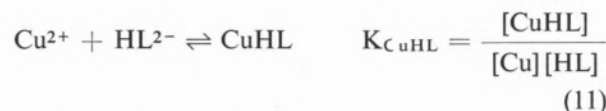
$$[L] = \frac{C_L - (C_{Cu} - [Cu])}{\alpha_H} \quad (9)$$

and finally

$$K_{CuL} = \frac{(C_{Cu} - [Cu]) \cdot \alpha_H}{[Cu] \{C_L - (C_{Cu} - [Cu])\}} \quad (10)$$

3.1.2 — CuL and $CuHL$ are formed

A further system has to be considered



The mass balances become

$$C_L = [CuHL] + [CuL] + \alpha_H \cdot [L] \quad (12)$$

$$C_{Cu} = [CuHL] + [CuL] + [Cu] \quad (13)$$

Equation 11 can be written in the form

$$K_{CuHL} = \frac{[CuHL]}{[Cu][L]} \cdot \frac{k_3}{[H]} \quad (14)$$

from which $[CuHL]$ is obtained. The value of $[CuL]$ can then be derived from equation 13

whereas the value of [L] is obtained from equations 11 and 12.

Hence, by substituting [ML] in the expression of K_{CuL} :

$$\frac{C_{Cu} - [Cu]}{[Cu][L]} = K_{CuL} + \frac{[H]}{k_3} \cdot K_{CuHL} \quad (15)$$

where

$$[L] = \{C_L - (C_{Cu} - [Cu])\} / \alpha_H \quad (16)$$

K_{CuL} and K_{CuHL} can then be obtained from a plot of $\frac{C_{Cu} - [Cu]}{[Cu][L]}$ against $\frac{[H]}{k_3}$. Since the first term is identical with the expression for K_{CuL} when CuHL is absent, the presence of this species is easily detected when the calculated $K_{CuL}^{calc.}$ values are not constant and increase linearly with $\frac{[H]}{k_3}$.

3.2—THE STABILITY CONSTANTS OF METAL COMPLEXES OTHER THAN Cu^{2+} BY A COMPETITION METHOD

3.2.1—Only ML and CuL are formed

Besides equilibria 1, 2, 3 and 4, the reaction of metal M with L has now to be included



The mass balances for the ligand and each of the two metals, take the form

$$C_L = \alpha_H[L] + [CuL] + [ML] \quad (18)$$

The final expressions are

$$K_{ML} = \frac{\left\{ K_{CuL} + \frac{K_{CuHL}}{k_3} \times [H] \right\} \times \{C_L - C_{Cu} - [Cu] - \alpha_H[L]\} \times [Cu]}{(C_{Cu} - [Cu])\{C_M - [C_L - (C_{Cu} - [Cu]) - \alpha_H[L]]\}} \quad (25)$$

$$C_M = [M] + [ML] \quad (19)$$

$$C_{Cu} = [Cu] + [CuL] \quad (20)$$

Replacing [CuL] from 20 in the expression for K_{CuL} one obtains

$$[L] = \frac{C_{Cu} - [Cu]}{[Cu] \cdot K_{CuL}} \quad (21)$$

And combining 18 and 20

$$[ML] = C_L - (C_{Cu} - [Cu]) - \alpha_H \cdot [L] \quad (22)$$

From 19 and 22, [M] can be obtained

$$[M] = C_M - \{C_L - (C_{Cu} - [Cu]) - \alpha_H[L]\} \quad (23)$$

Hence

$$K_{ML} = K_{CuL} \times \frac{[Cu] \times \{C_L - (C_{Cu} - [Cu]) - \alpha_H \cdot [L]\}}{(C_{Cu} - [Cu])\{C_M - [C_L - (C_{Cu} - [Cu]) - \alpha_H[L]]\}} \quad (24)$$

where [L] is given by 21.

3.2.2—ML, CuL and CuHL are formed

The equations are derived by a similar procedure from the mass balances and definition of the relevant constants.

where

$$[L] = \frac{C_{Cu} - [Cu]}{[Cu] \cdot \left\{ K_{CuL} + \frac{K_{CuHL}}{k_3} \cdot [H] \right\}} \quad (26)$$

3.2.3 — *ML*, *MHL*, *CuL* and *CuHL* are formed

The calculations may proceed following the lines of case 1b, that is, K_{ML} can be calculated by using expression 25 and related to the real K_{ML} and K_{MHL} by

$$K_{ML}^{calc.} = K_{ML}^{real} + \frac{[H]}{k_3} \cdot K_{MHL}^{real} \quad (27)$$

In all cases, only [Cu] and [H] have to be measured experimentally, since C_L , C_{Cu} , C_M and the ionization constants k_1 , k_2 and k_3 of the ligand LH_3 are known in advance. K_{CuL} and K_{CuHL} must be determined in the first place for they are necessary in the calculation of K_{ML} and K_{MHL} . The method can, of course, be adapted to any reference metal provided that the appropriate specific electrode is

Table I

Stability constants of complexes of uramildiacetic acid with alkali and alkaline-earth metals (2)

$T = 20,0^\circ C$ $\mu = 0.1 (Me_4N.NO_3)$

Ion	log K_{MHL}	log K_{ML}
Li^+	—	4.90
Na^+	—	2.72
K^+	—	1.23
Be^{2+}	3.44	10.36
Mg^{2+}	—	8.19
Ca^{2+}	—	8.31
Sr^{2+}	—	6.93
Ba^{2+}	—	6.13

Table II

Stability constants of complexes of uramildiacetic acid with dispositive transition metals, zinc, cadmium and lead (present work)

$T = 25,0^\circ C$ $\mu = 0.1 M (KNO_3)$

Ion	Method	log K_{MHL}	log K_{ML}
Mn^{2+}	A	—	10.03
	B	3.48	9.87
Fe^{2+}	B	—	10.56
Co^{2+}	A	—	11.84
Ni^{2+}	A	—	13.12
Cu^{2+}	A	7.04	14.10
Zn^{2+}	A	—	12.21
	B	4.19	10.79
Cd^{2+}	A	—	10.83
	B	4.19	10.79
Pb^{2+}	A	—	12.73

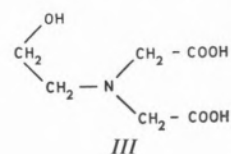
A — pCu method. B — pH titration.

available for the determination of its free concentration in the presence of other metals; copper is, however, ideally suitable for most purposes since it forms quite stable complexes and the copper electrode is remarkably selective.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

The stability constants of the complexes of uramildiacetic acid with several metals are summarized in Tables I and II.

The values obtained in the present and previous works show clearly the strong complexing properties of this ligand, even towards potassium and beryllium ions. For the transition and other metals studied, uramildiacetic also behaves as a strong complexing agent, more so than common tetradentate complexones, such as nitrilotriacetic acid or the closely related N-hydroxyethyliminodiacetic acid (III), as compared with (II)



For the alkali and alkaline-earth metals the order of stabilities is



e. g., the order of the ionic potentials Z/r , as it is to be expected for Schwarzenbach's group A metals. The inversion in the pair Mg^{2+} , Ca^{2+} is quite common and usually ascribed to steric effects due to the small size of the Mg^{2+} ion, which appears to be in a critical range, since for Be^{2+} a remarkable increase in stability is verified.

For the transition metals the Irving-Williams' order of stabilities is verified, e. g.:



as it happens with most other analogous ligands. Figs. 1 and 2 show the correlations of the stability constants of the complexes formed by uramildiacetic acid (UDA) with those of the complexes formed by nitrilotriacetic acid (NITA) and N-hydroxyethyliminodiacetic acid (HEIDA) with the same metals. Both are linear and the slope of the straight lines obtained are close to 1.

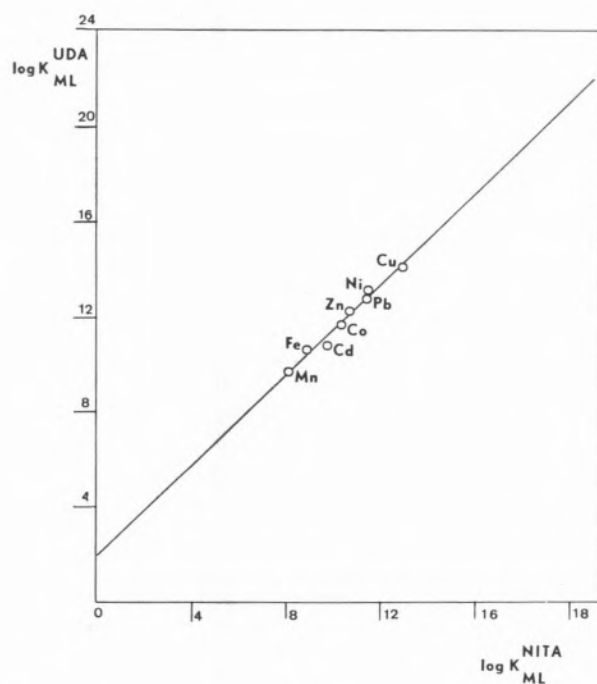


Fig. 1

Correlation of $\log K_{ML}$ for the complexes of uramildiacetic acid (UDA) with $\log K_{ML}$ for the corresponding complexes of nitrilotriacetic acid (NITA)

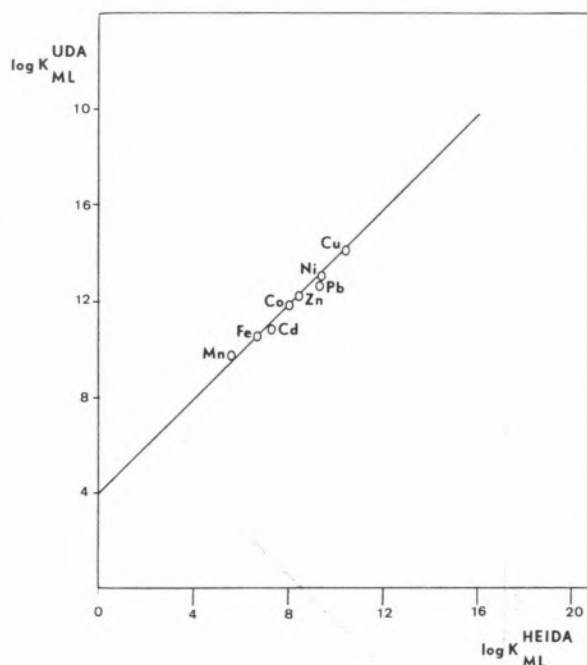
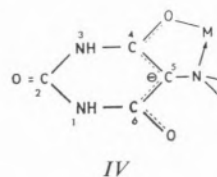


Fig. 2

Correlation of $\log K_{ML}$ for the complexes of uramildiacetic acid (UDA) with $\log K_{ML}$ for the corresponding complexes of hydroxyethyliminodiacetic acid (HEIDA).

Hence, no abnormality is apparent in the behaviour of uramildiacetic acid towards transition and related metals, except in the fact that its complexes are more stable by about 2.5 kcal/mole in the case of NITA and 5 kcal/mole in the case of HEIDA (ΔG° values).

This could correspond to the formation of a further chelation ring but resonance considerations and study of scale models show that it is impossible for this ligand to coordinate simultaneously its oxygen atoms in ring positions 4 and 6, to become pentadentate (see IV).



