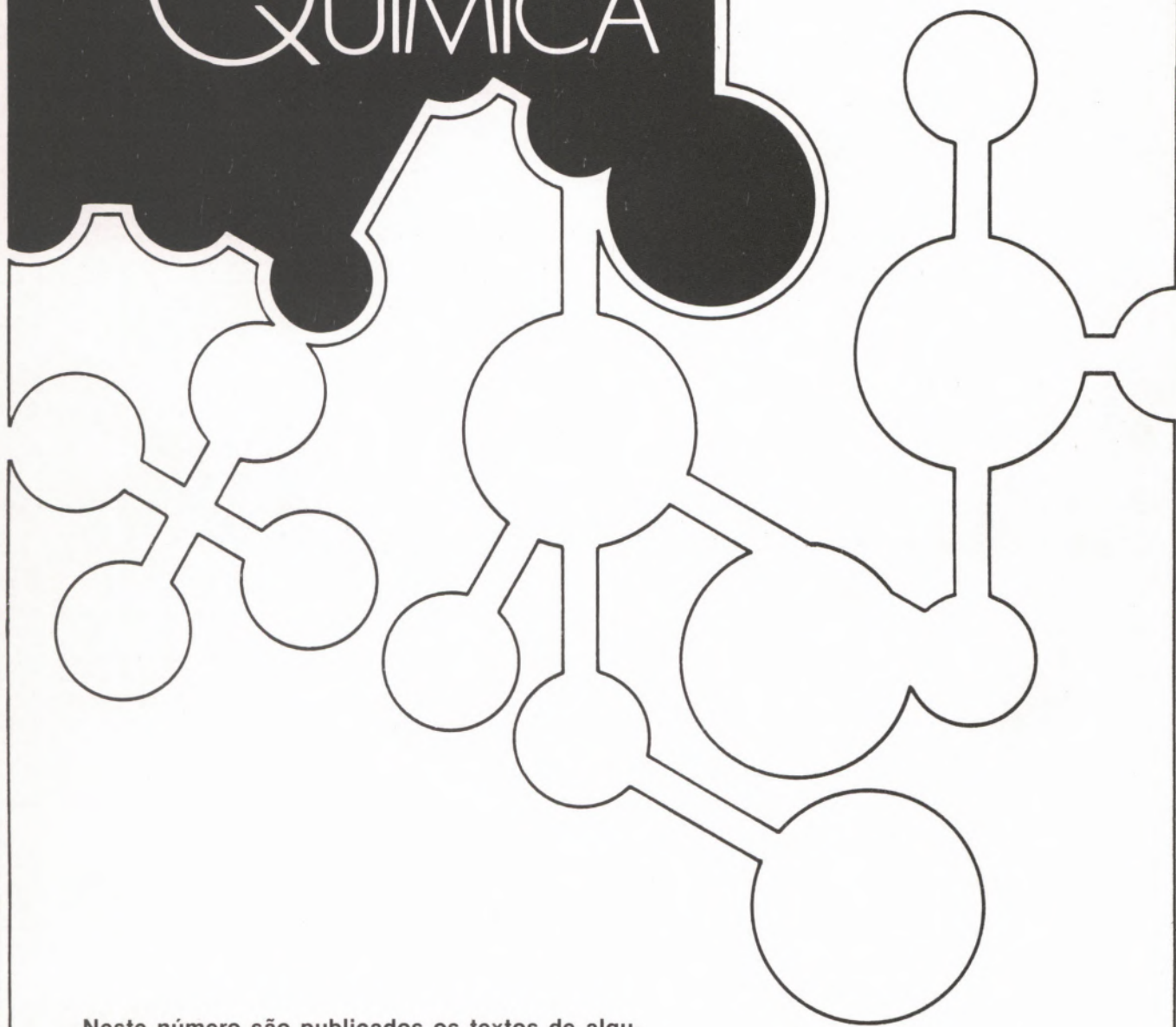


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

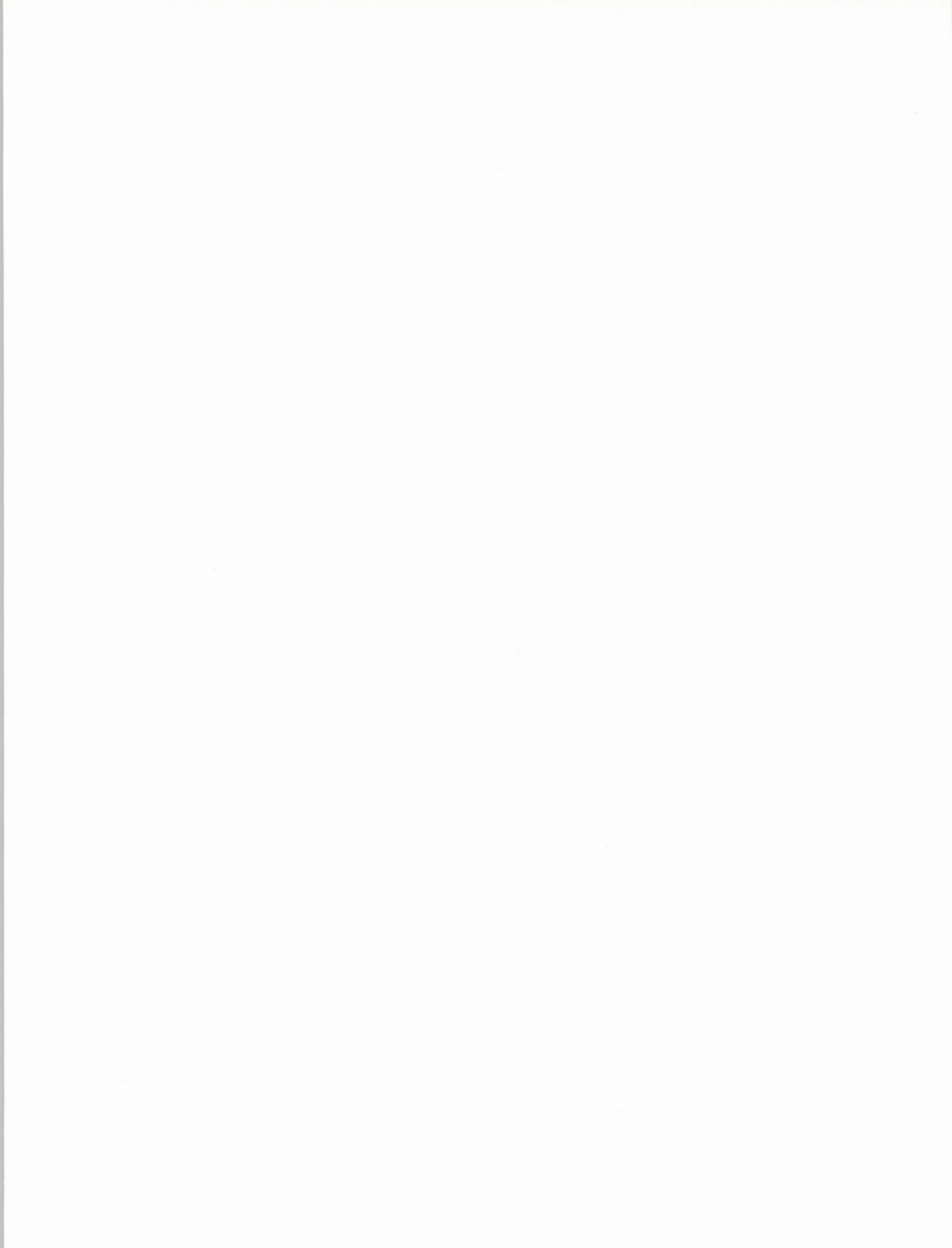


RPTQAT 23(4) 193-258 (1981)

ISSN 0035-0419



Neste número são publicados os textos de algumas comunicações apresentadas no VII Congresso Iberoamericano de Cristalografia realizado em Coimbra de 21 a 26 de Setembro de 1981.



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director	A. HERCULANO DE CARVALHO
Editor	C. M. PULIDO
Editores adjuntos	LUIZ FILIPE VILAS-BOAS MAGDA ROMERO
Secretária de redacção	MARIA LUSA BARREIRA
Comissão redactorial	LUIZ ALCÁCER ALBERTO AMARAL J. M. PEIXOTO CABRAL JOÃO OLIVEIRA CABRAL JORGE C. G. CALADO R. A. GUEDES DE CARVALHO FERNANDA MADALENA A. COSTA A. ROMÃO DIAS JOSÉ TEIXEIRA DIAS SEBASTIÃO J. FORMOSINHO BERNARDO HEROLD JOSÉ SIMÕES REDINHA JOAQUIM J. B. ROMERO MANUEL ALVES DA SILVA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. A. V. RIBEIRO DA SILVA CÉSAR A. N. VIANA ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Fotocomp. montagem e fotolitos
Impressão e acabamento
Capa

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, SCARL,
Rua da Saudade, 6-A, Tel. 86 92 49 — 1100 Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

índice

M. A. FORTES	193	CAPILLARY FORCES IN LIQUID BRIDGES AND FLOTATION
ARISTIDES HALL M. FERNANDA M. B. LUCAS	205	ANALYSIS OF AMMONIA IN BRACKISH WATERS BY THE INDOPHENOL BLUE TECHNIQUE: COMPARISON OF TWO ALTERNATIVE METHODS
C. ALVAREZ HERRERO M.ª I. DÍAZ GÜEMES PÉREZ R. GALLEGO ANDREU M.ª A. PALACIOS CORVILLO M.ª I. SEGOVIA HERNÁNDEZ	212	ESTUDIO ESPECTROQUÍMICO DEL EFECTO MATRIZ EN PARES DE ELEMENTOS DE DIFERENTE VOLATILIDAD – IV
C. ALVAREZ HERRERO R. GALLEGO ANDREU F. J. MUÑOZ MORAL M. OROVIO ESPINOSA	219	ESTUDIO ESPECTROQUÍMICO DEL EFECTO MATRIZ EN PARES DE ELEMENTOS DE DIFERENTE VOLATILIDAD – V
A. A. S. C. MACHADO	225	COMPUTAÇÃO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO – X – CÁLCULO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO E ANÁLISE DAS SUAS CARACTERÍSTICAS
S. GARCÍA-BLANCO	231	CRYSTAL – CHEMISTRY OF BORATES
A. H. C. GOUVEIA H. S. VILLARROEL	235	CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DE ESCAPOLITAS
C. OTERO AREAN M. L. RODRIGUEZ MARTINEZ J. M. RUBIO GONZALEZ A. MATA ARJONA	239	SYNTHESIS AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF $Cd_x Ni_{1-x} Ga_2 O_4$ SPINELS
J. L. BRIANSÓ J. F. PINIELLA X. SOLANS	243	MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF 4-bromo-5-bromomethyl-3-hydroxyoxolan-2-one
R. RODRIGUES DA SILVA H. S. VILLARROEL LEÓ C. C. FARIAS	245	CRISTALOGRAFIA APLICADA: RADIOCRISTALOGRAFIA DE CÁLCULOS URINÁRIOS
M. O. FIGUEIREDO	250	FACTORES DE ESTABILIDADE ESTRUCTURAL ASSOCIADOS AO ARRANJO DOS CATIONES NAS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS IÔNICOS
H. S. VILLARROEL	257	ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE CLINOPTILOLITA

M. A. FORTES

Departamento de Metalurgia
Instituto Superior Técnico
Centro de Mecânica e Materiais
da Universidade Técnica de Lisboa
Av. Rovisco Pais,
1096 Lisboa Codex — Portugal



CAPILLARY FORCES IN LIQUID BRIDGES AND FLOTATION

Capillary forces can be calculated quite generally by a thermodynamic method in which the Helmholtz energy is differentiated with respect to the appropriate geometrical coordinates. Using this method, it is shown that the usual "mechanical" approach to capillary forces is valid, provided a pressure difference term is included in addition to the surface tension and buoyancy terms. Different but equivalent descriptions of the system of forces are useful when dealing with floating solids. The calculation of capillary forces in situations of complete wetting is also discussed. Finally, applications to liquid bridges and to flotation are presented.

1 — INTRODUCTION

Capillary forces play a crucial role in a variety of situations and phenomena. For example, they are responsible for the adhesion between two solid bodies connected by a liquid bridge and for the flotation of denser particles at the free surface of a liquid, in a gravitational field.

Equations have been derived and used to calculate such forces in a variety of simple geometrical situations. However, a careful search in the literature reveals that there is not complete uniformity in the expressions in use. Sometimes different methods have been employed to derive the same equations, and, as frequently happens when dealing with surface or interfacial tensions, a physically devious argument may lead to the correct answer.

In this paper we shall first review critically the available treatments of capillary forces; then, a general thermodynamic method will be presented which is sounder than previous methods. This method will be applied to cylindrically symmetric geometries, under various types of boundary conditions as regards the contact between the liquid surface and the solids. Simple equations are obtained in this way for the resultant force and resultant moment that have to be applied to the solid bodies to keep the system at equilibrium in a given configuration.

Flotation of a particle can be regarded as a special case of a liquid bridge between the floating particle and the container, the system being in a uniform gravitational field. The two situations can therefore be treated simultaneously. There is, however, an useful classification of liquid bridges which we shall adopt here. It has to do with the boundary conditions for the liquid surface (or fluid interface) at the line of contact with the solids. There are essentially two possibilities: i) the angle of contact θ is fixed; ii) the line of contact is a fixed line in the solid. We shall distinguish these boundary conditions by the symbols θ and r . We may then consider three types of bridges between two solid bodies: θ -bridges, r -bridges and θ, r -bridges, respectively when the boundary conditions at the two solid surfaces are θ, θ ; r, r ; θ, r . Examples of each type are shown in fig. 1.

The two fluids will be denoted by 1 and 2. In bridges, the inner fluid is always fluid 1. It will be assumed that the contact angle, θ , of fluid 1 with the solid (in presence of fluid 2) is related to the interfa-

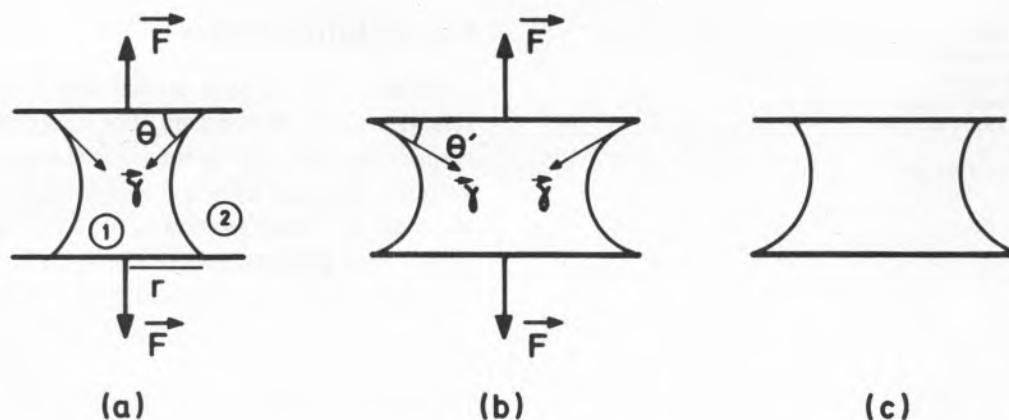


Fig. 1

Examples of bridge configurations between parallel plates, with different boundary conditions: a) θ -bridge; b) r -bridge; c) θ , r -bridge. The solids are shown in heavy lines. The figure applies both to axial and cylindrical symmetry

cial tensions γ_{S1} , γ_{S2} and to the fluid interfacial tension, γ , by Young's equation

$$\cos \theta = \xi ; \quad \xi = \frac{\gamma_{S1} - \gamma_{S2}}{\gamma} \quad (1)$$

provided $|\xi| < 1$. Capillary forces are frequently calculated assuming conditions of complete wetting of the solids by one of the fluids ($|\xi| > 1$) and this is taken as implying a 0 (or 180°) contact angle. Such situations of complete wetting have to be regarded carefully, however, because the equilibrium configuration of the interface will then be different from that for $|\xi| = 1$, that is, for a true 0 (or 180°) contact angle. The calculation of capillary forces in such cases will also be discussed.

2 — PREVIOUS TREATMENTS OF THE PROBLEM

Most studies of capillary forces have been made for axially symmetric bridges between two identical solids. We shall then review critically these studies by considering a θ -bridge between two identical parallel plates in the absence of gravity (fig. 1a). The shape of the fluid interface can be calculated by solving the equation of Young-Laplace subject to given conditions, namely, the volume of the inner fluid, the distance between the plates and the contact angle. When more than one solution is possible, we assume that the stable solution has been found. The bridge is in equilibrium provided equal and opposite forces \vec{F} are applied to the plates, along the symmetry axis.

The first group of derivations of the expression for the force is based on a mechanical approach to the problem, in that \vec{F} is obtained as the resultant of various "internal" forces which act on the plates. It is well known that there is a pressure difference $\Delta P = P_2 - P_1$ between the two sides 1 and 2 of the interface, given by [e.g. 1]

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

where R_1 and R_2 are the principal radii of curvature at any point of the interface (the average curvature is of course constant in the absence of applied fields). This pressure difference gives rise to a force \vec{F}_1 along the symmetry axis

$$F_1 = \Delta P \cdot \pi r^2 \quad (3)$$

where r is defined in fig. 1. $F_1 > 0$ indicates that the force in each plate is directed to the other plate. Some authors [e.g. 2] have assumed that the total applied force equilibrates \vec{F}_1 . In general, however, a second term \vec{F}_2 is considered, which is the resultant of the surface tension forces acting on the plates at the line of contact with the solid:

$$F_2 = 2\pi r \cdot \gamma \sin \theta \quad (4)$$

where θ is the contact angle. In the flotation literature [e.g. 3, 4] it is frequently assumed that the total force is simply $-\vec{F}_2$. Obviously, in general $F_1 \neq F_2$. Most authors [e.g. 5-7] take for the total applied force the value $-(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)$. As we will show this is cor-

rect. But the mechanical approach is weak precisely in relation to \vec{F}_2 , because the identification of an interfacial tension with a force acting on the interface is not straightforward, as often assumed.

The second group of derivations is best illustrated by the arguments put forward by Heady and Cahn [7]. They simply note that

$$F_1 + F_2 = \text{constant} \quad (5)$$

is a first integral of the Young-Laplace equation of the interface profile, and this is indicated as a proof that $-(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)$ is the force that must be applied to the plates. This implication is not obvious. All that can be said is that $(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)$ is the same for all bridges which have the same profile (such bridges would of course require different liquid volumes and contact angles, and different plate separations). Heady and Chan show that eq. (5) can be obtained by imposing the stationarity of the Helmholtz energy of the bridge, with respect to variations in the interface shape. This too cannot be considered as a proof that the force is $-(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)$, since the stationarity of the energy simply leads to the equation of Young-Laplace of which eq. (5) is an equivalent form. Finally, this type of argument is not susceptible of generalization to non-symmetrical geometries, when the system of forces in each solid body may not be equivalent to a single force [8].

As we will show in the following section, to obtain the force by a thermodynamic argument it is necessary to consider a reversible transformation of the system in which the force performs work, that is, a transformation in which the plate separation changes. The simple consideration of the system at constant plate separation cannot give any information about the forces that have to be applied to the plates.

3 — THERMODYNAMIC TREATMENT OF CAPILLARY FORCES

The basis of the approach is as follows. We define a closed system in equilibrium, comprising the two solid bodies and fixed volumes of the two fluids. The shape of the fluid interface is obtained from Young-Laplace equation (satisfying the particular boundary conditions of the problem), as a function of the relative position of the two solid bodies (e.g.,

as a function of plate separation in the examples of fig. 1). The Helmholtz energy, A , of the system is then calculated as a function of the relative position of the solids. Finally, the resultant force and the torque in the solids are obtained by differentiating the Helmholtz energy with respect to the appropriate coordinates used to define the relative position. In the example of fig. 1a,

$$F = \frac{\delta A}{\delta d} (\delta V = 0; \delta \theta = 0) \quad (6)$$

where d is the plate separation, gives the force perpendicular to the plates, which in this case is the only force required for equilibrium. The difficulty of the method is in the final operation of simplifying the derivatives of A in an attempt to give a simple form to F . For example, this is already very difficult for axisymmetric bridges, mainly because the shape of the profile cannot be written in closed form. However, it is always possible to use numerical methods to obtain the force from $\delta A / \delta d$. This has been done [9] for axisymmetric θ - and r -bridges between two identical plates, leading to the conclusion that the force $F = \delta A / \delta d$ coincides with $(F_1 + F_2)$:

$$F = \frac{\delta A}{\delta d} = (F_1 + F_2) = \pi r^2 \Delta P + 2\pi r \gamma \sin \theta. \quad (7)$$

Note that in the case of r -bridges, θ is not the angle of contact.

The calculations are considerably simpler for cylindrically symmetric bridges, in the absence of gravity, because the cross section of the interface then includes two circles of the same radius. In Appendix 1 we give an example of the calculation of the force from eq. (6) for a θ -bridge between two identical wedge shaped solids, which shows that the applied force in each solid equilibrates the pressure (F_1) and surface tension (F_2) forces, which, per unit length of the bridge are given by (see fig. 9)

$$F_1 = 2r \cdot \Delta P = 2\gamma r / R \quad (8a)$$

$$F_2 = 2\gamma \cos \alpha \quad (8b)$$

where R is the radius of the cylindrical interface and $2r$ is the width of the interface at the wedges. Other types of cylindrically symmetric bridges, shown in fig. 2, have been studied in the same way, leading to

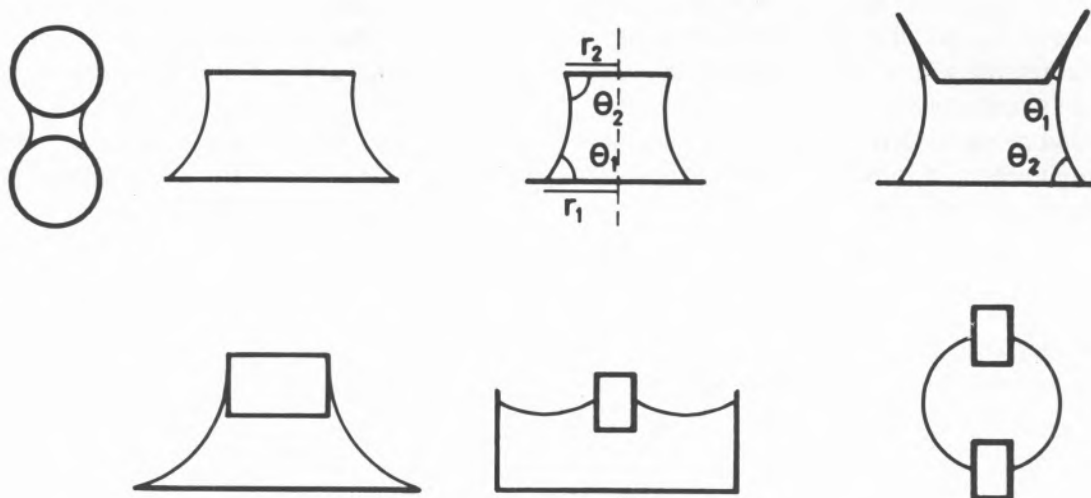


Fig. 2

Cylindrically symmetric bridge profiles which were analysed for the calculation of the capillary forces. The solid surfaces are shown in heavy lines

the same expression for the force on each plate. These bridges all have a plane of symmetry along the cylindrical axis, so that the applied forces are in that plane and form a system equivalent to zero. This is a consequence of the relation (see fig. 2)

$$\frac{r_1}{R} + \sin \theta_1 = \frac{r_2}{R} + \sin \theta_2 \quad (9)$$

which is analogous to eq. (5), and can also be regarded as a first integral of Young-Laplace equation for cylindrically symmetric bridges.

A more complicated cylindrical geometry is shown in fig. 3. For this asymmetric *r*-bridge we have calculated the force components along two perpendicular directions and the moment of these forces in

relation to the extremity of one of the plates. This has been done by differentiating the Helmholtz energy with respect to d , b and ϵ , respectively, while keeping the two other parameters and the volume constant. Again, the results obtained show that the system of applied forces on each plate equilibrates the pressure force (acting on the centre of the plate) and the surface tension forces (acting on the edge of the plate). Furthermore, the system of applied forces on the two plates is equivalent to zero. These conclusions are a direct consequence of simple geometrical relations that can be written by taking into account the constant radius of curvature, R , of the interface, such as (see fig. 3)

$$\begin{aligned} b &= R(\sin \theta'_1 - \sin \theta'_2) \\ d &= R(\cos \theta'_1 + \cos \theta'_2) \\ c &= R(\cos \theta_1 + \cos \theta_2 - \cos \theta'_1 - \cos \theta'_2). \end{aligned} \quad (10)$$

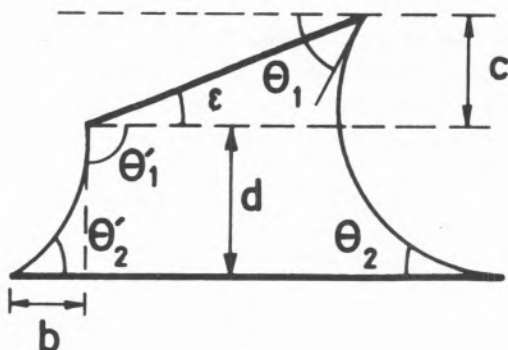


Fig. 3

Cylindrically symmetric liquid bridge (*r*-type) between two non-parallel plates

The calculation of the force due to a cylindrically symmetric bridge between two solids of arbitrary shape is difficult to undertake, but the previous results strongly suggest that in all such cases the applied forces in each solid equilibrate the pressure and surface tension "internal forces". Since the same is true in the case of axially symmetric bridges between two parallel plates [9], we may confidently conclude that the forces in each solid can always be obtained in that way, whatever the shape of the solids.

4 — EFFECT OF A GRAVITATIONAL FIELD. FLOTATION

In a gravitational field, \vec{g} , the pressure in each fluid is not constant, and additional buoyancy terms appear in the equation for the capillary forces. The exact form of these terms, and an eventual alteration of the others that already appear for $\vec{g}=0$ can be investigated by the method described in the previous section. The Helmholtz energy now includes the potential energies of the solids and fluids. An example of the application of the method to a floating prismatic rod is given in Appendix 2. The final expression obtained shows that the total applied force in the floating rod includes, in addition to the weight of the floating solid, a pressure difference term due to the curvature of the interface, a surface tension term and buoyancy terms. The buoyancies correspond to the volumes of the prisms immersed in each fluid.

When the dimensions of the container are very large, so that the radius of curvature at the apex of the interface is infinite, the surface tension term is numerically equal to $\Delta\rho \cdot g \cdot V_m$ where V_m is the volume of the meniscus above or below the free level up to the vertical plane through the line of contact (see Appendix 1).

To generalize these results we denote by Γ the line of contact of the interface with the floating solid and by Σ a surface bounded by this curve (fig. 4). Σ divides the solid into two parts, V_1 and V_2 , immersed in each fluid. Let \vec{I}_1 and \vec{I}_2 be the vertical upthrusts of each volume in the corresponding fluid.

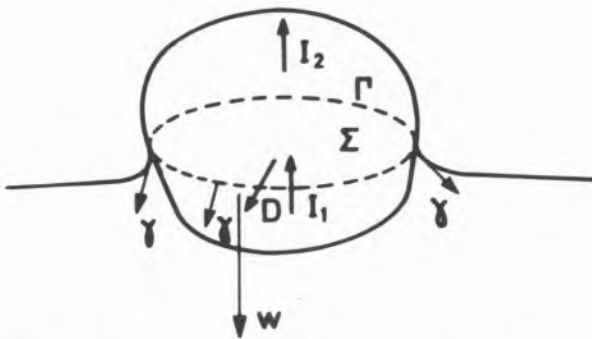


Fig. 4

Solid of arbitrary shape in flotation at an interface. Γ is the line of contact of the three interfaces and Σ a surface bounded by Γ . The system of forces that has to be applied equilibrates \vec{I}_1 , \vec{I}_2 , \vec{W} , the $\vec{\gamma}$'s, and a pressure difference force \vec{D} acting on Σ

These forces are given by $I_i = \rho_i V_i$, and are applied at the mass centre of each volume assumed homogeneous. The system of pressure difference forces on Σ can be determined as follows. Let ΔP_0 be the pressure difference at a point 0 of Γ (or Σ) which we take for origin, and z the vertical coordinate of any other point of Σ relative to 0. The system of forces

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta\rho g \cdot z \quad (11)$$

acting perpendicularly on Σ is not in general equivalent to a single force. The horizontal and vertical resultants \vec{H} and \vec{V} can be determined by well known equations of hydrostatics [10]. If Σ is a planar surface, the pressure difference forces are equivalent to a resultant \vec{D} applied at the pressure centre of Σ [10]. Finally let $\vec{\gamma}$ be the surface tension force at a point of Γ . $\vec{\gamma}$ is a force per unit length, normal to Γ and tangent to the interface.

The applied system of forces required to keep the floating body in equilibrium must then equilibrate the system of forces \vec{W} (weight of the solid), \vec{I}_1 , \vec{I}_2 , \vec{H} , \vec{V} and the forces $\vec{\gamma}$ acting on Γ . These forces are shown in fig. 4, where it was assumed that \vec{H} and \vec{V} are equivalent to a resultant \vec{D} . The complete determination of these forces requires the calculation of the interface shape by solving the equation of Young-Laplace with the appropriate boundary conditions.

If the container is very large, and the system has axial symmetry, the surface tension forces can again be interpreted in terms of the weight of the meniscus above or below the free level and up to a vertical cylinder through the line of contact Γ . This is readily concluded from a first integration of Laplace equation for axial symmetry.

The value of ΔP at any point of the line of contact of a solid placed at an interface of infinite radius of curvature at large distances from the solid is directly related to height h of the meniscus at that point, measured in relation to the free level

$$\Delta P = \Delta\rho \cdot g \cdot h. \quad (12)$$

When the interface is flat at large distances from the solid and the system has either axial or cylindrical symmetry (with a vertical plane of symmetry in the latter case) it is possible, by combining the properties discussed above, to give a further interpretation to the flotation force \vec{F} , which is then vertical. Let

\bar{W}_0 be the weight, of the solid in the top fluid. Then \bar{F} must equilibrate \bar{W}_0 plus the weight, in the top fluid, of the volume of bottom fluid above the general level and up to the solid surface (if the interface near the solid is below the general level the corresponding force is directed upwards) plus the upthrust in the bottom fluid of that part of the solid below the general level. This latter term may be absent when the interface is above the general level. Expressions based on this interpretation of the flotation force have been used by various authors [11-14] but generally without a formal justification.

lids, which is prolonged by a thin film of the wetting fluid that completely covers the solids (fig. 5a). The other fluid-solid interface is thus absent. If the surface tension of the fluid in the film is the same as in the bridge, the variable terms in the Helmholtz energy are the same as for $|\xi| = 1$ (see Appendix 1), so that the force can be calculated from the same equation with $\theta = 0$ or 180° . Similar conclusions can be drawn for the configuration and force in the case of a floating particle with $|\xi| > 1$. In the example of fig. 5b, the film continues the fluid interface up to the edge of the prismatic

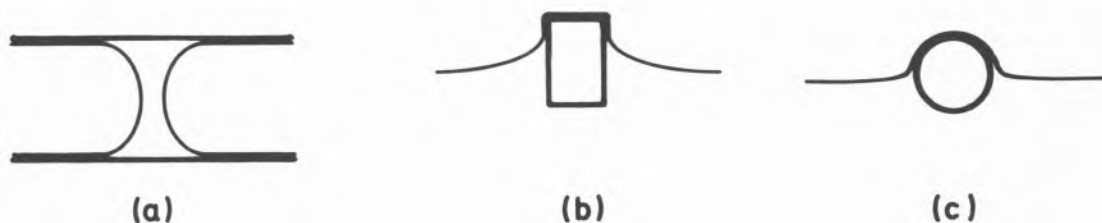


Fig. 5

Examples of configurations expected when one of the fluids wets the solids: a) bridge; b, c) floating solids

Free flotation of a denser particle is therefore possible only if the solid produces a depression of the meniscus below the free level (and vice-versa for a particle lighter than both fluids).

5 — SITUATIONS OF COMPLETE WETTING

When the surface tension ratio ξ , defined by eq. 1, is not in the interval $[-1, +1]$, the contact angle cannot be defined. Since the contact angle condition is a necessary one for equilibrium when the fluid interface ends within the solid surface [15], it can be concluded that true θ -configurations are impossible in this case. Clearly, r-configurations, if they are geometrically possible, can still occur, and for these the capillary forces are calculated in the same way as for $|\xi| < 1$.

