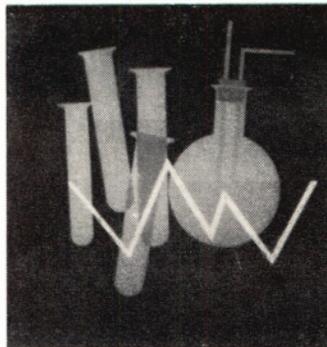




REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. VII, N.º I, Pág. 1/64 — 1965





Química Analítica.

Ilustração de Luís Filipe de Abreu.

A evolução da Química Analítica nas últimas décadas é analisada num artigo da autoria do Prof. I. M. Kolthoff, publicado neste número.

índice

	1	PROFESSOR I. M. KOLTHOFF
I. M. Kolthoff	2	THE DEVELOPMENT AND STATUS OF ANALYTICAL CHEMISTRY
Kurt Jacobsohn M. Deodata Azevedo	8	SUR DES COMPLEXES FORMÉS ENTRE PLUSIEURS MÉTAUX LOURDS ET DES ACIDES ORGANIQUES ASYMÉTRIQUES
C. Lloyd Braga J. C. Conte J. Lopes da Silva M. Fernandes Thomaz	13	DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN HYDROCARBONS BY NEUTRON SCATTERING
A. Tavares da Silva	17	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS. MÉTODOS DE CORRELAÇÃO E PREVISÃO DE DADOS
	31	O MODERNO DOUTOR EM QUÍMICA
	32	NOMENCLATURA DE QUÍMICA INORGANICA

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES

Delegação em Coimbra

V. PEREIRA CRESPO

Delegação no Porto

HERNÂNI MAYA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
SIDERURGIA NACIONAL
INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.
LABORATÓRIO SANITAS, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

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

Gravuras, composição e impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.,

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

resumos rêsumês summaries

EVOLUÇÃO E ESTADO ACTUAL DO DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA ANALÍTICA

KOLTHOFF, I. M.

Rev. Port. Quím., 7, 2, (1965)

(em inglês)

Revê-se o desenvolvimento da química analítica como ciência e discute-se se no estado actual da sua evolução, os fins e objectivos iniciais desta disciplina científica da química se alteraram com o tempo. Dedicar-se especial atenção ao desenvolvimento verificado após a segunda guerra mundial, caracterizado pelo conhecimento de novas propriedades da matéria e pelo espectacular progresso instrumental. Relaciona-se este desenvolvimento com a preparação universitária de novos técnicos e com a sua utilização pela indústria.

COMPLEXOS FORMADOS ENTRE DIVERSOS METAIS PESADOS E ÁCIDOS ORGÂNICOS ASSIMÉTRICOS

JACOBSON, Kurt, AZEVEDO, M. Deodata

Rev. Port. Quím., 7, 8 (1965)

(em francês)

Estudou-se a variação da rotação óptica dos ácidos L-málico e D-tartárico em presença dos iões molibdato, tungstato e urânio. Representando o poder rotatório específico em função dos quocientes molares ião metálico/hidroxiácido, obtiveram-se curvas com dois ramos: um linear, com valores crescentes de $[\alpha]$, e outro com um valor de $[\alpha]$ mais ou menos constante. Além da influência do pH, constatou-se que o ácido acético exerce uma acção particular sobre a formação e dissociação dos complexos. O poder rotatório específico do ácido D-láctico é aumentado em presença do molibdato, o que deve traduzir a formação dum complexo molibdato-ácido láctico.

DOSAGEM DE CARBONO E HIDROGÉNIO EM HIDROCARBONETOS POR DIFUSÃO DE NEUTRÕES

BRAGA, C. Lloyd, CONTE, J. C., SILVA, J. Lopes da, THOMAZ, M. Fernandes

Rev. Port. Quím., 7, 13, (1965)

(em inglês)

Propõe-se um método para dosagem de carbono e hidrogénio em hidrocarbonetos líquidos, baseado na moderação de neutrões rápidos pelo hidrocarboneto líquido a analisar. O método pode utilizar-se para análise de misturas de hidrocarbonetos líquidos em movimento em canalizações. O erro da determinação é da ordem de 3%.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS MÉTODOS DE CORRELAÇÃO E PREVISÃO DE DADOS

SILVA, A. Tavares da

Rev. Port. Quím., 7, 17, (1965)

(em português)

Apresentam-se as equações termodinâmicas que servem de base ao estudo do equilíbrio num sistema com duas fases, uma líquida e outra vapor. Faz-se uma revisão dos métodos que permitem correlacionar e prever os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários, com referência aos casos em que os sistemas são parcialmente miscíveis e a fase vapor se não comporta como uma mistura gasosa perfeita.

EVOLUTION ET ETAT ACTUEL DU DEVELOPPEMENT
DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

KOLTHOFF, I. M.

Rev. Port. Quím., 7, 2, (1965)

(en anglais)

On passe en revue le développement de la chimie analytique en tant que science et on discute sur l'évolution éventuelle de ses buts et de ses objectifs avec les temps. Une attention toute particulière est consacrée à la période de l'après seconde guerre mondiale qui se caractérise par la connaissance de nouvelles propriétés de la matière et un progrès spectaculaire dans les moyens d'investigation expérimentale. Un parallèle est établi entre ce développement et la formation universitaire des chimistes ainsi que ses taches industrielles.

SUR DES COMPLEXES FORMES ENTRE PLUSIEURS
METAUX LOURDS ET DES ACIDES ORGANIQUES
ASYMETRIQUES

JACOBSON, Kurt, AZEVEDO, M. Deodata

Rev. Port. Quím., 7, 8, (1965)

(en français)

On a étudié la rotation optique des acides L-malique et D-tartrique en présence des ions molybdate, tungstate et uranyle. Les courbes obtenues en représentant la valeur du pouvoir rotatoire spécifique en fonction des quotients moléculaires ion métallique/hydroxyacide ont présenté deux branches: une linéaire avec des valeurs ascendantes de $[\alpha]$, et l'autre avec une valeur de $[\alpha]$ plus ou moins constante. Au delà de l'influence du pH, l'acide acétique produit un effet particulier sur la formation et dissociation des complexes. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide D-lactique subit une augmentation en présence du molybdate, ce qui doit traduire la formation d'un complexe.

Rev. Port. Quím., 7, (1965)

DOSAGE DE CARBONE ET D'HYDROGENE AU SEIN
DES CARBURES D'HYDROGENE LIQUIDES PAR LA
METHODE DE DIFFUSION DES NEUTRONS

BRAGA, C. Lloyd, CONTE, J. C., SILVA, J. Lopes da, THOMAZ, M. Fernandes

Rev. Port. Quím., 7, 13, (1965)

(en anglais)

On propose une méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène dans les carbures d'hydrogène liquides, à partir du ralentissement observé pour des neutrons rapides dans les carbures d'hydrogène liquides à analyser. La méthode peut être utilisée pour analyser des mélanges de carbures d'hydrogène liquides circulant dans des canalisations. La précision des mesures est de l'ordre de 3 %.

EQUILIBRE VAPEUR-LIQUIDE DE SYSTEMES BINAIRES
ET TERNAIRES

METHODES DE VERIFICATION ET PREVISION DES
DONNEES

SILVA, A. Tavares da

Rev. Port. Quím., 7, 17, (1965)

(en portugais)

Les équations thermodynamiques relatives à l'équilibre d'un système à deux phases liquide-vapeur sont présentées. Les méthodes de vérification et prévision des données d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires et ternaires sont résumées, en même temps que sont étudiés les systèmes partiellement miscibles et à phase vapeur non idéale.

THE DEVELOPMENT AND STATUS OF ANALYTICAL CHEMISTRY

KOLTHOFF, I. M.