Hence, the increase in stability for the complexes of uramildiacetic acid is probably associated with the higher basicity of the coordinating oxygen atoms in position 4 or 6, as compared with oxygen atoms in carboxylate or alcohol groups, although other effects, related to a particularly

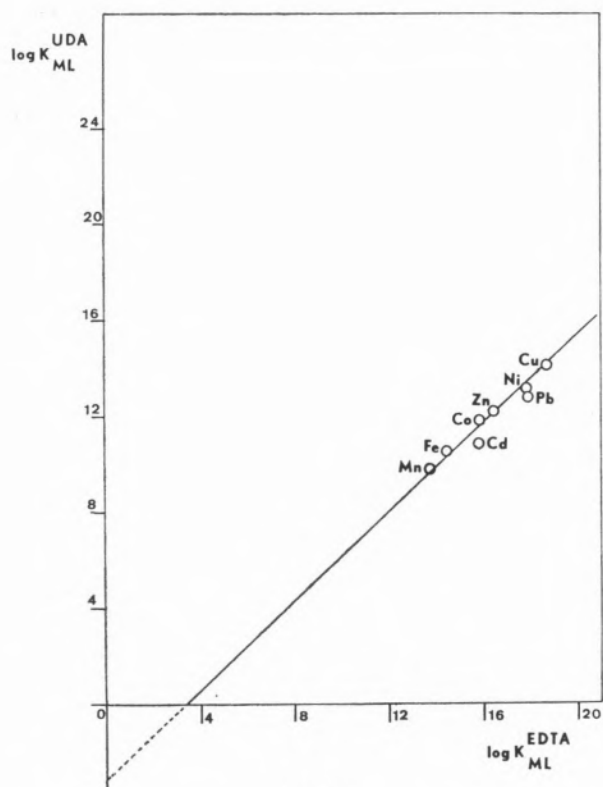


Fig. 3

Correlation of $\log K_{ML}$ for the complexes of uramildiacetic acid (UDA) with $\log K_{ML}$ for the corresponding complexes of ethylenediamine tetracetic acid (EDTA).

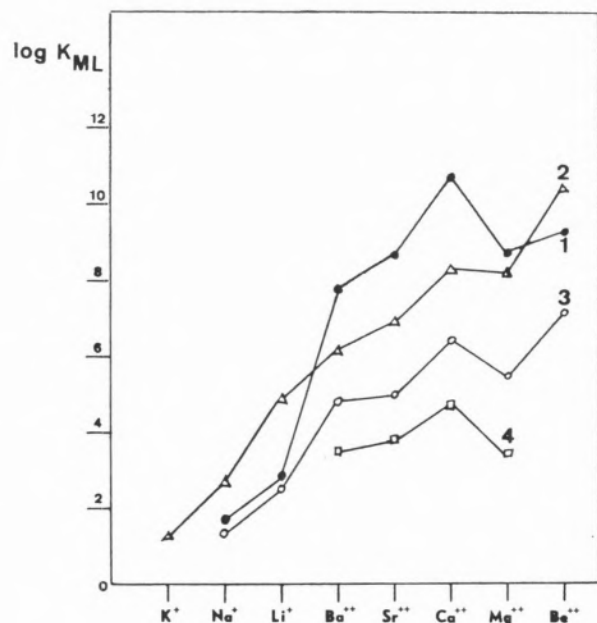


Fig. 4

Comparison of the stability constants ($\log K_{ML}$) of the complexes of ethylenediaminetetracetic acid (1), uramildiacetic acid (2), nitrilotriacetic acid (3) and hydroxyethyliminodiacetic acid (4) with alkali and alkaline-earth metals.

favourable conformation of the ligand, should also be taken into consideration. These effects may be quite important since they include the possibility of:

- more favourable metal-donors distances;
- more complete dehydration of metal ions;
- smaller loss in degrees of freedom when the translational vibrational and rotational energies of the ligand are converted into the corresponding energies of the complex species;
- saturation of the dielectric constant of water in the coordination sphere of the metals.

The comparison with ethylenediamine tetracetic acid (EDTA), a more powerful ligand, also offers some interesting results — *fig. 3*.

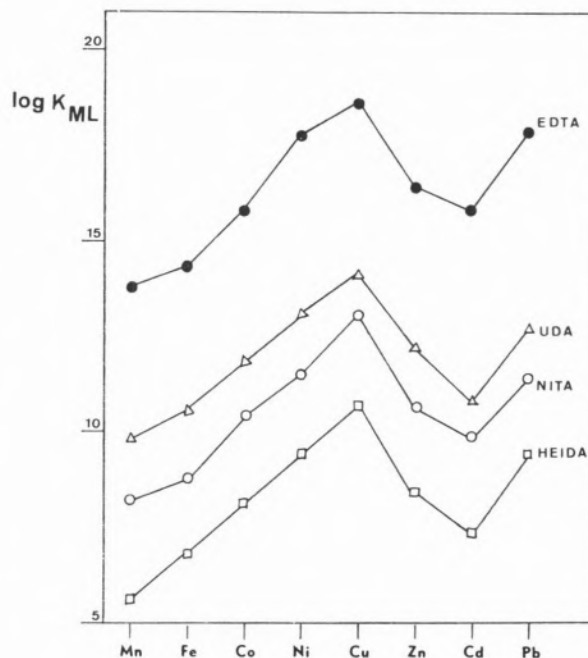


Fig. 5

Comparison of the stability constants ($\log K_{ML}$) of the complexes of ethylenediaminetetracetic acid (1), uramildiacetic acid (2), nitrilotriacetic acid (3) and hydroxyethyliminodiacetic acid (4) with transition metals, zinc, cadmium and lead.

The correlation is again a straight line but now a negative intercept is obtained showing that the EDTA complexes with the transition metals are indeed more stable, which is not the case when alkali and alkaline-earth metals are considered; *figs. 4 and 5* summarize the situation and it is apparent that uramildiacetic acid behaves quite normally when compared with the other ligands.

The fact that the EDTA complexes of K^+ , Na^+ , Li^+ and Be^{2+} are less stable than the corresponding complexes of uramildiacetic acid, contrarily to what happens with the remaining metals, should only be ascribed to the inability of EDTA to fully use its coordinating capacity towards small ions such as Li^+ , Be^{2+} and also Mg^{2+} , or towards very weak acceptors like the other monovalent alkali metals. In both cases the reaction heat effects are insufficient to compensate the considerable entropy losses due to conformational stress in the complex species.

A compared thermodynamic study of the complexation reactions of the four representative ligands with certain selected metals will certainly help to clear up the problem and may lend support to this views. It may also throw some light on the factors responsible for the higher stabilities of the complexes of uramildiacetic acid, when compared with other tetradentate ligands, although in no way can these now be taken as rather mysterious or can the ligand be considered abnormal, as the comparison with EDTA restricted to alkali and alkaline-earth metals did indeed suggest.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Instituto de Alta Cultura (Ministry of National Education) for financial support (research project TLQ1).

REFERENCES

1. Schwarzenbach, G., Kampitsch, E. and Steiner, R., *Helv. Chim. Acta*, **29**, 364 (1946).
2. Irving, H. and Silva, J. J. R. F., *J. Chem. Soc.*, 448 (1963).
3. Irving, H. and Silva, J. J. R. F., *J. Chem. Soc.*, 458 (1963).
4. Irving, H. and Silva, J. J. R. F., *J. Chem. Soc.*, 3308 (1963).
5. Schmid, R. and Reilley, C. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5513 (1956).
6. Schwarzenbach, G. and Biedermann, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 456 (1948).

RESUMO

Apresenta-se um método de composição para determinar constantes de estabilidade de complexos utilizando um eléctrodo selectivo de cobre. O método é aplicado à determinação das constantes de estabilidade dos complexos do ácido uramildiacético com vários metais de transição, Zn, Cd, e Pb. Os resultados mostram que este ligando é particularmente poderoso entre os seus congêneres tetradentados, mas as anomalias verificadas relativamente aos metais alcalinos e ao Be, devem atribuir-se à incapacidade de adaptação do EDTA a iões de reduzidas dimensões ou com reduzida tendência para formar ligações covalentes, em resultado da sua configuração electrónica e baixo poder polarizante.



OLIGO-ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS MINERAIS PORTUGUESAS — PRESENÇA DO CRÓMIO³ (1)

Apresentam-se para algumas águas minerais portuguesas, os resultados das determinações de vestígios de certos elementos metálicos (Cu, Co, Zn, etc.) usando de preferência as técnicas de separação com solventes selectivos ou com resinas iónico-permutadoras e dosagem por fotometria de absorção atómica. Relaciona-se a presença de Cr com as conclusões de trabalhos experimentais de autores norte-americanos sobre a acção favorável de micro-quantidades de Cr³⁺ no metabolismo da glucose, em homens, animais e em órgãos isolados (cristalino do rato).

1 — INTRODUÇÃO

1.1 — Em nota publicada há perto de três anos (1), pusemos em relevo a composição muito singular de duas águas minerais portuguesas onde, a par de certas peculiaridades nos teores relativos dos iões mais comuns, se encontram concentrações anómalas de catiões metálicos, ordinariamente ausentes ou presentes só em vestígios ténues em águas naturais.

Trata-se das águas da Foz da Sertã e de Castelo de Vide (Fonte da Vila) das quais se apresentam, em anexo, os resultados analíticos mais importantes que obtivéramos (2).

São águas de tipo muito diferente mas qualquer delas com características notáveis.

Sobre a primeira, supomos não haver suficiente experiência clínica e, como experimentação biológica, apenas podemos citar CHARLES LEPIERRE (3), que observou acção bactericida da água da Foz da Sertã sobre os bacilos tífico, diftérico e sobre o vibrião colérico.

O muito baixo pH desta água (4,01), resultante da presença de teor relativamente elevado do ião $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, a muito pouca diversificada composição aniónica (sòmente Cl^- e SO_4^{2-} , com nítida predominância deste último) e os variados catiões metálicos satélites, em teor relativamente elevado numa água pronunciadamente hiposalina (172 mg/l), tornam este caso hidrológico muito interessante e merecedor de desenvolvido estudo biológico e clínico.

1.2 — A outra água (Castelo de Vide—Fonte da Vila) tem experiência clínica, relativamente recente mas válida, a qual revela acção benéfica no tratamento da diabetes.

Esta acção, cabalmente demonstrada pela baixa da glicémia após alguns dias de ingestão da água — isto independentemente de qualquer influência dietética — já tem sido atribuída à sua riqueza em K^+ , pois o valor do quociente $[K^+]/[Na^+]$ na água da Fonte da Vila é o mais alto que se encontra em águas minerais de Portugal continental. Mas outra forte peculiaridade da água é a muito alta concentração de NO_3^- , anomalia que não

(1) Apresentado ao IV Congresso Nacional de Bioquímica, realizado em Lourenço Marques, Moçambique, em Outubro de 1972.

corresponde a contaminação orgânica (256 mg/l, cerca de 15 vezes o limite para as águas potáveis) (1). Além disto tudo, verifica-se ainda um valor de $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ muito alto em comparação com o habitual em águas portuguesas.

É a água mais acentuadamente oxidante de Portugal europeu (pot. redox = 1,9 V).