For $|\xi| > 1$, what can be termed a pseudo θ -configuration is likely to be the actual equilibrium configuration. Examples are shown in fig. 5. For a bridge, the pseudo θ -configuration is a θ -bridge (with $\theta = 0$ or 180° according to the case) between the two so-

rod, and in fig. 5c it "protects" the circular rod from the contact with the non-wetting fluid. In both cases the capillary forces can be calculated exactly as if $\theta = 0, 180^\circ$.

6 — APPLICATIONS

6.1 — FORCE OF ADHESION DUE TO CYLINDRICALLY SYMMETRIC θ -BRIDGE BETWEEN PARALLEL IDENTICAL PLATES

Using the equations of Appendix 1, we have studied the effect of ξ (eq. 1) on the force of adhesion due to the bridge. The results are shown in fig. 6, which is a plot of $F/2\gamma$ as a function of ξ , for various constant values of V/d^2 . V is the volume of inner fluid and d is the plate separation. We remind that for $|\xi| < 1$, it is $\cos \theta = \xi$ where θ is the contact angle with the plates; and for $|\xi| > 1$ the configuration is a pseudo θ -bridge with $\theta = 0$ or 180° . The configurations in the dotted regions of the curves of

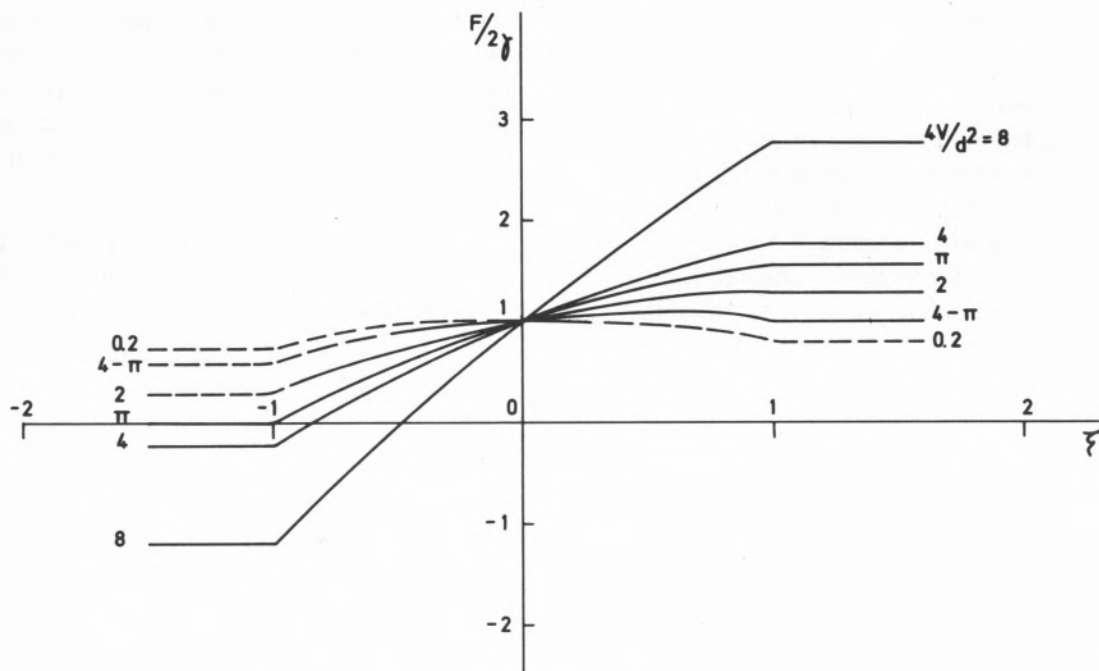


Fig. 6

Force of adhesion, $F/2\gamma$, due to a cylindrically symmetric θ -bridge between two parallel plates, as a function of contact angle ($\xi = \cos\theta$), for various values of V/d^2 . V is the volume and d the plate separation. The dotted regions correspond to geometrically impossible configurations

fig. 6 are not physically possible (either $r < 0$ or negative neck radius). The bridges are attractive for all values of V/d^2 when $\xi \geq 0$. For each $\xi < 0$ there is a value of V/d^2 above which the bridge is repulsive; this value is $\pi/4$ for $\xi \leq -1$.

6.2 — MAXIMUM DIMENSION OF A FLOATABLE SQUARE PRISMATIC ROD

The limiting floating position is the one shown in fig. 7. The angle contact is necessarily obtuse, if the density ρ_s of the rod is larger than the density of the fluids. We shall admit that the radius R of the meniscus is infinity. In this case, the height h_0 of the line of contact relative to the horizontal liquid surface is given by (see Appendix 2, eq. A2.13)

$$h_0 = \frac{2\gamma^{1/2}}{\Delta\rho \cdot g} (1 - \sin\theta)^{1/2} \quad (13)$$

Let H be the side of the square section. We assume that $\Delta\rho \approx \rho$, where ρ is the density of the liquid, and

$$\rho_s = K \cdot \Delta\rho \quad (K > 1) \quad (14)$$

Using eq. A2.9 with $F = 0$ we obtain for the maximum size H

$$\frac{H}{a} = \left[\left(\frac{1 - \sin\theta}{2} \right)^{1/2} + \left(\frac{1 - \sin\theta}{2} - 2(K-1) \cos\theta \right)^{1/2} \right] (K-1)^{-1} \quad (15)$$

where

$$a^2 = \frac{\Delta\rho g}{\gamma} \quad (16)$$

Eq. 15 also applies, with $\theta = 180^\circ$, for $\xi < -1$.

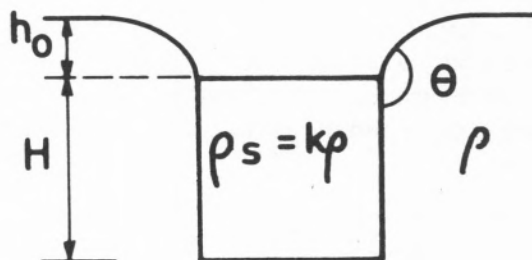


Fig. 7

Extreme floating configuration of a prismatic rod of density $\rho_s = K\rho$; $K > 1$ and ρ is the density of the bottom fluid. Note that the interface is in a θ -configuration

In fig. 8 we plot $\frac{H}{a}$ as a function of ξ for various values of K . Also shown is the maximum size, for $K=2$, calculated on the assumption that the pressure difference term does not enter in eq. A2.9. It can be concluded that this term is of the same order of magnitude as the surface tension term. Flotation of denser particles is possible if their dimensions perpendicular to the free level of the interface are of the order of the capillary constant, a (eq. 16).

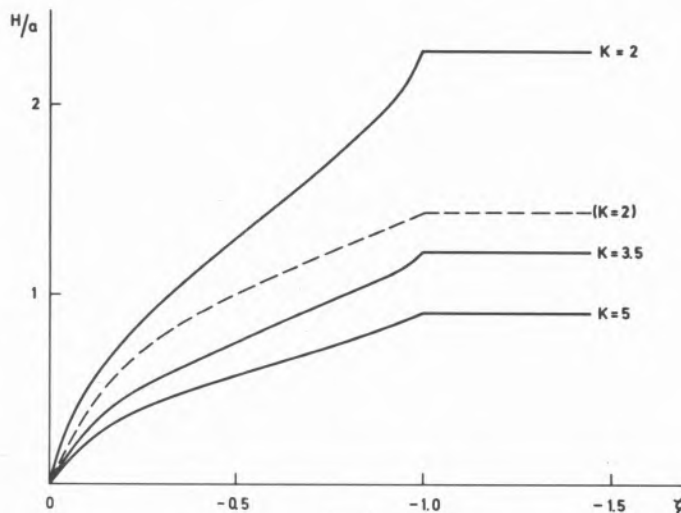


Fig. 8
Maximum reduced size H/a of a floatable square prismatic rod as a function of contact angle ($\xi = \cos\theta$), for various densities of the rod ($\rho_s = K\rho$). The dotted curve was obtained by neglecting the pressure difference term in eq. A2.9

7 — CONCLUSIONS

The main conclusions of the present work can be summarized in the following points:

1 — The system of forces that must be applied to solid bodies connected by a liquid bridge (or to a floating solid) to keep equilibrium can be calculated by differentiating the Helmholtz energy with respect to the coordinates that define the relative position of the solids, at constant volume of the fluids, and with the interface always satisfying the equation of Young-Laplace and the appropriate boundary conditions.

2 — In r -bridges and in θ - or r, θ -bridges, when the quantity ξ defined by eq. 1 is such that $|\xi| < 1$, the system of applied forces is one that equilibrates the weight of the solids and the "internal forces" in the bridge. These include the surface tension forces at the line of contact with the solid, and the pressure

forces normal to the solid surface with a discontinuity across the curved fluid interface. The pressure forces are equivalent to two buoyancy forces and a pressure difference system of forces acting on a dividing surface Σ through the solid and bounded by the line of contact Γ .

3 — The same conclusions apply to floating bodies. If the solid body is axially or cylindrically symmetric, the vertical resultant of the surface tension for-

ces is equal to the weight of the meniscus displaced by the solid.

4 — The system of forces that must be applied to each solid is not in general equivalent to a single force. The system that includes the pressure difference forces on Σ and the surface tension forces on Γ for the two solids is equivalent to zero. This can be regarded as a general property of a curved interface in a external field: if we take a closed line Γ on the interface and a surface Σ bounded by Γ , the system of forces on Γ and Σ defined above is independent of the choice of Γ and Σ .

5 — In conditions of complete wetting, $|\xi| > 1$, the equilibrium configurations are different, but the force can still be calculated from the same equations using the values 0 or 180° for the contact angle. For example, there is no improvement on flotation from an increase in the repellency of the liquid beyond the value for which $\theta = 180^\circ$.

APPENDIX 1 — FORCE OF ADHESION
 BETWEEN TWO WEDGES

We shall assume that the two solid surfaces are identical wedges placed symmetrically (fig. 9). In the absence of external fields, the fluid interface is a circular cylinder. The volumes of the fluids are fixed. We distinguish between two types of boundary conditions. In θ -bridges, the interface ends within the solid surfaces at a constant angle θ (the contact angle). In r -bridges, the interface is forced to end at a particular line in the solid surfaces; the angle between the interface and the wedge is now θ' . In all cases the force will be calculated by differentiating the Helmholtz energy with respect to the distance between the solid surfaces.

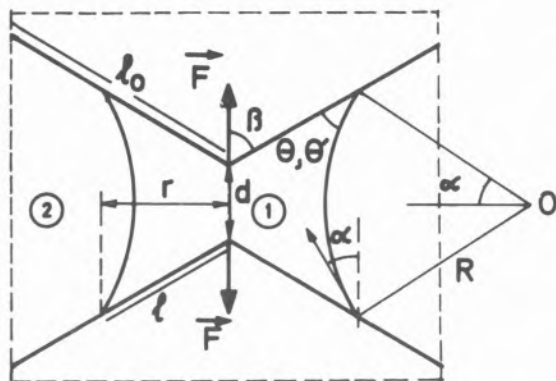


Fig. 9

θ -bridge between two wedges. The dotted line indicates the boundary of a closed system

The wedge angle is 2β ($0 < 2\beta \leq 2\pi$). The radius R and the angle α will be taken as positive when the centre of curvature O is the surrounding fluid, as in fig. 9. In the other case R and α are taken as negative. In both cases $|\alpha| \leq \pi$. The total Helmholtz energy A of a closed system comprising the entire fluid and solid-inner fluid interfaces can be put in the form [16]:

$$A = \sum_i \gamma_i \Omega_i \quad (\text{A1.1})$$

where Ω_i is the area of interface i with surface tension γ_i . This equation is appropriate for comparing Helmholtz energies of equilibrium configurations at constant volume and temperature, in the absence of external fields. Introducing the contact angle θ

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{S2}\gamma_{S1}}{\gamma} \quad (\text{A1.2})$$

we obtain

$$\frac{A}{4\gamma} = R\alpha - \ell \cos\theta + \text{const.} \quad (\text{A1.3})$$

The volume of the inner fluid is

$$V = 4(rR \sin\alpha - \frac{r^2}{2} \text{ctg}\beta - \frac{\alpha}{2} R^2 + \frac{R^2}{2} \sin\alpha \cos\alpha). \quad (\text{A1.4})$$

We have the additional geometrical relations

$$\alpha + \theta' = \beta \quad (\text{A1.5a})$$

$$r = \ell \sin\beta \quad (\text{A1.5b})$$

$$\frac{d}{2} + r \text{ctg}\beta = R \sin\alpha. \quad (\text{A1.5c})$$

We now differentiate A with respect to the distance d at constant volume, assuming either that $\theta' = \theta$ is a constant or r is a constant.

In the first case we have

$$\begin{aligned} \frac{F}{2\gamma} &= \frac{\delta(A/\gamma)}{2\delta d} = \frac{\delta(A/2\gamma)}{\delta R} \cdot \frac{\delta R}{\delta d} = \\ &= 2(\alpha - \cos\theta \text{cosec}\beta \frac{\delta r}{\delta R}) \cdot \frac{\delta R}{\delta d} \end{aligned} \quad (\text{A1.6})$$

Differentiating A1.5c and A1.4 we obtain respectively

$$\frac{1}{2} \frac{\delta d}{\delta R} + \text{ctg}\beta \frac{\delta r}{\delta R} = \sin\alpha \quad (\text{A1.7a})$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta r}{\delta R} (R \sin\alpha - r \text{ctg}\beta) &= \\ &= \alpha R - R \sin\theta \cos\alpha - r \sin\alpha. \end{aligned} \quad (\text{A1.7b})$$

Eliminating $\frac{\delta r}{\delta R}$ and $\frac{\delta R}{\delta d}$ between eqs. A1.6 and A1.7 we obtain upon simplification

$$\frac{F}{2\gamma} = \frac{r}{R} + \cos\alpha = \frac{r}{R} + \cos(\theta - \beta). \quad (\text{A1.8})$$

If, instead of a constant θ , the differentiations are at constant r the same final result is obtained.

Suppose now that $\xi > 1$. The θ -bridge contacts the wedge at 0° and is continued to the edge of the plates by a film of the inner fluid. The Helmholtz energy is now (ℓ_0 is the length of half-wedge)

$$\frac{A}{4\gamma} = R\alpha + (\ell_0 - \ell)$$

and only differs by a constant from the value A1.3 for $\theta = 0$. The force of adhesion is therefore given by the same expression.

APPENDIX 2 — FLOTATION OF A PRISMATIC ROD

We consider a prismatic rod of weight $2w$ per unit length, symmetrically placed at the interface between two fluids in a closed container of width $2(L+M)$, $2M$ being the width of the rod and H_0 its height (fig. 10). The system is indefinite in the direction perpendicular to the figure. The two fluids are denoted by B and T (respectively from bottom and top), with densities ρ_B and ρ_T . Their volumes are fixed. The contact angles of fluid B with the container and rod are, respectively, θ_2 and θ_1 . For the rod to be in equilibrium at some distance d from a reference level, which can be taken as the base of the container, it is necessary to apply a vertical force \vec{F} to the rod which can be calculated by derivation of the Helmholtz energy of the system with respect to d . Clearly an equal and opposite force has to be applied to the container.

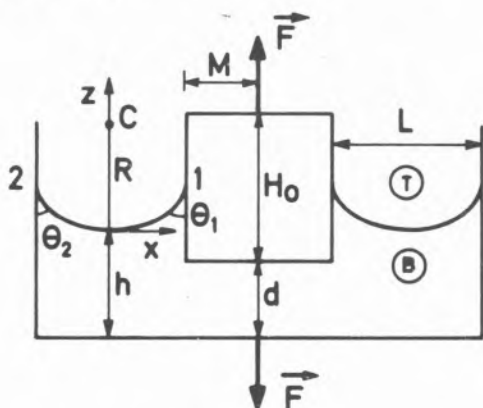


Fig. 10

Prismatic rod at the interface between fluid B and fluid T

We choose x, z axes as in fig. 10 with z antiparallel to \vec{g} and with origin at the point where $z' = 0$. The equation $z(x)$ of the interface is a solution of Young-Laplace equation

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} = \frac{1}{R} + \frac{\Delta\rho \cdot gz}{\gamma} \quad (\text{A2.1})$$

where γ is the interfacial tension, $\Delta\rho = \rho_B - \rho_T > 0$ and R is the radius of curvature at the origin. R is positive or negative according to whether the centre of curvature at the origin is in fluid T or in fluid B. Since

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} = \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{z'}{(1+z'^2)^{1/2}} \right) \quad (\text{A2.2})$$

we can integrate eq. A2.1 between point 2 at the container surface ($x_2 < 0, z_2 > 0, z'_2 > 0$ in fig. 10) and point 1 at the rod surface ($x_1 > 0, z_1 > 0, z'_1 > 0$) obtaining

$$\cos \theta_1 + \cos \theta_2 = \frac{\Delta\rho g}{\gamma} \int_{x_2}^{x_1} z dx + \frac{L}{R} \quad (\text{A2.3})$$

because $L = x_1 - x_2$.

The Helmholtz energy per unit length, $2A$, includes the interfacial energies and the potential energy of the rod and fluids. Neglecting those terms that do not change when d changes we have (for convenience the potential energy zero will be taken at the base of the container)

$$A = wd - \gamma(h+z_2)\cos\theta_2 - \gamma(h+z_1-d)\cos\theta_1 + E_p \quad (\text{A2.4})$$

where $2E_p$ is the potential energy of the fluids per unit length of the system. When d changes by δd , the shape of the interface does not vary, so that z_1, z_2 are constants, and the constancy of volumes implies that

$$L\delta h + M\delta d = 0. \quad (\text{A2.5})$$

We therefore have for the force

$$\frac{F}{2} = \frac{\delta A}{\delta d} = w + \gamma\cos\theta_1 + \gamma(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)\frac{M}{L} + \frac{\delta E_p}{\delta d} \quad (\text{A2.6})$$

To evaluate the last term, suppose that d changes by $\delta d (> 0)$ so that h changes by $\delta h (< 0)$. A volume of fluid B is then transferred from the interface, where its potential energy was $\delta h \cdot \rho_B g \int_{x_2}^{x_1} (h+z)\delta x$, to underneath the rod, where its potential energy is $\rho_B g M \delta d$. Similarly, the same volume of fluid T is transferred from the top of the rod (potential energy $\rho_T g M (H_0 + d)\delta d$) to the interface (potential energy $-\delta h \rho_T g \int_{x_2}^{x_1} (h+z)\delta x$). Therefore

$$\delta E_p = \rho_B g M \delta d + \delta h \rho_B g \int_{x_2}^{x_1} (h+z) dx - \delta h \rho_T g \int_{x_2}^{x_1} (h+z) \delta x - \rho_T g M (H_0 + d) \delta d \quad (\text{A2.7})$$

We use eq. A2.5 to evaluate $\frac{\delta E_p}{\delta d}$, insert this in eq. A2.6 and combine with A2.3 to obtain

$$\frac{F}{2} = w + \gamma\cos\theta_1 + \gamma \frac{M}{R} - \rho_B g M (h-d) - \rho_T g (H_0 - h + d). \quad (\text{A2.8})$$

This can be written as

$$\frac{F}{2} = w + \gamma \cos \theta_1 - \rho_B g M(h - d + z_1) - \rho_T g M(H_0 - h + d - z_1) + M \Delta P_0 \quad (A2.9)$$

where

$$\Delta P_0 = P_{IT} - P_{IB} = \frac{\gamma}{R} + \Delta \rho g z_1 \quad (A2.10)$$

is the pressure difference between two points, one in fluid T, the other in fluid B, in the vicinity of the line of contact of the interface with the rod. The second and third terms in eq. A2.9 are the vertical upthrusts, I_B and I_T , on the rod portions immersed in each fluid:

$$\frac{F}{2} = w + \gamma \cos \theta_1 - I_T - I_B + M \cdot \Delta P_0 \quad (A2.11)$$

The same expression applies if $\theta_1 > \pi/2$, in which case all terms in eq. A2.11, except w , will be negative.

When $R = \infty$, the height z_1 of the meniscus can be calculated from eq. A2.1 noting that

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} = -\frac{\delta}{\delta z} \left(\frac{x'}{(1+x'^2)^{1/2}} \right) \quad (A2.12)$$

Integration between $z=0$ and z_1 gives immediately

$$1 - \sin \theta_1 = \frac{\Delta \rho \cdot g}{\gamma} \frac{z_1^2}{2} \quad (A2.13)$$

Finally, for $R = \infty$, eq. A2.3 gives

$$\gamma \cos \theta_1 = \Delta \rho \cdot g V_m \quad (A2.14)$$

where V_m is the volume of the meniscus above or below the free level. The surface tension term in the expression for the force is then equal to the weight of the meniscus produced by the rod.

Received 30.July.1981

NOTATION

- A — Helmholtz energy
- \bar{D} — resultant of pressure forces on Σ
- $2E_p$ — potential energy per unit length
- $\bar{F}, \bar{F}_1, \bar{F}_2$ — forces acting on solids connected by liquid bridge
- \bar{H} — horizontal resultant of pressure forces on Σ

- H, H_0 — side of section of prismatic rod
- \bar{I} — vertical upthrust
- K — ratio of solid to liquid densities
- L — half-width of meniscus
- M — half-width of rod
- P — pressure
- R — radius of curvature of cylindrically symmetric bridge; radius of curvature at apex of meniscus
- R_1, R_2 — principal radii of curvature
- \bar{V} — vertical resultant of pressure forces on Σ
- V — volume of inner fluid in bridge
- V_1, V_2 — volumes of solid separated by Σ
- V_m — volume of meniscus above or below free level
- a — capillary constant
- b — geometrical parameter (fig. 3)
- c — geometrical parameter (fig. 3)
- d — bridge width; distance between solid bodies connected by liquid bridge
- g — acceleration due to gravity
- h — height of point meniscus relative to a fixed level
- l, l_0 — length of wetted region in wedge; length of wedge
- r — linear dimension (e.g. radius half-width) of line of contact of fluid interface with solid
- 2w — weight per unit length
- x — horizontal coordinate
- z — vertical coordinate
- $z' = \frac{\delta z}{\delta x}$

Greek symbols

- ΔP — pressure difference across a curved interface
- $\Delta \rho$ — difference between densities of two fluids separated by an interface
- Γ — line of contact between fluid interface and solid
- Σ — surface bounded by Γ
- α — angle (fig. 9)
- β — half-angle of wedge
- δ — differentiation symbol
- ϵ — angle (fig. 3)
- γ — interfacial tension
- $\bar{\gamma}$ — fluid interfacial tension regarded as a force per unit length
- θ, θ' — contact angle; angle between fluid interface and solid in r-bridges
- $\theta_1, \theta_2, \theta'_1, \theta'_2$ — angle between fluid interface at solid and fixed direction (figs. 2, 3)
- ρ — density
- ξ — relation between fluid interfacial tensions (eq. 1)

Subscripts

- 1, 2 — denote the two fluids (1 is the inner fluid, 2 is the surrounding fluid); denote the two solids in a bridge
- B, T — bottom and top fluids in a gravitational field
- S — solid

REFERENCES

- [1] A. W. ADAMSON, "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd ed., Wiley (Interscience) New York (1976).
- [2] T. GILLESPIE, W. J. SETTINERI, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 199 (1967).
- [3] C. HUH, S.G. MASON, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 271 (1974).
- [4] A. SCHELUDKO, B. V. TOSHEV, D. T. BOJADJIEV, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 2815 (1976).
- [5] K. HOTTA, K. TAKEDA, K. IINOYA, *Power Techn.*, **10**, 231 (1974).
- [6] F. M. ORR, L. E. SCRIVEN, A. P. RIVAS, *J. Fluid Mech.*, **67**, 723 (1975).
- [7] R. B. HEADY, J. W. CAHN, *Mettallurgical Trans.*, **1**, 185 (1970).
- [8] J. W. CAHN, R. B. HEADY, *J. American Ceramic Soc.*, **53**, 406 (1970).
- [9] M. A. FORTES, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 338 (1982).
- [10] V. L. STREETER, "Fluid Mechanics", 5th ed, Chap. 2 Mac-Graw-Hill (1971).
- [11] E. A. BOUCHER, H. J. KENT, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 846 (1978).
- [12] E. A. BOUCHER, H. J. KENT, *Proc. Roy. Soc., London*, **A356**, 61 (1977).
- [13] J. F. PADDAY, A. R. PITT, R. M. PASHLEY, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **10**, 1919 (1975).
- [14] J. F. PADDAY, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **12**, 2827 (1979).
- [15] M. A. FORTES, *Phys. Chem. Liquids*, **9**, 285 (1980).
- [16] R. H. JOHNSON JR., R. H. DETTRE, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 112 (1964).

RESUMO

Forças de capilaridade em pontes líquidas e em flutuação

As forças de capilaridade podem ser calculadas, em todos os casos, por via termodinâmica, diferenciando a energia de Helmholtz em ordem às coordenadas geométricas de cada problema. Com base neste método, mostra-se a validade da interpretação "mecânica" das forças capilares, desde que se inclua um termo associado à diferença de pressão, além dos termos relativos à força de tensão superficial e às impulsões em cada fluido. São apresentadas outras descrições equivalentes do sistema de forças, as quais podem ser preferíveis em problemas de flutuação. Discute-se o cálculo das forças de capilaridade em situações em que um dos fluidos molha perfeitamente o sólido. Finalmente apresentam-se exemplos de aplicação a pontes líquidas e a sólidos em flutuação.

ARISTIDES HALL *
M. FERNANDA M. B. LUCAS
Departamento de Química
Universidade de Aveiro
3800 Aveiro — Portugal



ANALYSIS OF AMMONIA IN BRACKISH WATERS BY THE INDOPHENOL BLUE TECHNIQUE: COMPARISON OF TWO ALTERNATIVE METHODS

The analysis of ammonia in waters of changing salinity by the indophenol blue technique may be carried out either by reading from a calibration curve obtained with standards prepared in distilled water, followed by the application of a correcting «salt effect factor» or by adjusting the magnesium contents of both standards and samples through the addition of convenient amounts of magnesium sulphate.

These two methods are compared statistically; the magnesium sulphate method is shown to be more accurate and only slightly less precise than the other; its increased accuracy is attributed to a better reproducibility of the pH of the final indophenol blue solution. The magnesium sulphate method is recommended for the manual analysis of ammonia in brackish waters.

* to whom all mail shall be addressed

1 — INTRODUCTION

With no previous experience on the analysis of ammonia in seawater we were called upon to determine this water quality parameter in a coastal lagoon receiving a small freshwater input. A brief literature survey provided three manuals of methods of seawater analysis authored by STRICKLAND and PARSONS [1], GRASSHOFF [2] and CHAUSSEPIED [3], published respectively in 1972, 1976 and 1977.

The methods for the analysis of ammonia offered in those manuals are very similar. Indeed they are all based on the colourimetric technique proposed by SOLORZANO in 1969 [4] which uses the synthesis of indophenol blue by the reaction between ammonia and phenol in alkaline solution, with hypochlorite as oxidant, nitroprusside as catalyst and citrate as a chelating agent for metals.

Since Grasshoff's method includes specific details about the analysis of brackish waters [5] this was the one elected.

When carrying out the indophenol reaction in solutions of different seawater content a «salt effect» is observed by which the colour intensity is suppressed at higher salinities. Recognizing that this is not a salt effect but rather a pH effect, resulting from the increased buffering capacity of seawater with respect to freshwater, the method offers two alternative correcting procedures. One, that will be referred hereafter as the citrate method (CM), assumes a correlation between salinity and pH and provides a table of «salt effect factors» for a number of different salinities. Absorbance readings shall be multiplied by the appropriate factors before converting them into concentrations. The other, that will be referred as the sulphate method (SM), obtains a virtually constant final pH by the addition of different quantities of magnesium sulphate estimated from the salinities of the sample so as to give an approximately constant final concentration of magnesium ion. Since precipitation of magnesium ion is desirable citrate is not added.

The lagoon we had to study is large, rather branched and shallow except in a deeper central part. A sampling boat could not be sailed close to the shore and would be used to collect samples along the central axis of the lagoon only, while sampling stations located in the side branches could be reached by car and canoe. Samples collected by boat would take

6-8 hours to reach the laboratory while those collected by car would take less than half that time. The difficulty of preserving the samples for 6-8 hours recommended the addition of reagents *in loco*. Since there was not enough space on board for filtering the samples the sulphate method would be adopted, the salinities being measured *in situ* with a portable salinometer. Samples collected by car would be cooled in an ice box and brought to the laboratory. To avoid having to measure the salinity of these samples prior to adding the reagents, since there was not a second salinometer and titration with silver nitrate is expensive, the citrate method would be adopted. The salinity could be measured later with the portable salinometer in an aliquot of these samples saved for that purpose. The correcting «salt effect factors» could then be obtained from Grasshoff's table [5].

Since two alternative methods would have to be used simultaneously an intercalibration exercise was performed to access their equivalence.

In this paper the results of that exercise are reported and it is shown that the two methods are not always equivalent and that, if the indophenol blue technique is to be used, the magnesium sulphate method should be chosen for the analysis of ammonia in brackish waters.

2 — EXPERIMENTAL

EQUIPMENT AND INSTRUMENTS

All absorbance measurements were made by using a Perkin Elmer 200 UV spectrophotometer with matched quartz cells of 10, 20, 50 and 100 mm path-length. A Orion 901 pH meter, equipped with a glass-silver chloride combination electrode, was used for all pH measurements. Calibration of the system was performed with Carlo Erba pH standard solutions of pH 7.00 and 9.00. Salinities were measured by using a Yellow Springs Instruments C-S-T meter, model 33. Water was purified by distillation in a borosilicate glass still, Fissons model Fi-Stream 4, followed by deionization in a mixed bed column, Elgastat model 104 HR. Water samples for the CM were filtered, under reduced pressure, through 0.45 μm membrane filters supported on an all glass filtering system. Glassware, set apart exclusively for this work, was soaked in hydrochloric acid for about one hour, rinsed several times with purified water

and drip dried in an inverted position inside a closed cupboard. The colour developing reaction was carried out in 100 ml all glass, cylindrical, stoppered reagent flasks.

REAGENTS

Analytical quality reagents were used throughout without further purification. The single exception was the hypochlorite solutions which were diluted from successive bottles of a commercial bleaching preparation after titrating the hypochlorite contents with standardized thiosulphate solution. Dilution water for preparing all reagent solutions and ammonia standards was purified, as described above, on the same day of the experiment, a single batch of water being used in each case. Reagent and standard solutions were prepared and stored as prescribed by GRASSHOFF [6]. In short these solutions are:

- a) Alkaline aqueous suspension of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ being approximately 50% m/v in MgSO_4 .
- b) 38 g phenol plus 400 mg disodium nitroprusside dissolved in enough water to make 1 liter.
- c) Hypochlorite in 0.5 mol dm^{-3} aqueous NaOH having 0.15% m/v available chlorine.
- d) 0.02 ml dm^{-3} NaOH containing 480 g per liter of trisodium citrate dihydrate.
- e) 0.1 mol dm^{-3} NH_4Cl aqueous standard.

SAMPLING

Water samples were collected by bucket immersion along three branches of the lagoon of Aveiro, two of them polluted by sewage. In the landward extremes of those branches salinities were very low at low tide. The samples were transferred to flasks, kept in an ice box and brought to the laboratory. The time elapsed between collection and the beginning of the analytical procedure was always less than one hour.

PROCEDURE[7]

70 ml of purified water (for blanks), standard solutions and samples were measured with a 100 ml graduated cylinder into 100 ml reaction flasks. Using repetitive dispensers the reagents were added in succession, with gentle swirling between additions, by

the following order: for the citrate method 2 ml each of solutions d) (citrate), b) (phenol + nitroprusside) and c) (hypochlorite); for the sulphate method appropriate volumes of suspension a) (MgSO_4) to correct for the different salinities, this is, 1.4 ml to blanks, standards and samples of salinities below $5^{\circ}/_{00}$, 1.1 ml to samples of salinities between $5^{\circ}/_{00}$ and $15^{\circ}/_{00}$ and 0.7 ml to samples with salinities between $15^{\circ}/_{00}$ and $25^{\circ}/_{00}$ followed by 2 ml of solutions b) and c), as above.

Spiking was made by adding to the initial 70 ml of the samples 1 or 2 ml of standards with convenient concentrations.

The flasks were put on trays and kept in a light-proof cupboard, at room temperature, until the next day. The trays were then carefully moved to the vicinity of the spectrophotometer to avoid resuspension of the precipitate. In all cases the samples treated by the citrate method were clear while those treated by the sulphate method had an abundant residue. The undisturbed supernatant liquid, however, was devoid of any visible traces of turbidity and was used directly for taking absorbance measurements.