Rev. Port. Quím., 7, 2, (1965)

(in English)

The development of analytical chemistry as a science is reviewed and a discussion is presented as to whether its aims and objectives have changed with time. Special attention is paid to the post-war period, characterized mainly by the knowledge of new properties of matter and by the phenomenal progress in instrumentation. This development is related with the undergraduate and graduate education in chemistry and with the use industry can make of the broad scientific background of the Ph. D. in analytical chemistry.

ON THE COMPLEXES FORMED BETWEEN SOME HEAVY METALS AND ASYMMETRIC ORGANIC ACIDS

JACOBSON, Kurt, AZEVEDO, M. Deodata

Rev. Port. Quím., 7, 8, (1965)

(in French)

The optical rotation of L-malic and D-tartaric acid in the presence of different quantities of molybdate, tungstate and uranyl ions has been studied. The curves obtained by plotting the specific rotation against the molar ratio metallic ion/hydroxyacid have shown two branches: one linear with increasing values of $[\alpha]$ and the other one with values of $[\alpha]$ more or less constant. Besides the influence of pH it has been observed that acetic acid exerts some particular effect on the formation and dissociation of these complexes. The specific rotation of D-lactic acid is increased by the molybdate that must correspond to the formation of a complex.

DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN HYDROCARBONS BY NEUTRON SCATTERING

BRAGA, C. Lloyd, CONTE, J. C., SILVA, J. Lopes da, THOMAZ, M. Fernandes

Rev. Port. Quím., 7, 13, (1965)

(in English)

A method is proposed for the carbon and hydrogen analysis in liquid hydrocarbons, based on the moderation of fast neutrons by the liquid hydrocarbon to be analysed. The method can be adapted to the analysis of mixtures of liquid hydrocarbons flowing in pipes. The error of the determination is of the order of 3 per cent.

VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF BINARY AND TERNARY SYSTEMS METHODS FOR THE CORRELATION AND PREDICTION OF DATA

SILVA, A. Tavares da

Rev. Port. Quím., 7, 17, (1965)

(in Portuguese)

The basic thermodynamic relationships expressing mathematically the equilibrium between the liquid and vapour phase of a system are presented. The methods for the correlation and prediction of both binary and ternary data are reviewed. Reference is made to the treatment required for partially miscible systems and to nonideal vapour phase.



Professor I. M. KOLTHOFF

O Prof. IZAAK MAURITS KOLTHOFF nasceu em Almelo, na Holanda, em 11 de Fevereiro de 1894.

Depois de terminar o curso secundário na escola de Hoogereburger e não podendo matricular-se em ciências físicas numa Universidade por não ter tirado latim e grego, inscreveu-se no curso de engenharia química na Universidade de Delft, mas, após duas semanas, transferiu-se para a Escola de Farmácia da Universidade de Utrecht. Estudou aí sob a orientação do professor NICHOLAS SCHOORL, que o encaminhou para a sua verdadeira vocação: a Química Analítica. O lema do Prof. SCHOORL «A teoria guia; a experiência decide» tem sido sempre o princípio basilar da vida científica do Prof. KOLTHOFF.

Em 1918 recebeu o grau de doutor em filosofia, em química, na Universidade de Utrecht, com a tese «Fundamentos da Iodometria». Mas já tinha publicado o primeiro trabalho em 1915 e quando defendeu a sua tese já publicara 32 trabalhos.

Desempenhou as funções de «conservador» no Instituto Farmacêutico da Universidade de Utrecht de 1917 a 1927 e as de privat docent de electroquímica aplicada de 1924 a 1927. Nesses dez anos KOLTHOFF publicou mais 270 trabalhos e escreveu três livros.

Em 1927, não tanto pelo número destas publicações mas pelo seu valor e originalidade, KOLTHOFF foi convidado para fazer conferências no Canadá e nos Estados Unidos. Imediatamente a seguir aceitou o cargo de professor e chefe do departamento de Química Analítica na Universidade de Minnesota, onde ensinou durante trinta e cinco anos, tornando célebre esse departamento.

O impulso dado por KOLTHOFF à sua especialidade foi enorme e decisivo, especialmente as suas primeiras publicações sobre neutrimetria (teoria dos indicadores, constantes de dissociação de ácidos e bases, métodos electrométricos de análise, volumetria, etc.). A ele se deve muito do que hoje sabemos sobre evolução dos precipitados analíticos, polarografia, amperometria, potenciometria, etc.

Durante a Segunda Guerra Mundial, por volta de 1942, ocupou-se da cinética das reacções de polimerização, em especial do estireno. Nos últimos anos tem-se interessado particularmente pela titulimetria em solventes não aquosos. A sua bibliografia, até fins de 1963, contava 823 artigos originais, além dos numerosos livros. Tem actualmente em publicação um grande Tratado de Química Analítica em vários volumes, da sua autoria e de PHILIP J. ELVING, com a colaboração de ERNEST E. SANDELL. O Prof. KOLTHOFF desempenhou importantes funções no corpo editorial da Analytical Chemistry e no Journal of the American Chemical Society. Foi um dos fundadores da secção de Química Analítica da União Internacional de Química Pura e Aplicada, da qual foi presidente e também vice-presidente da União.

Esteve em Lisboa quando do Congresso de Química Analítica da U. I. Q. P. A. em 1955.

É membro de numerosas Academias e Sociedades Científicas, entre elas a Academia das Ciências de Lisboa. Além de muitas outras honorarias, recebeu, em 1949, a Nichols Medal da American Chemical Society e, em 1950, o Prémio Fisher de Química Analítica da mesma Sociedade.



THE DEVELOPMENT AND STATUS OF ANALYTICAL CHEMISTRY

I. M. KOLTHOFF

University of Minnesota, Department of Chemistry
Minneapolis, Minn., U. S. A.

Este trabalho foi apresentado como comunicação à Academia das Ciências de Lisboa, na sessão da classe de Ciências de 5 de Novembro de 1964. A Revista Portuguesa de Química agradece ao autor e à Academia, especialmente ao presidente da classe de Ciências, Sr. Prof. Amorim Ferreira, a autorização para publicá-lo.

This paper presents a brief review of the development of analytical chemistry as a science, a discussion of its present status and an examination of the question whether the aims and objectives of analytical chemistry have changed with time. In doing so we may go back to the end of the last century, when the famous German physical chemist WILHELM OSTWALD introduced analytical chemistry as a scientific discipline. It was in 1894 that OSTWALD published his stimulating book *The Scientific Fundamentals of Analytical Chemistry*. In the preface he made it clear why the prestige of analytical chemistry was so low and why its main function in those days was to serve the other branches of chemistry as a maid-servant. The reason was that analytical chemists were completely ignorant of the spectacular development of physical chemistry in the last quarter of the 19th century, that they continued to practice their subject in an empirical way, did not make use of the laws and theories of physical chemistry in finding answers to analytical problems, and they were entirely unfamiliar with new analytical techniques developed in the laboratories of physical chemists. I am thinking, for example, of the first potentiometric and also amperometric titrations developed in Nernst's laboratory or of conductometric titrations carried out in Berthelot's laboratory. Much later these methods were recognized and developed by analytical chemists. No use was made by the analytical chemists of the Arrhenius theory of the ionic dissociation of electrolytes, of properties determined by the molecular concentration, of the mass action law, of thermochemistry, and of the laws governing homogeneous and heterogeneous equilibria. Needless to say that the importance of Gibbs' contributions to analytical chemistry could not be recognized by analytical chemists in those days, as they had never heard of WILLARD GIBBS or his work. It has been my good luck to receive my education in analytical chemistry from Dr. NICOLAAS SCHOORL, who had received his education from the faculty of the famous Amsterdam school of VAN'T HOFF, VAN DER WAALS, BAKHUIS ROOZEBOOM and LOBRY DE BRUYN. I have always considered SCHOORL as one of the first scientific analytical chemists. In his lectures he made us thoroughly acquainted with the analytical implications of the developments in physical chemistry. Through the courses offered by BAKHUIS ROOZEBOOM, SCHOORL had become thoroughly familiar with the phase rule and he realized its importance for an understanding of many analytical problems. Although WILLARD

GIBBS was not an analytical chemist or even not a chemist, his discoveries are of great importance to analytical chemistry. Quite generally, in quantitative analysis, and especially in analytical separations, we must have a knowledge of the conditions necessary to achieve a state of equilibrium and a mean of detecting when this state of equilibrium is attained.