1.3 — Em fins de 1966, tivemos conhecimento da existência duma série de trabalhos experimentais de autores norte-americanos, demonstrando nítida influência do ião Cr^{3+} no metabolismo da glucose. Assim, por exemplo, repetidas injeções de soluções contendo alguns microgramas desse ião aumentavam a tolerância do organismo pela glucose, diminuindo a taxa de glicémia nos diabéticos. As experiências referidas foram efectuadas «in vivo» (homens, ratos) e «in vitro» (cristalinos isolados de ratos, tecido adiposo) (4-7) (2).

Um dos artigos (5) intitula-se mesmo: «deficiência de crómio nos ratos».

Até então, não conhecíamos qualquer referência à importância biológica do crómio, que é mesmo expressamente indicado como ausente nos organismos vivos (8).

Mas as conclusões dos trabalhos experimentais citados acima não deixam dúvidas sobre o papel desse elemento metálico na vida.

2 — DOSEAMENTO DE Cr EM ÁGUAS

No Laboratório do Instituto de Hidrologia de Lisboa, de há muito que procedíamos ao doseamento de oligo-metais nas águas portuguesas (9), aperfeiçoando continuamente os métodos de separação e doseamento.

Mas, quanto ao crómio, nenhum caminho analítico satisfatório nos tinha aparecido até então e só algum tempo depois ficámos de posse de meios eficazes para realizar tal determinação. Hoje o problema não oferece dificuldades: a dosagem, pròpriamente, faz-se por espectrometria de absorção atómica e a separação, quase sempre acompanhada da necessária concentração dos micro-elementos, por co-precipitação, extracção com solventes selectivos ou emprego de resinas quelantes.

No fim desta nota, encontra-se breve descrição dos métodos usados com as referências bibliográficas necessárias à sua cabal execução.

Indicámos então que fosse incluído num trabalho

de revisão (10) do Centro de Estudos de Química (C.E.E.N. — I.A.C.) do Instituto Superior Técnico, a dosagem do crómio na água de Castelo de Vide (Fonte da Vila), a qual conduziu a valor relativamente elevado da respectiva concentração. Mais recentemente, em análises efectuadas no I. H. L. sobre duas águas de Pedras Salgadas e (a nosso pedido) na de Salus e nas duas nascentes de Melgaço, foram encontradas quantidades significativas de crómio. Em compensação, numa água potável e numa água mineral particularmente activa no tratamento de doenças do fígado mas sem qualquer indicação na diabetes, tinham-se achado (10) só vestígios desse metal.

No quadro I transcrevem-se os resultados obtidos até hoje, relativos ao teor de crómio em águas portuguesas.

Destas águas, as de Pedras Salgadas e de Salus têm sido indicadas como adjuvantes no tratamento da diabetes e Melgaço é tradicionalmente a nossa estância de tratamento dessa doença.

Como se pode ver pelas análises anexas a esta nota, a água da Fonte da Vila difere fundamentalmente de qualquer das outras e, portanto, o mecanismo da sua acção não será, provávelmente, o mesmo.

3 — DOSEAMENTO DE OUTROS OLIGO-ELEMENTOS

Quanto aos resultados obtidos no I. H. L. referentes à concentração de outros oligo-elementos nas águas citadas, apresentam-se, no Quadro II, alguns valores, incluindo-se ainda a água da Foz da Sertã, onde não houve ainda ensejo de dosear o crómio.

Com excepção do índio, trata-se de «bio-metais» e não deixam de ser impressionantes as concentrações de alguns deles em certas águas. Nestas condições, mencionamos o cobalto e o molibdénio na água das Pedras e o zinco e o cobre na da Foz da Sertã.

(1) A água da Fonte da Vila não tem NH_4^+ nem NO_2^- , mostra o teor de 13,7 mg/l de O_2 dissolvido e tem sempre revelado pureza bacteriológica nos exames periódicos a que a lei obriga.

(2) Para mais desenvolvida referência bibliográfica ver: W. Mertz, *Proc. Univ. Mo. 1st Annu. Conf. Trace Subst. Environ. Health*, p. 86, (1967).

Quadro I

 $\mu\text{g/l}$ de Cr

Água potável	Bica	Fonte da		Pedras Salgadas		Melgaço	
		Vila	AC-11	AC-12	Salus	P	N
0,1	2,0	52	40	38	40,6	8,8	7,3

4 — DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

É conhecida, em bioquímica, a acção activante dos elementos metálicos Mn, Fe, Co, Zn e Cu e a presença de certos de entre eles em moléculas proteicas (enzimas, etc.) e outras.

No metabolismo dos hidratos de carbono, o zinco, por exemplo, tem papel relevante (12).

Agora, em face dos trabalhos atrás citados, afirma-se que o crómio também intervém nesse metabolismo.

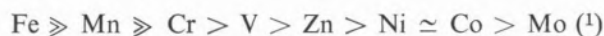
Teòricamente aquela acção parece plausível; com efeito:

V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni e Zn são todos metais que podem considerar-se «de transição», seguindo-se sucessivamente no quadro de classificação periódica e tendo números atómicos que vão de 23 (V) a 30 (Zn); possuem configuração electrónica exterior análoga (de $3d^3 4s^2$ a $3d^{10} 4s^2$). Com excepção dos dois metais extremos (V e Zn), que se afastam um pouco desta proximidade, os seus volumes atómicos e os raios covalentes têm valores muito próximos.

Também todos estes elementos exibem vincadas propriedades catalíticas das reacções de redox e são facilmente complexados por ligandos orgânicos, dando complexos estáveis.

Ora, se V, Mn, Fe, Co, Cu e Zn eram já reconhecidos como de importância biológica, não se via razão de ordem química para que Cr o não fosse. O mesmo se poderá dizer de Ni, se bem que até agora não existam experiências concludentes sobre tal atributo deste elemento.

Quanto à abundância nas rochas eruptivas da crosta terrestre, a posição do crómio também é favorável; por ordem decrescente, dessa abundância, temos:



Note-se finalmente que os raios iónicos de V^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Co^{3+} têm praticamente o mesmo valor (63-64 pm).

O facto de só há relativamente pouco se ter verificado ser o crómio um «bio-metal» e de se encontrar este elemento em águas naturais, pode, em grande parte, atribuir-se à falta dum método suficientemente sensível e específico de dosagem. A existência, agora comprovada, de Cr em águas minerais com acção benéfica reconhecida no tratamento da diabetes e, especialmente considerando

(1) O molibdénio é também considerado um «bio-metal», e ainda o são os elementos não metálicos selénio e iodo.

Quadro II

Teores em $\mu\text{g/l}$

	Fonte da Vila	AC-11	AC-12	Salus	Foz da Sertã
Mn	3	750	1 125	160	293
Co	—	120	130	—	—
Zn	32	24	20	18	120
Cu	43	0	0	25	266
Mo	—	80	80	—	—
In	—	5	5	—	—

Obs. — O traço indica que o elemento não foi doseado.

o teor do elemento em relação com a mineralização restante na água da Fonte da Vila, seria mais uma confirmação do papel biológico de Cr (III).

Não se pretende afirmar que esta presença seja a única razão da acção benéfica da água, na qual devem ter influência as peculiaridades já referidas, como o valor elevado do cociente K/Na, o alto teor de NO_3^- , anião também biologicamente activo que, por exemplo, pode ir substituir o radical CN na molécula da cianocobalamina, o teor relativo de Mg^{2+} , também anormalmente alto, e o seu excepcional poder oxidante.

Por sua vez, também outras características das águas de Melgaço, Pedras Salgadas e Salus terão certamente papel a desempenhar em tal acção.

Não pode deixar de impressionar a perfeição e eficácia dos mecanismos de absorção pelo organismo, de substâncias que lhe são fornecidas, através do aparelho digestivo, em grandes diluições e em micro-quantidades.

Tal mecanismo, pelo que diz respeito aos oligo-metais, necessitaria de ser elucidado com investigações sistemáticas, usando isótopos radioactivos, como foi feito, por exemplo, para o crómio (16). Mas, desde já, não existem dúvidas sobre a delicada economia do processo, bastando lembrar que, em

certas regiões em que aparece o bócio endémico, isto é devido à ingestão habitual de águas potáveis pobres de iodeto (por exemplo, com menos de $5 \mu\text{l}$ de I).

E basta passar a alimentar as populações com outra água tendo $> 10 \mu\text{g/l}$ desse ião para fazer cessar a endemia.

A este respeito, devemos ainda referir que, pelo menos num dos trabalhos sobre a influência de Cr^{3+} no metabolismo dos carbo-hidratos (17), a administração do ião era feita por ingestão de soluções aquosas diluídas (alguns $\mu\text{g/l}$), verificando-se, entre outros factos, que a absorção de Cr^{3+} era mais completa quando o pH das soluções se situava muito próximo da neutralidade.

Parece pois legítima a hipótese de que, pelo menos quanto à água de Castelo de Vide (Fonte da Vila), a acção anti-diabética está relacionada com a existência, na água do elemento crómio, que provavelmente nela existe sob a forma de Cr^{3+} ou derivada. Admite-se que se trate de complexo facilmente assimilável e/ou que a presença simultânea de outros iões e a reacção, praticamente neutra, desta água contribuam para melhor assimilação daquele elemento metálico. O assunto merece investigação mais desenvolvida.

Anexo I

1) ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS CITADAS

	Foz da Sertã	Castelo de Vide Fonte da Vila	Pedras Salgadas		Salus	Melgaço	
			AC-11	AC-12	—	P	N
pH (16-20°)	4,01	7,16	6,07	6,07	6,34	6,23	6,35
Cond. el. 25° (S.cm ⁻¹ .10 ⁻⁵)	27,6	202,5	365	372	393	190	208
Alcalinidade (mval) (1)	— 2,52	6,0	38,0	38,4	49,5	22,7	26,7
Res. seco (180°) mg/l	172	1 215	1 120	2 141	2 659	1 178	1 359
Força iónica × 10 ³	4,9	25,9	44,3	43,1	55,8	32,1	37,4
Cl ⁻ (mval)	0,27	7,92	0,58	0,60	1,42	0,40	0,38
HCO ₃ ⁻ (mval)	0	6,00	38,0	38,4	49,5	22,7	22,7
SO ₄ ²⁻ (mval)	2,1	1,61	0,04	0,05	0,17	0,10	0,08
NO ₃ ⁻ (mval)	0	4,3	Vest.	Vest.	Vest.	Vest.	0,01
NA ⁺ (mval)	0,22	6,50	25,95	29,23	39,9	5,56	6,54
K ⁺ (mval)	0,06	2,11	1,01	1,27	1,52	0,16	0,18
[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	0,47	1,10	0,27	0,21	0,27	0,37	0,35
Fe ²⁺ (mval)	Vest.	Vest.	0,16	0,16	0,20	0,53	0,66
Al ³⁺ (mval)	0,79	0	0	0	0	0	0
SiO ₂ (mg/l)	26,6	20,0	88,0	58,5	73,7	68,7	74,7
CO ₂ livre (mg/l)	89,5	43,9	2 956	2 828	2 359	2 218	2 329
Potencial redox (V)	+ 0,33	+ 1,9	+ 0,39	+ 0,39	+ 0,29	+ 0,51	+ 0,38

(1) Convencionamos ser: mval ≡ meq./l.