As the spectrophotometer cells were washed twice with the samples prior to filling, the inhouse built glass device shown in fig. 1 was used to pour the samples into the cells, thus avoiding any disturbance of the solid residue. It was the size and shape of the device that imposed a bigger sample volume than indicated in the original procedure [6].

3 — RESULTS AND DISCUSSION

Early work done with ten to thirty replicates of standard solutions showed that the within batch standard deviation, s , of any of the methods was virtually independent of the concentration, c , and was of the order of magnitude of only a few $\mu\text{g dm}^{-3}$, as nitrogen. However, the between batch standard deviation was very high and the absorbance of the blanks varied excessively from day to day. These difficulties are attributed to changes in the air quality of the research laboratory under the influence of a nearby teaching laboratory. The work was repeated during the Summer recess and it was found that the average value of s for both methods, s_{CM} and s_{SM} , calculated from ten or more replicates of standard solutions in each batch, had

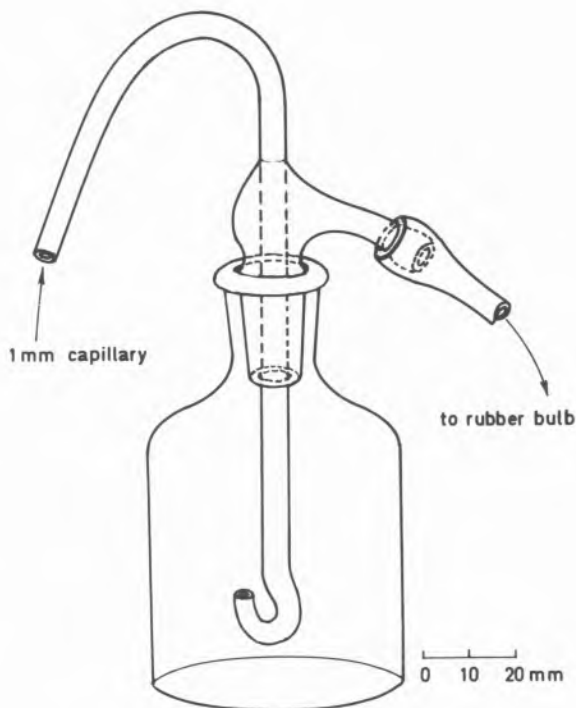


Fig. 1

Schematic representation of the apparatus used to fill the spectrophotometer cells without disturbing the precipitate

average values of respectively $2.4 \mu\text{g dm}^{-3}$ and $4.4 \mu\text{g dm}^{-3}$, as nitrogen.

Also the day to day change in the absorbance of blanks, measured against water, never exceeded 16%. The value of $2.4 \mu\text{g dm}^{-3}$ agrees well with those reported by CROWTHER and EVANS [8] who used an automated procedure for a method equivalent to the CM.

Although s and c are positively correlated ($r_{\text{CM}}=0.477$ and $r_{\text{SM}}=0.306$, against a tabled critical value of $r=0.282$ for 47 points), s varies so slowly with c that it may be considered constant over large concentration ranges.

Indeed, splitting the concentration range covered into two parts, one up to $150 \mu\text{g dm}^{-3}$ with 30 points and the other from 150 to $371 \mu\text{g dm}^{-3}$ with 27 points, and calculating the corresponding average values of s , it is observed that these values are statistically undistinguishable at the 95% confidence level (calculated values of $t_{\text{CM}}=0.44$ and $t_{\text{SM}}=1.49$ against a tabled value of 2.95).

The higher standard deviation of the SM is not due to the presence of any residual turbidity in the samples since it did not improve after centrifugation at

3000 rpm for 5 minutes or filtration through Whatman GF/C fiberglass filters. The slopes of the calibration curves for the CM were systematically higher than those for the SM by, on average, 9%.

For comparing the two methods, the difference $D = c_{SM} - c_{CM}$ for each sample was calculated and its statistical significance at the 95% confidence level evaluated.

Since the values of 2.4 and 4.4 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for s_{CM} and s_{SM} , referred above, were calculated from a very large number of experiments they may be considered very close to the respective true standard deviations. Therefore a value of 5.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$, $(2.4^2 + 4.4^2)^{1/2}$, certainly is a good estimate, s_D , for the standard deviation of D when calculated from a single measurement by each method.

At this stage a decision had to be taken on what difference between the two methods one should attempt to get statistical significance for. A number of factors had to be taken into account; on one side consideration had to be given to the work load, the cost of chemicals and glassware and the time and the space required for doing replicate analysis on a routine basis. On another side the order of magnitude of the ammonia concentration normally found in estuarine waters had to be considered, since there would be little interest in trying to get statistical significance to ammonia concentrations so low that they would be seldom found in natural estuarine environments. Still on another side attention had to be given to the fact that when changing from ammonia standard solutions to real samples some increase was to be expected in the standard deviation estimate of each method, s , and that, acting in the opposite direction, the effect of n replicates would be a decrease of s by a factor of $n^{-1/2}$.

Since s was found to be virtually independent of c along the concentration range of interest it was on the low concentration side of this range that s would become relatively more important (higher variation coefficient). The limit of detection of the citrate and sulphate methods, defined as $4.65 s$ [9], would be respectively 11.2 and 20.4 $\mu\text{g dm}^{-3}$, these being the concentrations that could be claimed to be greater than the blank with a confidence level of a 95%. Therefore the decision was taken that one should not attempt to get statistical significance to a difference smaller than the larger of those two values.

Using Table VIII.I of reference [10], a value of 20 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for the minimum significant D and a value of 5.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for s_D , the number of replicates needed to know D at the 95% confidence level is found to be four. However, since the statistically outlying results would be eliminated by the Q test [11], all the experiments were performed with five replicates of each solution so that the power of the experiment would always be sufficient to allow a difference of 20 $\mu\text{g dm}^{-3}$ or bigger to be detected.

A total of 47 samples, with salinities ranging from 2‰ to 35‰, were analysed by the citrate and sulphate methods, together with blanks, standards, spiked samples and running standards for analytical quality control.

The estimates for the standard deviations of a single determination by the two methods, obtained under those conditions, were $s_{CM} = 4.0$ and $s_{SM} = 4.9$ $\mu\text{g dm}^{-3}$, as nitrogen, bigger than the earlier determinations, as expected.

The value for s_D was 2.9 $\mu\text{g dm}^{-3}$, as nitrogen, this value being the standard deviation of a single difference calculated from the average of five replicates with each method. The effect of replication is to bring the value of s_D down to 2.9 from the value of 6.3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ $(4.0^2 + 4.9^2)^{1/2}$ that would correspond to a difference between two single measurements. With a value of 2.9 for s_D , differences of 8.7 and 11.6 $\mu\text{g dm}^{-3}$ can be detected with five and four replicates respectively [10]. A value of about 10 $\mu\text{g dm}^{-3}$ is a reasonable lower limit for the concentration of ammonia in estuarine waters. Individual differences were assessed both by comparing them with that value and by calculating the corresponding value of the Student t parameter.

Eleven sets of recovery tests were done with both methods. The average percent spike recoveries obtained were $\bar{r}_{CM} = 82.8$ and $\bar{r}_{SM} = 99.5$ and their respective 95% confidence limits were 76.1-89.5 and 96.6-102.4 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Therefore, the sulphate method gives recoveries that are both more complete and more reproducible than those obtained with the citrate method.

Differences between the concentration values obtained by the SM and CM for real samples were always positive and statistically significant whenever $c_{SM} > 60$ $\mu\text{g dm}^{-3}$. Below this concentration level D was positive in five, and statistically significant in only two, out of sixteen cases. However the corres-

ponding differences for the running control standards were always statistically undistinguishable.

Two aspects of these results need further consideration. Firstly, the sulphate method, despite being the least precise and the least sensitive of two, (higher and lower slopes for the calibration curves), was the most accurate (best recoveries). Secondly, the systematically higher concentration values obtained with the SM for real samples above $60 \mu\text{g dm}^{-3}$ suggest the existence of some fundamental difference between the two methods which shows up with samples and not with standards. Therefore the two methods can not always be considered as being equivalent.

In an attempt to discover the reasons underlying our observations a close scrutiny was made of all the variables susceptible of affecting the methods response, namely light intensity, temperature, reagent concentration and pH.

Light has been recognized as being a very important factor on colour development rate and intensity. Visible light, in particular, originates a side reaction that interferes with indophenol blue development [12]. Some authors [13] have even advised the irradiation of the reaction vessels with UV light for better and faster colour formation. However, when time is not a problem, the normal procedure is to carry out the indophenol blue formation in the dark for not less than 3 hours and preferably overnight. This indeed was the procedure we strictly adhered to. The samples were properly randomized prior to adding the reactants. These additions were done rather quickly and the flasks immediately closed in a light proof cupboard where they stayed until the beginning of absorbance reading, on the following day. Since all the flasks had exactly the same exposure to light this factor can not be made responsible for the differences observed between them.

Temperature does influence the rate of colour formation and the rate of hydrolysis of interfering substances. However it seems to be more important when the indophenol dye is formed from salicylate than from phenolate [14, 15]. In all experiments reported here flasks were kept at room temperature and all were exactly in the same conditions. No record is kept of laboratory temperatures but over the course of this work (May to October) they may have spanned, in both directions, a range of some 5°C . Nevertheless no correlation was observed between the slopes of the calibration curves and the

date on which they were determined. Therefore, changes in temperature do not account for the difference between the two methods.

It is the chemical nature and the concentration of reagents that determine both the particular set of colour developing reactions that occur and their specific kinetics. Throughout our experiments the concentrations of phenol, nitroprusside, and hypochlorite were constant but the concentrations of hydroxide, citrate and magnesium ions changed considerably. Since magnesium ions do not catalyse the reaction and citrate only participates in the chelation of metal ions their influence upon the reaction may come only through their impact on the pH.

The effect of pH upon the rate of colour formation and the colour intensity has been extensively studied both for methods using phenol [16] and phenol derivatives [17-19]. There is no agreement about the optimum pH for carrying out the reaction. Recommended values range from 9.9 to 13.1 [16-19], the individual values chosen varying with the reagents used and their concentration.

Accepting the statement made by PYM and MILHAM [17] that adjusting the pH after colour development has the same effect as adjusting it in the beginning of the reaction, we studied the change in colour intensity with pH for the systems we used. The various pH values were obtained by adding NaOH or HCl to samples or standards where the indophenol reaction had been carried out in the usual way. In each case the pH was changed only in one direction. Solutions treated by the SM could only have their pH decreased due to precipitation at higher pH while sample solutions treated by the CM could not have their pH raised above 11.7 for the same reason. Therefore all measurements at pH values higher than 11.7 had to be done with standard solutions treated by the CM. The results of this study, illustrated in fig 2, clearly show that a plateau of colour intensity exists between pH values of about 10 and 12. This is in disagreement with the results of HARWOOD and HUYSER [16] that have noted a peak at a pH value of 12.3. However they worked with phenol concentrations about 45 times bigger than those used in this work and their solutions also had different proportions of the reactants.

Following the observation of the change in colour intensity with pH we measured the pH of a very lar-

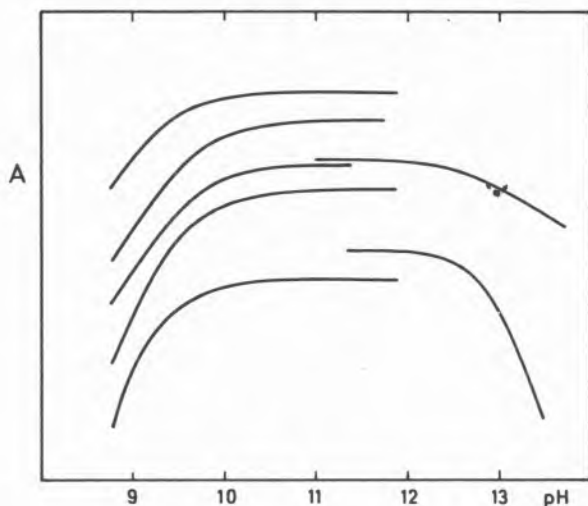


Fig. 2

Variation of absorbance readings with pH for samples and standard solutions of NH_3 treated by the indophenol blue technique. The successive curves are displaced vertically for better display. Absorbances of plateaus are typically of 0.3

ge number of samples and standards treated either by the CM or the SM. Samples had a wide range of salinities. pH measurements were made immediately after adding the reagents and also on the following day. The reported values are uncorrected for the electrode sodium error. A few interesting observations come out of this work.

The pH of the solutions did not change overnight. This means that the large excess of NaOH present buffers the effect of the pH dependent steps in the mechanism of indophenol formation [18, 19] and explains why small variations in the initial pH are of little importance for the final colour intensity. This observation supports the statement of P_{YM} and MILHAM [17] referred above.

The pH of blanks and standards treated by the CM ranged between 11.30 and 11.32 while the pH of those treated by the SM ranged from 10.08 to 10.18 (the instrument allowed readings with three decimal figures, but only two were completely stable). The considerable pH difference between the two methods results from the precipitation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in one case, which lowers the pH, and the presence of citrate ion in the other which increases the buffering capacity of the solution.

The pH of samples treated by the CM ranged from 9.63 to 11.40 while those treated by the SM ranged from 9.87 to 10.08. The higher upper pH limit of CM samples (11.40) in relation to that of standards

(11.32) may be due to the larger electrode sodium error. What surprises most in these values is the large drop in the pH of samples treated by the CM with respect to the corresponding standards and blanks. This drop is as high as nearly 1.7 pH units while in the SM it is only of 0.21 pH units. Most likely, it is the alkalinity of the sample that causes this pH drop in the CM and it is the presence of excess magnesium ions that prevents it in the SM.

These observations shine some light on the problem of the CM and SM giving different results with samples but not with control standards, as mentioned earlier. Indeed, the CM samples have a pH below the region maximum colour development while the standards have a pH right in the middle of that region. The absorbance values for the samples are therefore depressed and their calculated concentrations are too low. With the SM that problem does not exist since samples and standards have virtually the same pH. The small pH variations among SM samples may account for the higher s_{SM} value in relation to s_{CM} .

GRASSHOFF [5], by directly correlating alkalinity and salinity, is able to calculate a table of compensating coefficients which are supposed to take into account the change in alkalinity occurring with the dilution of seawater. This may be true in pristine coastal and estuarine waters but it seldom applies to antropogenically occupied mixing areas where very important sources of alkalinity, other than seawater, may be present. In the lagoon of Aveiro, for instance, we have the effluent of a kraft paper mill and several point sources of untreated sewage altogether corresponding to a population equivalent of some 280,000, in BOD terms.

The results reported in this paper certainly support the recommendation that if a choice must be done between the CM and SM of the indophenol technique, the second should be selected for the manual analysis of NH_3 in brackish waters of changing salinity. The method is not amenable to be used in automated systems, due to the presence of a precipitate. However, if an automated system is available for the analysis, it should rather be modified, as recommended by CROWTHER and EVANS [20], to introduce a distillation step, than run employing the citrate method.

Received 23. September. 1981

ACKNOWLEDGEMENTS

We are very grateful to Prof. José S. Redinha for his most pertinent comments.

REFERENCES

- [1] J. D. H. STRICKLAND, T. R. PARSONS, "A Practical Handbook of Seawater Analysis", Fisheries Research Board of Canada Bulletin n.º 167, 2nd Ed., Ottawa, 1972.
- [2] K. GRASSHÖFF, "Methods of Seawater Analysis", Verlag Chemie, 1976.
- [3] M. CHAUSSEPIED, "Manuel des Methodes de Prelevements et d'Analysis, vol. 1: Caracteristiques Physicochimiques et Hydrobiologiques", Réseau National d'Observation de la Quality du Milieu Marine, Brest, 1977.
- [4] L. SOLORZANO, *Limnol. & Oceanogr.*, **14**, 799 (1969).
- [5] Ref. [2], p. 131.
- [6] Ref. [2], pp. 129-130.
- [7] Ref. [2], pp. 131 and 133.
- [8] J. CROWTHER, J. EVANS, *Analyst*, **105**, 849 (1980).
- [9] R. V. CHEESEMAN, A. L. WILSON, "Manual on Analytical Quality — Control for the Water Industry", Water Research Center TR66, Medmenham, p. 47, 1978.
- [10] Ref. [9], p. 129.
- [11] G. D. CHRISTIAN, "Analytical Chemistry", 2nd Ed., Wiley, p. 69, 1977.
- [12] N. GRAVITZ, L. GLEYE, *Limnol. & Oceanogr.*, **20**, 1015, (1975).
- [13] M. I. LIDDICOAT, S. TIBBITTS, E. I. BUTTLER, *Limnol. & Oceanogr.*, **20**, 131 (1975).
- [14] B. L. HAMPSON, *Water Research*, **11**, 305 (1977).
- [15] H. VERDOUW, C. J. A. VAN ECHTELD, E. M. J. DEKKERS, *Water Research*, **12**, 399 (1978).
- [16] J. E. HARWOOD, D. J. HUYSER, *Water Research*, **4**, 501 (1970).
- [17] R. V. E. PYM, P. J. MILHAM, *Anal. Chem.*, **48**, 1413 (1976).
- [18] C. J. PATTON, S. R. CROUCH, *Anal. Chem.*, **49**, 464 (1977).
- [19] M. D. KROM, *Analyst*, **105**, 305 (1980).
- [20] J. CROWTHER, J. EVANS, *Analyst.*, **105**, 841 (1980).

C. ALVAREZ HERRERO
M.^a I. DÍAZ-GÜEMES PÉREZ
R. GALLEGO ANDREU
M.^a A. PALACIOS CORVILLO
M.^a I. SEGOVIA HERNÁNDEZ
Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid



ESTUDIO ESPECTROQUÍMICO DEL EFECTO MATRIZ EN PARES DE ELEMENTOS DE DIFERENTE VOLATILIDAD, IV

Se estudia por vía espectroquímica la influencia del "efecto matriz" en pares de elementos de diferente volatilidad en las siguientes combinaciones binarias: Rb-Ca; In-Si; Mn-Sc y Pb-Zr en las que cada elemento actúa como macroconstituyente o microconstituyente según los casos. Se observa que fundamentalmente es el "efecto matriz" el que justifica la influencia recíproca entre elementos de diferente volatilidad, en el sentido de exaltar o disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

1 — INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en estudiar la influencia que por "efecto matriz" se ejercen mutuamente pares de elementos de diferente volatilidad, cuando uno de ellos se encuentra como macroconstituyente y el otro como microconstituyente, actuando como tales tanto el elemento más volátil, como el más fijo.

Es sabido que cuando se somete una sustancia a la acción del arco voltaico, la intensidad de las líneas espectrales de su espectrograma es función de la concentración del elemento que se determina. Esto es cierto solamente en el caso de que la sustancia esté sola, ya que si existen otros elementos en el arco, la intensidad de la línea va a venir determinada por la naturaleza y características del elemento que se le enfrenta [1-5].

Son numerosos los pares de elementos, ya estudiados en este Centro, siguiendo esta línea de trabajo [6-9].

Actualmente las parejas de elementos seleccionados son: Rb-Ca; In-Si; Mn-Sc y Pb-Zr.

El criterio de esta selección tiene un fundamento práctico que radica en la probabilidad que existe de encontrar estas parejas de elementos, bien en la naturaleza, formando parte de suelos, plantas y rocas, caso del Rb-Ca, o bien como constituyentes de aleaciones, aceros, refractarios, etc. Así Mn-Sc, ambos elementos, se pueden encontrar en aceros al manganeso; Pb-Zr en aceros al plomo, de fácil mecanización e In-Si, en aceros al Si, en los que el In se encuentra como elemento traza.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos, materiales, condiciones de trabajo y productos empleados:

APARATOS Y MATERIALES

Espectrógrafo. Hilger modelo E.478.303 de gran dispersión y montaje Litrow.

Microfotómetro. Hilger modelo H.671.301 en su modalidad de no registrador.

Electrodos. Cobre electrolítico (Anodo de 5 mm de diámetro y forma cónica con 60° de inclinación y Cátodo de 4 mm de profundidad y 1,5 mm de diámetro).

Rendija. 1 mm de longitud y 15 μ de anchura.

Material fotográfico. Película Spectrum Analysis n.º 1; revelador D-19; fijador rápido.

PRODUCTOS EMPLEADOS

Los productos empleados son: ClRb, CaO, In₂O₃, SiO₂, MnO₂, Sc₂O₃, PbO, ZrO₂, La₂O₃, GeO₂, Y₂O₃ y CuO, de pureza espectroquímica que se ha comprobado.

CONDICIONES DE TRABAJO

Excitación, arco de corriente continua; voltaje, 230 voltios; intensidad, 6 Amperios; distancia entre los electrodos, 2 mm; tiempo de excitación, 90 segs.

CURVAS DE VOLATILIDAD

Para confirmar el carácter volátil o fijo de los elementos en estudio, conocido no obstante, por sus puntos de ebullición se considera interesante obtener sus curvas de volatilidad.

Estas curvas se construyen a partir de patrones espectrales en los que la concentración del elemento cuya curva se busca, es del 1%, operando en las siguientes condiciones: Se introducen en el electrodo 8 mg del patrón correspondiente, y se registran los diferentes espectrogramas dando pasos de chasis cada 15 y 30 segundos, sin apagar el arco, hasta un total de 3 minutos. Se mide la densidad de ennegrecimiento de las líneas analíticas del elemento en estudio, eligiendo las más sensibles, representando estos valores corregidos previamente, en función de los tiempos de exposición. Los resultados obtenidos se reflejan en las figs.1 y 2, de las que se deduce:

1) Las parejas seleccionadas están formadas por un elemento más volátil y otro más fijo, lo que demuestra la concordancia con las temperaturas de ebullición de los elementos.

2) Se selecciona el tiempo de exposición de 90 segs., ya que en este período se consigue el quemado total de la muestra.

ESTUDIO DEL "EFECTO MATRIZ"

Para estudiar el "efecto matriz" que se ejercen las parejas de elementos seleccionadas, se preparan una serie de muestras espectrales, en las que los elementos que componen las parejas entran alternativamente como macroconstituyentes y como microconstituyentes. En la preparación de las mismas, se introduce un óxido que actúe como patrón interno, seleccionando uno para cada pareja, de forma que pueda actuar como tal patrón para los dos elementos, y como regulador espectroquímico. Se introduce en las muestras en una concentración adecuada, como se indica en la preparación de patrones, a fin de que sus líneas analíticas no queden excesivamente afectadas por el "efecto matriz" que normalmente produce el macroconstituyente. Los patrones internos seleccionados son los siguientes: Óxido de Lantano para la pareja Rb-Ca; óxido de Germanio para la pareja In-Si; óxido de Zirconio para la pareja Mn-Sc; y óxido de Ytrio para la pareja Pb-Zr.

En las muestras espectrales preparadas para llevar a cabo este estudio, el microconstituyente se introduce siempre en una concentración del 1% en el elemento. El macroconstituyente, en concentración variable, generalmente superior al 50%. Para cada pareja en estudio se preparan 6 muestras o patrones espectrales de la manera siguiente:

Patrón P₁: Contiene el macroconstituyente del patrón P₂ en igual concentración.

Patrón P₂: Contiene la mezcla de ambos elementos. El primero como macroconstituyente y el segundo como microconstituyente.

Patrón P₃: Contiene el microconstituyente del Patrón P₂ en igual concentración.

Patrón P₄: Contiene el macroconstituyente del Patrón P₃ en igual concentración.

Patrón P₅: Contiene la mezcla de ambos elementos el primero como microconstituyente y el segundo como macroconstituyente.

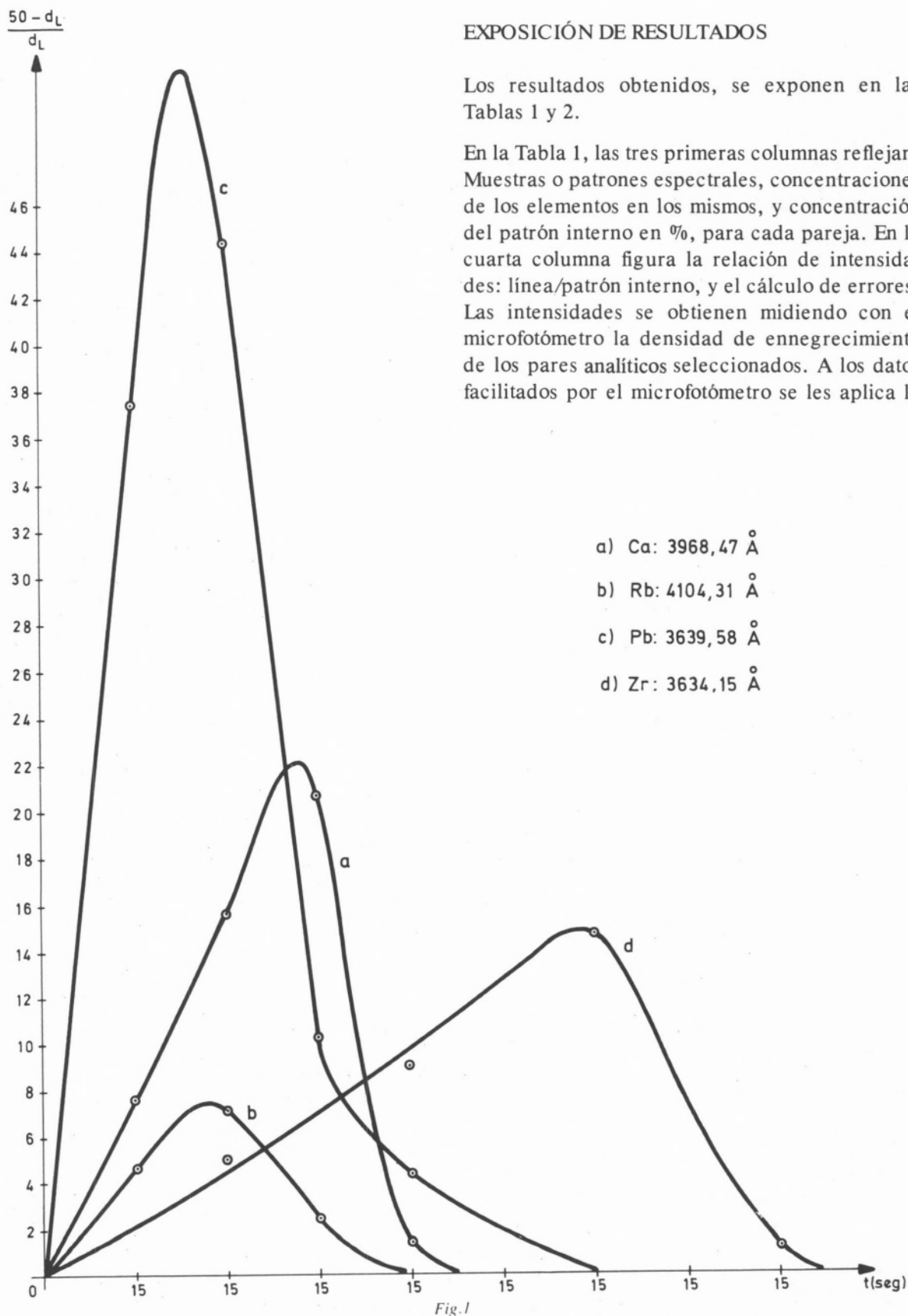
Patrón P₆: Contiene el microconstituyente del Patrón P₅ en igual concentración.

Se emplea CuO como base diluyente. De cada una de las muestras patrón se obtienen diez registros espectrales, para compensar los errores instrumentales.

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos, se exponen en las Tablas 1 y 2.

En la Tabla 1, las tres primeras columnas reflejan: Muestras o patrones espectrales, concentraciones de los elementos en los mismos, y concentración del patrón interno en %, para cada pareja. En la cuarta columna figura la relación de intensidades: línea/patrón interno, y el cálculo de errores. Las intensidades se obtienen midiendo con el microfotómetro la densidad de ennegrecimiento de los pares analíticos seleccionados. A los datos facilitados por el microfotómetro se les aplica la



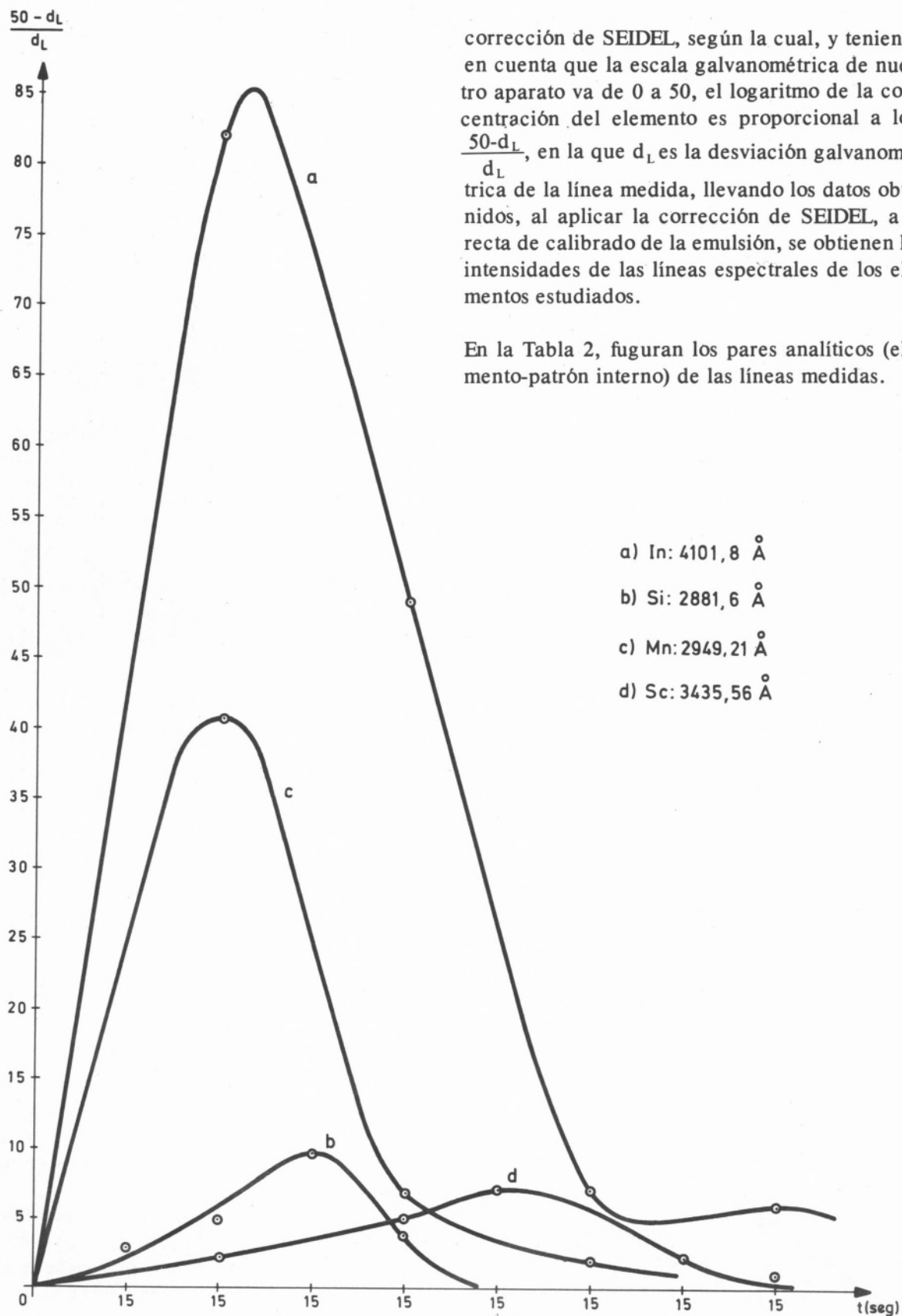


Fig. 2

Tabla 1

Muestras o patrones espectrales	Concentración del elemento	Concentración del patrón interno	I_L / I_p y errores
Pareja Ca - Rb			
Estudio del Ca			
Ca(m)	1%		$0,70 \pm 5,5\%$
Ca(m)-Rb(M)	1%-62,62%		$0,56 \pm 2,0\%$
Ca(M)	63,30%		$1,46 \pm 3,5\%$
Ca(M)-Rb(m)	63,30%-1%		$1,61 \pm 2\%$
La: 8,52%			
Estudio del Rb			
Rb(m)	1%		$1,28 \pm 1,5\%$
Rb(m)-Ca(M)	1%-63,30%		$0,62 \pm 3,0\%$
Rb(M)	62,62%		$0,87 \pm 3,0\%$
Rb(M)-Ca(m)	62,62%-1%		$0,86 \pm 7,0\%$
Parejas Si - In			
Estudio del Si			
Si(m)	1%		$0,96 \pm 3,0\%$
Si(m)-In(M)	1%-87,41%		$1,00 \pm 2,0\%$
Si(M)	43,84%		$0,77 \pm 10,0\%$
Si(M)-In(m)	43,84%-1%		$0,66 \pm 7,5\%$
Ge: 3,47%			
Estudio del In			
In(m)	1%		$2,63 \pm 5,0\%$
In(m)-Si(M)	1%-43,84%		$10,9 \pm 6,0\%$
In(M)	87,41%		$1,59 \pm 4,0\%$
In(M)-Si(m)	87,41%-1%		$1,55 \pm 3,0\%$
Pareja Mn - Sc			
Estudio del Mn			
Mn(m)	1%		$3,23 \pm 4,0\%$
Mn(m)-Sc(M)	1%-57,66%		$1,85 \pm 9,0\%$
Mn(M)	55,90%		$1,43 \pm 7,0\%$
Mn(M)-Sc(m)	55,90%-1%		$1,36 \pm 9,0\%$
Zr: 7,4%			
Estudio del Sc			
Sc(m)	1%		$0,65 \pm 9,29\%$
Sc(m)-Mn(M)	1%-55,90%		$0,68 \pm 10,0\%$
Sc(M)	57,66%		$0,76 \pm 4,0\%$
Sc(M)-Mn(m)	57,66%-1%		$0,77 \pm 5,0\%$
Pareja Pb - Zr			
Estudio del Pb			
Pb(m)	1%		$0,32 \pm 18\%$
Pb(m)-Zr(M)	1%-63,26%		$0,19 \pm 21\%$
Pb(M)	82,29%		$3,57 \pm 7,6\%$
Pb(M)-Zr(m)	82,29%-1%		$1,70 \pm 18\%$
Y: 6,44%			
Estudio del Zr			
Zr(m)	1%		$0,85 \pm 7\%$
Zr(m)-Pb(M)	1%-82,29%		$0,57 \pm 7\%$
Zr(M)	63,26%		$1,04 \pm 8\%$
Zr(M)-Pb(m)	63,26%-1%		$1,01 \pm 14\%$

Notación empleada:

M = Macroconstituyente; m = microconstituyente

 I_L = Intensidad media de la línea analítica seleccionada en cada caso. I_p = Intensidad media de la línea analítica seleccionada correspondiente al patrón interno.