The phase rule states these conditions, both for homogeneous and heterogeneous systems. For example, in the interpretation of heating (melting) and cooling (freezing) curves for the detection of a compound or the determination of its degree of purity, an understanding of the phase rule is essential. The theoretical significance of the determination of a «mixed melting» point should be clear to every chemist. Thermal analysis and differential thermal analysis have found wide analytical application and are still in the process of active further development. Of special analytical interest are an understanding of the conditions of stability of hydrates when exposed to different water vapor pressures and the thermal stability of precipitates which are subject to thermal decomposition. Many of you chemists will have been exposed in your course in quantitative analysis to the gravimetric determination of calcium by precipitating as oxalate and weighing as calcium carbonate. The general conditions to be fulfilled in the thermal transformation of the oxalate into the carbonate can be formulated on the basis of Gibbs' phase rule. Similarly, the conditions to be fulfilled in the preparation of hydrates with a given number of water molecules are supplied by the phase rule.

Probably the most important analytical application of the phase rule and of Gibbs' concept of the chemical potential are made in many methods of separation, an analytical topic by excellence. Think, for example, of the preparation of pure compounds by the freezing method. Many of us have prepared by this method pure solvents, like glacial acetic acid, benzene and others. The phase rule also predicts that no pure compound separates when the impurity can form a mixed crystal with the host crystal. Separations by fractional distillation and crystallization have been practiced for more than a century, but the conditions to be fulfilled were understood only after GIBBS had introduced the phase rule.

Let me also mention that the conditions of unmixing of a homogeneous liquid mixture or of homogeneous mixing of two separate liquid phases are determined

by the phase rule. These phenomena had found considerable empirical analytical application before the phase rule had been developed. For example, in the determination of traces of water in alcohol a hydrocarbon was added in a given ratio to the alcohol, the mixture heated until homogeneous and cooled. Then the temperature was noted at which turbidity occurred. Based on a similar principle are the so-called phase titrations of a liquid with a partially miscible solvent at constant temperature until turbidity is observed. From a report in a recent issue of *Chemical Engineering News* (1) it appears that, although an old technique, considerable application is still being made nowadays of this simple physical method of analysis by phase separation.

I believe that it is fair to say that the road of scientific analytical chemistry has been paved by non-analytical chemists. It was the famous Danish biochemist L. P. L. SÖRENSEN who, in 1909, introduced the concept of pH and of buffer solutions, and who described exact procedures for the colorimetric and potentiometric determination of pH. It was another famous Danish chemist, the physical chemist NIELS BJERRUM, who, in 1914, published his classical monograph *Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrationsen*. For the first time a quantitative interpretation of acid-base equilibria and the calculation of titration errors in aqueous media was made available. It was no longer necessary to determine empirically the error in the titration of an acid with a base or vice versa. All one needed to know were the dissociation constants of the acid and/or the base and the pH interval of the indicator. A third Danish chemist, EINAR BILLMANN, professor of organic chemistry, might be mentioned as one of those who enriched analytical chemistry by his introduction in 1921 of the quinhydrone electrode as a pH electrode. Although several more names of physical and biochemists could be added to the list of those who have made fundamental analytical contributions, I will only mention that it was the famous German physical chemist FRITZ HABER who, in 1909, published a paper in which the pH-response of the now so popular glass electrode was described.

With the wealth of information available, the time was ripe to establish analytical chemistry as a scientific discipline, and this era started around 1920. By a full understanding of the chemical equilibria it became not only possible to calculate errors in acid-base, oxidation-reduction, precipitation and complexation titrations, but existing methods could be refined and new

methods of analysis could be predicted theoretically. At the same time we witnessed the development of potentiometric, conductometric and the beginning of spectrophotometric titrations. It was in the early twenties that the Czech physical chemist, Nobel Prize laureate, J. HEYROVSKY introduced polarography, which was to become a major method of analysis of inorganic and organic constituents and an important technique in inorganic, organic, physical and biochemistry. Since 1940 the field of polarography has been expanded considerably to include voltammetry with electrodes other than the dropping mercury electrode. Related to polarography are the more recent coulometric, potentiostatic, galvanostatic and chronopotentiometric techniques.

In the early twenties, the Danish chemist BRÖNSTED proposed his concept of conjugate acids and bases which has helped so much to qualitatively interpret acid-base reactions in non-aqueous solvents. The theory simply states that an acid is a substance which can split off a proton, and a base is a substance which can combine with a proton. Free protons do not exist to a measurable extent in any solvent but only in the solvated state. In order to split off the proton from an acid the solvent must have basic properties. Similarly, in order to transform a base into its conjugate acid, the solvent must have the characteristics of an acid. The classical papers in 1927 by CONANT, then professor of physical-organic chemistry at Harvard, later president of Harvard, then scientific consultant to the government, ambassador to Bonn, and now nationally renowned expert in education, on titration of bases in glacial acetic acid could be understood *qualitatively* on the basis of the Brönsted concept. Conant's work was followed over the years by a flood of empirical analytical papers on titrations in glacial acetic acid and in other organic solvents. Stimulated by the pioneer work of SÖRENSEN and BJERRUM, it became a simple matter to calculate the conditions for a quantitative titration of an acid or a base in water. Actually, nothing fundamentally new on this subject has been added since 1920, except some refinements by application of the Debye-Hückel theory. The story is quite different for non-aqueous acid-base equilibria and titrations in which I have remained interested during my entire scientific life. It is beyond the scope of this paper to give a complete review of this subject. Therefore I will confine myself to a brief summary of the more recent work carried out on this subject at the University of

Minnesota. Conant's results on acid-base equilibria in glacial acetic acid were not understood quantitatively until STANLEY BRUCKENSTEIN developed in his doctoral thesis the equilibrium situation in this solvent. He pointed out that there are no completely dissociated electrolytes in acetic acid, a solvent with a dielectric constant as low as 6. The so-called strong electrolytes, which are completely dissociated in water, are far from completely dissociated in acetic acid. For example, a very strong acid like perchloric, may react quantitatively with acetic acid to give acetonium perchlorate, but this ion pair has a dissociation constant of the order of only 10^{-5} . Similarly, strong bases form ion pairs and are far from completely dissociated in acetic acid. BRUCKENSTEIN determined dissociation constants of acids, bases and salts, and by making use of the electroneutrality rule it then became a relatively simple matter to develop a quantitative formulation of acid-base equilibria and of titration errors in acetic acid. This formulation for dilute solutions is relatively simple and not much more complicated than — although quite different from — that in water. For example, in acetic acid an indicator base indicates no longer pH, but the colour is determined mainly by the concentration of the undissociated indicator salt formed with the undissociated acid species in the solution.

In the last twenty years many potentiometric titrations of acids and bases in so-called inert solvents have been described. These solvents have such weak basic and particularly weak acid properties that their autoprotolysis constants are more than 10^{-10} times smaller than that of water. Inert solvents differ fundamentally from acetic acid which is a strong hydrogen bond donor and which stabilizes anions by hydrogen bonding. Inert solvents are non-hydrogen bond donors. In such solvents anions are stabilized by hydrogen bonding with their conjugate undissociated acid with formation of a homoconjugate ion. This homoconjugation has a profound effect on acid-base equilibria in inert solvents. During the last several years we, and also Dr. COETZEE, at the University of Pittsburgh, have been studying these equilibria in the inert solvent acetonitrile. Admittedly, the situation is pretty complicated, but with COETZEE'S work and that of my coworker Dr. CHANTOONI we are making good progress in arriving at a quantitative interpretation of acid-base titrations in acetonitrile. However, for many years to come much more research remains to be done before we will have the equilibrium constants necessary to calculate acid-

-base equilibria of most acids and bases in acetonitrile. The situation is even much more complicated in solvents with a much lower dielectric constant than acetonitrile, like methylisobutyl ketone, and particularly pyridine and benzene. For such solvents computers probably will be needed to solve the very complicated equations.