2) CLASSIFICAÇÃO HIDROLÓGICA (INSTITUTO DE HIDROLOGIA DE LISBOA)

— A água da Foz da Sertã é «fracamente mineralizada, sulfatada aluminica» e portanto ácida, acentuadamente redutora ($rH_2 = 19$).

— A água de Castelo de Vide (Fonte da Vila) é «cloretada, nitrada» e fortemente oxidante.

— As águas de Pedras Salgadas e Salus são: «carbonatadas sódicas, gaso-carbónicas».

— As de Melgaço são «carbonatadas mistas, gaso-carbónicas», excepcionalmente ricas de ferro (14-15 mg/l de Fe).

— Todas as águas citadas são *frias* (13,4 a 17,3°).

ANEXO II

DOSEAMENTO DE Cr NAS ÁGUAS

I — *Amostras* — A colheita faz-se na nascente, para recipientes de polietileno bem lavados previamente.

É de aconselhar a imediata junção à amostra de ácido clorídrico, de modo a conseguir pH um pouco inferior a 2; evita-se assim perda do elemento por precipitação ou adsorção nas paredes da vasilha.

II — *Enriquecimento e separação de Cr³⁺* — Dois caminhos, em alternativa, se mencionam.

1) Co-precipitação com Fe³⁺, seguida, sendo necessário, de separação, complexando com acetilcetona e extraindo com metil-isobutil-cetona (MIBK) (13).

2) Enriquecimento, por passagem em resina quelante «Chelex» (análoga à Dowex-A-1), eluindo depois selectivamente com ácido (14).

— Em qualquer das alternativas, partir-se-á de volume conveniente (1 a 10 l, ou mais), podendo conseguir-se concentração de Cr de acordo com a sensibilidade do método de dosagem.

III — *Dosagem* (13, 15) — A solução em MIBK é levada ao espectrómetro de absorção atómica, com lâmpada de cátodo de crómio e usando a risca 357,9 nm e chama de ar-acetileno. Se não foi separado Fe (e Ni, se o houver), usar então a chama de protóxido de azoto-acetileno.

— É indispensável assegurarmo-nos da pureza dos reagentes empregados e fazer paralelamente ensaios em branco convenientes. As escalas padrão devem ser frequentemente aferidas ou refeitas.

AGRADECIMENTOS

Queremos exprimir os nossos melhores agradecimentos ao Sr. Professor Fraústo da Silva, actual Director do Instituto de Hidrologia de Lisboa e do Centro de Química da Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.) no Instituto Superior Técnico (IST) por todas as facilidades concedidas e aos seus colaboradores que nos forneceram vários esclarecimentos e realizaram algumas determinações, sendo de destacar os nomes do Sr. João Duarte de Almeida, Mário Legrand Moura,

Eng.^a D. Maria Cândida de Abreu Vaz e Eng.^a D. Maria Helena Mendonça Dias.

Igualmente agradecemos ao Sr. Eng.^o Carlos Pulido, Adjunto do Presidente da C. E. E. N. o valioso auxílio dispensado.

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, A. H., Comunicação à Academia das Ciências de Lisboa, Abril 1970.
2. Carvalho, A. H. e Almeida, J. D., Instituto de Hidrologia de Lisboa, Relatório interno, 1952 e 1953.
3. Lepierre, C., «Le Portugal Hydrologique et Climatique», Vol. 3, Lisboa, 1934-35, p. 584.
4. Schroeder, H. A., *Life Sciences*, **4**, 2057 (1965).
Schroeder, H. A., *J. Nutr.*, **88**, 409 (1966).
5. Mertz, W., Reginski, E. E. e Schroeder, H. A., *J. Nutr.*, **86**, 107 (1965).
6. Farkas, F. G. e Robertson, S. L., *Exp. Eye Res.*, **4**, 124 (1965).
7. Glinsmann, W. e Mertz, W., *Metab. Clin. Exptl.*, **15**, 510 (1966).
Glinsmann, W. e Mertz, W., *Proc. Int. Congr. Nutr.*, **7th**, **5**, 714 (1966).
8. Williams, D. R., «Metals of Life», D. van Nostrand Co. Inc., New York, 1971.
9. Carvalho, A. H., Pulido, C. M. e Almeida, A. G., Comunicação à Academia das Ciências de Lisboa, Julho, 1964.
10. Pulido, C. M., Almeida, M. C. M. e Almeida, A. G., *Rev. Port. Química*, **11**, 84 (1969).
11. Silva, J. F., Almeida, J. D. e Moura, M. L., Trabalho a publicar.
12. Chenoweth, M. B., *Pharmacol. Rev.*, **8**, 57 (1956).
13. Chan, Y. K., Sim, S. S. e Wong, Y. H., *Anal. Chim. Acta*, **43**, 13 (1968).
14. Riley, J. P. e Taylor, D., *Anal. Chim. Acta*, **40**, 419 (1968).
15. Pinta, M., «Spectrometrie d'Absorption Atomique», Vol. 2, Masson, Paris, 1971.
16. Doisy, R. J., Streeten, D. H. P., Levine, R. A. e Chods, R. B., *Proc. Univ. Missouri, 2nd Annu. Conf. Trace Subst. Environ. Health*, **75** (1968).
17. Davidson, I. W. F. e Blackwell, W. L., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **127**, 66 (1968).

ABSTRACT

Some results of trace metallic ions analysis in Portuguese mineral waters are presented. Quantitative separation by selective solvents or ion exchange resins followed by atomic absorption spectrometry determinations were mainly employed. A relation is established between the presence of Cr and the conclusions arrived at by experimental studies of American authors on the favourable action of micro quantities of Cr³⁺ upon the glucose metabolism, in men, animals and isolated organs.

NOTAS

N. Q. R. STUDIES ON HYDROGEN BONDING IN AMINE HYDROHALIDES

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

L. F. VILAS BOAS

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

Nuclear quadrupole resonance spectroscopy has been used previously to detect the existence of hydrogen bonds in several compounds by measuring the resonance frequency of the nucleus of certain atoms involved in predominantly covalent bonding, such as ^{14}N in ammonia (1) and ammonia hemihydrate (2), ^{35}Cl in chloroacetic acid-pyridine complexes (3) and salts of the bichloride ion HCl_2^- (4).

In the present work it is shown that formation of such bonds originates the appearance of nuclear quadrupole resonance frequencies in the range 10-40 MHz for bromide and iodide ions involved in predominantly ionic interactions with alkylammonium groups. This is the range where absorption frequencies for ^{79}Br and ^{127}I in CdBr_2 and CdI_2 are found (5) indicating a similarly polarised electron cloud of the halogen ions in this and the above mentioned compounds.

The amine hydrohalides used were prepared from the corresponding amines and hydrobromide or hydroiodide acids in slight excess. The products were recrystallized once or more times — when necessary — from water-ethanol mixtures.

The resonance frequencies (Table 1) were firstly detected on a WILKS N.Q.R. 1A spectrometer and measured at 33°C in a DECCA-RADAR Spectrometer using 2-3 g samples in thin walled glass tubes. The precision of the measurements is of the order of 0.1 %.

The values of the resonance frequencies suggest that the spherical symmetry of the electron cloud of the halide ions is distorted to some extent since the effect is so pronounced that it cannot be originated only by second order lattice effects in a 100 % ionic structure. These findings thus support the formation of hydrogen bonds in amine hydrohalides which was postulated in several X-ray and IR structural studies (6). The very large values of the asymmetry parameter η for ethylammonium and diethylammonium iodides also agree with the postulated existence of multiple hydrogen bonding in these compounds (7), whereas the negligible η values for the methyl, trimethyl and propylammonium iodides are clearly coherent with axial symmetry in the $\text{N-H} \dots \text{X}$ bond (8).

The percent of ionic character of the $\text{H} \dots \text{X}$ bond calculated using a simplified version of TOWNES and DAILEY'S theory (9) is higher for

Table I

N. Q. R. frequencies of ^{79}Br and ^{127}I in alkylammonium bromides and iodides at 33°C (MHz)

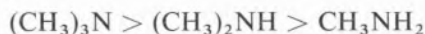
Amine	^{79}Br	^{127}I	Asymmetry parameter (^{127}I)
Methylamine	12.88 (S)	13.30 (S); 26.58 (S)	0.04
Dimethylamine	13.71 (S)	no signals detected	
Trimethylamine	18.40(M)	18.67 (M); 37.08 (M)	0.05
Ethylamine	18.43 (S)	20.41 (M); 32.12 (M)	0.48
Diethylamine	16.48(M)	20.03 (M); 31.80 (M)	0.47
Triethylamine	14.43(W)	no signals detected	
Propylamine	12.01(M)	12.00 (W); 23.96 (W)	0.06

Data obtained on a Decca-Radar Spectrometer with 2/3 g samples and reliable to 0.01 MHz.

S (strong); M (medium); W (weak).

the bromides than for the corresponding iodide compounds, in agreement with the higher polarizability of the I^- ion compared with that of the Br^- ion. In both cases, the fraction of ionic character of the $\text{H} \dots \text{X}$ bond is higher than 95 %.

A rather curious result is that of opposite trends observed in the resonance frequencies of methyl and ethyl substituted amines (see Table); if one accepts the current idea of positive inductive effect of methyl groups, in agreement with the order of decreasing gas phase basicities of the substituted amines (10)



one would expect an increase on the percent of the electrostatic component of the hydrogen bond $-\text{N}^+-\text{H} \dots \text{X}^-$ with the number of substituent methyl groups. The inverse is found for the series methylammonium, dimethylammonium and trimethylammonium bromides and iodides and this implies either that the electronic inductive effect of the methyl groups is not positive as usually assumed or that steric effects are predominant in the solids.

The last hypothesis seems unlikely in view of the opposite trend observed for the ethyl substituted amines and of a probable trend for propyl substi-

tuted amines similar to that of the corresponding methylamines.

Although it is not possible to offer definite conclusions it is likely that an explanation based on recent views on the inductive effect of methyl groups, — which seems to be negative rather than positive (11) — and on the alternation of induced charges in hydrocarbon chains (12), may rationalize the apparently conflicting results obtained in the present work.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Prof. B. J. Herold for profitable discussions on the inductive effect of methyl groups and to the Instituto de Alta Cultura (Ministry of National Education) for financial support.

REFERENCES

1. Leher, S. S. and O'Konski, C. T., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1941 (1965).
2. Eletr, S. and O'Konski, C. T., *J. Chem. Phys.*, **54**, 4312 (1971).
3. Chihara, H. and Nakamura, N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1980 (1971).
4. Ludman, C. J., Naddington, J., Salthouse, J. A., Lynch, R. J. and Smith, J. A. S., *Chem. Comm.*, **6**, 405 (1970).
5. Barnes, R. G., Segel, S. L. and Jones Jr., W. H., *J. Appl. Phys.*, **33**, 296 (1962).
6. Chenon, B. and Sandorfy, C., *Can. J. Chem.*, **36**, 1181 (1958).
Brissette, C. and Sandorfy, C., *Can. J. Chem.*, **38**, 34 (1960).
Cabana, A. and Sandorfy, C., *Can. J. Chem.*, **40**, 622 (1961).
Cabana, A. and Sandorfy, C., *Spectrochim. Acta*, **18**, 843 (1962).
Borch, G., Anthoni, U. and Nielsen, P. H., *Acta Chem. Scand.*, **25**, 784 (1971).
7. Jellinek, F., *Acta Cryst.*, **11**, 626 (1958).
Taguchi, I., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 392 (1961).
8. Gabe, E. J., *Acta Cryst.*, **14**, 1296 (1961).
Sheldrick, G. M. and Sheldrick, W. S., *Acta Cryst.*, **B26**, 1334 (1970).
King, M. V. and Lipscomb, W. N., *Acta Cryst.*, **3**, 222 (1950).
9. Townes, C. H. and Dailey, B. P., *J. Chem. Phys.*, **17**, 782 (1949).
10. Brauman, J. I. and Blair, L. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6561 (1968).
11. Sebastian, J. F., *J. Chem. Educ.*, **48**, 97 (1971) and references therein.
12. Pople, J. A. and Gordon, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967).