Tabla 2

Elementos	Par analítico	Int. eVolts
Rb(M)	Línea Rb: 3587,08-I - 20-3,47 Línea La: 3342,23-I - 13-3,84	
Rb(m)	Línea Rb: 4201,85-I - 32-2,95 Línea La: 4187,32-I - 28-2,96	
Ca(M)	Línea Ca: 3361,92-I - 8-5,58 Línea La: 4187,32-I - 28-2,96	
Ca(m)	Línea Ca: 3179,33-II - 50-7,05 Línea La: 3342,23-I - 13-3,84	
In(M)	Línea In: 2601,76-I - 20-5,04 Línea Ge: 2589,19-I - 6-4,96	
In(m)	Línea In: 3258,56-I - 300-4,08 Línea Ge: 2740,43-I - 70-6,55	
Si(M)	Línea Si: 2528,51-I - 400-4,93 Línea Ge: 2592,54-I - 500-4,85	
Si(m)	Línea Si: 2528,51-I - 400-4,93 Línea Ge: 2556,29-I - 2,5-6,88	
Mn(M)	Línea Mn: 3216,95-I - 10-3,86 Línea Zr: 3212,02-I - 85-3,92	
Mn(m)	Línea Mn: 2801,1 - I - 600-4,43 Línea Zr: 3191,2 - I - 85-3,88	
Sc(M)	Línea Sc: 2965,86-I - 28-4,18 Línea Zr: 3191,23-I - 85-3,88	
Sc(m)	Línea Sc: 3019,35-I - 220-4,13 Línea Zr: 3191,23-I - 85-3,88	
Pb(M)	Línea Pb: 3220,54-I - 50-6,50 Línea Y: 2948,39-I - 44-4,21	
Pb(m)	Línea Pb: 2823,19-I - 410-5,70 Línea Y: 3200,27-II - 280-4,09	
Zr(M)	Línea Zr: 2758,81-II - 60-4,49 Línea Y: 3200,27-II - 280-4,0	
Zr(m)	Línea Zr: 3157,82-I - 50-4,47 Línea Y: 2948,39-I - 44-4,21	

Nota: I y II = grado de ionización.

3 — DISCUSION DE RESULTADOS

PAREJA Ca-Rb:

a) Estudio del Ca:

1.º) Observando la relación I_L / I_p correspondiente al patrón Ca(m) y Ca(M) se puede deducir que el La es buen patrón interno del elemento, pues las desviaciones de las medidas entran dentro del límite permitido.

2.º) La presencia de Rb como macroconstituyente produce un error por defecto en la determinación de Ca(m). Por el contrario la presencia de Rb(m), produce un ligero error por exceso, en la determinación de Ca(M).

b) Estudio del Rb:

1.º) El Ca(m) no produce "efecto matriz" en la determinación del Rb(M). El La es un buen patrón interno para la determinación cuantitativa del Rb como microconstituyente.

2.º) La presencia de Ca(M) origina "efecto matriz", que ocasiona un error por defecto en las determinaciones cuantitativas del Rb(m) no siendo anulado dicho efecto por la presencia del La_2O_3 empleado como regulador espectroquímico.

PAREJA Si-In

a) Estudio del Si:

1.º) El Si como macroconstituyente está sujeto a grandes errores en su determinación espectroanalítica, lo que se traduce en una dispersión de los valores, del 10%. El Ge, patrón interno, no actúa como buen regulador. Para el Si(m), la dispersión de valores es menor, y por tanto mejora su determinación cuantitativa.

2.º) El cociente I_L/I_p correspondiente al Si(m), no viene afectado por el "efecto matriz". Existe un ligero error por defecto en la determinación de Si(M) en presencia del In(m).

b) Estudio del In:

1.º) De la relación I_L/I_p correspondiente al patrón In(m) e In(M), se puede deducir que el Ge es buen patrón interno de este elemento.

2.º) Comparando I_L/I_p de los patrones In(m) e In(m)-Si(M), se observa que se exaltan extraordinariamente las líneas del In, cuando existe Si en el arco. Al ser el Si un elemento muy refractario y por tanto muy difícil de excitar, la energía existente en el arco la aprovecha el In para su excitación y por tanto aumenta la intensidad de su espectrograma. Por el contrario, el Si(m) no ejerce "efecto matriz".

PAREJA Mn-Sc

a) Estudio del Mn:

1.º) La determinación del Mn(m) en presencia de Sc(M), da errores por defecto, ya que el Sc(M) produce un "efecto matriz" considerable, efecto que no es anulado por el ZrO_2 (patrón interno).

2.º) La determinación cuantitativa del Mn(M) en presencia del Sc(m), no viene afectada por la pre-

sencia del Sc(m), y por tanto dicha determinación resulta posible, sin error apreciable.

b) Estudio del Sc:

1.º) Es posible la determinación cuantitativa de Sc(m), en una matriz de Mn, ya que sus líneas no vienen afectadas por la presencia de dicho elemento.

2.º) También es posible la determinación cuantitativa de Sc(M) en presencia de Mn(m), ya que la intensidad de sus líneas analíticas no viene afectada por la presencia del mismo.

PAREJA Pb-Zr

a) Estudio del Pb:

1.º) Se obtienen grandes desviaciones en la determinación de Pb(m) utilizando el Y_2O_3 como patrón interno, y esas desviaciones se mantienen o incluso aumentan en presencia de Zr(M). El Zr(M) ejerce un gran "efecto matriz", en el sentido de disminuir extraordinariamente la intensidad de las líneas de Pb.

2.º) El mismo efecto se observa cuando está Zr como microconstituyente en el Pb(M), produciendo además gran dispersión de valores.

b) Estudio del Zr:

1.º) El Pb(M) disminuye tanto la intensidad de las líneas de Zr como las de Y, por lo que no es posible la determinación cuantitativa del microconstituyente.

2.º) Es posible la determinación de Zr(M) en presencia de Pb(m), ya que la intensidad de sus líneas no viene afectada por la presencia del microconstituyente. El Pb(M) produce una ligera disminución en la intensidad del espectrograma del Zr. El Y_2O_3 , patrón interno, es útil en la determinación de Zr pero no en la Pb.

Como consecuencia de todo lo que precede se llega a la conclusión, de que fundamentalmente es el "efecto matriz" el que justifica la influencia recíproca entre elementos de diferente volatilidad en el sentido de exaltar o disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

En cada caso concreto, es posible pues, conocer el porcentaje de error que se comete en la determinación cuantitativa de cada elemento, lo que

permite calcular el factor de corrección que hemos de emplear en la determinación de su concentración, (Tabla 3).

Tabla 3

Muestras o patrones espectrales	Factores de corrección para su determinación cuantitativa
Ca(m)-Rb(M)	1,25
Ca(M)-Rb(m)	0,91
Rb(m)-Ca(M)	2,06
Rb(M)-Ca(m)	1,01
Si(m)-In(M)	0,96
Si(M)-In(m)	1,17
In(m)-Si(M)	0,24
In(M)-Si(m)	1,02
Mn(m)-Sc(M)	1,75
Mn(M)-Sc(m)	1,05
Sc(m)-Mn(M)	0,95
Sc(M)-Mn(m)	0,98
Pb(m)-Zr(M)	1,68
Pb(M)-Zr(m)	2,10
Zr(m)-Pb(M)	1,49
Zr(M)-Pb(m)	1,02

Recibido 25. Maio. 1981

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. L. GROVE, "Analytical Spectroscopy Series", Vol. 1, Parts 1 and 2 Marcel Dekker, New York (1971-1972).
- [2] J. MIKA, T. TÖRÖK, "Analytical Emission Spectroscopy Fundamentals", Joint edition of Akadémiai Kiadó, Budapest and Butterworth, London (1973).
- [3] F. A. ALDUAN, C. CAPDEVILA, *Anal. de Quím.*, **74**(1), 43-47 (1978).
- [4] G. H. WESTPHAL, F. ROSENBERGER, P. R. CUNNINGHAM, L. L. ANNES, *J. Chem. Phys.*, **72**(9), 5192-201 (1980).
- [5] H. MOHAMMED, J. FOURNIER, J. DESON, C. VERMEIL, *Chem. Phys. Lett.*, **73**(2), 315-18 (1980).
- [6] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *An. Edaf. y Fisiol. Veg.*, **XVIII**(1) (1959).
- [7] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quím. Anal.*, **16**(6), 159-167 (1962).
- [8] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quím. Anal.*, **21**, 77-84 (1967).
- [9] C. ALVAREZ HERRERO, F. BURRIEL MARTI, M. A. PALACIOS CORVILLO, *Inf. Quím. Anal.*, **26**, 126-134 (1972).

ABSTRACT

Spectrochemical Study of the Matrix Effect in Couples of Elements of Different Volatility — IV.

We study by spectrochemical way the influence "matrix effect" on couples of elements of different volatility in the following binary combinations: Rb-Ca; In-Si; Mn-Sc; y Pb-Zr; in which each element acts as a macroconstituent or a microconstituent, according to the cases. We have observed that, fundamentally, "the matrix effect" justifies the reciprocal influence, between elements of different volatility, to the effect that enhances or decreases the intensity of their spectral lines.

C. ALVAREZ HERRERO
R. GALLEGU ANDREU
F. J. MUÑOZ MORAL
M. OROVIO ESPINOSA

Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.
Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad Complutense de Madrid.



ESTUDIO ESPECTROQUIMICO DEL EFECTO MATRIZ EN PARES DE ELEMENTOS DE DIFERENTE VOLATILIDAD — V

Se estudia por vía espectroquímica la influencia del «efecto matriz» en pares de elementos de diferente volatilidad, en las siguientes combinaciones binarias: Tl-Ni; Bi-Sr; V-Na; y Nb-Zn, en las que cada elemento actúa como macroconstituyente o microconstituyente según los casos. Se observa que fundamentalmente es el «efecto matriz» el que justifica la influencia recíproca entre elementos de diferente volatilidad, en el sentido de exaltar ó disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

1 — INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en estudiar por vía espectroquímica la influencia que por «efecto matriz» se ejercen mutuamente pares de elementos de diferente volatilidad, considerando límites de concentración para ambos.

Es sabido que cuando se somete una substancia a la acción del arco voltaico, la intensidad de las líneas espectrales de su espectrograma, es función de la concentración del elemento que se determina. Esto sólo es cierto en el caso de que la sustancia esté sola, ya que si existen otros elementos en el arco, la intensidad de líneas va a venir determinada por la naturaleza y características del elemento que le acompaña. Son numerosos los pares de elementos, ya estudiados en este Centro, siguiendo esta línea de trabajo, [1-3]. Actualmente las parejas de elementos seleccionadas son: Tl-Ni; Bi-Sr; V-Na; y Nb-Zn.

El criterio de esta selección tiene un fundamento práctico que radica en la probabilidad que existe de encontrar estas parejas de elementos, bien en la naturaleza, formando parte de suelos, plantas y rocas. Así la pareja Bi-Sr se puede emplear en fundiciones modulares, sustituyendo el Mg por el Sr, en la mayoría de los casos. El Nb sirve para estabilizar los aceros, y el Zn es un elemento perturbador que proviene de fundir la ganga por lo que es necesario disminuir su concentración al límite. El V, es un elemento presente en aleaciones como microconstituyente con concentraciones que oscilan entre el 0,01 y el 3%.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARATOS, MATERIALES, CONDICIONES DE TRABAJO Y PRODUCTOS EMPLEADOS

APARATOS Y MATERIALES:

Espectrógrafo: Hilger, modelo E-478.303, de gran dispersión y montaje Litrow

Rendija: De 1mm de longitud y 15 μ de anchura.

Lente auxiliar: Hilger, F-1167, para alinear el foco emisor con la rendija.

Microfotómetro: Hilger, modelo H-671.301, en su modalidad de no registrador.

Material fotografico: Película Spectrum Analysis n.º 1; revelador D-19; fijador rápido.

Electrodos: Cobre electrolítico (El cátodo de 4 mm de profundidad y 1,5 mm de diámetro, y forma cónica con 60° de inclinación).

CONDICIONES DE TRABAJO

Excitación: Arco de corriente continua.

Voltaje: 230 voltios.

Intensidad: 6 amperios

Distancia entre los electrodos: 2 mm.

Tiempo de excitación: 60 segundos por cada paso de chasis.

PRODUCTOS EMPLEADOS

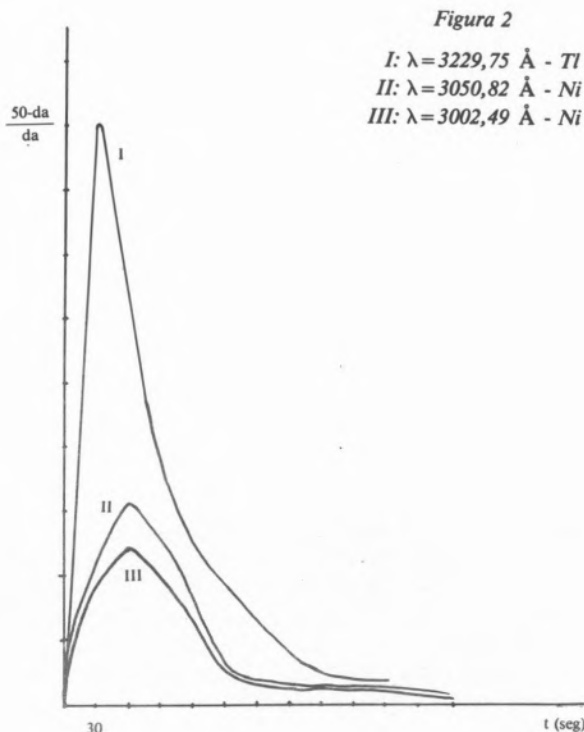
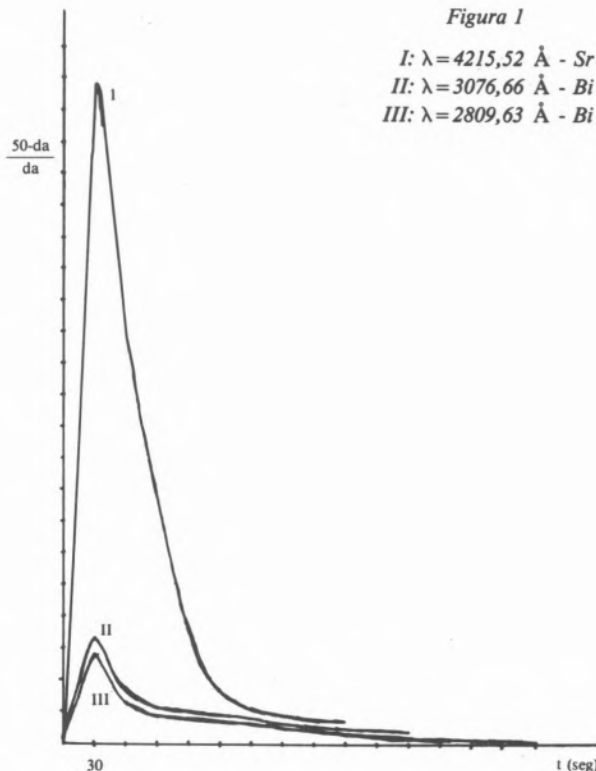
Los productos empleados son: Bi_2O_3 , SO_4Sr , Tl_2O_3 , NiO , ZnO , Nb_2O_5 , NaCl , V_2O_5 , de pureza espectroquímica comprobada en nuestro Centro.

2.2 — CURVAS DE VOLATILIDAD

Para confirmar el carácter volátil o fijo de los elementos en estudio, conocido no obstante, por sus puntos de ebullición, y con el fin de determinar el tiempo de exposición más adecuado, se considera interesante obtener sus curvas de volatilidad.

Estas curvas se construyen a partir de patrones espectrales en los que la concentración del elemento es del (1,00%), operando en las siguientes condiciones: Se introducen en el electrodo 8 mg. del patrón correspondiente, y se registran los diferentes espectrogramas dando pasos de chasis cada 30 segundos sin apagar el arco, hasta un total de diez minutos. Se mide la densidad de ennegrecimiento de las líneas analíticas del elemento en estudio, eligiendo las más sensibles y representando estos valores previamente corregidos, en función de los tiempos de exposición. Los resultados obtenidos se reflejan en las figs. 1, 2, 3 y 4, de las que se deduce:

- 1) Las parejas seleccionadas están formadas por un elemento más volátil y otro más fijo, corroborando la concordancia con la temperatura de ebullición de dichos elementos.
- 2) Se selecciona el tiempo de exposición de 30 segundos, ya que en este período se consigue el quemado total de la muestra.



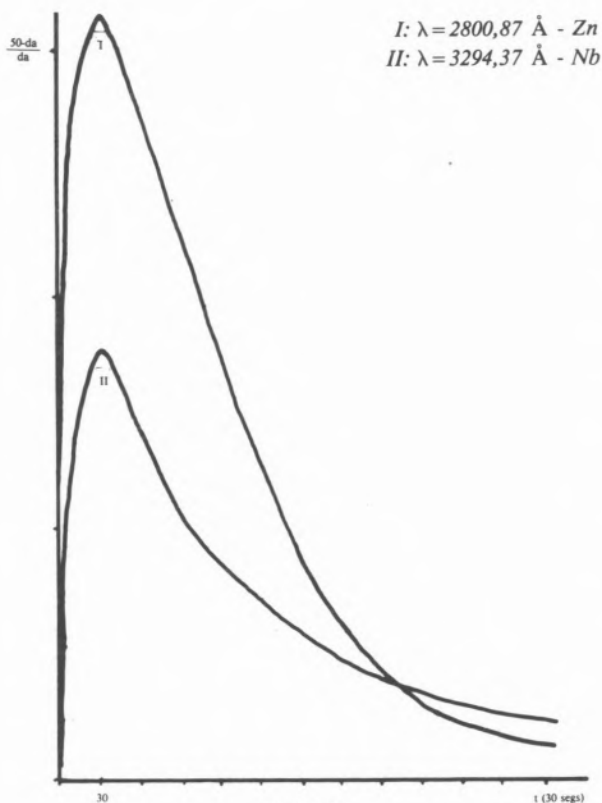


Figura 3

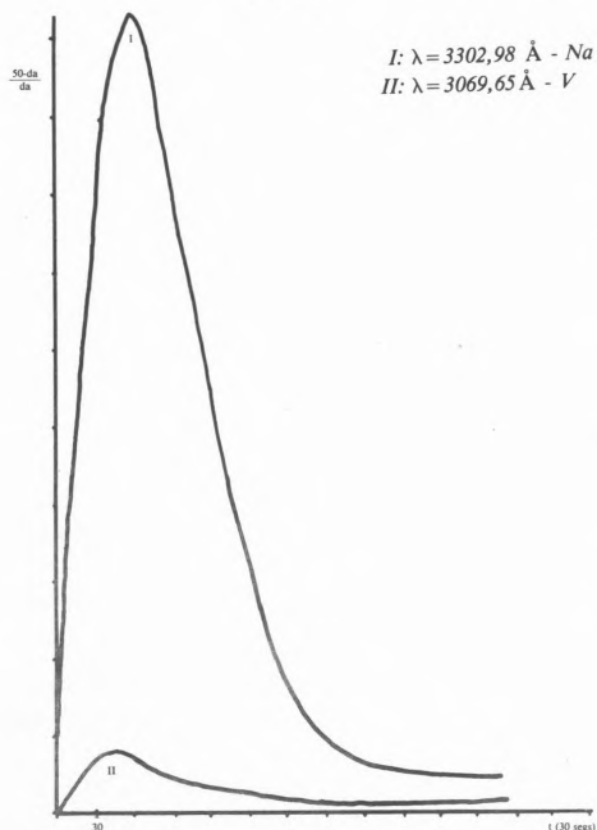


Figura 4

2.3 — ESTUDIO DEL «EFECTO MATRIZ»

Para estudiar el «efecto matriz» que se ejercen las parejas de elementos seleccionadas, se preparan una serie de muestras espectrales, en las que los elementos que componen las parejas están alternativamente — como macroconstituyente y como microconstituyente.

En la preparación de las mismas se introduce un óxido que actúa como patrón interno, de forma que pueda actuar como tal patrón para los dos elementos, y además como regulador espectroquímico. El patrón interno seleccionado es el óxido ferrico, en la cantidad de 0,1 g. que corresponde al 10%, teniendo en cuenta que el peso total del patrón interno es de 1 g.

En las muestras espectrales preparadas para llevar a cabo este estudio, el microconstituyente, se introduce siempre en una concentración del 1% de elemento. El macroconstituyente, en condiciones variables, generalmente superior al 50%. Para cada pareja en estudio se preparan 6 muestras o patrones espectrales de la manera siguiente:

- Patrón P₁ — Contiene el macroconstituyente del patrón P₂ en igual concentración.
- Patrón P₂ — Contiene la mezcla de ambos elementos. El primero como macroconstituyente y el segundo como microconstituyente.
- Patrón P₃ — Contiene el microconstituyente del patrón P₂ en igual concentración.
- Patrón P₄ — Contiene el macroconstituyente del patrón P₅ en igual concentración.
- Patrón P₅ — Contiene la mezcla de ambos elementos. El primero como microconstituyente y el segundo como macroconstituyente.
- Patrón P₆ — Contiene el microconstituyente del patrón P₅ en igual concentración.

En todos los casos se emplea como base diluyente CuO. De cada una de las muestras patrón se obtienen dos registros espectrales, para compensar los errores instrumentales [4-12].

2.4 — EXPOSICION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos, se exponen en la Tabla 1. La primera columna refleja las muestras o patrones espectrales. En la segunda columna, figuran las concentraciones de los patrones, expresadas en %

En la tercera columna se tabulan la longitud de onda de las líneas elegidas para cada pareja, y en la última figuran las intensidades de las líneas analíticas seleccionadas para cada elemento, incluyendo el patrón interno. A los datos facilitados por el microfotómetro se les aplica la corrección de SEIDEL, se-

gún la cual y teniendo en cuenta que la escala galvanométrica de nuestro aparato va de 0 a 50, el logaritmo de la concentración del elemento es proporcional a $\log 50 \cdot da/da$, en la que da , es la desviación galvanométrica de la línea medida.

Tabla 1

Muestras o Patrones espectrales	Concentración del elemento	Longitud de onda de la línea (A)	50-da/da	Muestras o Patrones espectrales	Concentración del elemento	Longitud de onda de la línea (A)	50-da/da
Bi(M)	78,85%	2938,30	17,05	Nb(M)	62,04%	3130,78	10,51
Bi(M)-Sr(m)	78,85%-1,00%	3938,30-3464,46	24,78-0,79	Nb(M)-Zn(m)	62,04%-1,00%	3130,78-3072,66	10,90-1,78
Sr(m)	1,00%	3464,46	0,53	Zn(m)	1,00%	3072,66	2,52
Bi(m)	1,00%	2938,30	1,80	Nb(m)	1,00%	3130,78	1,76
Bi(m)-Sr(M)	1,00%-88,89%	2938,30-3464,46	1,66-24,25	Nb(m)-Zn(M)	1,00%-40,00%	3130,78-3072,78	0,51-6,07
Sr(M)	88,89%	3464,46	26,04	Zn(M)	40,00%	3072,78	5,45
Sr(M)	88,89%	3464,46	26,04	Zn(M)	40,00%	3072,78	5,45
Sr(M)-Bi(m)	88,89%-1,00%	3464,46-2938,30	24,25-1,66	Zn(M)-Nb(m)	40,00%-1,00%	3072,76-3130,78	5,45-0,51
Bi(m)	1,00%	2938,30	1,80	Nb(m)	1,00%	3130,78	1,76
Sr(m)	1,00%	3464,46	0,53	Zn(m)	1,00%	3072,78	2,52
Sr(m)-Bi(M)	1,00%-78,85%	3464,46-2938,30	0,79-24,78	Zn(m)-Nb(M)	1,00%-62,04%	3072,66-3130,78	1,78-10,90
Bi(M)	78,85%	3938,30	17,05	Nb(M)	62,04%	3130,78	10,51
Tl(M)	40,00%	3229,75	12,53	Na(M)	34,70%	3302,37	12,33
Tl(M)-Ni(m)	40,00%-1,00%	3229,75-3054,32	14,47-1,54	Na(M)-V(m)	34,70%-1,00%	3302,37-3067,11	11,07-0,50
Ni(m)	1,00%	3054,32	1,58	V(m)	1,00%	3067,11	1,24
Tl(m)	1,00%	3229,75	0,81	Na(m)	1,00%	3302,37	1,92
Tl(m)-Ni(M)	1,00%-69,85%	3229,75-3054,32	0,82-4,59	Na(m)-V(M)	1,00%-48,99%	3302,37-3067,11	0,93-6,82
Ni(M)	69,85%	3054,32	8,75	V(M)	48,99%	3067,11	7,55
Ni(M)	69,85%	3054,32	8,75	V(M)	48,99%	3067,11	7,55
Ni(M)-Tl(m)	69,85%-1,00%	3054,32-3229,75	4,59-0,82	V(M)-Na(m)	48,99%-1,00%	3067,11-3302,37	6,82-0,43
Tl(m)	1,00%	3229,75	0,81	Na(m)	1,00%	3302,37	1,92
Ni(m)	1,00%	3054,32	1,58	V(m)	1,00%	3067,11	1,24
Ni(m)-Tl(M)	1,00%-40,00%	3054,32-3229,75	1,54-14,47	V(m)-Na(M)	1,00%-34,70%	3067,11-3302,37	0,50-11,07
Tl(M)	40,00%	3229,75	12,53	Na(M)	34,70%	3302,37	12,33

3 — DISCUSION DE LOS RESULTADOS

PAREJA Bi-Sr

El Bi macroconstituyente, tiene un valor algo superior en la intensidad de sus líneas cuando está acompañado del Sr microconstituyente, a cuando esta

solo. Esto es debido a que al ser el Sr un elemento muy fijo, favorece la destilación fraccionada, aumentando ligeramente la sensibilidad de las líneas del Bi, que es el elemento que antes destila. No es tan apreciable este efecto en el caso del Bi microconstituyente. El Sr excita ligeramente las líneas espectra-

les del Bi al menos en las concentraciones empleadas en este estudio. Lo contrario le ocurre al Sr como parece lógico, ya que mientras existe Bi, el Sr no se excita, yendo en perjuicio de su sensibilidad, y siendo mas notable este fenómeno cuando está como microconstituyente en los patrones.

PAREJA TI-Ni

El Tl tiene exaltada la intensidad de sus líneas cuando está mezclado con el Ni, tanto en concentraciones macro como microconstituyente. Esto se debe a la mayor volatilidad del Ni respecto al Tl. Lo contrario le ocurre al Ni, en que tanto en sus concentraciones macro como microconstituyente, la intensidad de sus líneas disminuyen cuando están en presencia de Tl.

PAREJA Zn-Nb

En esta serie de patrones observamos que ambos elementos cuando están presentes como macroconstituyentes. hacen que disminuya acusadamente la intensidad de línea del elemento que se les enfrenta como microconstituyente, y que cuando actúan como microconstituyentes, la intensidad de líneas del elemento que actúa como macroconstituyente aumente ligeramente, ya sea en ambos casos tanto el elemento más fijo como el más volátil, por lo que se deduce que, en nuestras condiciones de trabajo, son las diferencias de concentración y no las de volatilidad las que influyen en el análisis espectroquímico cuantitativo, y lo hacen en el sentido señalado anteriormente.

PAREJA Na-V

En esta serie de patrones hemos visto que los elementos que actúan como macroconstituyentes producen un error por defecto, muy acusado, en la intensidad de las líneas del microconstituyente.

Por otra parte, se aprecia que la intensidad de la línea espectral de los elementos que actúan como macroconstituyentes presenta un ligero error por defecto cuando están acompañados del microconstituyente en relación a cuando están solos.

Como estas apreciaciones son tanto para el elemento más volátil como para el más fijo, llegamos a la conclusión de que en este caso también es la concen-

tración y no la diferencia de volatilidad las que influyen en el análisis cuantitativo.

Como consecuencia de todo lo que procede se llega a la conclusión, de que fundamentalmente es el "efecto matriz" el que justifica la influencia recíproca entre elementos de diferente volatilidad, en el sentido de exaltar ó disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

Tabla 2

Elementos	Factores de corrección de intensidad para su determinación cuantitativa
Bi-M	1,66
Bi-m	0,86
Sr-M	1,00
Sr-m	1,11
Tl-M	1,20
Tl-m	1,10
Ni-M	0,79
Ni-m	0,95
Zn-M	0,97
Zn-m	2,86
Nb-M	0,89
Nb-m	3,88
V-M	1,06
V-m	2,53
Na-M	1,07
Na-m	1,33

En cada caso concreto, es posible pues conocer el porcentaje de error que se comete en la determinación cuantitativa de cada elemento, lo que permite calcular el factor de corrección de su concentración, según figura en la Tabla 2.

Recibido 28. Julio. 1981

BIBLOGRAFIA

- [1] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quim. Anal.*, **16**(6), 159-167 (1962).
- [2] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quim. Anal.*, **21**, 77-81 (1967).
- [3] C. ALVAREZ HERRERO, F. BURRIEL MARTI, M. A. PALACIOS CORVILLO, *Inf. Quim. Anal.*, **26**, 126-134 (1972).
- [4] G. W. SCHRENK, "Analytical Atomic Spectroscopy", Plenum Press, New York and London (1975).
- [5] P. W. J. M. BOUMANS, "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger and Watts Ltd., London (1966).
- [6] J. MIKA, T. TORIK, "Analytical Emission Spectroscopy Fundamentals", Publishing House of the Hungarian Academy of Science, Budapest (1978).

- [7] T. TOROK, J. MIKA, E. GEGUS, "Emission Spectrochemical Analysis", Adan Hilger Ltd. (1977).
- [8] Z. G. FRATKIM, O. N. NIKITINA, M. P. SEMOV, D. M. SHRARTS, K. I. ZILBERHTEIN, "Spectrochemical Analysis of Pure Substances", Adan Hilger Ltd. (1977).
- [9] GROVE, El. Analytical Spectroscopy Series, vol. I, partes 1 and 2, Marcel Dekker, New York (1971-72).
- [10] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *An. Edaf y Fisiol., Veg.* XVIII, n.º 1 (1959).
- [11] K. LOTZBUCHER, E. WERNWO, DZIN, A. GEOFFREY, *Inorg. Chem.*, **19** (12), 3767-76 (1980).
- [12] J. KELSALL, K. CARLSON, *J. Phys. Chem.*, **84** (9), 951-9 (1980).

ABSTRACT

Spectrochemical Study of the Matrix Effect in Couples of Elements of Different Volatility — V.