Gradually, in the twenties, academic analytical chemists began to appreciate the fact that for the further scientific and experimental development of analytical chemistry it is essential to have a thorough understanding of chemical equilibria and of all the factors which determine these equilibria, including kinetics, to be acquainted with relations between structure and chemical reactivity, and with factors which determine the size and purity of crystalline and amorphous precipitates, which in turn requires a knowledge of adsorptive properties of solids. Quite generally, a modern teacher in analytical chemistry must remain acquainted with the discovery of new properties, appraise their analytical applicability and understand the principles of their quantitative measurement. In brief, he must remain acquainted with such progress in their other fields of chemistry — and even of physics — which may be of analytical importance. This is quite an assignment, which is hard to fulfill. Many professors have a considerable teaching load and are expected to carry out and publish a respectable amount of research, they must follow the literature in their own field and remain acquainted with analytically important progress in the other fields of chemistry. No wonder that it often takes years after their discovery before teaching of outdated theories and views is abandoned in favour of the new theories. Let me remind you in this respect that it took more than 25 years before teaching of the Arrhenius theory of dissociation of acids and bases became generally replaced with the Brönsted theory. The reason is not that the new theory is too difficult to be understood by the students. As a matter of fact it is simpler to understand and it covers a much broader field than the old theory. The difficulty is that the instructor must find the time to digest all the implications of the new theory and become intimately familiar with it before he can teach it successfully and before he can throw overboard the time honored old theory in which he has been educated and with which he is so thoroughly familiar. Quite generally, it takes quite a while before new concepts and even new techniques are being incorporated in the academic curricula.

Although introduction in academic analytical curricula of new concepts and developments was a slow process, it is fair to state that at the beginning of the last war analytical chemistry had become a well established scientific discipline of chemistry.

We now have arrived at the post-war period which witnessed such a spectacular expansion of analytical chemistry. This expansion is characterized mainly by two developments: 1) the use of new properties of matter, and 2) the phenomenal progress in and exploitation of instrumentation. The two are interrelated, since an instrument is needed for the measurement of a property. Since the war a host of new nuclear, subatomic, atomic and molecular properties have been discovered, most of which find already analytical application. Radioactive methods, especially activation analysis for trace analysis, have become quite popular. Nuclear techniques have been introduced for analytical purposes. X-ray spectroscopy and fluorescence, microwave spectrophotometry, ion scattering methods, mass spectroscopy, and nuclear and electronic magnetic resonance are some of the modern techniques which find considerable analytical use. Although originated by physicists or physical chemists, analytical chemists play an important role in their further development.

Modern instrumentation, a subject of importance to all experimental scientists is responsible not only for providing instruments for new techniques based on recent discoveries, but in addition provides convenient instruments for the measurement of a host of classical properties. The reason why many of the classical techniques did not find general analytical application was that use of the instruments was time consuming and required thorough knowledge of their construction. Modern instrumentation has provided us with a host of automatically indicating instruments. The classical types of spectrophotometers, which were entirely unsuitable for routine work, have been replaced by self-recording instruments in the visible, ultraviolet and infra-red parts of the spectrum. The human eye, classically used for determining equal light intensity in two fields, has been replaced by photoelectric devices in modern polarimeters and spectrophotometers. Emission spectroscopy, one of the oldest optical techniques, had a poor reputation for accuracy until modern instrumentation made available spectrographs, which automatically record the intensity of a whole series of lines. Recorders find a wide analytical use, for example in the automatic registration of the end point in classical photometric,

potentiometric, coulometric, conductometric, amperometric, turbidimetric and thermometric titrations.

Most of the present methods of separation are classical in nature. Use of paper chromatography as a separation technique is found in the literature of the dye industry in the 1800's. Goppelsroeder's technique of capillary analysis described around 1870 is very close to that of modern adsorption chromatography. Columnar chromatography was discovered by the American J. T. DAY in 1897, who applied it to fractionating petroleum by adsorption on columns of Fuller's earth. Ion-exchange chromatography has been utilized in soil studies since the middle of the last century and became a more recognized analytical technique since the discovery of the exchange resins. All these methods of separation have been greatly perfected in the last 25 years and new techniques, like partition chromatography (MARTIN and SYNGE, 1941) and gas chromatography (JAMES and MARTIN, 1952) have been added.

Naturally, classical analytical chemistry is not being neglected. Organic reagents for the detection and determination of inorganic constituents were already introduced in the 19th century. With our increasing knowledge and understanding of chemical bonding, steric hindrance and of coordination in particular, it is now often possible to predict which groups may have desirable properties for particular analytical purposes, for example for selective detection of ions or for complexation. Although EDTA and related compounds had been known for some time, it was only after the pioneer work of GEROLD SCHWARZENBACH that they are now in daily use in complexometric titrations and for masking purposes. Also, we have now available a host of metal ion indicators which form colored chelates with metal ions.

The great expansion of and concentration on contemporary analytical chemistry is reflected by the great increase in the number of published analytical papers, not only in the American journal *Analytical Chemistry*, but also in the classical and the several new analytical journals published in Europe. In the latest *Annual Reviews on «Fundamentals» of Analytical Chemistry* four weeks ago, 1766 references are made in the review of chromatographic literature during the last two years, 640 in gas chromatography, 952 in extraction analysis, 1115 in organic polarography, 1767 in nucleonics, not to mention the number of references in the other 34 subjects in this volume which covers 472 pages of large size. According to a staff report in *Chemical and Engineering News* (Jan. 20, 1964, p. 56)

16% of all chemists in this country are analytical, only exceeded by the organic chemists, whose percentage is 44.6. Half of the 19,500 analytical chemists in this country are working in the four specialties of absorption spectroscopy, chromatography, gravimetric analysis and volumetric analysis. With the growing tendency to abolish or drastically reduce the teaching of classical gravimetric and titrimetric analysis in the academic curriculum it is worth noting that 14.3% of the analytical chemists are engaged in gravimetric and 14.8% in volumetric analysis.

The question may be raised whether the nature of modern analytical chemistry with its great expansion of physical techniques differs from that of pre-war analytical chemistry. In 1950 (2) I stated that classically the aims and objectives of analytical chemistry are to determine the composition of any single or complex compound or mixture of compounds. In essence this definition is still descriptive of modern analytical chemistry. There is, however a difference in the functioning of a modern Ph. D. in analytical chemistry. In the old days an analytical chemist was well trained in the art of the performance of analyses and in the use of analytical techniques. Nowadays technicians and analysts are being trained in specialized fields to acquire skill of techniques and to perform analytical operations. The acquisition of such skills is attained only as the result of much experience. With the rapid progress in automation many companies manufacturing automatic analyzers have active training programs for the technicians of their customers. Moreover, nowadays many universities provide for chemists with the proper background extensive summer courses in the theoretical and experimental fundamentals of specific modern techniques. It would be undesirable and it would be a physical impossibility to train our Ph. D.'s in all analytical techniques.