COMBINING RULES IN MOLECULAR THEORIES OF SOLUTIONS

In the last few years a great deal of attention has been drawn to the development and testing of theories of mixtures of non-electrolytes. For this purpose binary mixtures of small and very similar molecules (the rare gases, nitrogen, oxygen, carbon monoxide and methane) have been chosen, in the hope that the theories under inspection would then stand the best chance of success. Whatever the theory, it is necessary to adopt combining rules for the unlike interaction parameters, and these have been most commonly estimated by the so-called arithmetic mean rule, first introduced by LORENTZ (1), and geometric mean rule due to BERTHELOT (2).

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} [\sigma_{11} + \sigma_{22}] \quad (1)$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22})^{1/2} \quad (2)$$

It soon became obvious that the results obtained with these rules were, at the most, only qualitative (3), and this led ECKERT *et al.* to introduce an empirical factor k_{12} to correct for deviations from the geometric mean (4)

$$\varepsilon_{12} = (1 - k_{12}) (\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22})^{1/2} \quad (3)$$

while retaining the arithmetic mean rule which holds exactly for the hard-sphere model. This is not surprising since the geometric mean rule should apply only to mixtures of molecules of the same size and identical ionization potentials (5); on the basis of LONDON's theory of dispersion forces one should then expect positive values for k_{12} and this has been confirmed by experiment (4). On the other hand, LELAND *et al.* were able to show an unmistakable correlation between independent determinations of k_{12} from two methods, viz. the one based on second virial coefficients and that based on the excess Gibbs function G^E , for nine binary mixtures, thus proving that $k_{12} > 0$ is something more than a mere empirical, correcting factor (6). In fact, HIZA and DUNCAN managed to relate k_{12} to the difference between the ionization potentials of the component species, although their correlation fails when the two molecules have very similar properties.

In theories of liquid mixtures values of k_{12} can be determined from the adjustment of calculated and experimental values of one of the excess functions, or some other independent source, and then be used for the calculation of the remaining excess properties. Because of the availability of experimental data, the excess Gibbs function G^E , rather than the more suitable excess enthalpy H^E , has been used to calculate the parameter k_{12} . The results have shown, however, that the adjustment of one thermodynamic function does not usually lead to an internal agreement for all the other functions or indeed the same one at a different temperature, even in the case of a successful approach like the van der Waals approximation as developed by ROWLINSON and his collaborators (8). We have thus been led to think that perhaps the combination rule for molecular diameters should also be reformulated so as to allow for small departures from the arithmetic mean, as follows

$$\sigma_{12} = (1 + y_{12}) \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \right) \quad (4)$$

It seems that such an assumption was first introduced by BUFF and SCHINDLER as part of a perturbation theory for the solution properties of systems with

comparable intermolecular interactions (9), but it was never extensively developed to fit available experimental data. Later BELLEMANS *et al.* used departures from the Lorentz rule as a last step towards bringing the experimental results into agreement with their own calculations based on the Average Potential Model (10), but the random values obtained for such deviations evinced the lack of theoretical support; it is now known that any approach based on random mixing is bound to fail because a certain degree of ordering always prevails in liquid mixtures.

More recently GOOD and HOPE discussed the relative merits of several combination rules, and proposed a new one for the molecular diameters, based on the geometric mean rule (11)

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} \cdot \sigma_{22})^{1/2} \quad (5)$$

They were able, in this way, to describe more accurately the second virial coefficient of binary mixtures (12). But, since the geometric mean is smaller than the arithmetic mean, their conclusion that deviations y'_{12} from the former, written as

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} \cdot \sigma_{22})^{1/2} (1 + y'_{12}) \quad (6)$$

are smaller than those from the latter, y_{12} , is simply not true. Following this, we decided to retain the form of the arithmetic mean rule and extensively study the effect that small deviations might have on the calculation of the excess thermodynamic functions. We have selected, for the purpose, eleven simple systems and calculations were done with the van der Waals approximation, in the one-fluid version (8), one of the most successful of the current theories of mixtures of non-electrolytes, as confirmed by Monte-Carlo computations (13). Values of the intermolecular parameters, chosen according to criteria formulated by BELLEMANS *et al.* (10), are shown in Table I.

The best available experimental data for G^E and V^E were used to compute k_{12} and y_{12} in the following way: first it was assumed that $y_{12} = 0$ and a first approximation of k_{12} was calculated so as to bring the theoretical and experimental values of G^E into agreement; this value of k_{12} was then used in

Table I
Intermolecular Parameters

Molecule	$\sigma/\text{\AA}$	$(\epsilon/k)/\text{K}$
Ar	3.402	122.1
Kr	3.603	167.8
Xe	3.997	229.4
N ₂	3.664	99.3
O ₂	3.448	121.9
CO	3.671	104.4
CH ₄	3.783	152.1
C ₆ H ₆	4.702	428.3
c-C ₆ H ₁₂	5.330	342.7

the calculation of V^E and the adjustment made by estimating a first value for y_{12} . The whole process was recycled until complete agreement was reached between the calculated and theoretical values of both G^E and V^E , within the sensibility of k_{12} and y_{12} . It was expected that V^E would be more sensitive to differences in the combination rule for the diameters, and G^E more sensitive to changes in the molecular energies, but the two parameters k_{12} and y_{12} are probably coupled together for, as MASON *et al.* pointed out, it is hard to disentangle σ_{12} and ϵ_{12} (14).

The calculated values of k_{12} and y_{12} were then used to estimate H^E , thus providing a first test for these parameters in the cases for which enthalpy of mixing has been measured. According to LEONARD *et al.* H^E is roughly twice as sensitive to changes in k_{12} as is G^E (15). The results are summarized in Table II — for each system the values of the excess functions in the first line are the experimental ones, whereas those in the second line were calculated according to the present approach. With the exception of the Ar-CH₄ and Kr-CH₄ systems, the calculated and experimental values of H^E agree within 2 cal mol⁻¹ (values of H^E with an asterisk * were obtained indirectly, from a plot of G^E against temperature). The benzene-cyclohexane system, though far from simple, was included because it is the most studied hydrocarbon mixture, and it provides an example of a system with large excess functions, but the agreement for the H^E values is poor, as expected.

Table II

Experimental and calculated values for the excess functions of simple liquid mixtures, and corrections for the combination rules

System	$G^E/J \text{ mol}^{-1}$	$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$H^E/J \text{ mol}^{-1}$	$k_{12} \quad y_{12}$
Ar-CH ₄ 116K	+ 76 ^a + 77	+ 0.06 ^b + 0.09	+ 103 ^c + 84	$k_{12} = 0.028$ $y_{12} = 0.0024$
Kr-CH ₄ 116K	+ 29 ^d + 28	- 0.025 ^d - 0.025	+ 55* + 39	$k_{12} = 0.0025$ $y_{12} = 0.0014$
Ar-Kr 116K	+ 84 ^e + 84	- 0.52 ^e - 0.51	+ 69* + 66	$k_{12} = 0.015$ $y_{12} = 0.0030$
Kr-Xe 161K	+ 118 ^f + 116	- 0.69 ^f - 0.67	— + 43	$k_{12} = 0.021$ $y_{12} = 0.0006$
Ar-CO 84K	+ 57 ^g + 56	+ 0.10 ^h + 0.13	— + 74	$k_{12} = 0.0080$ $y_{12} = 0.0080$
Ar-N ₂ 84K	+ 34 ^h + 37	- 0.19 ^h - 0.19	+ 51 ^h + 45	$k_{12} = - 0.0040$ $y_{12} = 0.0064$
N ₂ -CO 84K	+ 23 ^h + 23	+ 0.13 ^h + 0.11	+ 43* + 36	$k_{12} = 0.010$ $y_{12} = 0.0004$
N ₂ -O ₂ 78K	+ 41 ⁱ + 42	- 0.21 ^j - 0.18	+ 67* + 60	$k_{12} = - 0.0020$ $y_{12} = 0.0042$
Ar-O ₂ 84K	+ 37 ^h + 36	+ 0.14 ^h + 0.14	+ 60 ^h + 53	$k_{12} = 0.013$ $y_{12} = 0.0016$
CO-CH ₄ 91K	+ 115 ^k + 113	- 0.32 ^k - 0.35	+ 106 ^c + 102	$k_{12} = 0.015$ $y_{12} = 0.0100$
C ₆ H ₆ -c-C ₆ H ₁₂ 298K	+ 320 ^l + 327	+ 0.64 ^m + 0.62	+ 810 ⁿ + 521	$k_{12} = 0.0260$ $y_{12} = 0.0184$

a Calado, J. C. G. and Staveley, L. A. K., *J. Chem. Phys.*, **56**, 4718 (1972).

b Liu, Y.-P. and Miller, R. C., *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 85 (1972).

c Lambert, M. and Simon, M., *Physica*, **28**, 1191 (1962).

d Calado, J. C. G. and Staveley, L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1261 (1971).

e Davies, R. H., Duncan, A. G., Saville, G. and Staveley, L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 855 (1967).

f Calado, J. C. G. and Staveley, L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 289 (1971).

g Duncan, A. G. and Staveley, L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 548 (1966).

h Pool, R. A. H., Saville, G., Herrington, T. M., Shields, B. D. C. and Staveley, L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1692 (1962).

i Knobler, C. M., van Heijningen, R. J. J. and Beenakker, J. J. M., *Physica*, **27**, 296 (1961).

j Knapp, H. F. P., Knoester, M. and Beenakker, J. J. M., *Physica*, **27**, 309 (1961).

k Mathot, V., Staveley, L. A. K., Young, J. A. and Parsonage, N. G., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1488 (1956).

l Scatchard, G., Wood, S. E. and Mochel, J. M., *J. Phys. Chem.*, **43**, 119 (1939).

m Reddy, K. C., Subrahmanyam, S. V. and Bhimasenachar, J., *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 559 (1964).

n Rowlinson, J. S., «*Liquids and Liquid Mixtures*», 2nd ed., Butterworths, London, 1969 (rev. 1971), p. 136.

An interesting conclusion is that y_{12} is always *positive*, with the implication that the cross-interaction parameter σ_{12} is always *larger* than the value predicted from the arithmetic mean rule, the deviation being of the order of 0.4%. This should be compared with the deviations from the geometric mean rule which are usually in the opposite direction (*negative*) and of the order of 2%; the exceptions are the N_2 - O_2 (already an exception in the treatment of ECKERT *et al.* (4)) and the Ar- N_2 systems which show a negative value for k_{12} and thus a positive deviation from the geometric mean rule.