We study by spectrochemical way the influence "matrix effect" on couples of elements of different volatility in the following binary combinations: Tl-Ni; Bi-Sr; V-Na; and Nb-Zn; in which each element acts as a macroconstituent or a microconstituent, according to the cases.

It is observed that, fundamentally, "the matrix effect" justifies the reciprocal influence, between elements of different volatility, to the effect that enhances or decreases the intensity of their spectral lines.



COMPUTAÇÃO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO — IX* — CÁLCULO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO E ANÁLISE DAS SUAS CARACTERÍSTICAS

A. A. S. C. MACHADO
C. I. Q. (U. P.), Departamento de Química
Faculdade de Ciências
4000 PORTO — PORTUGAL

(*) Parte VIII: ref. [5]

1 — INTRODUÇÃO

O recrudescer recente do interesse por diagramas para exprimir resultados de cálculos referentes a equilíbrios de ácido-base [1-6] induziu-nos à publicação, neste artigo, dos resultados de um estudo do traçado e análise das características das curvas de neutralização, realizado por computação, na sequência dos estudos relatados nos artigos anteriores desta série [5, 7-12]. Apresenta-se um método geral para o traçado de curvas de neutralização, bem como diagramas de variações de pH na vizinhança dos pontos de equivalência das curvas de neutralização de ácidos monopróticos e ácidos dipróticos com base forte.

2 — MÉTODO DE CÁLCULO PARA O TRAÇADO DE CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO

O traçado de uma curva de neutralização consiste no cálculo repetido dos valores de pH, a partir da eliminante apropriada, com valores das concentrações analíticas recalculadas em cada ponto, para atender não só às variações da concentração da espécie titulante resultantes das sucessivas adições de titulante, como também às variações de outras concentrações por efeito de diluição. Quando se usa computação, para facilitar a programação do algoritmo, a eliminante deve ser suficientemente geral para se manter a mesma durante toda a titulação, pelo que deve dizer respeito à mistura das partículas do titulado com a partícula titulante. Por exemplo, na titulação de um ácido intermédio ou fraco com base forte, pode calcular-se o pH recorrendo sucessivamente a três eliminantes diferentes:

1.^a) Antes do ponto de equivalência: solução de par conjugado de ácido-base:

$$|H^+|^3 + (K_a + b)|H^+|^2 - (aK_a + K_{ag})|H^+| - K_a K_{ag} = 0 \quad (1)$$

2.^a) No ponto de equivalência: solução pura de base fraca ou intermédia (K_a é a constante de acidez do respectivo ácido conjugado):

$$|H^+|^3 + (K_a + b)|H^+|^2 - K_{ag}|H^+| - K_a K_{ag} = 0 \quad (2)$$

3.^a) Depois do ponto de equivalência: solução de mistura de duas bases, uma forte (concentração b_1) e a outra intermédia ou fraca (concentração b_2 , K_a é a constante de acidez do respectivo ácido conjugado):

$$|H^+|^3 + [K_a + (b_1 + b_2)]|H^+|^2 - (-b_1K_a + K_{ag})|H^+| - K_aK_{ag} = 0 \quad (3)$$

No entanto, é preferível usar a eliminante referente à mistura de um ácido intermédio ou fraco com base forte

$$|H^+|^3 + (K_a + b)|H^+|^2 - [(a-b)K_a + K_{ag}]|H^+| - K_aK_{ag} = 0 \quad (4)$$

pois esta equação permite calcular o pH em qualquer uma das três situações. Note-se que esta última equação inclui as anteriores como casos particulares. Por exemplo, uma mistura de ácido intermédio ou fraco (concentração a) com base forte (concentração b) em defeito ($b < a$), é equivalente a uma mistura de ácido e base conjugadas com concentrações respectivamente $a' = a - b$ e $b' = b$; eliminando a e b , por meio destas expressões, na equação (4), obtém-se, justamente, a expressão (2).

Na tabela 1 apresentam-se as eliminantes apropriadas para o cálculo de curvas de neutralização por computação nos casos vulgares que se encontram na prática. Incluem-se, apenas, as eliminantes referentes à titulação de um ácido (ou mistura de ácidos), usado como titulado, com base, usada como titulante. As eliminantes dos casos inversos podem ser obtidas atendendo à simetria dos fenómenos de ácido-base e à simetria das eliminantes com respeito aos parâmetros que definem um ácido (a , K_a) e uma base (b , K_b) e às concentrações $|H^+|$ e $|OH^-|$, conforme se discutiu anteriormente [7]. A notação usada é a descrita anteriormente [7, 13].

O cálculo de curvas de neutralização pode ser realizado facilmente, por computação, com base na subrotina pH descrita em [13] ou noutra subrotina

mais simples em que o método de Newton-Raphson para a determinação do valor final de raiz da eliminante é substituído pelo método das bissecções sucessivas. Esta substituição tem vantagens porque diminui o tempo de execução no computador [14], além de simplificar suficientemente o algoritmo de modo a ele ser executável numa máquina de calcular programável (por exemplo, Texas TI59). Exemplos de programas (listagens em FORTRAN IV) para realização dos cálculos poderão ser fornecidos pelo autor, a pedido.

3 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Os cálculos para o traçado dos diagramas de variação brusca de pH na vizinhança dos pontos de equivalência apresentados e discutidos a seguir foram realizados num computador CNR 4100 por meio de programas que calculam o pH nos pontos de equivalência e nos extremos definidores das respectivas vizinhanças, repetitivamente, para valores diversos da ou das constantes de acidez do ácido e da sua concentração. Como anteriormente [7-12], os resultados foram obtidos como tabelas, a partir dos quais se traçaram os diagramas.

4 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

A fig. 1 é um diagrama de variações de pH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência (ΔpH) da curva de neutralização de 25 cm³ de ácido não muito forte, com a concentração indicada, com base muito forte 0,1 M. Representa-se, em função do pK_a do ácido, o pH 1% antes do ponto de equivalência (curva inferior), no ponto de equivalência (curva intermédia) e 1% depois do ponto de equivalência (curva superior). O ΔpH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência é dado pela distância entre as curvas superior e inferior, conforme indicado pelo segmento com setas para o caso referente a ácido 0,1 M. O diagrama mostra a extensão em que o ΔpH decresce à medida que se consideram ácidos mais fracos.

Tabela 1
ELIMINANTES PARA O CÁLCULO DE CURVAS
DE NEUTRALIZAÇÃO

$A_1 H^+ ^n + \dots + A_n H^+ + A_{n+1} = 0$	
Ácido forte titulado com base forte	
$n = 2$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = -(a-b)$	
$A_3 = -K_{ag}$	
Ácido fraco (monoprótico) titulado com base forte	
$n = 3$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = K_a + b$	
$A_3 = -[K_a(a-b) + K_{ag}]$	
$A_4 = -K_a K_{ag}$	
Mistura de dois ácidos, um forte (a_1) e outro fraco (a_2), titulada com base forte	
$n = 3$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = K_a - a_1 + b$	
$A_3 = -[K_a(a_1 + a_2 - b) + K_{ag}]$	
$A_4 = -K_a K_{ag}$	
Mistura de dois ácidos (fracos) monopróticos, titulada com base forte	
$n = 4$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = K_{a1} + K_{a2} + b$	
$A_3 = K_{a1}K_{a2} - K_{a1}(a_1 - b) - K_{a2}(a_2 - b) - K_{ag}$	
$A_4 = -[K_{a1}K_{a2}(a_1 + a_2 - b) + (K_{a1} + K_{a2})K_{ag}]$	
$A_5 = -K_{a1}K_{a2}K_{ag}$	
Ácido diprótico titulado com base forte	
$n = 4$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = K_{a1} + b$	
$A_3 = K_{a1}K_{a2} - K_{a1}(a - b) - K_{ag}$	
$A_4 = -K_{a1}[K_{a2}(2a - b) + K_{ag}]$	
$A_5 = -K_{a1}K_{a2}K_{ag}$	
Ácido diprótico, forte na primeira protólise e fraco na segunda, titulado com base forte (*)	
$n = 4$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = K_{a2} - a + b$	
$A_3 = -[K_{a2}(2a - b) + K_{ag}]$	
$A_4 = -K_{a2}K_{ag}$	
(*) Este caso é matematicamente equivalente ao da titulação com base forte de uma mistura de dois ácidos, um forte (a_1) e outro fraco (a_2) com concentrações iguais ($a_1 = a_2 = a$).	

Anião HA^- derivado do ácido diprótico H_2A , titulado como ácido, com base forte (**)

$n = 4$	
$A_1 = 1$	
$A_2 = K_{a1} + a + b$	
$A_3 = K_{a1}K_{a2} + K_{a1}b - K_{ag}$	
$A_4 = -K_{a1}[K_{a2}(a - b) + K_{ag}]$	
$A_5 = -K_{a1}K_{a2}K_{ag}$	
(**) Este caso corresponde à titulação com base forte do ácido diprótico respectivo, a partir do primeiro ponto de equivalência; a eliminante pode ser obtida a partir da deste caso por substituição de b por $a + b$.	

Ácido triprótico, titulado com base forte

$n = 5$
$A_1 = 1$
$A_2 = K_{a1} + b$
$A_3 = K_{a1}K_{a2} - K_{a1}(a - b) - K_{ag}$
$A_4 = -K_{a1}[K_{a2}(2a - b) + K_{ag} - K_{a2}K_{a3}]$
$A_5 = -K_{a1}K_{a2}[K_{a3}(3a - b) + K_{ag}]$
$A_6 = -K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{ag}$

Ácido forte titulado com base fraca

$n = 3$
$A_1 = K_b$
$A_2 = -K_b(b - a) + K_{ag}$
$A_3 = -(a + K_b)K_{ag}$
$A_4 = -K_{ag}^2$

Ácido fraco (monoprótico) titulado com base fraca

$n = 4$
$A_1 = K_b$
$A_2 = K_a K_b + b K_b + K_{ag}$
$A_3 = (K_a - K_b)K_{ag} - K_a K_b(a - b)$
$A_4 = -K_{ag}(a K_a + K_a K_b + K_{ag})$
$A_5 = -K_a K_{ag}^2$

Mistura de dois ácidos, um forte (a_1) e outro fraco (a_2),
titulada com base fraca

$n = 5$
$A_1 = K_b$
$A_2 = K_b(b - a_1) + K_b K_a + K_{ag}$
$A_3 = -[K_a K_b(a_1 + a_2 - b) + a_1 K_{ag} + K_{ag}(K_b - K_a)]$
$A_4 = -K_a K_{ag}(a_1 + a_2 + K_b) - K_{ag}^2$
$A_5 = -K_a K_{ag}^2$

Partícula anfiprótica, titulada como ácido,
com base forte (***)

$n = 4$
$A_1 = K_b$
$A_2 = K_{ag} + (c + b)K_b$
$A_3 = K_{ag}(K_a - K_b) + K_{ag}b$
$A_4 = -K_{ag}[K_a(c - b) + K_{ag}]$
$A_5 = -K_a K_{ag}$

(***) Este caso corresponde à titulação com base forte do anião HA^- derivado de um ácido diprótico H_2A , com $a = c$, $K_{a1} = K_{ag}/K_b$ e $K_{a2} = K_a$.

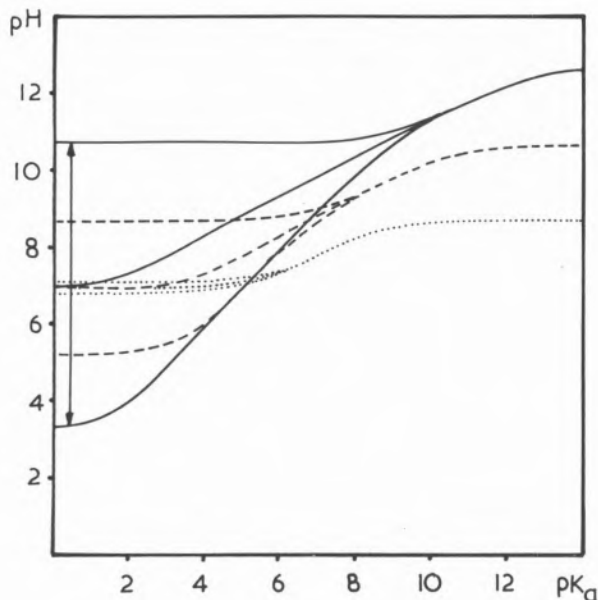


Fig. 1

Diagrama de variações de pH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência da curva de neutralização de 25 cm^3 de ácido não muito forte com base muito forte $0,1 \text{ M}$, representadas em função do pK_a . Concentração de ácido: — 10^{-1} M ; - - - 10^{-3} M ; 10^{-5} M .

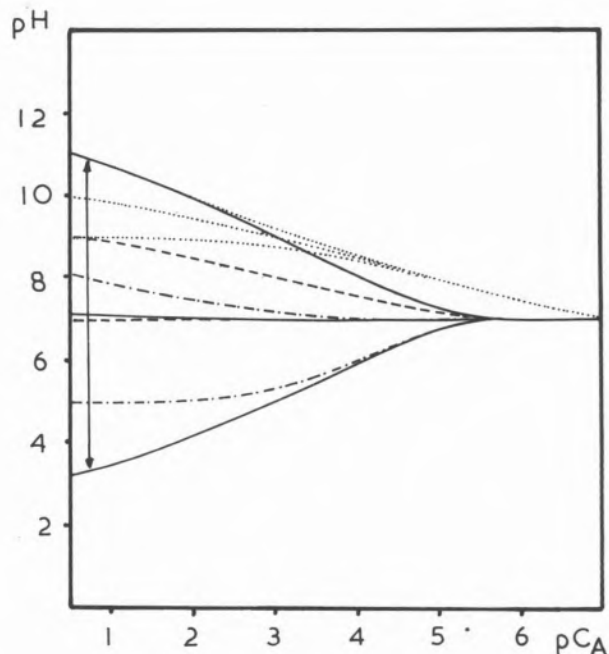


Fig. 2

Diagrama de variações de pH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência da curva de neutralização de 25 cm^3 de ácido não muito forte com base muito forte $0,1 \text{ M}$, representadas em função do pC_A . O pK_a foi usado como parâmetro: — 1; - - - - 3; - - - - 5; 7. As curvas superiores a traço-ponto e a tracejado coincidem com a curva a cheio que se representa.

Na fig. 2 apresenta-se uma forma alternativa do diagrama, em que se usou a concentração do ácido como abcissa (e o pK_a como parâmetro). Esta forma do diagrama mostra melhor o modo como o ΔpH decresce à medida que diminui a concentração do ácido titulado.

Na fig. 3 apresentam-se diagramas de variações de pH nas vizinhanças dos pontos de equivalência da curva de neutralização de 50 cm^3 de ácido diprótico com base forte $0,1 \text{ M}$. Como o ácido envolve duas constantes, optou-se por fazer a representação do pH em função de pK_{a2} em abcissa, para valores diversos de pK_{a1} (ver legenda). Apresentam-se diagramas para duas concentrações de ácido, 10^{-1} M (a cheio) e 10^{-3} M (a tracejado). Em cada diagrama, a família de linhas inferior diz respeito ao primeiro ponto de equivalência, a superior ao segundo. Como é, necessariamente, $\text{pK}_{a2} > \text{pK}_{a1}$, as curvas de família superior são representadas a ponteadas no

intervalo de pH de 0 a pK_{a1} , onde não têm significado físico. Em cada família de três linhas a inferior diz respeito a 1% antes do ponto de equivalência, a intermédia a este ponto e a superior a 1% depois; o ΔpH é dado pela distância entre a curva superior e a curva inferior.

Além de mostrarem que, como para o caso do ácido monoprótico, o ΔpH na vizinhança de cada ponto de equivalência é tanto maior quanto maior for a concentração e quanto maior for a constante de acidez da protólise a que o ponto de equivalência se refere, os diagramas permitem concluir facilmente se, em determinadas condições experimentais, se observam, ou não, duas variações bruscas de pH, isto é, se as duas neutralizações sucessivas são, ou não, separáveis. Mais precisamente, uma análise atenta dos diagramas permite concluir que só se observam duas variações bruscas de pH se os valores de pK_{a1} e pK_{a2} diferirem de mais de quatro unidades.

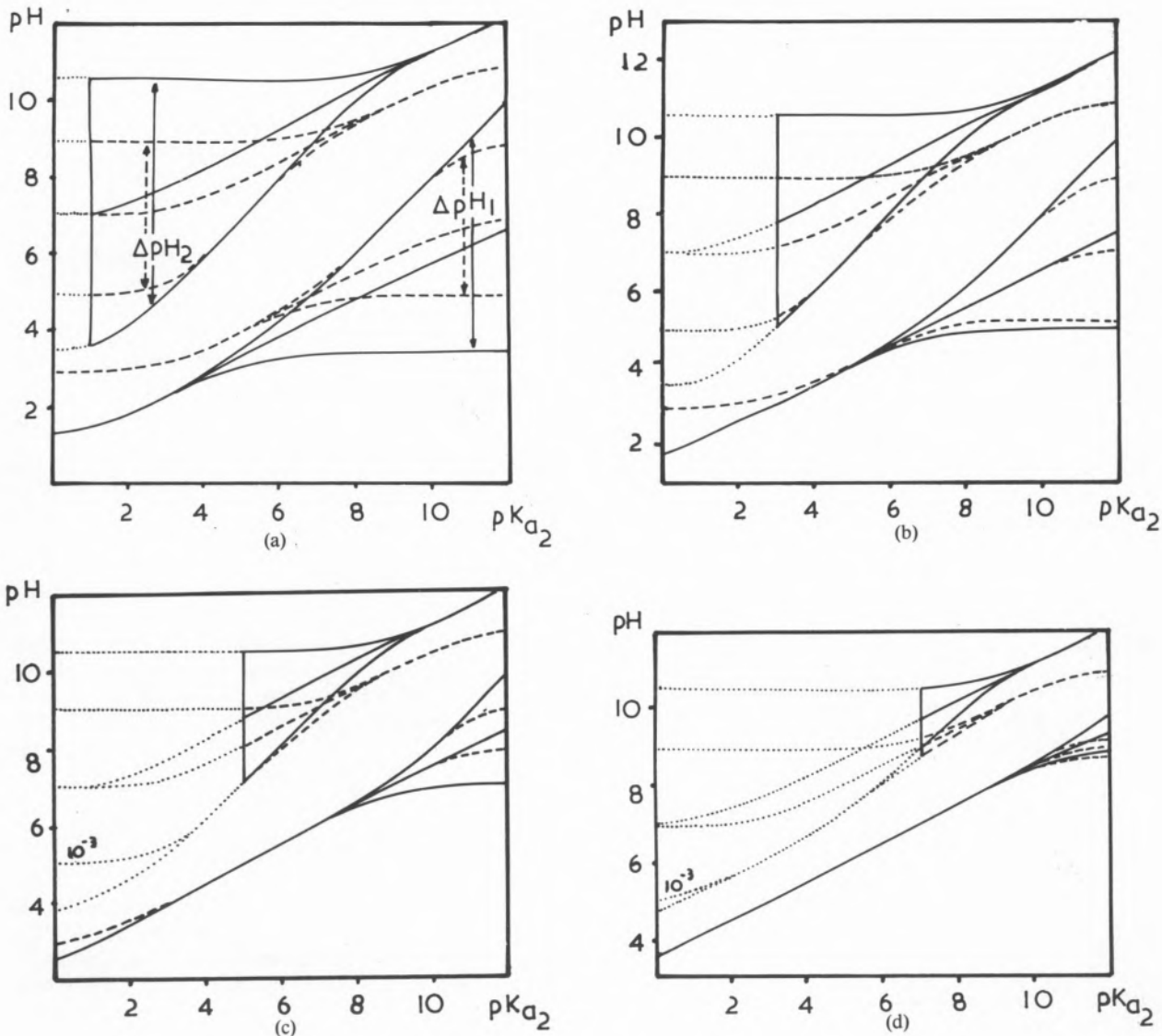


Fig. 3

Diagramas de variações de pH nas vizinhanças ($\pm 1\%$) dos pontos de equivalência da curva de neutralização de 50 cm^3 de ácido diprótico com base muito forte $0,1\text{ M}$, representadas em função do pK_{a2} do ácido. Cada figura diz respeito a um valor da pK_{a1} do ácido: (a) 1; (b) 3; (c) 5; (d) 7; e contém curvas referentes a ácido 10^{-1} M (a cheio) e 10^{-3} M (a tracejado). A família de três linhas inferior diz respeito ao primeiro ponto de equivalência, a superior ao segundo; em ambos os casos o ΔpH na vizinhança ($\pm 1\%$) do ponto de equivalência é dada pela distância entre a curva superior e a inferior (ver fig. a). O significado das linhas a ponteeado é explicado no texto.

5 — CONCLUSÕES

O traçado de curvas de titulação por computação mediante programas com base na subrotina pH [13] descrito neste artigo é, em virtude de esta não requerer um valor inicial da raiz da eliminante para a sua resolução numérica, muito simples de implementar. Apesar da simplicidade, é muito preciso: pode obter-se um grande número de pontos da cur-

va com a precisão desejada, seja qual for a complexidade do sistema, pois não é necessário proceder a simplificações químicas da eliminante. Ao contrário do que sucede com outros processos [15-21] que têm sido usados para o traçado computacional de curvas de neutralização, o presente processo é absolutamente geral (apenas o usado por BRAND [17] se lhe pode comparar). O processo é apenas limitado pelo conhecimento dos valores das constantes de protó-

lise dos ácidos em jogo, nas condições de temperatura e meio a que a curva se refere, como aliás qualquer outro.

O estudo realizado sobre as variações de pH nas vizinhanças dos pontos de equivalência mostra, mais uma vez, a utilidade de diagramas na apresentação compacta de resultados de cálculo de equilíbrio químico. Os diagramas de variações de pH nas vizinhanças dos pontos de equivalência apresentados nas figs. 1-3 permitem resolver expeditamente não só os problemas triviais para que o traçado clássico das curvas de neutralização constituia solução (executabilidade de titulações visuais e escolha de indicadores) mas também outros de diferente natureza, referentes a titulações potenciométricas. Por exemplo, uma consulta ao diagrama apropriado indica a zona de pH de uma titulação em que será necessário fazer leituras para determinar o ponto final pelo método da segunda derivada [22] (zona restrita de variação brusca de pH, compreendendo o ponto de equivalência); ou, alternativamente, se se pretender usar o método de Gran [23-25] para a determinação do ponto final, as zonas onde não há variações bruscas de pH e se devem fazer as leituras.

Recebido 5. Junho. 1981

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. NARASAKI, *Talanta*, **26**, 605 (1979).
- [2] *Idem, idem*, **27**, 187 (1980).
- [3] *Idem, idem*, **27**, 193 (1980).
- [4] *Idem, idem*, **27**, 409 (1980).
- [5] A. A. S. C. MACHADO, *Talanta*, **27**, 1099 (1980).
- [6] S. DOELLER, *Anal. Chim. Acta*, **115**, 261 (1980).
- [7] A. A. S. C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
- [8] *Idem, idem*, **13**, 236 (1971).
- [9] *Idem, idem*, **14**, 1 (1972).
- [10] *Idem, idem*, **14**, 7 (1972).
- [11] *Idem, idem*, **15**, 133 (1973).
- [12] *Idem, idem*, **16**, 65 (1974).

- [13] *Idem, idem*, **13**, 14 (1971).
- [14] E. BEIRA, comunicação particular.
- [15] D. DYRSSEN, D. JAGNER, F. WENDELIN, "Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures", Almquist & Wiksell, Stockholm (1968).
- [16] H. R. ELLISON, *J. Chem. Ed.*, **51**, 738 (1974).
- [17] G. BRENNEMAN, *J. Chem. Ed.*, **51**, 812 (1974).
- [18] M. J. D. BRAND, *J. Chem. Ed.*, **53**, 771 (1976).
- [19] E. STILL, R. SARA, *J. Chem. Ed.*, **54**, 348 (1977).
- [20] G. E. KNUDSON, D. NIMROD, *J. Chem. Ed.*, **54**, 351 (1977).
- [21] A. OLIN, B. WALLEN, *Talanta*, **25**, 720 (1978).
- [22] H. P. WILLIAMS, *J. Chem. Ed.*, **56**, 237 (1979).
- [23] I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL, E. J. MEEHAN, S. BRUCKENSTEIN, "Quantitative Chemical Analysis", 4.^a edição, Collier-MacMillan, London, p. 772 (1969).
- [24] G. GRAN, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 559 (1950).
- [25] G. GRAN, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- [26] F. J. C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI, *J. Chem. Ed.*, **42**, 375 (1965).

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Lic. D. Maria Assunção Costa Lima o trabalho de submissão dos dados ao computador e ao Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto as facilidades concedidas para utilização do computador NCR 4100.

RESUMO

Apresenta-se um método geral para o traçado de curvas de neutralização por computação e diagramas de variações de pH na vizinhança dos pontos de equivalência das curvas de neutralização de ácidos monoproticos e ácidos diproticos com base forte.

ABSTRACT

Computation of Chemical Equilibrium in Solution — IX — Calculation and Properties of Acid-Base titration Curves
A general procedure for computer calculation of acid-base titration curves has been developed. Diagrams showing pH breaks in the vicinity of equivalence points for titrations of mono- and diprotic acids with strong base have been developed and their usefulness is discussed.



CRYSTAL-CHEMISTRY OF BORATES *

Boron presents two kinds of coordination, triangular and tetrahedral. A crystal-chemical classification is described founded in the number of atoms characteristics of the fundamental building block. Also some examples are given in this paper.

(*) Communication presented at VII Congresso Iberoamericano de Cristalografía, Coimbra, September 1981.
Manuscript received 29.3.1982.

Boron, like silicon is found very abundantly in nature in the form of oxygenated compounds. Structural studies of silicates have shown that, in almost all these compounds, the silicon is surrounded by a tetrahedral group of four oxygen atoms, and, according to this, they may be classified by the ratio O:Si. The borates might be expected to be based in BO_3 coordination groups, so that classification might be made in a similar way to that of silicates. In fact, the oxygenated chemistry of boron is much more complex, since the boron has been found not only with triangular coordination, but also with coordination index four. The borates in which all the boron atoms have coordination three, correspond to the simple previous outline, but, due to the two different coordination indices found in many of these compounds, there is no simple connection between the ratio O:B and the type of complex in the crystal.

It has not yet been understood what determines the coordination index of the boron in a particular compound. For example, in the α -metaboric acid, and also in calcium and potassium metaborates, all the boron atoms have triangular coordination, while both groups BO_3 and BO_4 exist in the monoclinic form of the metaboric acid. On the other hand, in zinc metaborate, and in another form of metaboric acid, γ -metaboric, all the boron atoms have coordination index four.

Recognition of this fact, as the result of structural studies, has led to revision of many formulas. For example, the structural formula of colemanite, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, is $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; bandilite is not $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, but $\text{CuClB}(\text{OH})_4$, and even borax, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, provides us with a good example of revision of a familiar chemical formula, since its structural formula is $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. On the other hand, zinc metaborate had always been formulated as $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, yet the true formula is $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$.

All these facts give a great interest to the study of the stereochemistry of boron.

We are now going to summarise some of the structural characteristics of the borates studied up to now in those aspects referring to the coordination of boron.

ORTHOBORIC ACID AND ORTHOBORATES

ORTHOBORIC ACID

In orthoboric acid, the plane $B(OH)_3$ molecules are joined by hydrogen bridges, forming layers.

ORTHOBORATES

The first X-ray studies established the plane form of the BO_3^3 ion, proving that the $InBO_3$, $ScBO_3$ and a form of the YBO_3 have the structure of calcite, and that the $LaBO_3$ has that of aragonite.

Similar, the ion BO_3^3 is present exclusively in cobalt, magnesium and zinc orthoborates. It is certain that, due to the stoichiometry of these compounds, orthoborate can not have any other anionic grouping than one based on BO_3 triangles.

PYROBORATES

Two rather different forms from pyroborate ion have been found in the corresponding salts of Mg and Co, although the grouping consists of two BO_3 triangles sharing a vertex. The essential difference lies in the angle formed by the BO_3 planes; in the $Co_2B_2O_5$, the angle is 7° and the two planes are rotated in the opposite direction, whereas in the $Mg_2B_2O_5$, the angle between the planes of the BO_3 groups is $22^\circ 19'$.

METABORIC ACID AND METABORATES

METABORIC ACID

The situation is more complex in this type of compounds, due to the existence of coordination indices three and four for the boron atom. For example, the structure of the form γ of metaboric acid consists of a cubic network in which the boron is coordinated wholly tetrahedrally: the β - HBO_2 , crystallizes in the monoclinic systems and the boron has double coordination, triangular and tetrahedral, whereas the α - HBO_2 contains exclusively BO_3 triangles sharing two vertices, and forming rings of six members in combining three of these BO_3 groups.

METABORATES

In metaborates cyclical and in chain ions have been found. The hexagonal ring formed for three BO_3 triangles, forms the cyclical anion $B_3O_6^3$ of sodium

and potassium metaborates which could, therefore, be written as $Na_3B_3O_6$, and $K_3B_3O_6$ respectively. BaB_2O_4 has the same unit.

In the metaborates, ions in infinite chain may exist; this is the case with calcium metaborate, in one of its forms, which contains chains of BO_3 triangles sharing the vertices, which is the analogous chain with piroxene SiO_3^2 .

On the other hand, CaB_2O_4 phase (III) of high pressure contains the unit $B_6O_{12}^{6-}$, consisting of the grouping of four BO_4 tetrahedrons and two BO_3 triangles, sharing among them all its vertices.

In an extreme situation, containing exclusively BO_4 tetrahedrons, there are the metaborates: $Zn_4O(BO_2)_6$, CuB_2O_4 , CaB_2O_4 phase (IV) of high pressure, and $LiBO_2$ (III).

OTHER BORATES

The borates whose stoichiometry is not included in the above sections, contain, apart from the ions cited above, other complex anions resulting from the combination of BO_4 tetrahedrons and BO_3 triangles.

Thus, a tetrahedron and four triangles sharing the four vertices of the first polyhedron, and in turn sharing a vertex among themselves, give rise to the ion $B_5O_{10}^{5-}$, which is part of the structure of potassium pentaborate, KB_5O_8 .

Two BO_4 groups and two BO_3 give rise to the unit B_4O_9 found in borax, $B_4O_7 \cdot Na_2 \cdot 10H_2O$. The same anionic unit exists in cadmium and zinc diborates, CdB_4O_7 , ZnB_4O_7 .

The combination of two BO_4 tetrahedra and one BO_3 triangle gives rise to the ion $[B_3O_4(OH)_3]_n^{2n-}$, found in colemanite, meyerhofferite and inyoite minerals, which are members of a series originally formulated as $Ca_2B_6O_{11} \cdot nH_2O$:

		<i>Structural formula</i>
$Ca_2B_6O_{11}$		
. $5H_2O$	Colemanite	$Ca B_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$
. $7H_2O$	Meyerhofferite	$Ca B_3O_3(OH)_5 \cdot H_2O$
. $9H_2O$	(synthetic)	$Ca B_3O_3(OH)_5 \cdot 2H_2O$
. $11H_2O$	(unknown)	
. $13H_2O$	Inyoite	$Ca B_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O$

Having seen it in this way it seems desirable to attempt a more coherent classification of borates.

PROPOSED PRINCIPLES FOR CLASSIFICATION OF BORATES

TENYSON in (1963) [1] presented a crystal-chemical classification of borates based on their analogy with silicates, using the terms nesoborates, soroborates, inoborates (chains), phylloborates (sheets) and tektoborates (three-dimensional network). This classification could be used if the number of boron atoms in the essential ring were stated as well as the proposed name. For example inyoite is a soroborate with $n=3$ and borax is a soroborate with $n=4$.

EDWARDS and ROSS in (1960) [2] formulated their classification on the basis that «the relation of the tetrahedral boron to the total boron is equal to the relation of the charge of the cation to the total boron», which is equivalent to saying that each $B(OH)_4$ tetrahedron introduces a negative charge when it enters in a polyanion. Unfortunately this postulate falls down for all hexaborate polyanions and for partially hydrated polyanions.

LIMA DE FARIA and FIGUEIREDO in (1976) [3] in a general classification of inorganic structures, include borates within the latter, grouped according to chains, sheets and frameworks. Finally HELLER in (1970) [4] and CHRIST and CLARK in (1977) [5] base their classification on the number of boron atoms in what they call the fundamental building block which seems in principle a good idea for classifying borates.