We are all aware that the present undergraduate and graduate education in chemistry is in a state of flux. Present-day high school graduates have been taught mathematics and the natural sciences on a much higher level than their predecessors. Thus it is possible now to concentrate in the undergraduate education much more on advanced fundamentals of all disciplines of chemistry, mathematics and physics than had been possible previously. As a result, the tendency is growing to require relatively little formal course and laboratory work in the graduate training, as expressed by the

Committee on Professional Training of the ACS in a report in the May 4th issue of *C. E. News*:... «a graduate student is expected to broaden his viewpoint and keep up with recent developments through participation in seminars, informal discussions, and his personal reading.» A student with a major in analytical chemistry should become familiar with such advances in organic and inorganic chemistry which are of some consequence to his field. His specialized education in analytical chemistry remains confined to the practice of selected methods of analysis and such instruction which contributes a knowledge, understanding and interpretation of methods of analysis and which guides him in the development of new methods of analysis and, quite generally, in the solution of problems of an analytical nature. His Ph. D. thesis provides an opportunity to test the student's originality and to have him specialize in one or a few techniques. Thus, the modern Ph. D. in analytical chemistry is not an advanced technician, but he has been provided with a background for further self-education, for further specialization in a particular field, and for studying, understanding and applying new techniques and theories described in the current literature. His education makes him equally qualified for an academic as for an industrial position. Not many years ago Ph. D.'s in analytical chemistry were employed in industry mainly for the purpose of developing control methods and providing rapid solutions of industrial analytical problems, while much time was devoted to routine analysis. Little fundamental analytical research originated in the industrial labora-

tories. Industry recognizes now the use which can be made of the broad scientific background of the Ph. D. in analytical chemistry, with the fortunate result that more and more papers on fundamental aspects of analytical chemistry are being published by industrial analytical chemists. It appears that they are now part of the team of all other chemists and engineers who participate and who are being consulted in finding a solution to problems which arise in the production, processing and characterization of an industrial product. The analytical chemist is expected to contribute to the solution of problems of an analytical nature, which include the use of any technique for the characterization of a compound.

From their contributions to the literature and to symposia it is evident that nowadays the industrial and academic analytical chemists share equally in the further progress of analytical chemistry.

In conclusion of this review let me state that analytical chemistry will remain a scientific discipline of chemistry as long as industry continues to produce new products, as long as there are unsolved problems in chemistry — and as long as the chemistry remains in chemistry.

REFERENCES

1. *Chem. Eng. News*, **42**, 42 (1964).
2. Kolthoff, I. M., *Chem. Eng. News*, **28**, 2882 (1950).



SUR DES COMPLEXES FORMES ENTRE PLUSIEURS METAUX LOURDS ET DES ACIDES ORGANIQUES ASYMETRIQUES

KURT JACOBSON
M. DEODATA AZEVEDO

Instituto Rocha Cabral (*)
Lisbonne

On a étudié la rotation optique des acides L-malique et D-tartrique en présence des ions molybdate, tungstate et uranyle. Les courbes obtenues en représentant la valeur du pouvoir rotatoire spécifique en fonction des quotients moléculaires ion métallique/hydroxyacide ont présenté deux branches: une linéaire avec des valeurs ascendantes de $[\alpha]$, et l'autre avec une valeur de $[\alpha]$ plus ou moins constante. Au delà de l'influence du pH, l'acide acétique produit un effet particulier sur la formation et la dissociation des complexes. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide D-lactique subit une augmentation en présence du molybdate, ce qui doit traduire la formation d'un complexe.

1 — INTRODUCTION

La formation de complexes entre des α -hydroxyacides optiquement actifs et les ions molybdate, tungstate et uranyle est bien connue depuis des dizaines d'années (1). La méthode classique qui a permis de détecter la formation de ces complexes a été la polarimétrie, puisque le pouvoir rotatoire spécifique de ces acides subit, en présence des ions métalliques mentionnés, une augmentation, qui plusieurs fois, est bien importante. C'est pourquoi on a eu recours à ces complexes, en présence d'un excès de métal lourd pour le dosage polarimétrique d'acides hydroxylés faiblement actifs.

Récemment BAILLIE et BROWN ont vérifié, par conductimétrie, que les acides succinique (2), glycolique et mandélique (3) forment aussi des complexes avec le tungstate et le molybdate. Ces auteurs ont constaté que pour l'acide succinique les complexes sont formés pour des quotients métal/acide 1:1 et pour l'acide glycolique de 1:2.

L'augmentation progressive du pouvoir rotatoire spécifique de l'acide D-tartrique par des quantités croissantes des ions uranyle (4) et molybdate (5) ont conduit HAAS et FABER à une méthode polarimétrique pour le dosage des métaux présents.

Dans un travail antérieur (6) nous avons étudié la variation du pouvoir rotatoire spécifique des acides D-tartrique et L-malique sous l'action du tungstate, ce qui nous a permis d'établir une courbe étalon pour le dosage du tungstène en présence de l'acide D-tartrique. L'acide L-malique n'a pas subi une augmentation de $[\alpha]$ suffisamment élevée pour permettre son application analytique.

Au delà des travaux concernant l'application de ces complexes, beaucoup d'autres ont abordé ce problème pour étudier les conditions de leur formation, leur stabilité, leur structure et aussi la cause de l'augmentation du pouvoir rotatoire spécifique de l'acide fixé.

Dans ce but, un de nous, dans des recherches antérieures basées sur un travail de AUERBACH (7), a observé que l'augmentation du pouvoir rotatoire spécifique de certains oxyacides par la formation de complexes avec des métaux lourds varie beaucoup avec la présence de plusieurs composés. Ainsi, l'acide phosphorique (8), certains composés d'arsenic (9), et en particulier plusieurs poly-alcools (10) (glycérine, glycol, mannose et dulcité) produisent une diminution appréciable de la rotation optique du complexe malate-molybdate.

(*) Subventionné par la Fundação Calouste Gulbenkian.

Plus récemment BOURNE *et al.* (11) ont constaté que les poly-alcools et ses dérivés forment en effet des complexes avec le molybdate.

En outre, l'acide citrique (12) peut produire la diminution de la rotation optique du complexe malate-molybdate quand la relation molaire entre le molybdate et l'acide n'est pas supérieure à la valeur 2. L'augmentation de la concentration en molybdate a annulé l'effet de cet hydroxyacide, effet qui s'est accentué, à son tour, par des quantités supérieures de celui-ci. Une haute concentration de l'acide citrique a même inversé la rotation du *L*-malate.

Le pouvoir rotatoire spécifique des complexes formés entre les acides *D*-tartrique et isocitrique et le molybdate est également diminué par le citrate (12). Toutefois, les acides oxybutyrique, succinique, aspartique et fumarique ne diminuent pas le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide *L*-malique en présence de molybdate dans la proportion de 2:1 (par rapport à l'acide *L*-malique) (13).

En même temps on a étudié l'effet produit par le malate racémique sur le pouvoir rotatoire du *L*-malate et on a constaté une action égale à celle de l'acide citrique, c'est-à-dire, la concentration en molybdate étant constante et suffisante, la valeur rotatoire du *L*-malate est réduite à la moitié par une concentration équimoléculaire de *D*, *L*-malate. Le redoublement de la concentration du racémate a déterminé même jusqu'à l'inversion de la rotation antérieure (13).

D'après KREBS et EGGLESTON (14), en présence de quantités suffisantes de molybdate (molybdate/acide malique > 2), l'acide citrique exerce un effet contraire, en provoquant une augmentation de l'activité optique des complexes de l'acide malique et également celle du complexe isocitrique. Nous avons recherché (13) si cette augmentation du pouvoir rotatoire de l'acide *L*-malique se vérifiait aussi en présence de l'acétate d'uranyle; cependant avec ce composé nous n'avons pas observé le même effet qu'on ne peut attribuer non plus à une action directe de l'acide citrique sur le *L*-malate parce que nous n'avons trouvé aucune action en l'absence de l'ion métallique formateur de complexe. D'un autre côté, l'acide *D*, *L*-malique, en présence de quantités suffisantes du molybdate, n'augmente pas comme l'acide citrique l'activité optique du *L*-malate.