A first inspection of the relative values of y_{12} for the several systems tested seems to show that the larger the difference in the size of the molecules (as measured by σ_{11}/σ_{22}) the larger y_{12} ; for the N_2 -CO system, where the molecules are practically of the same size ($\sigma_{11}/\sigma_{22} = 0.998$), y_{12} is almost zero, $y_{12} = 0.0004$, whereas for the Ar- N_2 system, whose molecules differ considerably in size ($\sigma_{11}/\sigma_{22} = 0.928$), y_{12} is appreciably larger, $y_{12} = 0.0064$.

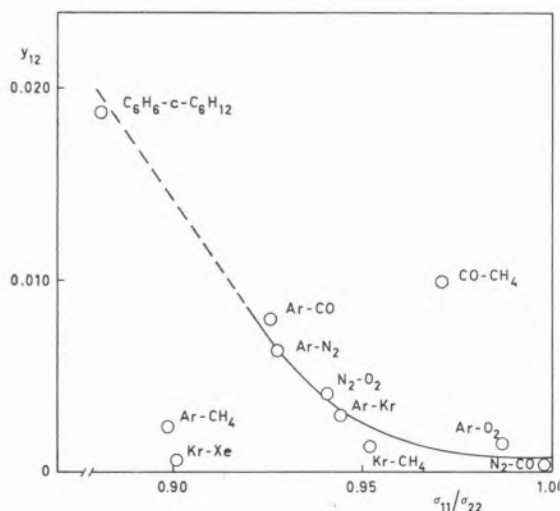


Fig. 1

Correlation between y_{12} and σ_{11}/σ_{22} for eleven mixtures

This is better seen in fig. 1 which shows a reasonable correlation between y_{12} and σ_{11}/σ_{22} for eight out of the eleven systems chosen. It is not surprising that the CO- CH_4 system should show such a marked deviation, due to the orientation forces involved, but there is no reason why such simple systems as Kr-Xe and Ar- CH_4 should fall off the general trend. However, there is some uncertainty

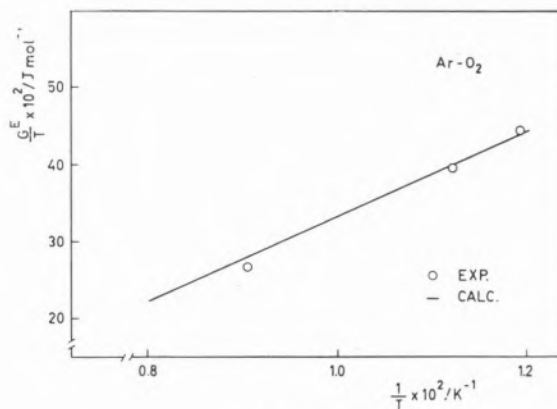


Fig. 2

Experimental and calculated values of G^E/T for the Ar- O_2 system as a function of temperature

about the intermolecular parameters of xenon, which may well account for the deviation, and some discrepancies in the experimental results for the Ar- CH_4 system have not yet been completely solved (16).

In principle y_{12} and k_{12} should be independent of temperature; calculated values of k_{12} and y_{12} at one temperature should then be able to reproduce the experimental values of the excess functions at other temperatures. Experimental data for G^E and V^E as a function of temperature are, however, very scarce, but recently LIU and MILLER measured V^E for the Ar- CH_4 and N_2 - CH_4 systems at temperatures ranging from 91 to 115 K (17). G^E data for the Ar- O_2 and Ar- CH_4 mixtures over a range of temperatures are also available (18, 16).

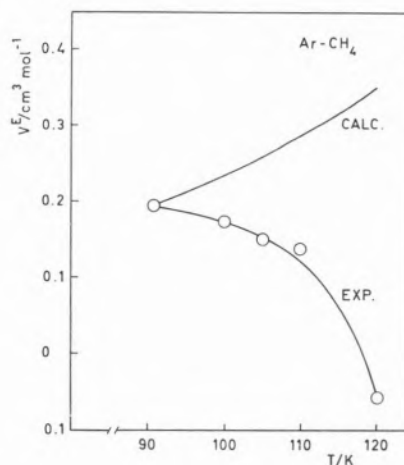


Fig. 3

Experimental and calculated values of V^E for the Ar- CH_4 system as a function of temperature

Table III

Calculated values of y_{12} at different temperatures
for the Ar-CH₄ system

T	y_{12}
90.7	0.0066
100.03	0.0054
105.09	0.0045
110.05	0.0038
119.98	-0.0004

The calculations for these systems show that while it is possible to predict, with an acceptable accuracy, the behaviour of G^E , the theory fails with V^E , giving a temperature coefficient of the wrong sign. This is better seen with two typical examples — figs. 2 and 3. In both cases k_{12} and y_{12} were calculated so that the experimental and theoretical values of the excess functions coincide at the lowest temperature. For the Ar-O₂ system the plot shows that there is good agreement for the both H^E and S^E ; for the Ar-CH₄ system the theory predicts an increase of V^E with temperature, whereas the experimental results show the opposite behaviour. Assuming that k_{12} does not vary with temperature (19), then y_{12} is shown to decrease with temperature, eventually becoming negative — Table III. This is equivalent to a decrease of the intermolecular diameter with temperature, as the molecular collisions become more and more violent. V^E is mostly sensitive to y_{12} whereas G^E is mostly sensitive to k_{12} and it can be shown that

$$\frac{\partial G^E}{\partial k_{12}} > 0 \qquad \frac{\partial G^E}{\partial y_{12}} < 0 \qquad (7)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial k_{12}} > 0 \qquad \frac{\partial V^E}{\partial y_{12}} > 0 \qquad (8)$$

Work already in progress based on a «hard-sphere» equation of state of the type used by SNIDER and HERRINGTON (20), instead of the van der Waals one-fluid approach, has met with considerable success in predicting the excess thermodynamic functions and their temperature coefficients with constant values of k_{12} and y_{12} . The results will be published elsewhere.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been carried out through a grant awarded by Instituto de Alta Cultura (Research Project TLQ 3).

REFERENCES

- Lorentz, H. A., *Ann. Physik*, **12**, 127 (1881).
- Berthelot, D., *Compt. Rend.*, **126**, 1703 (1898).
Berthelot, D., *Compt. Rend.*, **126**, 1857 (1898).
- Parsonage, N. G. and Staveley, L. A. K., *Quart. Rev.* (London), **13**, 306 (1959).
- Eckert, C. A., Renon, H. and Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **6**, 58 (1967).
- Hudson, G. H. and McCoubrey, J. C., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 761 (1960).
- Leland, T. W., Rowlinson, J. S., Sather, G. A. and Watson, I. D., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2034 (1969).
- Hiza, M. J. and Duncan, A. G., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **16**, 733 (1970).
- Leland, T. W., Rowlinson, J. S. and Sather, G. A., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1447 (1968).
- Buff, F. P. and Schindler, F. M., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1075 (1958).
- Bellemans, A., Mathot, V. and Simon, V., *Advan. Chem. Phys.*, **11**, 117 (1967).
- Good, R. J. and Hope, C. J., *J. Chem. Phys.*, **53**, 540 (1970).
- Good, R. J. and Hope, C. J., *J. Chem. Phys.*, **55**, 111 (1971).
- McDonald, I. R., *Mol. Phys.*, **23**, 41 (1972).
- Mason, E. A., Munn, R. J. and Smith, F. J., *Discussions Faraday Soc.*, **40**, 27 (1965).
- Leonard, P. J., Henderson, D. and Barker, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2439 (1970).
- Duncan, A. G. and Hiza, M. J., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **11**, 38 (1972).
- Liu, Y. P. and Miller, R. C., *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 85 (1972).
- Rowlinson, J. S., «Liquids and Liquid Mixtures», 2nd ed., Butterworths, London, 1969 (rev. 1971), p. 131.
- Calado, J. C. G., Garcia, G. A. and Staveley, L. A. K., *to be published*.
- Snider, N. S. and Herrington, T. M., *J. Chem. Phys.*, **47**, 2248 (1967).

V. A. MEIRA SOARES

C. A. NIETO DE CASTRO

J. C. G. CALADO*

Complexo Interdisciplinar
Centro de Estudos de Química Nuclear
Instituto Superior Técnico
Lisboa 1 — PORTUGAL

ACTUALIDADES

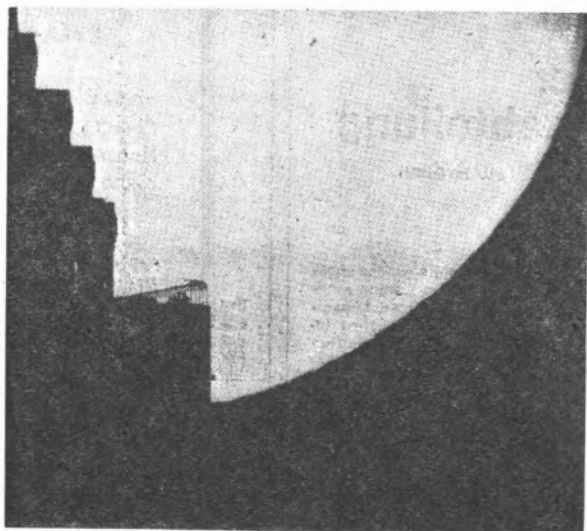
ACERCA DA GÉNESE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Os leitores das «Actualidades» lembram-se talvez das teorias acerca da génese da vida já aqui expostas. Mas é evidente que os compostos prebióticos não se poderiam ter formado, sem a existência dos respectivos elementos constituintes quer da terra (e da sua atmosfera ainda redutora) quer de outros astros. Parece que, pela primeira vez na História, as teorias acerca deste problema passam da especulação pura para a hipótese, fundamentada em argumentos pertinentes que aqui não é oportuno reproduzir.

Como se deu há cerca de 13 biliões de anos aquela «explosão» primária que conduziu ao nosso Universo? Como se formaram, mediante a acção dos campos de gravitação, a partir do vácuo, partículas elementares de vida curta e as respectivas partículas de antimatéria? É verdade que a maior parte delas foi vítima da destruição mútua, mas sempre alguma matéria escapou da catástrofe, com formação de «gotas» em crescimento progressivo, transformando-se em protões, neutrões e electrões e das partículas com carga oposta.

Com este «parto» do Universo o condicionalismo respectivo favoreceu a realização de novos processos nucleares intensos: reagindo protões com neutrões, formaram-se núcleos de Deutério, já estáveis. Estes, às temperaturas e densidades de então tinham grande actividade; o encontro de uns com os outros produzia o núcleo do Hélio 4. Mas a rápida descida da temperatura não permitiu então mais progressos, até que a matéria acumulada nas «grandes gotas», acima mencionadas, com densidade cada vez maior, começou a sofrer o efeito das forças de gravitação que fizeram com que a matéria se condensasse, com formação de galáxias: a partir da matéria difusa geraram-se bolas gasosas com massa comparável à do Sol da actualidade. No decorrer dos milhares de anos seguintes, formaram-se proto-estrelas com densidade já maior e, por conseguinte, mais quentes, de modo que a densidade e temperatura ultrapassaram certos valores críticos. Começaram, então, as reacções nucleares que consistiam, agora, na fusão de Deutério com Hidrogénio e que aqueceram aqueles proto-astros, provocando a emissão de energia electro-magnética.