DEFINITION OF MODULES OF FUNDAMENTAL CONSTRUCTION AND RESULTING POLYANIONS

Obviously the units making up the polyanions are triangles and tetrahedra: BO_3 and BO_4 . Each such unit may appear isolated in the structure. Defining n as the number of atoms characteristic of the fundamental building block, n would be equal to 1 for these simple units. Using a simple notation we can distinguish the cases of isolated triangles $1:\Delta$ and isolated tetrahedra $1:T$. Each unit may be combined with others of its class to form pairs (dimers), chains, sheets or three-dimensional network (T only). The notation will then be $2:\Delta$ or $2:T$ for isolated pairs, $1:\Delta$ or $1:T$ to indicate chains, $1:\alpha_2\Delta$ or $1:\alpha_2T$, sheets, and $1:\alpha_3T$ for three-dimensional networks.

TRIBORATES

The true polyanions in which triangles and tetrahedra may exist together begins with $n=3$. The tribo-

rate module is illustrated in fig 1 and may be completed with triangles or tetrahedrons in four forms with notations $3:3\Delta$, $3:2\Delta+T$, $3:\Delta+2T$, $3:3T$.

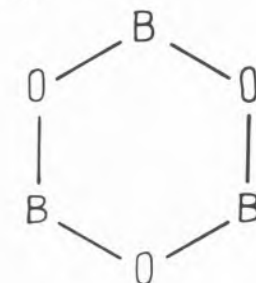
The following may be cited as examples:

$3:3\Delta$ α -metaboric acid and the anhydrous sodium and potassium borates $Na_3B_3O_3$ and $K_3B_3O_6$.

$3:2\Delta+T$ ameginite, β form of metaboric acid and CsB_3O_3 .

$3:\Delta+2T$ is the most frequent in isolated forms, chains, sheets and framework; inyoite; meyerhofferrite and colemanite.

$3:3T$ nifontovite.



$$n = 3$$

Fig. 1

TETRABORATES

For $n=4$ we have the same two cases whose modules are represented in fig. 2, 4-1 and 4-2 which can be completed with triangles and tetrahedra giving the respective polyanions.

The tetraborate unit 4-1: $2\Delta+2T$ was first found in the structure of borax. Other forms also completely hydrated have the same structure, tincalconite; hungchaoite, in all these cases the polyanion is isolated.

The same polymerized unit is found in kernite forming chains.

The unit 4-2: $4T$ is found isolated in borcarite.

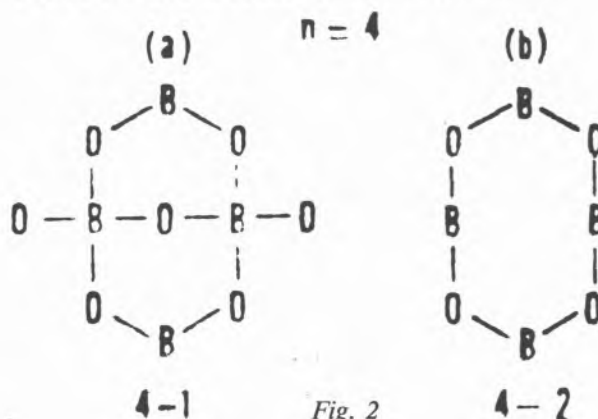


Fig. 2

PENTABORATES

The pentaborate module can be seen in fig. 3. The pentaborate unit $5:4\Delta+T$ was found many years ago by Zachariassen in the structure of synthetic potassium borate $K|B_5O_6(OH)_4|.2H_2O$. The corresponding mineral santite has the same structure.

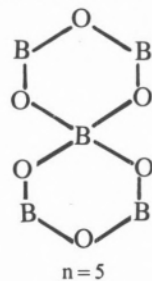


Fig. 3

HEXABORATES

The hexaborate module is shown in fig. 4 and may be completed in four different ways giving place to the hydrated forms $6:3\Delta+3T$, $6:6T$, $6:2\Delta+4T$,

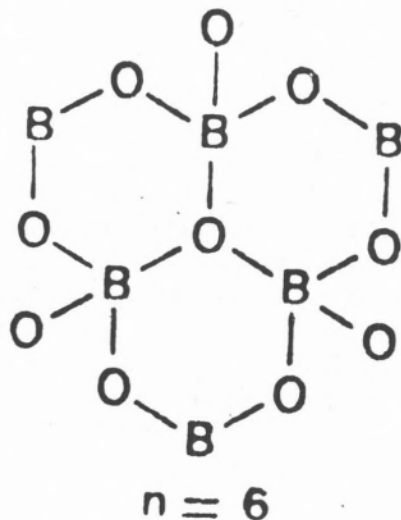


Fig. 4

$6:\Delta+5T$. These structures are made up of isolated polyanions, chains and sheets. One of the most well-known is the tunelite $6:3\Delta+3T$ whose units link up forming sheets. Chains of $3\Delta+3T$ have found in aristarainite and isolated units in rivadavite.

$$\underline{n > 6}$$

So far only one borate with $n > 6$ is known. This has $n = 9$, fig. 5, and is found modified in the structure of the preobranzhenskite.

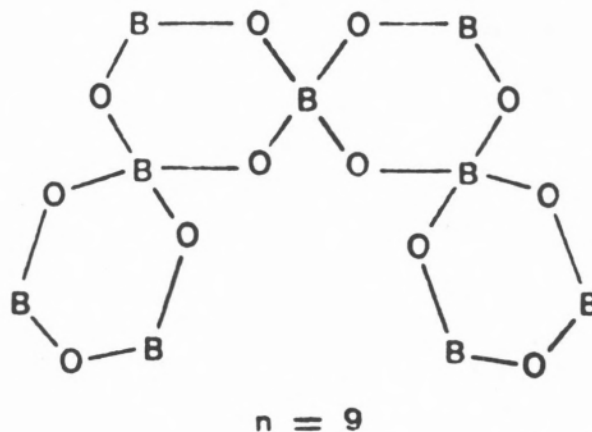


Fig. 5

REFERENCES

- [1] C. TENNYSON, *Fortschr. Mineral.*, **41**, 64-91 (1963).
- [2] J. O. EDWARDS, V. F. ROSS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 329-337 (1960).
- [3] J. LIMA DE FARIA, M. O. FIGUEIREDO, *J. Sol. Stat. Chem.*, **16**, 7-20 (1976).
- [4] G. HELLER, *Fortschr. Chem. Forschung.*, **15**, 206-280 (1970).
- [5] C. L. CHRIST, J. R. CLARK, *Physc. and Chem. of Minerals*, **2**, 58-88 (1977).



CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DE ESCAPOLITAS *

As escapolitas do nordeste do Brasil estudadas através de propriedades ópticas, composição química e dados de difração-X foram identificadas como meionitas e mizzonitas.

A variação contínua do parâmetro a em relação à percentagem $(H+SO_4)$ levam à conclusão de que há uma mudança de estrutura tetragonal $P4_2$ até ortorrômbica.

(*) Comunicação apresentada no VI Congresso Iberoamericano de Cristalografia realizado em Coimbra de 21 a 26 de Setembro de 1981. Texto recebido em 29.3.1982. Trabalho financiado pelo CNPq.

1 — INTRODUÇÃO

As escapolitas são membros da série formada por Marialita e Meionita, constituindo uma solução sólida. Devido à sua estrutura em tetraedros (Si, Al) — O, distribuídos em anéis cujo eixo coincide com a direção cristalográfica c , formam-se verdadeiros canais onde se alojam íons que modificam a estrutura, chegando mesmo a deformar a célula elementar. Como consequência disso, há grande variação entre dados de difração-X fornecidos de amostras sintéticas e dados fornecidos de amostras naturais de escapolita.

2 — SELECÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram seleccionadas amostras de escapolitas de três jazigos do Nordeste do Brasil e assim relacionados: amostra A_3 — mina Saco dos Veados, no município de Currais Novos, estado do Rio Grande do Norte; amostra A_4 — mina Malhada dos Angicos, município de Parelhas, no estado da Paraíba; amostra A_6 — região de Sumé, no estado da Paraíba.

3 — PROPRIEDADES FÍSICAS E ANÁLISE QUÍMICA

A amostra A_3 apresenta-se fibrosa ou colunar, cor branca a cinza escuro, birefringência baixa e nítida figura de interferência monoaxial negativa. A amostra A_4 apresenta tonalidades rosa e esverdeada em agregados de cristais prismáticos e a sua figura de interferência é biaxial negativa com ângulo $2V$ de aproximadamente 20° . A amostra A_6 apresenta prismas bem desenvolvidos de cor branca ou cinza claro. Em secção delgada, observa-se que as zonas mais internas do cristal apresentam figura de interferência monoaxial negativa, deformando-se, nas zonas mais externas do cristal, para uma figura biaxial negativa com $2V$ não maior que 5° .

Os índices de refração medidos [1] são os seguintes:

	A_3	A_4	A_6
n_o	1,582	1,582	1,586
n_c	1,574	1,570	1,564

Análise química parcial doseou Na_2O , K_2O , CaO e SO_4 , situando as amostras como variedades cálcicas de escapolita.

4 — ANÁLISE RADIOCRISTALOGRÁFICA

As análises foram obtidas com difractómetro Rigaku, usando-se radiação K_αCu . Tomados os valores d_{hkl} e comparados com valores de fichas-padrão do J.C.P.D.S. [2], observou-se a não coincidência de todos os planos com os membros: Marialita, Dipiro, Mizonita e Meionita, da série escapolita.

5 — RESULTADOS OBTIDOS

Das análises óptica, química e radiocristalográfica pode estabelecer-se o seguinte: a fig. 1 mostra a relação entre os valores $(n_o + n_e)/2$ com a composição química da série $m_a - m_e$ estabelecida por SHAW [3]. As figs. 2 e 3 apresentam o crescimento do parâmetro a e o volume da célula, respectivamente, em relação ao aumento da percentagem $(\text{K} + \text{SO}_4)$. A fig. 4 estabelece a localização das amostras na série Marialita-Meionita contra a percentagem de Na_2O . As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam os valores d_{hkl} das amostras A_3 , A_4 e A_6

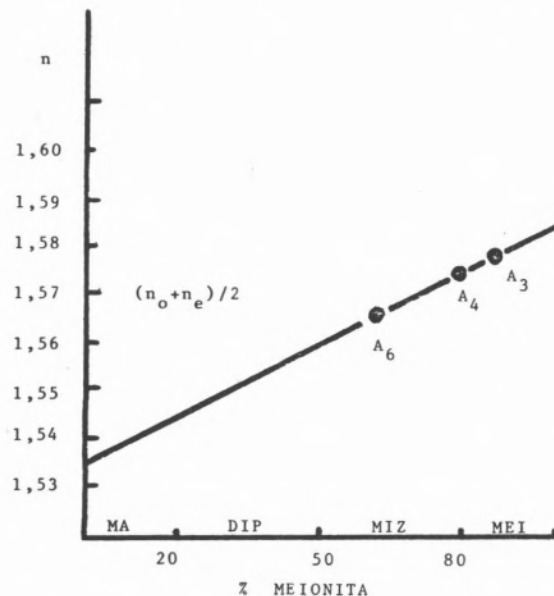


Fig. 1

Variação do índice de refração com a composição química

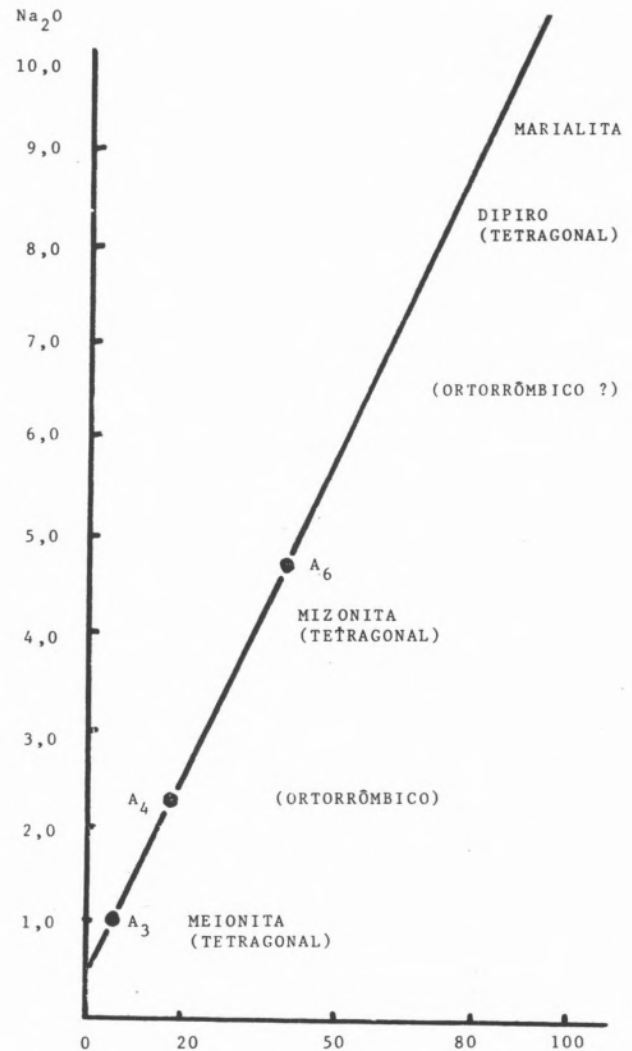


Fig. 2

Localização das amostras na série $M_a - M_e$ contra % Na_2O

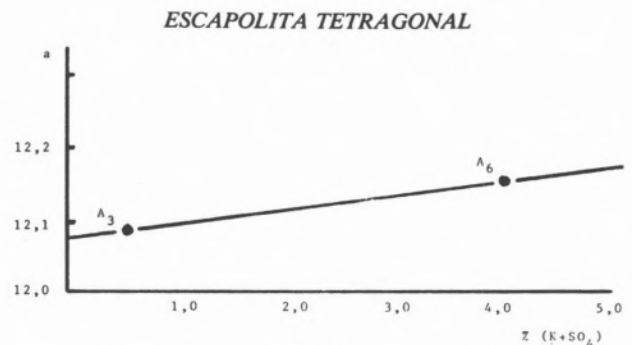


Fig. 3

Crescimento do parâmetro a com o aumento da % $(\text{K} + \text{SO}_4)$

respectivamente comparadas com fichas-padrão de Marialita (2-412), Tabela 1, e Meionita (2-405), Tabela 5.

Tabela 1
MARIALITA
ASTM 2-412

d	I	hkl
8,49	40	110
6,16	40	200
4,24	70	220
3,78	90	310
3,44	100	112
3,21	20	202
3,03	100	400
2,84	40	222
2,68	90	312
2,52	20	322
2,29	70	501
2,19	20	422
2,12	70	440
2,05	20	422
2,12	70	440
2,05	20	530
1,99	70	600
1,90	90	611
1,81	60	541
1,73	40	
1,69	40	
1,66	20	

Tabela 2
A₃ CURRAIS NOVOS

d _{obs}	d _{cal}	I	hkl
4,55	4,74	16	201
4,27	4,42	24	211
3,35	3,36	100	321
3,24	3,24	22	202
3,15	3,08	100	321
3,03	3,03	22	400
2,53	2,55	16	003
2,46	2,50	9	103
2,29	2,27	14	511
2,24	2,25	9	520
2,14	2,16	14	521
2,02	2,02	11	600
1,985	1,993	8	610
1,937	1,954	6	601
1,873	1,878	5	104
1,824	1,827	5	532
1,721	1,732	5	700
1,683	1,681	4	640
1,650	1,664	29	324

Tabela 3

A₄ PARELHAS

d _{obs}	d _{cal}	I	hkl
7,08	7,07	9	022
6,55	6,72	9	011
6,48	7,48	9	101
4,98	5,19	40	021
4,78	4,78	9	121
4,69	4,71	14	030
4,59	4,61	24	220
4,33	4,39	20	130
4,05	4,05	8	300
3,98	4,01	6	031
3,93	3,95	12	221
3,83	3,83	12	002
3,75	3,69	55	012
3,61	3,58	14	301
3,54	3,53	11	040
3,47	3,43	33	311
3,39	3,42	20	140
3,35	3,31	100	231
3,22	3,25	68	202
3,04	3,04	16	400
2,93	2,94	30	222
2,88	2,85	96	331
2,77	2,78	16	411
2,76	2,75	16	150
2,71	2,73	33	321
2,68	2,66	17	341
2,62	2,62	17	421
2,56	2,56	16	250
2,51	2,51	17	013
2,44	2,43	35	500
2,35	2,35	9	060

6 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Comparando-se as análises químicas com análises químicas publicadas [4] pode relacionar-se (K+SO₄) com o Na, estabelecendo um gráfico onde é possível colocar as amostras como termos intermediários, onde A₃ e A₆, próximos dos termos da série, são tetragonais e A₄, que permanece em ponto intermédio, é ortorrômbico, sendo possí-

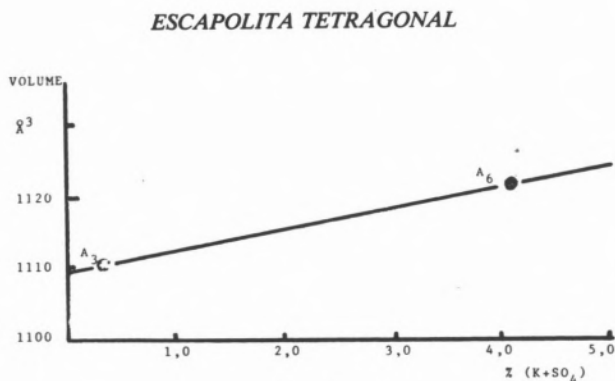


Fig. 4
Crescimento do volume da célula unitária com o aumento da % (K+SO₄)

Tabela 4
A₆SUMÉ

d _{obs}	d _{cal}	I	hkl
8,67	8,70	17	111
8,16	7,58	15	001
6,10	6,08	44	200
4,43	4,42	8	211
4,31	4,30	13	220
3,86	3,84	62	310
3,57	3,61	23	102
3,47	3,46	100	112
3,35	3,37	6	320
3,22	3,21	6	202
3,08	3,08	80	321
3,03	3,04	90	400
2,87	2,87	31	330
2,85	2,84	19	222
2,76	2,75	25	411
2,71	2,72	5	421
2,39	2,38	5	510
2,21	2,21	10	422
2,16	2,16	14	521
2,15	2,15	25	440
2,07	2,09	21	313
2,02	2,02	22	600
1,933	1,933	35	611
1,917	1,923	50	626
1,895	1,895	22	004
1,842	1,841	7	542
1,827	1,827	6	532
1,764	1,769	25	612
1,715	1,720	11	550

Tabela 5
MEIONITA
ASTM 2-405

d	I	hkl
6,20	60	200
4,32	40	220
3,87	70	310
3,47	100	112
3,08	100	400
2,75	80	420
2,55	40	?
2,35	40	402
2,29	50	332
2,41	70	440
2,07	100	530
2,01	60	512
1,91	80	621
1,83	40	541
1,76	40	503

vel que o aumento do teor em potássio seja responsável pela mudança da estrutura de tetragonal para ortorrômbica (fig. 4). Observa-se variação do volume da célula unitária (fig. 3), sendo o responsável por tal facto o crescimento do parâmetro *a* (fig. 2), considerando que *a* cresce em maior proporção relativamente à diminuição do parâmetro *c*.

Pode assegurar-se que as escapolitas não apresentam um volume fixo da célula unitária, passando o grupo espacial de um tetragonal I a um tetragonal P a tal ponto que o limite da deformação seria um ortorrômbico P.

O grupo espacial P_{4_{2n}} já foi citado em trabalhos anteriores [5], bem como o grupo espacial P_{4_m} [6] para amostras de escapolitas naturais.

Os difractogramas aqui publicados podem ser considerados como padrões para identificação de escapolitas da região do Nordeste do Brasil.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. S. LIMA, J. M. SA "Estudos do Grupo das Escapolitas através do Método de Becke — P² UFPE — Curso de Pós-Graduação", (1978).
- [2] J.C.P.D.S. — Selected Powder Diffraction Data for Minerals (1974).
- [3] D. M. SHAW, The Geochemistry of Scapolite — Part 1 — Journ. Petr. Vol. 1, p. 218-261 (1960).
- [4] W. A. DEER, R. A. HOWIE, J. ZUSSMAN, "Rock-Forming Minerals — Vol. 4, p. 321-337 — Longmans Green and Co. Ltd., London (1963).
- [5] GÖSSNER e BRÜCKL, Crystal Data. Am. Cryst. Ass. Press ACA — Monograph n.º 5 (1963).
- [6] B. J. BURLEY, E. B. FREEMAN, D. M. SHAW, Studies on scapolite — Canadian Min. — Vol. 6. p. 670 (1961).

ABSTRACT

Relationship between the optical properties, chemical composition and X-ray diffraction data shows that scapolites from northern Brazil are mizzonites and meionites.

X-ray diffraction powder data for natural tetragonal and orthorhombic calcium — rich scapolites are detailed in three tables.

C. OTERO AREAN*
M.L. RODRIGUEZ MARTINEZ
J.M. RUBIO GONZALEZ
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
OVIEDO (Spain)

A. MATA ARJONA
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
GRANADA (Spain)



SYNTHESIS AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF $Cd_xNi_{1-x}Ga_2O_4$ SPINELS **

CdGa₂O₄, NiGa₂O₄ and four mixed spinels Cd_xNi_{1-x}Ga₂O₄ (x = 0.25, 0.50, 0.70 and 0.85) were prepared, in polycrystalline form, by solid state reaction (at 1273 K) in mixtures of CdO, NiO and Ga₂O₃. X-ray diffraction analysis was used to determine the lattice parameter, a_o, oxygen parameter, u, and cation distribution for each spinel. The lattice parameter was found to increase, almost linearly, from a_o = 826.1 pm for x = 0 up to a_o = 860.1 pm for x = 1; the u parameter also increases continuously, from 0.385 up to 0.392, along the same composition range. Ni²⁺ ions were found to occupy octahedral sites in all cases, whilst the Cd²⁺ ion showed a pronounced tetrahedral preference. The Ga³⁺ distribution changes with the composition parameter x; thus, the proportion of tetracoordinated Ga³⁺ decreases from 46% down to 7.5% as x is raised from 0 to 1.

(*) Correspondence to: Dr. C. Otero Arean, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Oviedo (Spain).

(**) Communication presented at VII Congresso Iberoamericano de Cristalografía, Coimbra, September 1981. Manuscript received 29.3.1982.

1 — INTRODUCTION

The distribution of cations among the available tetrahedral and octahedral sites in spinels is governed by their relative site preference energy [1-9], and the equilibrium configuration is a function of temperature, pressure and composition [10-15]. Thus, in a binary spinel (with only two different cations) the ionic partition can only be modified through changes of either temperature or pressure (or both), and the available cation distribution range is often quite small. However, in mixed spinels (with more than two cations) gradual changes in chemical composition often bring about substantial variations in cation distribution [15-17]; hence, solid solution formation between two end members, affords a particularly good opportunity to explore the relative preference of different cations for the tetrahedral or octahedral coordination.

The present paper reports the results of a structural investigation, by X-ray diffraction, of the mixed spinels Cd_xNi_{1-x}Ga₂O₄. The Ni²⁺ ion is known to have a strong octahedral preference [3,4,18], whilst Cd²⁺ shows a pronounced tetrahedral preference in binary oxidic spinels [2,8]. Thus, the degree of inversion of the mixed spinels Cd_xNi_{1-x}Ga₂O₄ is expected to increase markedly on passing from CdGa₂O₄ to NiGa₂O₄.

RUDDORFF and REUTER [19], DATTA and ROY [20], and HUBER [21], among others, have studied the structure of the simple CdGa₂O₄ spinel. NiGa₂O₄ has been studied by GREENWALD *et. al.* [22], and by PLYUSCHEV *et. al.* [23], among others.

2 — EXPERIMENTAL

SPECIMEN PREPARATION

Pure CdGa₂O₄, pure NiGa₂O₄ and four Cd_xNi_{1-x}Ga₂O₄ (x = 0.25, 0.50, 0.70 and 0.85) solid solutions have been investigated. The starting materials were Ga₂O₃ and NiO, supplied by «Koch-Light Laboratories» with a nominal purity of 99.99% or higher, and CdO Merck «pro analysi». To prepare the spinels, the appropriate amounts of the component oxides were mixed, and fired in air at 1273 K. To avoid losses of CdO, which is appreciably volatile at 1273 K, an additional amount of this oxide was placed in the reaction tube and kept at a temperatu-

re slightly higher than the reacting oxide mixture, thus providing a local atmosphere saturated with cadmium oxide vapour. More details of the experimental set up will be given elsewhere [24].

The progress of the reaction was followed by X-ray diffraction. When the diffractograms showed no trace of the initial oxides the samples were heated at 1273 K for 24 hours and quenched in liquid nitrogen.

X-RAY ANALYSIS

Lattice parameters and diffraction intensities were obtained using a Philips X-ray diffractometer equipped with a graphite crystal monochromator and scintillation counter. $\text{CuK}\alpha$ radiation was used throughout. Lattice parameter values were determined from diffractograms obtained at room temperature (294 ± 5 K) using NaCl ($a_0 = 564.02$ pm) as an internal standard, a scanning rate of $1/4^\circ \text{ min}^{-1}(2\theta)$ and a time constant of 4 s. Diffraction intensities were determined from the number of impulses accumulated in the counter; allowance for background was made by counting the intensity at each side of every diffraction line over a time interval long enough to attain a small statistical error [25]. 12-18 diffraction lines were measured for each spinel.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

Mean values of the lattice parameter, a_0 , calculated from six diffraction lines for each sample, are shown in Table 1. A continuous increase in a_0 with the composition parameter x may be observed. This fact, and the observed absence in the diffractograms of other crystalline phases apart from the spinel one, provide clear evidence of the formation of a series of solid solutions between CdGa_2O_4 and NiGa_2O_4 .

Table 1
Lattice parameters, a_0 , for $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ spinels

x	a_0 (pm)
0	826.1
0.25	836.0
0.50	844.2
0.70	850.6
0.85	855.7
1	860.1

The ionic radius of Cd^{2+} is 38% greater than the corresponding value for the Ni^{2+} ion [26], this explains the observed increase of a_0 as the composition parameter is raised, from $x=0$ to $x=1$, in $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$. The a_0 value found for NiGa_2O_4 ($a_0 = 826.1$) is very close to those of $a_0 = 825.8$ pm reported by GREENWALD *et al.* [22], and $a_0 = 826.2$ pm given by the NBS [32]. For CdGa_2O_4 the present value ($a_0 = 860.1$ pm) agrees with those of $a_0 = 860.2$ pm and $a_0 = 860.1$ pm given by DATTA and ROY [20] and by OTERO AREAN [27], respectively; the value of $a_0 = 839$ pm reported by RUDDORFF and REUTER [19] appears to be too small, the discrepancy could be due to a slight deviation from stoichiometry.

The oxygen parameter, u , and cation distribution for each spinel were determined applying a Monte Carlo computer program [28] to the method proposed by FURUHASHI *et al.* [29]. This method is based on the linear relationship:

$$\ln(I_{\text{hkl}}^{\text{obs}} / I_{\text{hkl}}^{\text{cal}}) = \ln k - 2B_{\text{eff}} (\sin \theta_{\text{hkl}} / \lambda)^2 \quad (1)$$

where $I_{\text{hkl}}^{\text{obs}}$ are the experimentally observed intensities, $I_{\text{hkl}}^{\text{cal}}$ the intensities calculated for different diffraction lines and simulated structures, k is a scale factor, B_{eff} the temperature factor, θ_{hkl} the diffraction angle and λ the wavelength of the radiation used. The computer program takes into account the Lorentz-polarization and multiplicity factors. Atomic scattering factors were calculated according to the equation:

$$f(\lambda^{-1} \sin \theta) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \lambda^{-2} \sin^2 \theta) + c \quad (2)$$

using the coefficients, and corrections for anomalous scattering, given in the International Tables [30]. The Monte Carlo computer program applies Furuhashi's method 70 times to each spinel; in each run a value of the random error, following the impulse count statistics [25], is added to the experimentally determined counter readings corresponding both to the diffraction lines and to the background intensity. The average values obtained for the oxygen parameter and cation distribution, corresponding to each spinel, are shown in Table 2; numbers in brackets indicate the standard deviation of each parameter, in units of the last significant figure. The absolute value of the linear regression

Table 2
Oxygen Parameter, u , and cation distribution for $Cd_xNi_{1-x}Ga_2O_4$ spinels

x	u	Tetrahedral			Octahedral		
		Cd^{2+}	Ni^{2+}	Ga^{3+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Ga^{3+}
0	0.3855(2)	—	0.080(4)	0.920(4)	—	0.920(4)	1.080(4)
0.25	0.3850(15)	0.250(5)	0.049(9)	0.701(11)	0.000(5)	0.701(9)	1.299(11)
0.50	0.3873(3)	0.500(5)	0.002(3)	0.498(7)	0.000(5)	0.498(3)	1.502(7)
0.70	0.3905(2)	0.663(3)	0.000(1)	0.337(3)	0.037(3)	0.300(1)	1.663(3)
0.85	0.3913(20)	0.749(11)	0.002(35)	0.249(46)	0.101(11)	0.148(35)	1.751(46)
1	0.3924(2)	0.850(3)	—	0.150(3)	0.150(3)	—	1.850(3)

coefficient found in the adjustment of equation (1) fell, in all cases, between 0.85 and 0.97.

The oxygen parameter (Table 2) was found to increase continuously with cadmium content, from 0.3855 in $NiGa_2O_4$ to 0.3924 in $CdGa_2O_4$. The slight decrease observed in $Cd_{0.25}Ni_{0.75}Ga_2O_4$ ($u = 0.3850$) is not considered to be significant. The large ionic radius of Cd^{2+} , 80 pm in four-fold coordination [26], together with the observed fact that this cation occupies preferentially tetrahedral sites, must be responsible for the increased value of u as x is raised. It is well known that the tetrahedral interstice expands more rapidly than the octahedral one when u increases. The former is in fact larger than the latter for $u > 0.3875$. The results for $CdGa_2O_4$ and $NiGa_2O_4$ (Table 2) are close to the values of $u = 0.390$ and $u = 0.387$ given by GARCÍA DÍAZ [31] and GREENWALD *et al.* [22], respectively, for these two compounds.

As shown in Table 2, the Ni^{2+} ion occupies almost exclusively octahedral sites. This is indeed the behaviour to be expected from a d^8 ion, which must find a considerable stabilization in octahedral interstices through crystal field effects [3-5]. For Cd^{2+} and Ga^{3+} (d^{10} ions) convalency effects should result, according to GOODENOUGH and LOEB [2], and BLASSE [8], in a preference for the tetrahedral coordination. The experimental results show that such a preference is greater in the case of Cd^{2+} . This is why $CdGa_2O_4$ is only 15% inverted. The combined effects of Ni^{2+} and Cd^{2+} , the former anchored in octahedral sites and latter occupying tetrahedral sites, condition the behaviour of Ga^{3+} whose coordination symmetry is strongly dependent on the composition parameter x . Thus, the proportion of tetracoordinated Ga^{3+} decreases conti-

nuously as x is raised, from 45% in $NiGa_2O_4$ down to 7.5% in $CdGa_2O_4$.

Table 2 shows that $NiGa_2O_4$ is, very nearly, a totally inverse spinel (at 1273 K), which agrees with the results found by GREENWALD *et al.* [22] and by PLYUSCHEV *et al.* [23]. For $CdGa_2O_4$ we have found an inversion degree of 15% (at 1273 K). Previously reported values are: 0% (RUDDORF and REUTER [19]), 22.5% (HUBER [21]) and 16% (GARCÍA DÍAZ [31]).

REFERENCES

- [1] E. J. W. VERWEY, E. L. HEILMAN, *J. Chem. Phys.*, **15**, 174 (1947).
- [2] J. B. GOODENOUGH, A. L. LOEB, *Phys. Rev.*, **98**, 391 (1955).
- [3] J. S. DUNITZ, L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20 (1957).
- [4] D. S. MCCLURE, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 311 (1957).
- [5] A. MILLER, *J. Appl. Phys.*, **30**, 245 (1959).
- [6] E. W. GORTER, *Philips Res. Rept.*, **9**, 295, 321, 403 (1962).
- [7] J. SMIT, F. K. LOTGERING, R. P. VAN STAPELE, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 268 (1962).
- [8] G. BLASSE, *Philips Res. Rept. Suppl.*, n.º 3 (1964).
- [9] L. HERMANS, J. WEENK, W. VAN GOOL, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **88**, 15 (1974).
- [10] A. N. MEN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **25**, 1385 (1961).
- [11] H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem.*, **28**, 203 (1961).
- [12] A. NAVROTSKY, O. J. KLEPPA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701 (1967).
- [13] R. K. DATTA, R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 578 (1967).
- [14] F. A. KROGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam (1974).
- [15] F. C. ROMELIN, *Philips Res. Rept.*, **8**, 321 (1953).
- [16] P. PORTA, F. S. STONE, R. G. TURNER, *J. Solid State Chem.*, **11**, 135 (1974).
- [17] C. OTERO AREAN, J. S. DIEZ VIÑUELA, J. M. RUBIO GONZÁLEZ, A. MATA ARJONA, *Mater. Chem.*, **6**, 165 (1981).