L'acide aspartique (qui se distingue de l'acide *L*-malique par la substitution de l'oxyhydre par le groupe amino) manifeste, comme l'acide *L*-malique, un pouvoir rotatoire spécifique dépendant de la concentration de la solution

analysée, ce qui rend impossible son dosage polarimétrique direct. En présence du molybdate d'ammonium (15) son pouvoir rotatoire devient plus élevé, bien que la valeur obtenue pour $[\alpha]$ ($[\alpha]_D^{20} = 40^\circ$) ne soit pas caractérisée par les dimensions vérifiées avec les acides *L*-malique et *D*-tartrique (respectivement $[\alpha]_D^{20} = 745^\circ$ et $[\alpha]_D^{20} = 670^\circ$), ce qui diminue un peu son application analytique. L'acétate d'uranyle, toutefois, ne provoque aucune augmentation de l'activité optique de l'acide aspartique. Dans les conditions de ces essais le pouvoir rotatoire de cet acide en présence du molybdate dépend encore d'un effet de dilution.

Quant à l'action de polyacides hydroxylés on a observé avec l'acide aspartique (15) des effets analogues à ceux indiqués pour les acides *L*-malique et *D*-tartrique (12, 13): le citrate, le *D*, *L*-malate et le *D*, *L*-tartrate provoquent une augmentation du pouvoir rotatoire du complexe formé en présence d'un excès de molybdate; au contraire, si le molybdate est insuffisant, le citrate diminue le pouvoir rotatoire de l'acide aspartique.

Ces résultats un peu dispersés nous ont porté à étudier dans le travail présent, systématiquement la variation du pouvoir rotatoire spécifique des acides *L*-malique et *D*-tartrique en fonction des quotients moléculaires ion métallique/hydroxyacide.

2 — PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons employé un polarimètre *Carl Zeiss* avec une sensibilité de $0,01^\circ$; les acides *L*-malique et *D*-tartrique ont été obtenus respectivement des maisons *Calbiochem* et *B. D. H.*; le molybdate de sodium a été obtenu aussi de la maison *B. D. H.*, le tungstate de sodium et l'acétate d'uranyle ont été de fabrication *Merck*. Le temps d'équilibre pour les complexes de molybdate et d'uranyle a été de 1 heure; pour ceux de tungstate il a été de 24 heures.

3 — RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau-modèle suivant indique les conditions de quelques essais pour le cas du complexe molybdate-acide *L*-malique.

Les courbes obtenues en représentant les valeurs de $[\alpha]$ en fonction des quotients molaires ion métallique/hydroxyacide ont toujours les deux caractéristiques suivantes:

Tableau I

Acide <i>L</i> -malique <i>M</i>	ml	1	1	1	1	1	1	1	1
Molybdate de sodium <i>M</i>	»	0,2	0,5	0,75	1	2	0,2	0,5	1
Acide acétique glacial	»	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—	—	—
Eau	»	10,3	10,0	9,75	9,5	8,5	10,8	10,5	10
Ion métallique/hydroxyacide		0,2:1	0,5:1	0,75:1	1:1	2:1	0,2:1	0,5:1	1:1
pH :		2,2	2,3	3,0	3,4	4,0	2,2	2,4	5,2
$\alpha : (d = 2)$		-1,0°	-1,45°	1,04°	3,95°	16,65°	-1,0°	-1,45°	3,49°
$[\alpha]_D^{20}$:		-44,7°	-64,8°	46,5°	176,7°	745,0°	-44,7°	-64,8°	156,1°

- i) Une branche linéaire avec des valeurs ascendantes de $[\alpha]$ pour des quotients croissants.
 ii) Une deuxième branche avec une valeur de $[\alpha]$ maximum, plus ou moins constante, pour des quotients variables.

moyen de l'autre branche on peut doser l'hydroxyacide en présence d'un excès de l'ion métallique.

Le quotient correspondant au $[\alpha]$ maximum peut varier avec les conditions d'essai. Ainsi pour la même valeur de pH le quotient pour lequel on obtient le $[\alpha]$ maximum

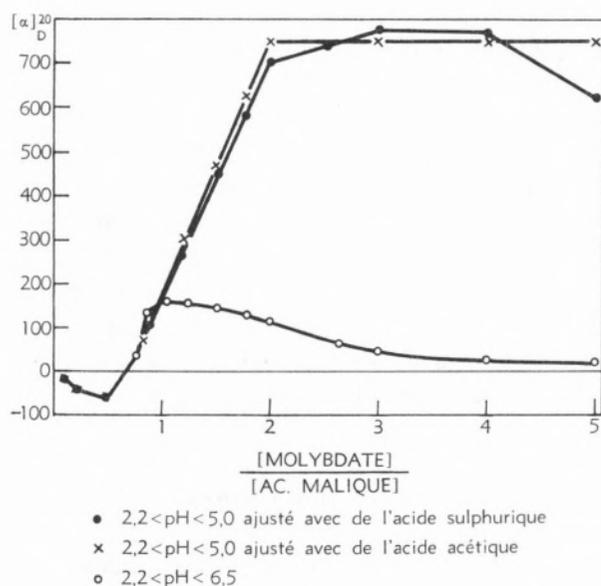


Fig. 1

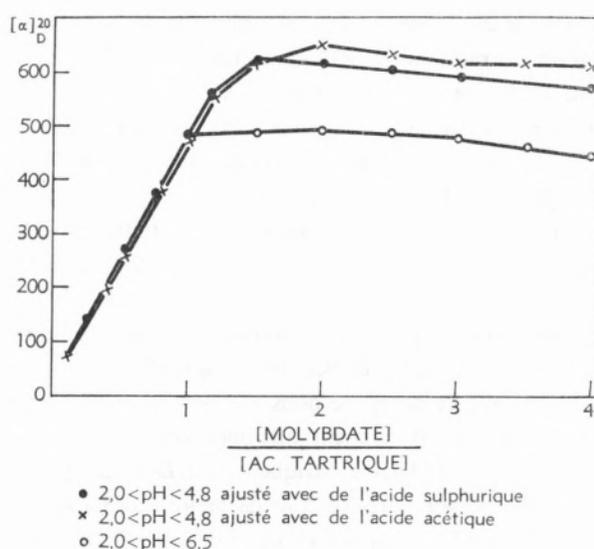


Fig. 2

Au point de vue analytique, comme il a déjà été dit ci-dessus, la première branche, pour laquelle il y a un excès d'hydroxyacide, permet le dosage du métal; au

dépend de l'acide qu'on a employé pour l'ajustement du pH. En effet les courbes obtenues pour le molybdate-acide *D*-tartrique (fig. 2) et tungstate-acide *D*-tar-

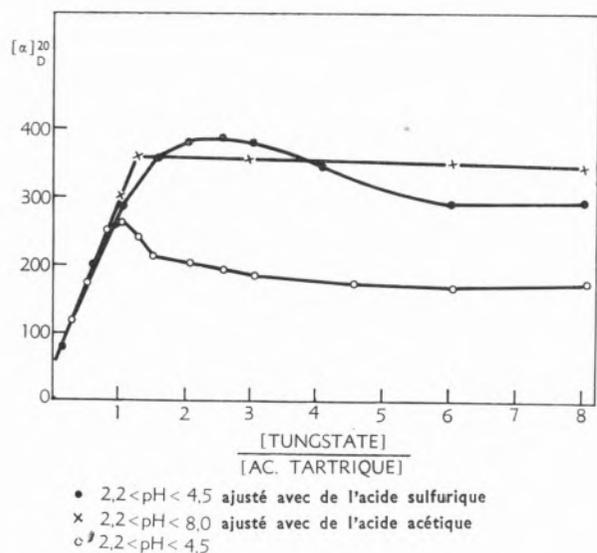


Fig. 3

trique (fig. 3) en présence de l'acide acétique et de l'acide sulfurique sont différentes pour les mêmes valeurs du pH.

Ces résultats font admettre que le pH n'est pas le seul facteur qu'on doit prendre en considération et que, dans certaines limites, ses variations ne produisent aucun effet sur la valeur du pouvoir rotatoire spécifique.