Mas as massas de Deutério esgotaram-se rapidamente e com elas as fontes de energia, de modo que os astros começaram a «encolher» pela acção da



O Sol dilatando-se, sob a influência dos seus processos nucleares, produtores de energias incalculáveis, dentro de biliões de anos. A fotografia que apresenta o Empire State Building, de Nova York, à esquerda é evidentemente um truque fotográfico.

gravitação. Assim reaqueceram-se, até que a temperatura no interior atingiu cerca de 2.10^6 °C com evidente recomeço dos processos de fusão, desta vez, entre núcleos de Hidrogénio (menos inflamável que o Deutério) e com formação de Hélio, reacção nuclear que produz enorme energia, distribuída todavia gradualmente por um período de biliões de anos⁽¹⁾.

Mas logo que se tivesse consumido cerca de 10 % do Hidrogénio existente num astro, o Hélio formado diluía o «combustível», travando o processo nuclear e, mais uma vez a força da gravitação, em equilíbrio com a energia irradiada, provocava o aumento de densidade e de temperatura.

A 100.10^6 °C o Hélio começa a funcionar como combustível, no interior dos astros, dilatando consideravelmente as camadas exteriores.

E agora a reacção nuclear (fusão), à custa da energia libertada, já tinha gerado outros elementos químicos:

O Carbono surgiu a partir de três núcleos de Hélio, o núcleo de Oxigénio a partir de quatro núcleos de Hélio e, mais raramente, fundiram-se cinco com formação de Neon; explica-se análogamente a génese do Mg, Li, S, etc., elementos esses mais frequentes no Universo. O prosseguimento dos processos nucleares dependeu das dimensões das estrelas. Nas pequenas, esgotaram-se as reservas de Hélio e assim o aumento da densidade não provocou a inflamação do novo combustível.

Contudo, os grandes astros «encolheram» rapidamente e, em poucos segundos, as camadas interiores colapsaram, com subida repentina de temperatura até biliões de graus e projecção rapidíssima das camadas exteriores. No interior destes astros, deram-se assim, novas reacções nucleares, isto é, novas fusões nucleares, sobretudo com génese de ferro que constitui, como se sabe, o núcleo da Terra.

Biliões de estrelas funcionam actualmente, de modo análogo, como reactores cósmicos, nos quais se produz a síntese dos elementos químicos, não devendo gerar-se novos elementos estáveis, por falta do condicionalismo acima descrito. Começou então a fase molecular e com ela a biologia molecular.

KURT JACOBSON

⁽¹⁾ Segundo M. Traube e P. M. Ronner, *Weltwoche* (1973), N.º 7.

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

REUNIÕES INTERNACIONAIS

THE CHEMICAL SOCIETY

ACTIVIDADES DA DIVISÃO FARADAY

Foi publicado o programa geral das discussões e simpósios que transcrevemos:

— Data: 18 a 20 de Setembro de 1973

Assunto: Intermediates in Electrochemical Reactions
Discussão Geral

Local: Universidade de Oxford

Informações: The Assistant Secretary, The Faraday
Division, The Chemical Society,
Burlington House, London, W1V 0BN

— Data: Dezembro de 1973

Assunto: Measurement of Thermodynamic Properties
at High Temperatures
Simpósio

Local: The Royal Institution — Londres

Informações: Dr. H. A. Skinner, Dept. of Chemistry,
University of Manchester, Manchester M13 9PL

— Data: 1 a 5 de Abril de 1974

Assunto: Mechanisms of Elementary Reaction
Processes of Biological Significance
(Simpósio Faraday no Congresso Anual da
The Chemical Society)
Simpósio Informal

Local: Imperial College — Londres

Informações: Dr. D. N. Hague, The University Chemical
Laboratory, Canterbury, Kent

— Data: 9 a 11 de Abril de 1974

Assunto: Gels and Gelling Processes
Discussão Geral

Local: Universidade de Essex

Informações: Dr. F. Franks, Unilever Research,
Colworth Welwyn Lab., Unilever Ltd.
Colworth House, Sharnbrook, Bedford

— Data: 10 a 12 de Setembro de 1974

Assunto: Photo-Induced Surface Properties
Discussão Geral e Reunião Conjunta com
Deutsche Bunsen Gesellschaft e Société
de Chimie Physique

Local: Universidade de Cambridge

Informações: Prof. F. S. Stone, School of Chemistry
and Chemical Engineering, University of Bath,
Bath, Somerset BA2 7AY

ACTUALIDADES SOBRE PLÁSTICOS

EXPOPLÁSTICA 72

Passado aproximadamente um século de pesquisas, para criar materiais sintéticos em que os primeiros êxitos foram obtidos com a fabricação do celuloide e, mais tarde, da baquelite, conhecem-se hoje várias centenas de novos compostos macromoleculares, dos quais mais de uma centena são utilizados em artigos de consumo que a indústria põe à disposição da humanidade.

O aperfeiçoamento dos materiais plásticos torna-os imprescindíveis para uma infinidade de aplicações, como é o caso da indústria automóvel, onde já se emprega em média, 50 Kgs. de plásticos diferentes em cada modelo de carro produzido; da agricultura — silos, estufas, embalagens de fruta; da construção e mobiliário — laminados decorativos, pavimentos e outros.

Em presença dos progressos técnicos dos últimos anos, prevêem-se para o futuro as aplicações mais surpreendentes e variadas, com um aumento espectacular da produção mundial, actualmente em cerca de 30 milhões de toneladas, que duplicará nos próximos cinco anos.

A Espanha, que só por si produz meio milhão de toneladas anualmente, dando emprego nesta indústria a mais de 60 000 operários, figura entre os 12 mais importantes países produtores do Mundo.

Tendo a noção da importância desta indústria, a Espanha organiza de três em três anos a EXPOPLÁSTICA, uma exposição dedicada somente a matérias plásticas.

A última destas exposições realizou-se no Outono de 1972, em Madrid, tendo-se aí apresentado as mais importantes firmas espanholas com os mais recentes progressos e novidades sobre o assunto, o que constituiu uma excelente oportunidade para todos os visitantes ficarem a conhecer os produtos e possibilidades daquele país e apreciar o futuro da sua pujante indústria dos plásticos.

**SALÃO INTERNACIONAL DE ELECTRÓNICA
MÉDICA E DE BIOENGENHARIA — MEDEX 73**

Basileia, 6 a 10 de Março de 1973

Este Salão realizou-se na data indicada, nos pavilhões da Feira das Indústrias Suíça, conforme oportunamente tínhamos comunicado, e foi integrado no âmbito da INEL — 6.º Salão Internacional de Electrónica Industrial.

Estiveram representadas 71 empresas especializadas, provenientes de 12 países, mas expondo produtos produzidos por 15 países.

A apresentação foi moderna, dinâmica e bem organizada, tendo sido apresentados aparelhos e equipamento para diagnóstico e terapia médica, assim como para laboratório clínico.

As Jornadas de Informação, que se realizaram simultaneamente, suscitaram o maior interesse que se deveu não somente aos assuntos tratados, mas também ao nível dos colaboradores. Os temas principais tratados foram: problemas para utilização do computador, metodologia e automação em laboratórios clínicos, o papel dos circuitos integrados em engenharia médica e métodos de diagnóstico.

O SALÃO INEL EM PLENA EXPANSÃO

Logo que terminou o prazo de inscrição para participação no INEL 73, 6.º Salão Internacional de Electrónica Industrial, foi possível fazer-se uma primeira ideia que a superfície de exposição para este Salão especializado, que se realizou de 6 a 10 de Março de 1973 nas alas da Feira Suíça das Indústrias — Basileia — teria de ser aumentada.

Os pedidos para maior espaço da parte dos antigos expositores e um grande número de novas inscrições, obrigaram o INEL a colocar o seu Salão no mesmo complexo de alas utilizado em 1971 pelo Salão MEDEX, que transferirá as suas instalações para uma ala vizinha.

As duas manifestações tiveram a mesma data e a superfície da Exposição foi de 37 000 m², no pavilhão D da Feira.

Secretariado:

INEL 73

CH-4021 Basel — Suíça

A FEIRA DAS INDÚSTRIAS SUÍÇA:

APROVADA COM DISTINÇÃO»

A Feira das Indústrias Suíça, que teve lugar em Basileia de 7 a 17 de Abril de 1973, foi a prova decisiva para novos desenvolvimentos desta Feira da Primavera.

Venderam-se cerca de 420 000 bilhetes de admissão, o número de visitantes foi de 27 000, isto é, cerca de 6 % mais baixo que no ano anterior (446 967 bilhetes); os resultados da exposição comercial são, no entanto, com poucas excepções, considerados muito satisfatórios. Um questionário escrito, distribuído a todos os expositores (2 495), confirmou esta opinião.

Dos relatórios apresentados pelos 712 expositores de dez países, que participaram pela primeira vez na Feira do Relógio Europeu e Joalheria, depreendeu-se que a mesma excedeu tudo quanto se tinha previsto.

Um aumento considerável é visível através das estatísticas feitas para visitantes estrangeiros. Enquanto que no ano passado se deram 22 154 bilhetes a estrangeiros, este ano foram vendidos cerca de 30 000 ao preço de 3 francos suíços. Cerca de dois terços destes visitantes estrangeiros eram especialistas de relojoaria e joalheria.

Houve um crescente interesse, confirmado por todos os sectores, principalmente por aqueles que foram enriquecidos pela admissão de produtos estrangeiros.

A próxima Feira das Indústrias Suíça terá lugar de 30 de Março a 8 de Abril de 1974.

**IV INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID
COMPOUNDS OF TRANSITION ELEMENTS**

Universidade de Genebra, 9 a 13 de Abril de 1973

A 1.ª Conferência Internacional sobre Compostos Sólidos de Elementos de Transição foi realizada em Paris-Orsay, em 1965. Desde então têm vindo a realizar-se estas conferências com intervalos de 2 ou 4 anos.

A 2.ª Conferência teve lugar na Universidade Técnica de Twente, em Enschede, Holanda, em Junho de 1967 e a 3.ª efectuou-se na Universidade de Oslo, em Junho de 1969. Tal como as anteriores, esta Conferência esteve ligada à física e propriedades químicas de compostos sólidos de elementos de transição, especialmente aqueles que contêm enxofre, selénio, telúrio, nitrogénio, fósforo, arsénio, antimónio e bismuto. O seu objectivo foi levar, tanto aos físicos como aos químicos que activamente colaboram nestes campos, o conhecimento e a compreensão das relevantes propriedades estruturais, eléctricas, magnéticas, termodinâmicas e físico-químicas destes compostos.

No programa estiveram incluídas várias visitas, incluindo uma ao CERN e outra ao edifício das Nações Unidas.

Para mais esclarecimentos contactar com:

Prof. E. Parthé

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X

Boulevard d'Yvoy 32

CH — 1211 Genève 4 — Suíça

CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE O EMPREGO
DE COMPUTADORES ELECTRÓNICOS
NA ENGENHARIA QUÍMICA

Foi anunciado nesta Revista que este Congresso se realizaria em Paris, de 24 a 28 de Abril de 1973. No entanto as referidas datas foram alteradas ligeiramente e o Congresso realizou-se, de facto, de 25 a 27 de Abril.