- [18] F. PEPE, P. PORTA, M. SCHIAVELLO, Proc. 8th Intern. Symp. Reactivity of Solids, Götteborg (1976). Ed. J. Wood, O. Lindqvist, C. Helgesson, N. G. Vannerberg, Plenum Press, N. Y. (1977).
- [19] W. RUDDORFF, B. REUTER, *Anorg. Chem.*, **253**, 194 (1947).
- [20] R. K. DATTA, R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 297 (1968).
- [21] M. HUBER, *J. Chem. Phys.*, **57**, 202 (1960).
- [22] S. GREENWALD, S. J. PICKART, F. H. GRANNIS, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1597 (1954).
- [23] V. E. PLYUSCHEV, M. KH. ANNAGIER, S. A. PANAKH-ZADE, *Azerb. Khim. Zh.*, **6**, 54 (1975).
- [24] F. S. STONE, J. S. DIEZ VIÑUELA, C. OTERO AREAN, to be published.
- [25] H. P. KLUG, L. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley, N. Y. (1974).
- [26] R. D. SHANNON, C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969); **B26**, 1046 (1970).
- [27] C. OTERO AREAN, Thesis, Universidad Complutense, Madrid (Spain) (1978).
- [28] J. M. RUBIO GONZALEZ, Thesis, Universidad de Oviedo (Spain) (1981).
- [29] H. FURUHASHI, M. INAGAKI, S. NAKA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3009 (1973).
- [30] International Tables for X-ray Crystallography, Ed. H. F. M. Henry and K. Lonsdale, Kynoch Press, Birmingham (1965).
- [31] M. E. GARCIA DIAZ, Thesis, Universidad de Oviedo (Spain) (1981).
- [32] ASTM Powder Diffraction File, Card n.º 10-114.

Short title:

CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF
Cd_xNi_{1-x}Ca₂O₄ SPINELS

Key words:

Nickel gallate: cation distribution
Cadmium gallate: cation distribution
Cadmium-nickel-gallium spinels: cation distribution

J. L. BRIANSÓ

J. F. PINIELLA

Dept. de Cristalografia y Mineralogía,
Universidad Autónoma de Barcelona
Bellaterra — Spain

X. SOLANS

Dept. de Cristalografia,
Universidad de Barcelona
Spain



MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF 4-bromo-5-bromomethyl- -3-hydroxyoxolan-2-one *

The molecular and crystal structure of 4-bromo-5-bromomethyl-3-hydroxyoxolan-2-one (C₅H₆Br₂O₃) has been determined by X-Ray Diffraction.

This molecule crystallizes in the Orthorhombic space group Pna2₁, a = 5.547(1). b = 21.759(5). c = 6.387(1) Å.

The structure was solved by direct methods (MULTAN) and refined to R = 0.059.

Results from this X-Ray structure determination show that the title compound has the following configuration: c-4-bromo-c-5-bromomethyl-r-3-hydroxyoxolan-2-one.

(*) Communication presented at VII Congresso Iberoamericano de Cristalografía, Coimbra, September 1981.
Manuscript received 29.3.1982.

PRELIMINARY INFORMATION

The reaction between Bromine and (E)-2,4-pentadienoic acid gives a series of 3, 4, 5 trisubstituted brominated γ -lactones [1] which appeared to be of several different configurations. One of them, a solid with melting point 149-151°C was shown to present the constitution 4-bromo-5-bromomethyl-3-hydroxyoxolan-2-one (C₅H₆Br₂O₃), but its configuration could not be completely solved by NMR methods. Since the knowledge of its configuration was important for a correct assignment of the configuration of other products formed in this and related reactions an X-ray structural study was felt necessary.

CRYSTAL DATA

From single crystal diffractometry, Mo K α , $\lambda = 0.71069$ Å. Orthorhombic, a = 5.547(1), b = 21.759(5), c = 6.387(1) Å. V = 770.8(3) Å³. Space group Pna2₁, Z = 4.

INTENSITY DATA, STRUCTURE DETERMINATION AND REFINEMENT

Intensity data were collected on an automatic Enraf-Nonius CAD-4 four circle diffractometer using Mo K α radiation monochromated by a graphite crystal. 631 independent reflections were collected, out of the total; 547 reflections $I \geq 2\sigma(I)$ were accepted for the refinement. After the Lorentz polarization had been applied, normalized structure factors amplitudes were computed and the structure was solved by direct methods (MULTAN program [2] using $158 |E_{hkl}| \geq 1.205$).

The atomic parameters were refined using the program SHELX-76 [3].

After three isotropic and three anisotropic cycles the R value was 0.059 for all reflections. The Hydrogen positions were not identified. Atomic coordinates and anisotropic thermal factors are listed in Table 1, bond distances and angles in Tables 2 and 3 respectively. They allow the determination of the structure as shown in figs. 1 and 2.

Table 1
Atomic coordinates ($\times 10^4$) and anisotropic thermal factors ($\times 10^4$) (standard deviations in parentheses)

Atom	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O (1)	2791(23)	902(5)	4110(24)	233(71)	320(63)	381(71)	-7(61)	49(58)	-42(50)
C (2)	1989(32)	555(7)	5680(33)	189(96)	284(82)	402(127)	-10(85)	116(87)	-134(72)
C (3)	-806(29)	554(9)	5655(28)	202(87)	404(96)	256(103)	37(78)	-25(77)	76(68)
C (4)	-1336(34)	1127(10)	4312(32)	281(109)	506(112)	243(100)	88(96)	80(82)	19(86)
C (5)	835(31)	1138(9)	2790(30)	285(91)	402(92)	265(93)	7(96)	31(77)	92(76)
C (6)	1542(39)	1758(9)	1926(141)	645(141)	363(105)	385(138)	8(95)	375(120)	87(93)
Br(7)	-1535(4)	1860(1)	6044(5)	638(14)	416(11)	474(14)	44(12)	322(13)	130(10)
Br(8)	4177(4)	1691(1)	0(0)	465(12)	615(13)	292(11)	15(11)	160(12)	-57(9)
O (9)	-1786(27)	513(7)	7621(26)	330(91)	526(82)	363(96)	141(75)	99(75)	7(65)
O (10)	3291(22)	317(6)	6995(28)	284(68)	479(74)	421(84)	204(74)	62(67)	43(60)

Table 2
Bond distances (\AA) (standard deviations in parentheses)

O(1)-C(2)	1.33(2)	C(3)-O (9)	1.37(2)
O(1)-C(5)	1.47(2)	C(4)-C (5)	1.55(2)
C(2)-C(3)	1.55(2)	C(4)-Br(7)	1.95(2)
C(2)-O(10)	1.22(2)	C(5)-C (6)	1.51(3)
C(3)-C(4)	1.54(3)	C(6)-Br(8)	1.92(2)

Table 3
Bond angles (degrees) (standard deviations in parentheses)

C(2)-O(1)-C(5)	113(1)	C(3)-C(4)-C (5)	102(1)
C(1)-C(2)-C(3)	109(2)	C(3)-C(4)-C (7)	111(1)
O(1)-C(2)-O(10)	124(1)	C(5)-C(4)-Br(7)	113(1)
C(3)-C(2)-O(10)	127(2)	O(1)-C(5)-C (4)	102(1)
C(2)-C(3)-C(4)	101(1)	O(1)-C(5)-C (6)	109(2)
C(2)-C(3)-O(9)	113(1)	C(4)-C(5)-C (6)	116(1)
C(4)-C(3)-O(9)	119(2)	C(5)-C(6)-Br(8)	111(1)

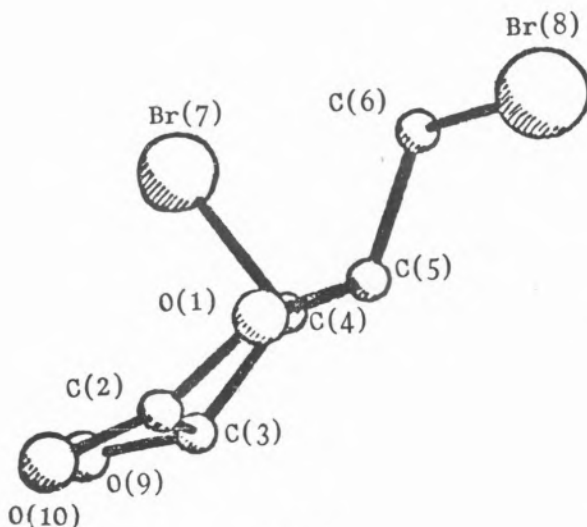


Fig. 1

COMMENTS

The results from this study demonstrated that in the crystalline state the title compound possesses the following configuration: *c*-4-bromo-*c*-5-bromomethyl-*r*-3-hydroxyoxolan-2-one.

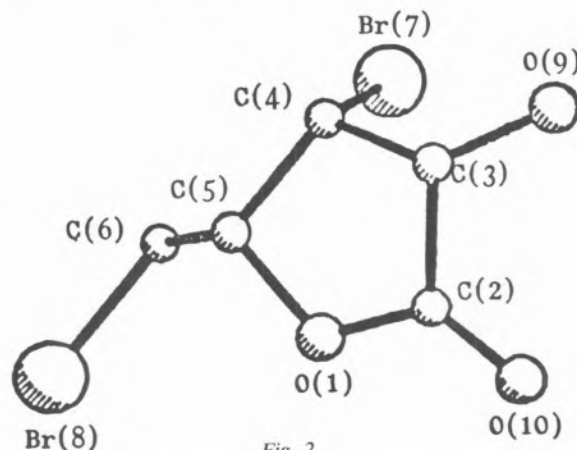


Fig. 2

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Prof. J. Font, Prof. F. Sánchez-Ferrando and Dr. L. Vilamajó (Universidad Autónoma de Barcelona — Bellaterra — Spain) for supplying the sample.

REFERENCES

- [1] L. VILAMAJÓ, *Ph. D. Dissertation*, Dept. organic chemistry, Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra, Spain (July 1981).
- [2] P. MAIN, N. M. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ, "A system of computer programs of the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data", York (England) and Louvain-la-Neuve (Belgium), MULTAN (Jan. 1976).
- [3] G. M. SHEDRICK, "Program for crystal structure determination", Cambridge University (England), SHELX 76 (1976).

R. RODRIGUES DA SILVA
H. S. VILLARROEL LEÓ
C. C. FARIAS
Departamento de Engenharia de Minas
Universidade Federal de Pernambuco
50 000 — Recife — Brasil



CRISTALOGRAFIA APLICADA: RADIOCRISTALOGRAFIA DE CÁLCULOS URINÁRIOS *

Após discutir a importância do estudo da composição de cálculos urinários e descrever os métodos utilizados, os Autores apresentam os resultados, obtidos por difracção de raios-X, da identificação de 337 cálculos urinários (renais e/ou císticos), expelidos naturalmente ou extraídos por cirurgia, todos de portadores provenientes da região Nordeste do Brasil, em particular de Pernambuco, Paraíba e Alagoas. Consta-se grande incidência de cálculos formados por oxalato de cálcio monohidratado-wedellita (50,46%), seguido de oxalato de cálcio dihidratado-wedellita (24,03%) e de ácido úrico (16,03%). A distribuição, segundo a composição e sexo, assim como as associações, são apresentadas e discutidas. Também se discute a importância do método radiocristalográfico, sua confiabilidade, eficiência e limitações. Dos resultados obtidos é possível ao médico clínico determinar a dieta e tratamento químico-terapêutico que impeçam a ocorrência dos cálculos, seja dissolvendo-os seja impedindo a sua formação modificando as condições físico-químicas da urina (modificação do pH, por exemplo) ou introduzindo inibidores (catalizadores negativos) que anulem a nucleação ou crescimento dos cristais.

* Trabalho realizado sob os auspícios do CNPq.

(*) Comunicação apresentada no VII Congresso Iberoamericano de Cristalografia realizado em Coimbra de 21 a 26 de Setembro de 1981. Texto recebido em 29.3.1982.

1 — INTRODUÇÃO

O estudo cristalográfico de cálculos urinários vem ocupando cristalógrafos, físicos [1], mineralogistas [2], químicos [3-5], petrógrafos [6], médicos [7, 8], etc.

Na América do Sul o primeiro trabalho publicado, de nosso conhecimento, é de SANNA DE ALVAREZ [9]. Os cálculos urinários, formados nos rins ou na bexiga, podem apresentar-se com grandes dimensões, mormente os segundos (a literatura assinala a extracção de cálculo cístico com 14 libras-peso [3]) e foram encontrados em múmias egípcias (de 7000-5000 anos A. C.) o que demonstra que o problema é antigo.

O conhecimento da composição química das fases presentes nos cálculos é de grande importância para o tratamento dos seus portadores. Infelizmente os métodos utilizados até há poucos anos — análise química — não permitiam distinguir entre as diferentes fases nem grau de hidratação de um mesmo composto o que dificultava ou impedia um tratamento médico profilático eficaz.

A análise química não permite, por exemplo, distinguir os oxalatos de cálcio mono e dihidratados, as variedades de carbonato de cálcio aragonita (sistema ortorrômbico), calcita (romboédrico) e vaterita (hexagonal) ou, ainda, os fosfatos brushita- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monetita- CaHPO_4 , whitlockita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou, finalmente, o ácido úrico dos uratos ácidos [7]. Lembramos que a composição pode variar ao longo do desenvolvimento (crescimento) do cálculo devido, provavelmente, a diferenças de condições ambientais. CATALINA e CIFUENTES [10] mostraram que, de acordo com as circunstâncias, diferentes formas de oxalato de cálcio se desenvolvem em capas concêntricas.

Ao longo dos anos, vários métodos foram utilizados no estudo dos cálculos urinários como a espectrografia infravermelho, a análise óptica com luz polarizada, a análise termodiferencial [2, 16] e, actualmente, observam-se cálculos por microscopia de varredura, por activação e raios Laser [17].

A análise óptica requer material cristalizado com dimensões tais que permitam o uso de luz convergente. As impurezas orgânicas presentes impedem, muitas vezes, por outro lado, a observação

de figuras e a determinação dos índices de refração, etc.

Todo o laboratório que dispõe de equipamentos de difracção de raios-X já teve oportunidade de, esporadicamente, receber cálculos urinários para identificação.

No nosso Laboratório de Cristalografia, entretanto, colaborando com os médicos urologistas (clínicos e cirurgiões) da cidade do Recife, estamos estudando, sistematicamente, todos os cálculos (expelidos normalmente ou extraídos cirurgicamente) que nos são entregues para exame e identificação. Trata-se de uma das linhas de pesquisa objecto do plano global de trabalho submetido e aprovado pelo CNPq.

2 — MÉTODO DE ESTUDO

Utilizamos, basicamente, duas etapas distintas:

- observação do material sob lupa binocular ou microscópio estereoscópico.
- obtenção de diagramas de difracção de raios-X (registro em papel) das diferentes partes do cálculo.

A observação do material tal qual nos é entregue e após romper o cálculo (quando se apresenta com dimensões maiores) permite distinguir a presença de mais de uma fase pela cor, textura e cristalinidade aparente.

A preparação da amostra para radiocristalografia consiste na pulverização das diferentes partes, separadas sob a lupa (quando é o caso) e sua distribuição sobre uma lâmina delgada de vidro plano, suporte que é colocado no caminho do feixe de raios-X.

Utilizamos um equipamento automático de difracçometria da Higaku Denki, de 2,5 kWA, com tubo de ânodo de cobre. Após vários ensaios elegemos a velocidade do goniometro horizontal de $2^\circ \theta$ por minuto, com o papel registador deslocando-se de 20 milímetros por minuto, o que nos dá 10 mm para cada grau θ . Estas velocidades permitem maior precisão nas medidas, sobretudo com papel milimétrico.

A difracção de raios-X permite o estudo de pequenos cálculos (de poucos miligramas) identificando a composição cristalina (composição química e fase). O seu inconveniente é o elevado preço de uma instalação completa, o que limita o seu emprego.

3 — COMPOSIÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA

Vários compostos minerais e orgânicos foram identificados nos cálculos urinários. Na literatura recente são descritos cálculos contendo oxalatos, fosfatos, carbonatos, uratos, ácido úrico, sulfatos, etc.

a) OXALATOS

Os oxalatos de cálcio hidratado (whewellita) monoclínico e dihidratado (weddelita), tetragonal, são os componentes mais frequentes.

A formação e estabilidade dos diferentes oxalatos foram estudadas por LECONTE *et al* [18] e WALTER-LÉVY e LENIPECE [19].

b) FOSFATOS

Os fosfatos minerais, identificados por diferentes autores em cálculos urinários, são:

5 — Hidroxi-apatita	— $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ — hexagonal
3 — Carbonato-apatita	— $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{CO}_3(\text{OH})_6$ (OH_2) — hexagonal
2 — Brushita	— $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — monoclínico
6 — Monetita	— $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — triclínico
9 — Whitlockita	— $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — hexagonal
1 — Bobierita	— $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — monoclínico.
8 — Struvita	— $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — ortorrômbico
4 — Hannayita	— $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot$ $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — triclínico
7 — Newberyita	— $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — — ortorrômbico

Observação:

- a brushita forma-se em urina de pH neutro enquanto a monetita indica pH ácido entre 4,1 e 5,0.
- a struvita forma-se em presença de infecções.
- newberyita parece ser formado de struvita pela perda de amónia. (SUTOR, 1968).

c) CARBONATOS

As três variedades de carbonato de cálcio foram identificadas no núcleo de cálculos urinários:

- Calcita — CaCO_3 — romboédrico
- Aragonita — CaCO_3 — ortorrômbico
- Vaterita — CaCO_3 — hexagonal

d) SULFATOS

Três sulfatos são encontrados em cálculos urinários:

- Gipsita — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — monoclinico
- Hexahidrita — $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — tetragonal
- Epsomita — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — ortorrômbico

e) SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

São as seguintes as substâncias orgânicas que já foram detectadas:

- Cistina — $\text{SC} \cdot \text{H}_2\text{CH}(\text{NH})_2 - \text{COOH}$ — hexagonal
- Xantina — CHNO_2

Ácido Úrico

— $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ — ortorrômbico

Urato ácido de sódio

— $\text{NaC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — mono ou triclinico

Urato ácido de amônio

— $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — mono ou triclinico

4 — RESULTADOS

Foram estudados 337 cálculos urinários com os resultados e distribuição da Tabela 1.

A partir da Tabela 1 preparou-se a Tabela 2 que dá as frequências de cada fase.

Para facilidade operacional, na identificação dos componentes dos cálculos, construiu-se, em cada caso, um gráfico, em papel milimétrico, com os graus 2θ (para radiação $K\alpha$ do Cobre) em abcissa, escala 20 mm para $1^\circ\theta$ e ordenadas proporcionais às intensidades relativas corrigidas para 100.

Tabela 1

SUBSTÂNCIAS	PACIENTES				TOTALS	
	MASCULINOS		FEMININOS		N.º	%
	N.º	%	N.º	%		
Oxalato de cálcio mono hidratado	101	49,51	69	51,88	170	50,44
Oxalato de cálcio dihidratado	45	23,06	36	27,07	81	24,03
Ácido úrico	44	21,57	10	7,52	54	16,03
Carbonato-apatita	1	0,49	1	0,75	2	0,59
Cistina	0	—	1	0,75	1	0,30
Oxalato de cálcio monohidratado + carbonato-apatita	0	—	2	1,50	2	0,59
Oxalato de cálcio mono e dihidratado	13	6,37	0	—	13	3,86
Oxalato de cálcio monohidratado + ácido úrico	0	—	8	6,02	8	2,37
Oxalatos de cálcio mono e dihidratado + ácido úrico	0	—	6	4,51	6	1,78
TOTALS	204	100,00	133	100,00	337	100,00

OBS.: As percentagens, nas colunas masculinos e femininos, referem-se ao número de cálculos para cada sexo. Na coluna Totais as percentagens correspondem ao número total de cálculos de ambos os sexos.

Tabela 2

SUBSTÂNCIAS	MASCULINOS		FEMININOS		TOTAIS	
	N.º	%	N.º	%	N.º	%
Oxalato de cálcio mono hidratado	114	55,88	85	63,91	199	59,05
Oxalato de cálcio dihidratado	58	28,43	42	31,58	100	29,67
Ácido úrico	44	21,57	24	18,05	68	20,18
Carbonato apatita	1	0,49	3	2,26	4	1,19
Cistina	0	—	1	0,75	1	0,30

OBS.: As percentagens referem-se, nas colunas Masculinos e Femininos aos totais de cálculos em cada caso ou seja 204 e 133 respectivamente. Na coluna Totais as percentagens correspondem aos 337 cálculos estudados.

Com um programa elaborado para a calculadora HP-97 “construíram-se” gráficos para as diferentes substâncias já encontradas em cálculos urinários e citadas na literatura consultada, utilizando-se os valores d_{hkl} das respectivas fichas JCPDS sempre para radiação $K\alpha$ do cobre. Assim por simples comparação de gráficos é possível, com rapidez e segurança, identificar as substâncias presentes.

5 — CONCLUSÃO

Segundo GRIEVE e ZAREMSKI [20] a eficiência relativa dos métodos comumente utilizados na identificação dos componentes de cálculos urinários (estudando o número total de radicais detectados em cada cálculo examinado e comparando com o número de radicais identificados por cada método, de *per si*) é a seguinte:

- 98% para a difracção por raios-X
- 96% para a espectrografia de infra-vermelho
- 86% para a análise química

A fiabilidade do método é, portanto, superior à de qualquer outro.

A composição exacta dos cálculos urinários é condição *sine qua non* para uma medicação profi-

lática eficiente em pacientes com litíases renal ou cística.

Da observação da nucleação e crescimento de cristais resultaram métodos químico-terápicos que dissolvem cálculos, impedem a nucleação ou inibem o crescimento de cálculos (catalisadores negativos). Assim, por exemplo, o EHDP — etileno-1-hidroxiol, 1-difosfanato impede a formação dos oxalatos de cálcio e do fosfato brushita, a D-penicilamina inibe a formação de cálculos de ácido úrico. Dietas adequadas ou modificação do pH da urina são, também, outros métodos de uso corrente.

No Recife (pacientes do Nordeste) a maior ocorrência é de oxalato de cálcio mono e dihidratado, em ambos os sexos, porém com maior intensidade, nas mulheres. Os cálculos de ácido úrico são mais frequentes nos portadores do sexo masculino.

Nos cálculos de composição múltipla o núcleo contém, comumente, oxalato de cálcio monohidratado mal cristalizado enquanto o ácido úrico e o oxalato dihidratado estão dispostos em camadas externas.

Os principais resultados obtidos por BERG *et al* [11] estudando 30293 cálculos de alemães orientais, aqueles publicados por HERRING [21] referentes a 9825 cálculos de norte-americanos e os de pacientes espanhóis estudados por Carbajal (comunicação pessoal) são comparados com os nossos na Tabela 3.

Tabela 3

SUBSTÂNCIAS	A	B	C	D
Wewellita (Ww) (Oxalato de cálcio monohidratado)	50,44	50,3	31,69	
Weddellita (Wd) (Oxalato de cálcio dihidratado)	24,03	15,0	41,37	
Carbonato-apatita (CA)	0,59	3,6	4,49	12
Hidroxi-apatita (HA)	—	1,2	2,31	—
Ácido úrico (AU)	16,03	15,3	7,48	4
Cistina (Ci)	0,30	0,3	0,88	—
Ww + CA	0,59	—	—	16
Ww + Wd	3,86	—	—	8
Ww + AU	2,37	—	—	—
Ww + Wd + AU	1,78	—	—	—
Ww + Wd + CA	—	—	—	28
Struvita	—	6,5	—	6

A — Nordeste do Brasil; B — Alemanha Oriental; C — Estados Unidos; D — Espanha

REFERÊNCIAS

- [1] V. PARSONS, in *Advances in X-ray Analysis*, 3, 349 (1960).
 [2] E. L. PRIEN, C. FRONDEL, *J. Urol.*, **57**, 949 (1947).
 [3] K. LONSDALE, D. J. SUTOR, *Science*, **154**, 1353 (1966).
 [4] K. LONSDALE, *Scient. Amer.*, **218**(6), 104 (1968).
 [5] K. LONSDALE, D. J. SUTOR, S. WOOLEY, *Brit. J. Urol.*, **40**, 33 (1968).
 [6] R. GIBSON, *Amer. Mineral.*, **59**, 1177 (1974).
 [7] J. S. ELLIOT, F. CATALINA, L. CIFUENTES DELATTE, *Urinary Calculi*, 216, S. Karger, Basel (1973).
 [8] J. S. ELLIOT, *J. Urol.*, **109**, 82 (1973).
 [9] M. A. SANNA DE ALVAREZ, *Bol. Fac. Ing. Agrim. Montivideo*, **7**(13), 471 (1961).
 [10] F. CATALINA, L. CIFUENTES DELATTE, *Science*, **169**, 183 (1970).
 [11] W. BERG, S. SCHÜTT, H.-J. SCHNEIDER, *Jena Rev.*, **23**(4), 188 (1978).
 [12] D. EISMANN, *Jena Rev.*, **23**(4), 193 (1978).
 [13] E. SCHULZ, R. H. BÖRNER, H.-J. SCHNEIDER, *Jena Rev.*, **26**(3), 93 (1981).
 [14] H.-H. SEYFART, *Jena Rev.*, **23**(4), 182 (1978).
 [15] E. SZABO, L. MÓDIS, *Jena Rev.*, **26**(3), 89 (1981).
 [16] G. A. ROSE, C. WOODFINE, *Brit. J. Urol.*, **48**, 403 (1976).
 [17] E. SCHULZ, W. BERG., R. H. BÖRNER, E. LITZ, U. MAIER, *Jena Rev.*, **26**(3), 97 (1981).
 [18] J. LECOMTE, TH. POBEGUIN, J. WYART, *J. Phys. Radium*, **6**, 22 (1945).
 [19] L. WALTER-LEVY, J. LENIEPCE, *C. R. Acad. Sci.*, **254**, 1073 (1962).
 [20] J. GRIEVE, P. M. ZAREMSKI, F. CATALINA, L. CIFUENTES DELATTE, *Urinary Calculi*, **231**, S. Karger, Basel (1973).
 [21] L. C. HERRING, *J. Urol.*, **88**(4), 545 (1962).



FACTORES DE ESTABILIDADE ESTRUTURAL ASSOCIADOS AO ARRANJO DOS CATIÕES NAS ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS IÓNICOS *

A coordenação dos catiões por parte dos aniões, e o arranjo espacial destes ou «fracção estrutural aniónica», são aspectos muito utilizados como parâmetros definidores das condições de estabilidade de compostos iónicos e como base para os critérios de sistematização dos tipos estruturais inorgânicos. Pelo contrário, a contribuição da «fracção estrutural catiónica», isto é, o papel do arranjo espacial conjunto dos catiões numa estrutura, raramente é referida. Nesta comunicação põem-se em evidência alguns factores de estabilidade com ela relacionados, tomando como exemplos ilustrativos três tipos estruturais muito representados e de significativo interesse tecnológico devido às propriedades físicas que apresentam: granada, espinela e perovskite. Mostra-se que a fracção estrutural catiónica tende a: i) assumir uma distribuição espacial homogênea e com o melhor preenchimento possível, reproduzindo frequentemente padrões de arranjo atómico em estruturas de elementos e ligas metálicas (granada/ Cr_3Si , espinela/ $MgCu_2$); ii) evidenciar maior rigidez por compração com o respectivo contraponto aniónico ao longo das seqüências de deformação estrutural (derivados da perovskite por distorção); iii) apresentar projecções bidimensionais que se constituem em sub-redes coerentes com a mesma projecção da fracção estrutural aniónica coexistente na estrutura (derivados da espinela por «corte cristalográfico isocomposicional»). Ressalta-se ainda a contribuição das lacunas de empacotamento nas estruturas baseadas em arranjos compactos dos aniões, as quais se comportam estruturalmente como pontos de carga positiva, devendo, por isso, ser integradas na fracção estrutural catiónica.

(*) Comunicação apresentada no VII Congresso Iberoamericano de Cristalografia realizado em Coimbra de 21 a 26 de Setembro de 1981. Texto recebido em 19.4.1982.

1 — INTRODUÇÃO

DEFINIÇÃO E ESTRUTURAÇÃO DE CONCEITOS

O conceito de estrutura cristalina, ainda que na aparência bem esclarecido, é passível de extensa controvérsia quando debatido fora do âmbito restrito da Cristalografia Geométrica.

Aceita-se correntemente que uma «estrutura» é um arranjo ordenado de entidades que entre si apresentam relações bem definidas, e que um «cristal» é essencialmente um padrão de átomos. Uma estrutura cristalina será, pois, algo mais do que um arranjo espacial de átomos ou iões, havendo que ter-se em conta as ligações entre estes, não só quanto à sua natureza como em especial quanto à forma como essas ligações se distribuem no espaço geométrico do cristal. A estrutura cristalina é o resultado estável, sob certas condições termodinâmicas (P, T, Xi), de um compromisso entre o melhor aproveitamento do espaço por parte dos átomos constituintes e os respectivos requisitos estereoquímicos. O arranjo tridimensional assumido pelos átomos deve conformar-se com a simetria de um dos 230 grupos espaciais (G.E.), e constitui o que chamariamos de «padrão geométrico» da estrutura cristalina. A distribuição espacial das forças relativas de coesão interatómica constituirá o que pode designar-se por «padrão energético» dessa mesma estrutura.

Uma vez definida a «estrutura cristalina» como compondose de um padrão geométrico dos átomos ao qual se sobrepõe um padrão energético das respectivas interacções, recorde-se um conceito menos usual e de índole estritamente geométrica: o de «complexo reticular» — Gitterkomplex na designação alemã original [1] — o qual, de forma simplificada e breve, se pode identificar com a noção de posição equivalente ou equiposição cristalográfica.

Introduz-se agora um conceito novo: o de «fracção estrutural», a qual, na estrutura cristalina de um composto iónico, engloba as equiposições assumidas por todas as espécies iónicas do mesmo sinal. Quer dizer, tal como o complexo reticular é formado por um certo número de redes paralelas, idênticas à rede da estrutura cristalina global, sendo o número dessas redes igual ao quociente entre a multiplicidade do complexo e a multiplicidade reticular da estrutura, assim também a fracção estrutural catiónica será constituída pelo conjunto de todos os complexos reticulares dos catiões na estrutura, e a

fracção estrutural aniónica, pelo conjunto dos complexos reticulares de todos os aniões.

Há, pois, um processo de hierarquização — dir-se-á mesmo uma certa «estrutura» hierárquica — que abrange os conceitos de rede, de complexo reticular, de fracção estrutural, e de estrutura cristalina. A esta sequência ou progressão hierárquica acrescenta-se ainda, encimando-a, o conceito de tipo estrutural, que engloba diversas estruturas cristalinas idênticas quanto aos respectivos padrões geométrico e energético.

2 — FRACÇÕES ESTRUTURAIS E FACTORES DE ESTABILIDADE

Como é sabido, é habitual agruparem-se os átomos constituintes dos compostos iónicos em duas categorias, os cationes e os aniões. Na estrutura cristalina de um composto iónico estável deve verificar-se um balanço electrostático, e, já que as forças de interacção são essencialmente de natureza electrostática, deve simultaneamente atingir-se o melhor balanço local de cargas eléctricas e de valências de cada ião. Deve, pois, observar-se uma boa blindagem de cada ião pela espécie iónica de sinal contrário (em particular no que respeita à coordenação dos cationes por parte dos aniões) e, concomitantemente, haverá tendência para uma coordenação o mais regular possível.

Quer dizer, nos compostos essencialmente iónicos, os poliedros de coordenação de um ião pelos iões de sinal contrário tendem para a regularidade geométrica — isto é, tendem a assumir localmente o grupo pontual máximo compatível com a sua topologia (simetria pontual topológica), independentemente da simetria posicional que apresentam no grupo espacial da simetria em causa (simetria pontual cristalográfica). Esta a lei geral ou princípio que tem um carácter local e individual para cada equiposição atómica da estrutura cristalina.

De um modo esquemático, e porque os aniões possuem geralmente um raio iónico superior ao da maior parte dos cationes, pode dizer-se que a fracção estrutural aniónica, que anteriormente se definiu, é responsável pelo preenchimento espacial, tendendo para um aproveitamento do espaço geométrico o mais denso possível; por seu turno, a fracção estrutural cationica responderá pelo balanço electrostático, simultaneamente local e global, isto é, terá em conta o preenchimento energético.