On constate encore que l'acide acétique rend constant le $[\alpha]$ maximum (figs. 1, 3 et 4) parfois très variable,

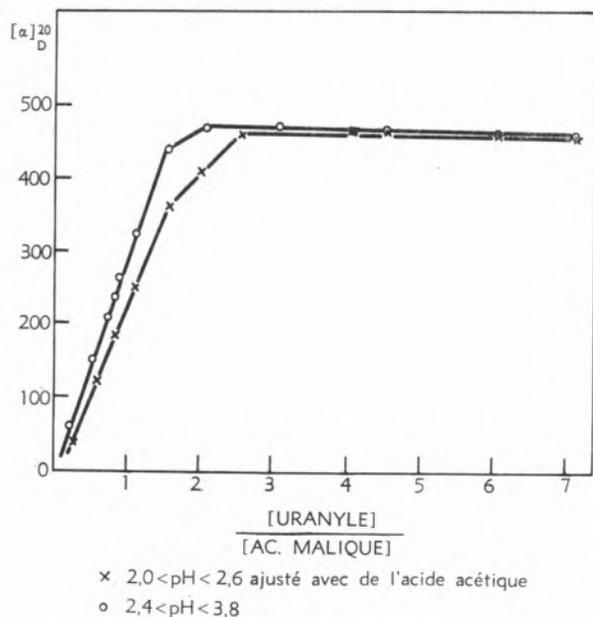


Fig. 4

ce qui ne peut pas être attribué seulement à la valeur du pH. On doit admettre plutôt une plus grande stabilité du complexe formé en présence de l'acide acétique.

L'étude du complexe tungstate-acide malique fera l'objet d'un autre travail, car nous avons observé une variation très accentuée de la rotation pendant 24 heures, dont nous nous proposons de chercher l'explication.

Soit avec l'acide *L*-malique soit avec l'acide *D*-tartrique, la valeur de $[\alpha]$ maximum est obtenue avec le molybdate pour un quotient moléculaire 1:1 en absence de l'acide acétique et de 2:1 en présence de cet acide. La valeur

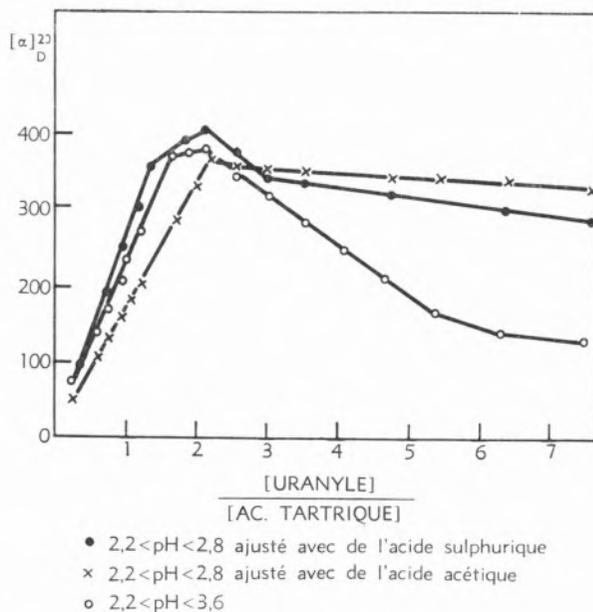


Fig. 5

de $[\alpha]$ maximum des complexes uranyle-acide malique et uranyle-acide tartrique est vérifiée pour le quotient 2:1 soit en présence soit en absence de l'acide acétique. Cependant l'acide *D*-tartrique nous semble former plus qu'un complexe avec les mêmes ions métalliques et dans nos conditions d'essai, comme BAILLIE et BROWN l'ont déjà admis pour le complexe tungstate-acide tartrique (2). En effet, on observe dans toutes les courbes de l'acide tartrique deux ou trois fractions linéaires de la branche ascendante (figs. 2, 3 et 5), ce qui peut expliquer les nombres fractionnaires qu'on obtient parfois pour les quotients correspondants aux valeurs de $[\alpha]$ maximum. Aussi l'acide *L*-malique avec l'uranyle présente le même effet. Mais pour le molybdate de sodium-acide malique il y a une seule branche linéaire ascendante et les quo-

tients entiers 1:1 et 2:1 correspondent au pouvoir rotatoire spécifique maximum, ce qui nous semble indiquer la formation d'un seul complexe.

Des expériences réalisées avec les mêmes acides en présence des ions chromate, chromium (II) et (III), et de l'argent n'ont pas provoqué l'augmentation de la valeur de $[\alpha]$. D'autres essais préliminaires avec de l'acide *D*-lactique ont démontré la formation d'un complexe avec le molybdate.

En ce qui concerne la structure des complexes formés, on ne peut plus accepter des hypothèses trop limitées comme celle de BANCROFT et DAVIS (16) proposée pour des complexes formés avec les α -hydroxyacides. En effet, les composés formateurs de complexes avec des ions métalliques ont des structures très différentes: on a décrit déjà des diacides hydroxylés — acides malique, tartrique et isocitrique —, des diacides non-hydroxylés — acides succinique et aspartique — des monoacides hydroxylés — acides glycolique et lactique — et des polyalcools, tous avec la propriété de former des complexes, au moins avec les ions tungstate, molybdate et uranyle. BAILLIE et BROWN (2) admettent que dans la formation des complexes de tungstate avec les acides malique, tartrique et succinique participent les deux groupes carboxyliques de l'acide dans la liaison au noyau métallique; la présence des groupes hydroxylés, qui seraient liés par des ponts d'hydrogène, stabiliserait le complexe (dissociation réduite). Ce résultat est d'accord avec la plus grande stabilité des complexes des acides malique et tartrique relativement à ceux de l'acide succinique.

Dans des travaux suivants nous nous proposons de procéder à l'étude de l'influence de plusieurs acides sur la stabilisation des complexes et bien aussi pour chaque quotient ion métallique/hydroxyacide les variations de $[\alpha]$ avec le pH. Notre principal but sera toutefois d'arriver à des conclusions sur le problème de l'augmentation de l'activité optique des composés asymétriques par suite de leur fixation par l'ion métallique.

RESUMO

Estudou-se a variação da rotação óptica dos ácidos L-málico e D-tartárico em presença dos iões molibdato, tungstato e uranilo. Representando o poder rotatório específico em função dos quocientes molares ião metálico/hidroxiácido, obtiveram-se curvas com dois ramos: um linear, com valores crescentes de $[\alpha]$, e outro com um valor de $[\alpha]$ mais ou menos constante. Além da influência do pH, constatou-se que o ácido acético exerce uma acção particular sobre a formação e dissociação dos complexos. O poder rotatório específico do ácido D-láctico é aumentado em presença do molibdato, o que deve traduzir a formação dum complexo molibdato-ácido láctico.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rimback et Ley, *Z. Physik. Chem.*, **100** (1922), d'après D. H. Brown, *J. Chem. Soc.*, 4732 (1961).
2. Baillie, M. J. et Brown, D. H., *J. Chem. Soc.*, 3691 (1961).
3. Brown, D. H., *J. Chem. Soc.*, 4732 (1961).
4. Haas, W. et Faber, H., *Z. Anal. Chem.*, **195**, 177 (1963).
5. Haas, W. et Faber, H., *Z. Anal. Chem.*, **193**, 79 (1963).
6. Jacobsohn, K. et Azevedo, M. Deodata, *Z. Anal. Chem.*, (sous presse).
7. Auerbach, P. et Kruger, D., *Z. Unters. Nahrm. Genussm.*, **46**, 97 (1932).
8. Pereira, F. B. et Soares, M., *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **121**, 235 (1936).
9. Jacobsohn, K. et Pereira, F. B., *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **113**, 747 (1933).
10. Jacobsohn, K. et Tapadinhas, J., *Biochem. Z.*, **269**, 225 (1934).
11. Bourne, E. J., Hutson, D. H. et Weigel, H., *J. Chem. Soc.*, 35 (1961).
12. Jacobsohn, K. et Tapadinhas, J., *Bull. Soc. Port. Sci. Nat.*, **14**, 31 (1942).
13. Jacobsohn, K., *Arch. Port. Sci. Biol.*, **7**, 1 (1944).
14. Krebs, H. A. et Eggleston, L. V., *Biochem. J.*, **37**, 334 (1943).
15. Jacobsohn, K., *Rev. Port. Quím.*, **1**, 1 (1958).
16. Bancroft, W. D. et Davis, H. L., *J. Physiol. Chem.*, **34**, 897 (1930).