Damos a seguir um resumo dos principais temas tratados e as respectivas sessões de trabalho:

- A: Problèmes de texture et de structure
- B: Problèmes de transfert
- C: Données cinétiques
- D: Données thermodynamiques
- TR1: Economie de la recherche

Methodes de Fractionnement et de Melange

- E: Equilibre liquide-vapeur
- F: Distillation de mélange multiple
- G: Problèmes divers en distillation
- H: Contrôle
- I: Autres méthodes de fractionnement et de mélange
- TR2: Calcul des données physico-chimiques nécessaires pour la distillation et l'extraction liquide-liquide

Reacteurs et Travaux Divers d'Ingenieurs

- J: Le «flow sheeting»
- K: Problèmes posés par le transport des fluides
- L: Modèles cinétiques
- M: Simulation des réacteurs
- N: Echangeurs et sécheurs
- TR3: Le «flow sheeting»
- TR4: Automatisation des réacteurs autoadaptation et optimisation

Contrôle et Automatisation

- O: Théorie du contrôle
- P: Applications de laboratoire
- Q: Applications en pétrolochimie
- R: Applications diverses
- TR5: Traitement de l'information chromatographique

Exploitation des Données Economiques et Humaines

- S: Problèmes de «software»
- T: Documentation automatique
- U: Education
- V: Problèmes économiques
- TR6: Estimation prévisionnelle du coût d'un atelier chimique

Problèmes Numériques et Optimisation

- W: Problèmes numériques généraux
- X: Problèmes de régression
- Y: Calcul hybride et problèmes de «hardware»
- Z: Optimisations industrielles
- TR7: Problems on modelling and optimisation of complex chemical systems

Secretaria:
Société de Chimie Industrielle
80, Avenue du 18-Juin-1940
92500 Rueil-Malmaison — França

FEIRA DE HANNOVER

26 de Abril a 4 de Maio de 1973

Como é habitual, a Feira de Hannover contou com grupos expositores de todos os ramos.

Assim, em 1973, expuseram os seus produtos representantes de:

- Construção de máquinas;
- Electrónica;
- Técnicas de escritório e informação;
- Ferro, aço, metais não ferrosos, construções em aço;
- Ferramentas;
- Artigos e materiais para a construção, artigos para a indústria;
- Química, matérias plásticas;
- Mecânica de precisão, óptica;
- Bens de consumo;
- Publicações.

Quaisquer informações sobre esta Feira podem ser obtidas através da Câmara de Comércio e Indústria, Avenida Elias Garcia, 123-4.º — Lisboa

FAWEM

2.ª EXPOSIÇÃO DE MÁQUINAS-FERRAMENTAS E FERRAMENTAIS

Feira das Indústrias Suíça, Basileia, 25 de Maio a 2 de Junho de 1973

Os fabricantes suíços e os retalhistas expõem máquinas e ferramentas de fabrico suíço e estrangeiro, bem como equipamento de medida, de controlo, de soldadura e acessórios de máquinas e ferramentas.

A Exposição FAWEM é organizada pela associação dos negociantes suíços de máquinas e ferramentas (ANSMO) e pelos grupos de máquinas e ferramentas e instrumentos de medida da Société Suisse des Constructeurs de Machines (VSM).

Informações:

Schweizer Mustermesse
Postfach
CH-4021 Basel — Suíça

CONGRESSO DO CENTENÁRIO
DA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Vittel, 28 de Maio a 2 de Junho de 1973

Este Congresso teve por fim celebrar o centenário da Société Française de Physique e reunir os físicos de diferentes especialidades.

Os colóquios realizados foram os seguintes:

- A — Física dos Plasmas
Título do Colóquio: «Colloque National de Physique des Plasmas»
- B — Física das partículas
Título do Colóquio: «Les Interactions Faibles»
- C — Física Nuclear
Título do Colóquio: «Propriétés Statiques des Noyaux»
- D — Física Atómica
Título do Colóquio: «Colloque de Physique Atomique»
- E — Implantação e Defeitos de Irradiação
Título do Colóquio: «Implantation et Defauts d'Irradiation»
- F — Fotoemissão
Título do Colóquio: «Propriétés Photoemissives des Solides»
- G — Astronomia e Astrofísica
Título do Colóquio: «Aspects Modernes de la Gravitation en Astrophysique»
- H — Biofísica
Título do Colóquio: «Colloque de Biophysique»

Secretaria:

Université Nancy I
Secrétariat du Congrès du Centenaire de la Société Française de Physique
CO 72
54000 Nancy — França

55.ª CONFERÊNCIA CANADIANA
DE QUÍMICA E EXPOSIÇÃO

Montreal, 4 a 6 de Junho de 1973

Esta Conferência foi a maior manifestação relacionada com a química que se promoveu este ano no Canadá.

Patrocinada pelo The Chemical Institute of Canada, teve como júri altas individualidades, tais como o Ministro de Estado para a Ciência e Tecnologia, o Presidente do National Research Council e o Presidente do DuPont of Canada Ltd. O programa foi preenchido por comunicações apresentadas por cientistas e peritos, conferências e simpósios.

Os temas principais tratados foram:

- Wood protection;
- Vulcanization of polymers;

- Ultrasonics in polymerization;
- Ultra trace analysis for metals in petroleum products;
- Airborne monitoring of pesticide vapors;
- Motivation of students through a group solution;
- Alkaloids from cranberries;
- New uses for sulphur, among others.

A Exposição exibiu equipamento e produtos químicos e estavam presentes 2000 delegados especialistas destas matérias.

Secretaria:

Don Emmerson
The Chemical Institute of Canada
151 Slater Street, Room 906
Ottawa — Ontario — Canadá

10.ª CONFERÊNCIA
SOBRE A INDÚSTRIA DE SILICATOS

Budapeste, 4 a 8 de Junho de 1973

Esta Conferência foi organizada pela Scientific Society of the Silicate Industry em cooperação com o Research and Design Institute of the Silicate Industry e teve como objectivo discutir alguns problemas importantes relacionados com a indústria e a ciência dos silicatos.

Os assuntos discutidos foram os seguintes:

1. Significado dos limites de fase nos processos da indústria dos silicatos e no aperfeiçoamento das propriedades dos produtos.
2. Engenharia de processo na indústria dos silicatos com especial relevo para a automação.
3. Cerâmicas especiais (incluindo óxidos puros, mica sintética, amianto, cerâmica de vidro, etc.

Secretaria:

«SILICONF» Scientific Society of the Silicate Industry
Conference Committee
Budapest, 5, P.O.B. 240 — Hungria

PUBLICAÇÕES

A DISCUSSION ON BIOSYNTHESIS OF STEROLS AND RELATED COMPOUNDS

Saiu o volume 180, N.º 1059, dos Proceedings of the Royal Society, Series B, organizado por T. W. Goodwin, F. R. S., contendo uma narrativa das discussões havidas em 25 de Março de 1971 sobre a biosíntese dos esteróis e compostos relacionados.

Os assuntos versados situam-se fundamentalmente no campo

da medicina, sendo apresentadas as intervenções dos vários especialistas no assunto.

Pode obter-se através de livrarias especializadas, ou directamente da Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London SW1Y 5AG, sendo o seu custo de £1.75 e £0.10 para portes e embalagem.

**HIGH TEMPERATURE CHEMICAL
REACTION ENGINEERING:
SOLIDS CONVERSION PROCESSES**

Este livro foi recentemente publicado pela The Institution of Chemical Engineers. Contém as mais actualizadas informações ligadas a aplicações industriais, investigação e ensino universitário.

Preparado por um grupo de especialistas e editado por F. Roberts, R. F. Taylor e T. R. Jenkins, o livro inclui capítulos subordinados aos seguintes assuntos:

- Heat and Mass Transfer in Gas/Solid Reaction Systems;
- Gas/Solid Reactor Applications;
- Vapour Phase Reactor Applications;
- Status of Reactor Design;
- Mass Transfer in Gas/Liquid Reaction Systems;
- Pyrometallurgical Processes;
- Equilibrium and Transport Data;
- Instrumentation and Control;
- Furnace Design;
- Containment Materials.

Preço do volume, com 330 páginas, em inglês: £8.15 (inclui embalagem e correio).

Os pedidos podem ser feitos a:

J. Paul
Senior Technical Officer
The Institution of Chemical Engineers
16 Belgrave Square, London, SW1X 8PT.

**BIBLIOGRAPHY ON THE HIGH TEMPERATURE
CHEMISTRY AND PHYSICS OF MATERIALS**

A Comissão on High Temperatures and Refractories of the Inorganic Chemistry Division da IUPAC patrocina esta publicação trimestralmente desde 1956.

Trata dos seguintes assuntos:

- Parte 1. Sólidos e Líquidos
- Parte 2. Gases.

A média de comunicações apresentadas na Parte 1 é de cerca

de 700 e na Parte 2 de 250. A subscrição anual (4 publicações) é de \$3.90 (£1.50), incluindo despesas de correio.

Os pedidos podem ser feitos a:

Dr. M. G. Hocking (IUPAC)
Department of Metallurgy
Imperial College of Science & Technology
London SW7 2BP — Inglaterra

**NOVAS PUBLICAÇÕES APRESENTADAS
PELO SECRETARIADO DA IUPAC**

— DEFINITIVE RULES FOR NOMENCLATURE
OF STEROIDS

Este trabalho foi originado por uma discussão levada a efeito na Fundação CIBA, em Londres, em 1950, entre representantes de muitas escolas. As propostas foram subsequentemente orientadas pela IUPAC e as alterações e adições levaram alguns anos a ordenar.

Publicado em Pure and Applied Chemistry, **31**, N.os 1-2 (1972) e à venda como separata no Secretariado da IUPAC (ii + 38 páginas).

Preço: \$1.50 (£0.50)

— UNESCO SURVEY OF CHEMISTRY TEACHING
AT THE UNIVERSITY LEVEL

Este inquérito (com 212 páginas) foi preparado pela IUPAC a convite da UNESCO com o objectivo de facultar a apreciação comparativa de cursos a nível universitário designados para educar químicos em diferentes partes do mundo.

Comparticiparam 22 países que foram convidados a apresentar pequenos relatórios com informações gerais e focando os principais problemas e novas tendências. Este inquérito foi preparado na base destes relatórios; os relatórios individuais são publicados como apêndices.

Preço: US 3.00 (£1.00)

— DEFINITIONS, TERMINOLOGY, AND SYMBOLS
IN COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY — I

Este Apêndice ao «Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units» — Butterworths, 1970 e Pure and Applied Chemistry, **21** (1), (1970) — foi preparado pela Commission on Colloid and Surface Chemistry of the Division of Physical Chemistry, da IUPAC e abrange três secções: a primeira diz respeito a definições e terminologia, suas recomendações para os símbolos apropriados; a segunda é uma lista de símbolos recomendados; e a terceira um índice alfabético de termos definidos e os correspondentes símbolos.

Publicado no «Pure and Applied Chemistry (Vol. 31, N.º 4, 1972) e como separata (v + 56 páginas) vendida pelo Secretariado da IUPAC, ao preço de \$2.25 (£0.75).