O arranjo espacial dos aniões, e o tipo de coordenação dos cationes por parte dos aniões, têm sido muito utilizados por diversos autores como parâmetros definidores das condições de estabilidade de compostos iónicos e como base para os critérios de sistematização das estruturas cristalinas. Pelo contrário, o papel estrutural do arranjo espacial conjunto dos cationes, tem permanecido quase obscuro e raramente é salientado. As referências mais directas a esta problemática, bem como ao papel estrutural das interacções cation-cation encontram-se em trabalhos recentes de M.O'KEEFE e co-autores [2-5]. Anteriormente, GELLER [6] havia já feito notar a identidade do arranjo global dos cationes no tipo estrutural da granada com o arranjo dos átomos no tungsténio, forma β .

Ilustraremos seguidamente algumas tendências observadas nas estruturas de compostos iónicos, e que correspondem a factores de estabilização associados à fracção estrutural cationica. Como exemplos utilizaremos principalmente estruturas cúbicas para evitar comportamento diferenciado nas três direcções do espaço. Além disso, cerca de 1/3 das estruturas inorgânicas conhecidas possuem simetria cúbica, como foi posto em evidência por NOWACKI, MATSUMOTO & EDENHARTER [7]. Os mesmos autores mostraram ainda que, dentro de cada sistema, as classes de maior conteúdo simétrico — classes holoédricas — são sempre as mais populosas. Por outro lado, um trabalho de HELLNER [8] mostra claramente que os complexos reticulares invariantes são de longe os mais frequentes nos tipos estruturais cúbicos.

Este panorama reflecte a primeira tendência que enunciámos no resumo desta comunicação: a homogeneidade da fracção estrutural cationica, quer quanto à similitude de distâncias intercationicas, quer quanto à regularidade de preenchimento espacial.

De facto, nas estruturas cristalinas dos compostos iónicos, a fracção estrutural cationica reproduz frequentemente os padrões de arranjo atómico em metais, ligas metálicas, e até compostos intermetálicos. Nas estruturas cristalinas dos compostos metálicos prevalece o «princípio do preenchimento espacial», enunciado por LAVES [9], podendo dizer-se que nos compostos iónicos o contraponto daquele princípio se realiza mediante um compromisso em que pesam fortemente a regularidade e a homogeneidade do preenchimento energético associado à fracção estrutural cationica.

Tabela 1

Dados estruturais e cristalográficos para os pares de tipos estruturais espinela/MgCu₂, germanite/AuCu₃ e granada/Cr₃Si

TIPO ESTRUTURAL (Símbolo segundo [10])	DESCRIÇÃO CRISTALOGRÁFICA	
	Grupo espacial e equiposições	Compl. reticulares [8,11]
Mg [†] Al ₂ ^o [O ₄] ^c ESPINELA {[Mg][Cu ₂]} ^($\frac{1}{3}$K) c	Fd3m (8a).(16d).(32e) ^{x-3/8} Fd3m (8a).(16d)	D T' F ₂ ^{'''x} D T'
Cu ₃ [†] (Fe,Ge) [†] [S ₄] ^c GERMANITE [Cu ₃ Au] ^c	P $\bar{3}$ m (3c).(1a).(4e) ^{x-1/4} Pm3m (3c).(1a)	J P F _x ^{''} J P
Al ₂ ^o Ca ₃ ^{do} Si ₃ [†] [O ₁₂] [*] GRANADA {[Si][Cr ₃]} ^{R(3²6¹)<Q>}	Ia3d (16a).(24c).(24d).(96h) ^{xyz} Pm3n (2a).(6c)	I ₂ V* S* ..d I ₂ [6o] I W

Esta tendência geral pode ser ilustrada através de três pares de tipos estruturais (Tabela 1): espinela/MgCu₂, germanite/AuCu₃, e granada/ β -W (Cr₃Si). No primeiro caso, a identidade do arranjo atómico na fase cúbica de Friauf-Laves com a fracção estrutural catiónica no óxido duplo torna-se evidente pela simples descrição cristalográfica dos dois tipos estruturais. No segundo caso, as duas estruturas são descritas por G.E. diferentes mas observa-se ainda identidade completa dos complexos reticulares que descrevem o arranjo estrutural na liga metálica e a fracção estrutural catiónica no sulfureto. No terceiro caso, além de variação do G.E., há ainda um fraccionamento do complexo reticular que descreve o arranjo espacial do Cr no composto Cr₃Si em dois complexos reticulares que dão conta do arranjo ordenado do Ca e do Si na granada, havendo completa identidade entre os outros dois componentes, Al(granada)/Si(Cr₃Si).

Esta coincidência de motivos a três dimensões (3D) observa-se também a duas-mais-uma dimensões (2D + 1D) quando se representam as estruturas por camadas sucessivas de átomos.

Por outro lado, a homogeneidade e regularidade da fracção estrutural catiónica em tipos estruturais estáveis e muito representativos reflecte-se também sensivelmente nas respectivas projecções bidimen-

sionais, verificando-se os seguintes princípios gerais:

- 1) a distribuição ou padrão bidimensional da referida projecção da fracção estrutural catiónica é homogénea, regular e uniforme;
- 2) essa projecção é geralmente constituída por sub-redes coerentes com a mesma projecção global da fracção estrutural aniónica coexistente na estrutura.

O último princípio que acabámos de enunciar é uma consequência directa dos constrangimentos de simetria mas não é imediata nem se torna perceptível sem uma análise mais cuidada.

Para ilustrar estas regras considere-se a estrutura do quartzo β , hexagonal, e a respectiva projecção no plano (0001) (fig. 1). A estrutura é constituída por um «framework» de tetraedros SiO₄ resultante da interligação de cadeias tetraédricas de símbolo I¹⁶¹ [10] que se desenvolvem paralelamente ao eixo c. A projecção global da estrutura no plano (0001) corresponde a duas redes de singonia hexagonal: uma rede plana formada por triângulos e hexágonos, dita do tipo Kagomé e simbolizada por $\square T^4$ [12], para a projecção da fracção estrutural catiónica (Si); e

uma rede plana em que intervêm também quadrados, além de triângulos e hexágonos, simbolizada por $\square N^{83}$ [13], para a projecção da fracção estrutural aniônica (O). De esta última projecção for desdobrada — como se de um harmónio se tratasse — em níveis sucessivos ao longo da direcção [0001], obtêm-se três redes trianguladas lacunares idênticas, com três nós por malha, sucedendo-se segundo uma sequência do tipo $v/$ [10], ditada pela existência do eixo de simetria 6_2 na estrutura. Como se disse, o quartzo é um «framework» tetraédrico, mas pequenos desvios das posições actuais dos átomos de oxigénio conduziriam à realização de um arranjo ideal baseado num empilhamento atómico razoavelmente denso, ao qual corresponderia a fórmula estrutural ideal $A^t <T_v^3> [X_2 \square <T_v^3>] T_v$ e que seria o análogo atómico [14] do tipo estrutural do quartzo.

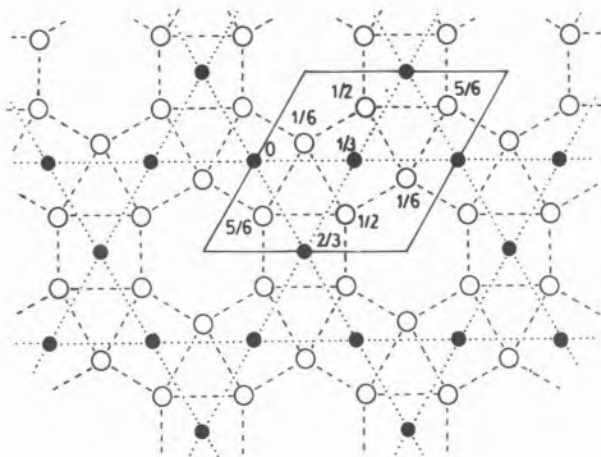


Fig. 1

Projecção da estrutura do quartzo β , de fórmula estrutural $[Si^4O_2]^{16}by_{\infty 3}$ [10], segundo o plano (0001). Indicam-se as cotas das posições projectadas no interior da malha unitária (traço cheio). A rede $\square T^d$ da projecção das posições do Si (\bullet) indica-se a pontado, e a rede $\square N^{83}$, correspondente às posições do O (\circ), assinala-se a tracejado

Um outro exemplo destas regras gerais encontra-se na estrutura da espinela. Num trabalho anterior [15] sobre as implicações geofísicas das transições de fase do composto Mg_2SiO_4 , mostrámos como a estrutura da fase β — do tipo espinela modificada — se pode relacionar com a da fase γ — tipo espinela normal — através de um mecanismo de corte cristalográfico isocomposicional, como então lhe chamámos.

Os blocos tetragonais de cisalhamento, de simetria $I4_1/amd$, apresentam projecções 2D segundo (001) correspondentes a redes quadranguladas simples, Q, de multiplicidades relativas 1 e 2, respectivamente para o complexo reticular D dos cationes tetraédricos e T dos cationes octaédricos (recorde-se a descrição da estrutura em termos de complexos reticulares, Tabela 1). Ora a projecção correspondente do empilhamento cúbico denso dos aniões é uma rede quadrangulada, portanto, topológica e simetricamente coerente com a projecção da fracção estrutural cationica, e comensurável com a rede dos cationes octaédricos.

Todas as estruturas espinelídeas, como a da fase β - Mg_2SiO_4 possuem a mesma projecção 2D embora o desdobramento e o fraccionamento 3D sejam diferentes (daí os G.E. e as malhas que apresentam). Por outro lado, além de homogeneidade, as fracções estruturais cationicas estáveis apresentam uma marcada aptidão para acomodar as deformações homogêneas induzidas nos derivados por distorção.

O exemplo mais completo é proporcionado pelo tipo estrutural da perovskite, sobre cujas transições de fase tanto se tem escrito. A perovskite cúbica, de fórmula estrutural $Ti^o <T_c^4> [Ca <T_c^4> O_3] T_c$, é descrita pelo G.E. $Pm3m$, com o Ti ocupando a posição equivalente (1a), Ca em (1b) e O em (3d), ou respectivamente, os complexos reticulares P, P' e J [11]. O titanato de bário tem esta estrutura a temperaturas superiores a $120^\circ C$; à temperatura ambiente é tetragonal, G.E. $P4mm$, posições equivalentes (1a)^z para Ti, (1b)^z para o Ba e (1a)^z (2c)^{z'} para o oxigénio; o arranjo global conserva-se genericamente, sendo as distorções mais acentuadas para a fracção estrutural aniônica. Contudo, uma e outra das fracções estruturais adquirem agora um grau de liberdade posicional segundo o eixo c. O mesmo não sucede com o composto $PrAlO_3$, que apresenta uma estrutura correspondente a uma deformação romboédrica do tipo estrutural da perovskite, G.E. $R\bar{3}c$; as posições equivalentes dos cationes, Pr em (2a) e Al em (2b), não possuem graus de liberdade posicional, contrariamente à posição equivalente (6e)^x do oxigénio. Assim, na transição de fase $Pm3m \rightarrow R\bar{3}c$ do tipo estrutural da perovskite, o arranjo global dos cationes sofre apenas uma deformação romboédrica homogênea enquanto que os octaedros formados pelos aniões em torno dos cationes de menor raio iónico sofrem distorção pois

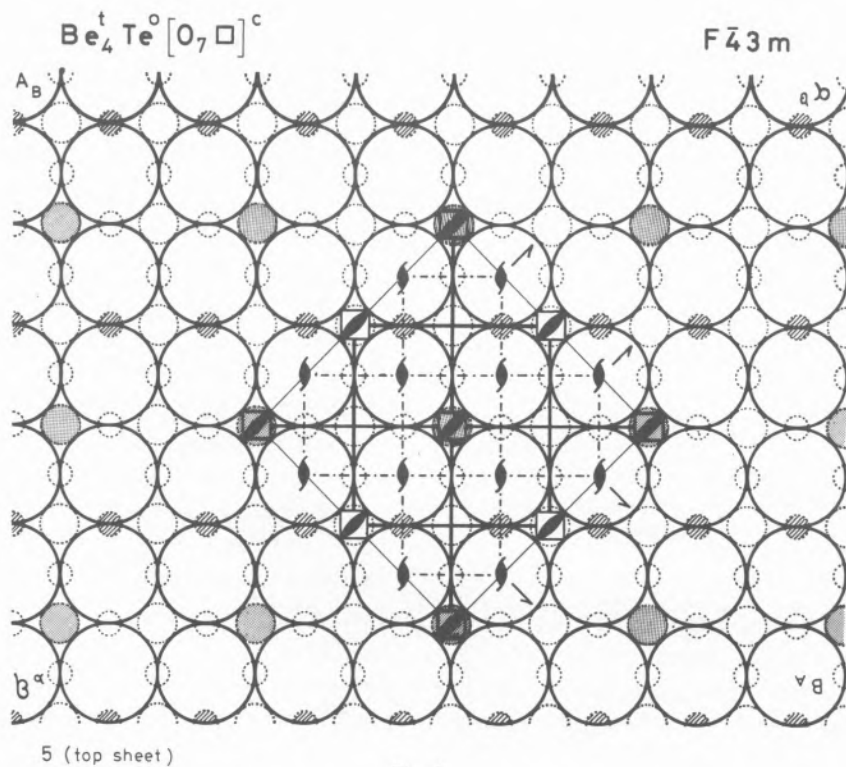
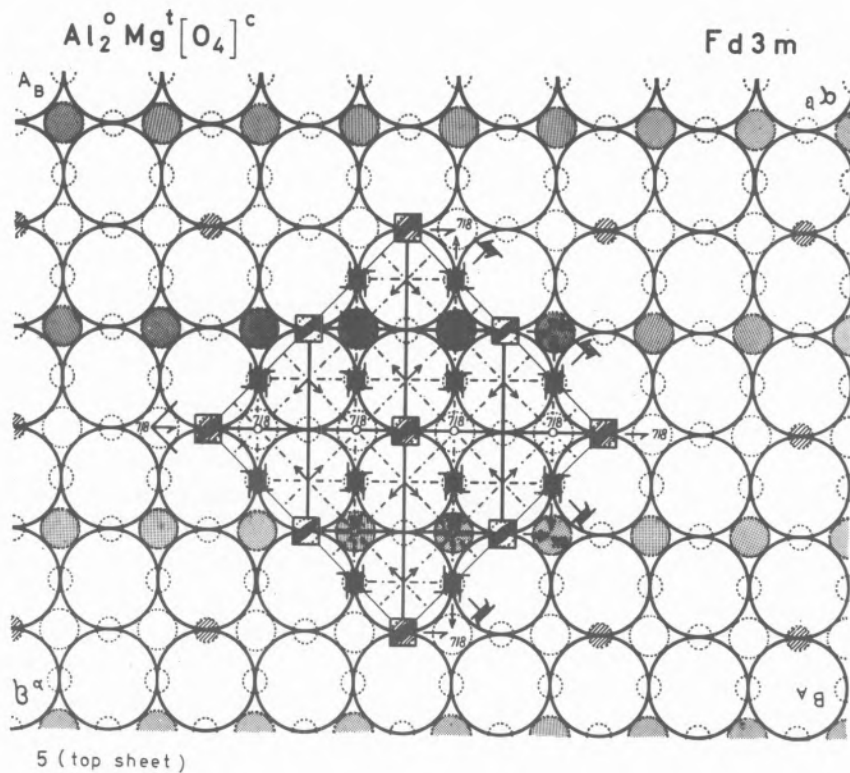


Fig. 2

Folhas superiores dos modelos condensados da espinela (a) e do telurato de berílio (b), com representação parcial dos elementos de simetria dos grupos espaciais correspondentes. Os átomos de empilhamento estão representados por círculos a cheio, e os interstícios octaédricos e tetraédricos por círculos a tracejado, sendo os últimos menores. Assinalam-se os interstícios preenchidos nas duas estruturas (octaedros a ponteados e tetraedros a tracejado)

são descritos por uma posição equivalente monovariante. Por fim, no caso da transição para a estrutura-tipo do $GdFeO_3$ (G.E. $Pbnm$, posições equivalentes $Gd(4c)^{xy}$, $Fe(4b)$, $O(4c)^{xy}(8d)^{xyz}$), o conteúdo da célula unitária aumenta, passando de 5 para 20 átomos, e a deformação global da estrutura por passagem da singonia cúbica a ortorrômbica é acompanhada de distorção local dos octaedros aniônicos por «tilting» ou rotação. O que existe de comum nas transições estruturais sumariadas é a mais forte tendência da fracção estrutural catiónica para se conservar inalterada, resistindo melhor à deformação global e a distorções locais.

3 — O PAPEL ESTRUTURAL DAS LACUNAS ANIÓNICAS

O tipo estrutural da perovskite ilustra ainda outro aspecto da estabilidade estrutural em correlação com o arranjo espacial global dos cationes: é o papel das lacunas do empilhamento aniônico nas estruturas iónicas de arranjo aniônico denso.

Comparando as fórmulas estruturais da perovskite e do trióxido de rênio, respectivamente $Ti^{\circ} <T_c^4> [Ca <T_c^4> O_3]_{T_c}$ e $Re^{\circ} <T_c^4> [\square <T_c^4> O_3]_{T_c}$, e as descrições cristalográficas correspondentes, $Pm\bar{3}m$ (1a)(1b)(3d) e $Pm\bar{3}m$ (1a)(3d), fica claro que o arranjo estrutural global subsistiu à substituição dupla de dois cationes, um tetravalente e outro bivalente, por um só catião hexavalente, sem alteração da fracção estrutural aniônica. Assim, e do ponto de vista da estabilidade global, as lacunas do empilhamento cúbico denso dos aniões no composto ReO_3 , sendo posições estruturais de «ausência» de carga negativa, parecem comportar-se estruturalmente como pontos de carácter positivo, contribuindo assim para a fracção estrutural catiónica.

Um outro exemplo ilustrativo desta tendência encontra-se no par de estruturas espinela/ Be_4TeO_7 , como fizemos notar num trabalho anterior [16]. O óxido duplo de berílio e telúrio é cúbico, G.E. $F\bar{4}3m$, posições equivalentes $(16e)^x$ para o Be, $(4a)$ para o Te e $(4d)$ $(24f)^x$ para o oxigénio. O arranjo estrutural baseia-se num empilhamento cúbico denso do oxigénio, com lacunas na proporção de 1:7, ocupando os cationes parte dos interstícios tetraédricos (Be) e dos octaédricos (Te), de acordo com a fórmula estrutural $Be_4Te^{\circ}[\square O_7]^c$. Apesar da diferença de simetria que separa esta estrutura da da espinela, na qual as posições catiónicas correspondem

aos complexos reticulares **D** e **T'**, também na estrutura do telurato de berílio as posições de carga positiva assumem aquela distribuição espacial, desde que nelas se incluam, além dos cationes, as lacunas aniónicas.

Mas não é apenas a descrição estrutural 3D por meio de complexos reticulares que põe em evidência a contribuição estrutural das lacunas do empilhamento dos aniões; a descrição e a representação 2D+1D das duas estruturas por meio de camadas sucessivas de átomos através dos modelos condensados [17] evidenciam também aquele aspecto (fig. 2).

Parece, pois, poder afirmar-se com alguma generalidade que as lacunas do empacotamento aniônico em fases iónicas razoavelmente compactas, devem inventariar-se juntamente com as posições catiónicas na descrição da respectiva fracção estrutural catiónica.

4 — COMENTÁRIOS GERAIS E CONCLUSÕES

Até agora considerámos essencialmente aspectos estáticos, excepto no que respeita às sequências de deformação estrutural exemplificadas pela perovskite, que se observam nas transições de fase de alguns óxidos múltiplos.

No entanto, deve salientar-se que a relevância estrutural de uma fracção catiónica estável é tal que pode reflectir-se mesmo em transformações de fase e reacções mais complexas. É o caso p.e. da oxidação da blenda, forma cúbica do sulfureto de zinco (G.E. $F\bar{4}3m$), que oxida topotacticamente para zincite (ZnO , G.E. $P6_3/mmc$). O mecanismo de transformação proposto para esta oxidação [18] baseia-se justamente na estabilidade tridimensional do arranjo espacial dos cationes, que asseguram uma interface de reacção coesa e estruturalmente coerente.

A finalizar, recordem-se resumidamente e em conjunto, as regras que se ilustram e fundamentam neste trabalho, e que dizem respeito a aspectos essencialmente geométricos da fracção estrutural catiónica susceptíveis de contribuir como factores de estabilização de um dado arranjo estrutural:

- 1) Distribuição espacial homogénea e com melhor preenchimento possível, reproduzindo frequentemente padrões de arranjo atómico global em estruturas de elementos e ligas metálicas;

- 2) Projeções bidimensionais constituindo sub-redes coerentes com a mesma projeção da fracção estrutural aniónica.
- 3) Aptidão para acomodar as deformações homogénas nos derivativos por distorção.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Calouste Gulbenkian agradecemos as facilidades financeiras concedidas para a prossecução deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. NIGGLI, «Geometrische Kristallographie des Diskontinuum». Leipzig, Bornträger (1919).
- [2] M. O'KEEFFE, *Acta Cryst.*, **A33**, 924 (1977).
- [3] M. O'KEEFFE, B. G. HYDE, *Acta Cryst.*, **B32**, 2923 (1976)
- [4] M. O'KEEFFE, C. L. SHAVERS, *J. Solid St. Chem.*, **39**, 265 (1981)
- [5] H. NYMAN, S. ANDERSSON, B. G. HYDE, M. O'KEEFFE, *J. Solid St. Chem.*, **26**, 123 (1979)
- [6] S. GELLER, *Acta Cryst.*, **12**, 944 (1959)
- [7] W. NOWACKI, T. MATSUMOTO, A. EDENHARTER, *Acta Cryst.*, **22**, 935 (1967)
- [8] E. HELLNER, «The frameworks (Bauverbände) of the cubic structure types», em «Structure and Bonding», Vol. 37, Springer-Verlag (1979)
- [9] F. LAVES, em «Theory of alloy phases», American Soc. for Metals, Cleveland, Ohio (1956).
- [10] J. LIMA-DE-FARIA, M. O. FIGUEIREDO, *J. Solid St. Chem.*, **16**, 7 (1976)
- [11] W. FISCHER, H. BURZLAFF, E. HELLNER, J. D. H. DONNAY, «Space Groups and Lattice Complexes», Nat. Bur. Standards Monograph 134 (1973)
- [12] M. O. FIGUEIREDO, «Características de empilhamento e modelos condensados das micas e filossilicatos afins», J.I. C.U. Est. Ensaios e Doc., Vol. 131 (1979)
- [13] M. O. FIGUEIREDO, Symposium über mathematische Kristallographie, Riederalp, Suíça (1979)
- [14] M. O. FIGUEIREDO, *Com. Serv. Geol. Port.*, **62**, 19 (1977)
- [15] M. O. FIGUEIREDO, *Com. Serv. Geol. Port.*, **66**, 49 (1980)
- [16] M. O. FIGUEIREDO, J. LIMA-DE-FARIA, *Acta Cryst.*, **B35**, 268 (1979)
- [17] J. LIMA-DE-FARIA, *Zeit. Krist.*, **122**, 359 (1965)
- [18] M. O. FIGUEIREDO, J. LIMA-DE-FARIA, *Rev. Fac. Ciências, Lisboa*, 2.^a Sér. C, Vol. XVII, 73 (1972)

ABSTRACT

Stability factors associated to the array of cations in the structures of ionic compounds

Cation coordination by the anions and the spatial array of these or «anionic structural fraction», are most utilized features in establishing the stability conditions of ionic compounds and defining systematization principles for inorganic structure types. The role of the «cationic structural fraction» or bulk array of cations in the structure has been comparatively disregarded. In this work, some stability factors mainly dependent on the cationic fraction of the structure are emphasized, and illustrated by largely represented and physically relevant structure types: garnet, spinel and perovskite.

The following tendencies of the cationic structural fraction are demonstrated: i) to assume homogenous distributions with the best space filling, often reproducing the atomic arrangement in metals and alloys (garnet/Cr₃Si; spinel/MgCu₂); ii) to display a higher rigidity relatively to the anionic fraction along sequences of structural deformation (distortion derivatives of perovskite); iii) to present bidimensional projections which are sub-nets symmetrically coherent with the same projection of the anionic fraction in the structure (spinel derivatives by «isocompositional crystallographic slip»).

Brief comments are presented on the structural contribution of anion packing vacancies in close-packed structures. It is shown that they usually behave as structural points with positive character, thus being counted together with the cations to define the cationic structural fraction.



ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE CLINOPTILOLITA *

En la Mina Brejui, a 50 km de Currais Novos, Rio Grande do Norte, Brasil, se ha encontrado muestras de Clinoptilolita, en asociación con otras zeolitas y silicatos.

Clinoptilolita de Brejui, se apresenta en agregados de pequeños cristales, no mayores de 0,03 mm color pardo en luz reflejada e incoloros en luz transmitida; los cristales aislados son bien formados, brillo vítreo y clivaje perfecto.

Estas muestras se estudiaron por Difracción y Espectrometría de rayos-X y posteriormente por Analisis Térmico Diferencial; la Difracción de rayos-X incluyó Difractogramas, y estudio por Cámara de Precesión. De estos análisis se pudo concluir que Clinoptilolita de Brejui pertenece al sistema Monoclínico C 2/m con los siguientes parámetros:

$$a = 15.80 \text{ \AA} \quad b = 17.56 \text{ \AA} \quad c = 6.05 \text{ \AA} \quad \beta = 114^\circ 30'$$

Espectrometría de rayos-X detectó, aparte de Al Si. cantidades significativas de Sr. Fe. K. Ca. aparte de otros elementos trazas. El presente trabajo, analiza el papel de estos elementos, en comparación a otros trabajos ya publicados y cuyos resultados difieren del estudio aquí realizado.

El trabajo incluye el diagrama de policristal indexado, los parámetros cristalinos encontrados por monocristal y su relación con la Clinoptilolita de Wise y otros, como igualmente su relación con Heulandita, cuyo análisis fué hasta ahora discutible.

(*) Comunicação apresentada no VII Congresso Iberoamericano de Cristalografia realizado em Coimbra de 21 a 26 de Setembro de 1981. Texto recebido em 29.3.1982. Trabalho auspiciado y financiado por el Conselho Nacional para el Desenvolvimento Científico y Tecnológico. (CNPq).

1 — OCURRENCIA Y PROPIEDADES FISICAS

Clinoptilolita, en conglomerados de pequeños cristales, fué encontrada en la Mina Brejui, a 50 km de Currais Novos, en el Estado de Rio Grande do Norte, Brasil.

En asociación con ella, aparecen otros silicatos y algunas zeolitas como Estilbita y Heulandita. En conglomerados, los cristales se presentan de color pardo en tanto que en cristales aislados son prácticamente incoloros. De tamaño no mayor de 0.03 mm, los cristales presentan caras bien desarrolladas, brillo vítreo y clivaje perfecto.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Los cristales de Clinoptilolita, cuidadosamente separados y reducidos a un polvo fino, permitieron la obtención de los Diagramas de Difracción y Fluorescencia de rayos-X.

Para el Diagrama de Difracción de policristal se usó Difractómetro Rigaku, con Radiación de Cobre y monocromador de grafito y las siguientes condiciones:

Escala	1×10^3 cps
Velocidad de barrido	$2^\circ/\text{min.}$
Velocidad del registro	20 mm/min.
Constante de tiempo	2.

El diagrama de Fluorescencia de rayos-X fué obtenido con un espectrómetro Rigaku, radiación de Cromo y las siguientes condiciones:

Cristales analizadores	LiF, EDDT.
Escala	4×10^3 cps.
Velocidad de barrido	$4^\circ/\text{min.}$
Velocidad del registro	20 mm/min.
Constante de tiempo	2.

Los diagramas de monocristal se obtuvieron en cámara de Precesión Nonius, con radiación de Cobre y filtro de Niquel obteniéndose los planos hk0, h01, h11.

3 — RESULTADOS

Con los datos obtenidos por policristal, se pudo concluir que, si bien el diagrama es semejante a la Clinoptilolita citada en la bibliografía, presentaba alte-

raciones en las intensidades y omisión de algunos planos cristalinos. El resultado obtenido con el diagrama de policristal está expuesto en la Tabla 1.

Tabla 1

Clinoptilolita Brejui			Clinoptilolita Agoura		
d med.	d calc.	I	hk1	d calc.	I
8.8	8.9	100	020	8.95	100
7.8	7.2	4	200	7.92	3
				6.78	2
				5.58	2
				5.12	7
4.64	4.63	10	310	4.645	14
4.46	4.46	4	040	4.354	2
3.97	3.95	21	201	3.979	55
				3.961	55
3.85	3.90	17	240	3.895	57
3.73	3.73	6	330	3.733	7
3.56	3.60	4	400	3.554	6
				3.460	3
3.42	3.43	7	202	3.421	16
3.30	3.29	6	112	3.320	4
3.18	3.20	4	222	3.169	14
3.12	3.11	8	002	3.114	15
3.02	2.99	10	422	3.070	8
2.97	2.94	60	022	2.966	80
2.80	2.80	7	440	2.798	15
				2.794	15
				2.730	33
2.72	2.74	10	260		
2.67	2.62	8	422		
2.52	2.50	20	202		
2.44	2.41	14	222		
2.24	2.23	12	080		
1.960	1.965	10	402		
1.928	1.930	8	422		
1.791	1.800	15	800		
1.718	1.715	12	404		

Del estudio por monocristal, se concluyó que el mineral estudiado pertenecía al sistema Monoclínico y sus extinciones sistematicas llevan a ubicarlo en el Grupo Espacial C2/m con los siguientes parámetros:

$$a = 15.80 \text{ \AA} \quad b = 17.96 \text{ \AA} \quad c = 6.85 \text{ \AA} \quad \beta = 114^\circ 30'$$

estos resultados, comparados con Clinoptilolita publicada se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Clinoptilolita Agoura	Clinoptilolita Brejui	Heulandita Giebelsbach
a = 7.41 Å b = 17.89 Å c = 15.85 Å β = 91° 29'	a = 15.80 Å b = 17.96 Å c = 6.85 Å β = 114° 30'	a = 17.73 Å b = 17.82 Å c = 7.43 Å β = 116° 20'
SG =	SG = C2/m (Cm)	SG = Cm

4 — DISCUSIÓN

Tal como puede observarse en las Tablas 1 y 2 los resultados obtenidos en este trabajo difieren significativamente de los resultados publicados.

W. S. WISE, W. J. NOKLEBERG Y M. KOKINOS [1] estudiaron una muestra de Clinoptilolita de Agoura, Los Angeles, California; pero, por dificultades con el material, obtuvieron un diagrama de policristal y calcularon los parámetros por computador.

En los diagramas de monocristal obtenidos para este trabajo, los parámetros cristalinos citados por Wise están presente, pero la simetría de la red cristalina solo se manifiesta para el ángulo $\beta = 114^\circ 30'$. Este hecho unido a la condición establecida por los análisis de Fluorescencia de rayos-X, cual es un porcentaje relativamente alto de Estroncio y Hierro, que no existen en la muestra de Agoura, pero si existen en algunas Heulanditas, permiten concluir que la muestra de Clinoptilolita de Brejui podría ubicarse como termino intermedio entre Heulandita e Clinoptilolita.

La isoestructuralidad de Clinoptilolita con Heulandita, aceptada en trabajos morfológicos anteriores, y que no se observa en el trabajo de Wise, se cumple si, en este trabajo.

Para la validez de esta conclusión, es necesario que se produzca un intercambio iónico Potasio-Estroncio y Sodio-Calcio.

D. H. OLSON Y H. S. SCHERRY [2] demuestran que existe una correlación entre el contenido de Estroncio y la variación en el tamaño de los parámetros de la red cristalina para algunas zeolitas.

Por otra parte, H. S. VILLARROEL [3] observó que existe una variación en la simetría de la red cristalina, que alcanza hasta un cambio en el grupo espacial por la influencia de Potasio en la estructura de algunas zeolitas.

AGRADECIMENTOS

Agradezco al Departamento de Ingeniería de la Mina Brejui por las facilidades otorgadas durante mi estadía en la Mina.

Agradezco también a la Profesora Albany Costa Gouveia por su colaboración, y al Dr. Rilson Rodrigues da Silva por sus sugerencias y análisis crítico.

REFERENCIAS

- [1] W. S. WISE, W. J. NOKLEBERG, M. KOKINOS, "Clinoptilolita and Ferrierita from Agoura, California", *Am. Min.*, **54**, May-June (1969).
- [2] H. OLSON, H. S. SCHERRY, "An X-ray study of strontium-sodium ion exchange in Linde-X", *Journ. Phys. Chem.*, **72**, p. 4095 (1968).
- [3] H. S. VILLARROEL, "Stellerita C 222₁, una nueva variedad", *VI Congreso Iberoamericano de Criatografía*, Santiago, Chile (1979).