Recebido 7. Abril. 1964.



DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN HYDROCARBONS BY NEUTRON SCATTERING

C. LLOYD BRAGA
J. C. CONTE
J. LOPES DA SILVA
M. FERNANDES THOMAZ

Centro de Estudos de Química Nuclear
Instituto Superior Técnico
Lisboa — Portugal

A method is proposed for the carbon and hydrogen analysis in liquid hydrocarbons, based on the moderation of fast neutrons by the liquid hydrocarbon to be analysed. The method can be adapted to the analysis of mixtures of liquid hydrocarbons flowing in pipes. The error of the determination is of the order of 3 per cent.

1 — INTRODUCTION

The rapid determination of the carbon and hydrogen content in a mixture of liquid hydrocarbons is a problem of special interest in the oil and petrochemical industries, in particular when the mixture of liquid hydrocarbons flows in pipes as part of a continuous process.

For this purpose, the interaction with neutrons has been considered (1), (2), (3), (4), (5), (6).

In some cases a collimated beam of thermal neutrons is used, and the fraction of neutrons transmitted by the sample is measured with a detector of slow neutrons (2), (3).

In other cases a source of fast neutrons and a detector of slow neutrons has been used, the sample to be analysed being used as a moderator (1), (4).

The latter method, which we have used previously (3), (5), is the one employed in the present work.

To solve the problem proposed, it is necessary to find a correlation between the counting rate measured by the detector, in pulses per unit time, and a parameter μ characteristic of the mixture to be analysed, which must be a known function of the carbon and hydrogen content.

Previously (5) we found that a good parameter was μ , which is defined by the relation:

$$\mu = \xi + \frac{1}{4} \eta = \frac{P\delta}{A_H} + \frac{1}{4} \frac{Q\delta}{A_C} \quad (1.1)$$

with:

$$P + Q = 100 \quad (1.2)$$

where δ is the density of the mixture at the temperature of the experiment, P and Q are the percentage in weight of hydrogen and carbon in the mixture, A_H and A_C are the atomic weights of hydrogen and carbon and therefore ξ and η are the hydrogen and carbon concentrations in gram-atom per cubic centimeter.

Since the ratio of the scattering cross sections of carbon and hydrogen for most of the energies involved in the

moderation process is $\frac{1}{4}$, μ is proportional to the macroscopic cross section, in this energy range.

2 — APPARATUS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

In order to reproduce the geometrical conditions of an industrial pipe line, a stainless steel cylindrical

vessel, with 15 cm diameter and 50 cm high was used as the container of the mixture to be analysed.

Four different geometries, for the system source-sample-detector, were used.

In three of them (fig. 1) the detector is outside the container, and only the position of the neutron source is changed, to detect the slow neutrons obtained by transmission (c), reflexion (a), or reflexion plus trans-

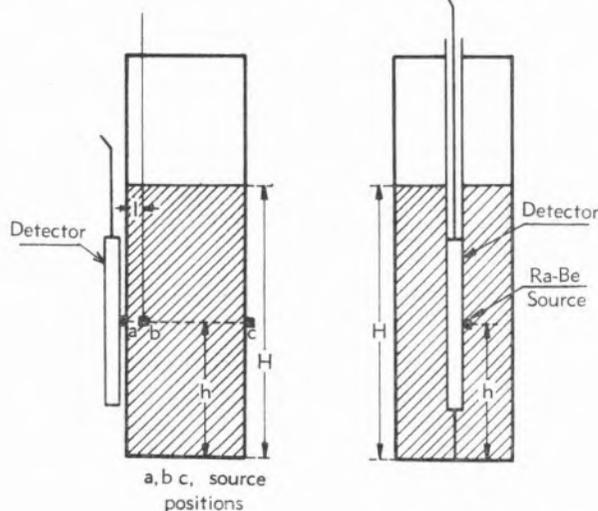


Fig. 1

Fig. 2

mission (b). The fourth geometry (d) corresponds to the use of a probe as seen in fig. 2.

The neutron source is always placed along a radius of the detector cross section at middle height.

A 10 mC Ra-Be source, and a 12EB40 BF₃ proportional counter, enriched in B¹⁰, were used in all measurements. In the counting of the pulses delivered by the detector, we used the equipment and conditions described before (5), with the exception of the differentiation time constant.

The counting rates A_0 were obtained by extrapolation to zero voltage of the integral bias curves. For this purpose, a differentiation time constant of 0,8 μ sec. is more convenient than the value 1.6 μ sec. used before (5), since the error involved in the extrapolation is smaller.

For a particular geometry, as the slopes of the integral bias curves, in percentage per volt, are constant, the counting rate at a particular discriminator voltage can also be used.

A height of liquid $H = 2h = 34$ cm was used, which is more than sufficient to give saturation, as far as the activity is concerned.

For $H = 34$ cm and for the different hydrocarbons used, the counting rate measured as a function of l , case (b), show a maximum for values of l between 1.5 and 5 cm, depending on the hydrocarbon considered, and in agreement with previous results (5).

For this reason, and to avoid errors in geometry, all the transmission plus reflexion measurements were made with the neutron source fixed in a position for which $l = 2.2$ cm.

3 — EXPERIMENTAL RESULTS

The hydrocarbons used, and also their content in carbon and hydrogen, expressed as percentage by weight, are indicated in table 1.

Table 1

Product	P % by weight of hydrogen	Q % by weight of carbon	P+Q
Benzene*	7.743	92.257	100.000
Toluene*	8.753	91.247	100.000
Xylene*	9.495	90.505	100.000
Iso-octane**	15.83	84.12	99.95
n — heptane**	15.99	83.97	99.96
Cumene**	9.69	90.06	99.69
Dypentene**	11.38	85.79	97.17
Cyclohexane**	14.26	85.65	99.91
Methyl-cyclohexane**	14.10	85.72	99.82
Decaline**	12.78	86.92	99.70
Paraffin 1	14.53	85.36	99.89
Paraffin 2	14.04	85.85	99.89
Paraffin 3	13.96	85.93	99.89

*AnalaR grade products

**Technical grade products

All the analyses were made using a semi-micro combustion technique, with the exception of benzene, toluene and xylene, which we assumed to be pure enough to use the theoretical values. Only carbon and hydrogen were analysed.

For each experiment the temperature of the liquid to be analysed was measured and the density δ , necessary to evaluate ξ and η , was calculated from the curves $\delta = f(t^{\circ}C)$, obtained experimentally for all pure hydrocarbons and mixtures used.

The results obtained for reflexion (b), reflexion plus transmission (c) and with the probe (d), are shown in table 2.

The difference in the values of ξ and μ , for the same product, is a consequence of a difference in the tempe-

Table 2

Product	Reflexion			Reflexion + transmission			Probe		
	ξ	μ	A_0 c.p.m.	ξ	μ	A_0 c.p.m.	ξ	μ	A_0 c.p.m.
Benzene	6.791	8.489	1120	6.714	8.392	2280	6.73	8.41	32400
Toluene	7.564	9.218	1300	7.494	9.133	2660	7.50	9.14	38600
Xylene	8.115	9.738	1460	8.035	9.642	3060	8.05	9.66	45600
Cumene	8.314	9.93	1500	8.25	9.86	3240	8.25	9.86	48400
Dypentene	9.822	11.38	1760	9.75	11.29	3980	9.75	11.29	60100
n-heptane	10.91	12.11	1920	10.83	12.02	4140	10.80	11.99	62400
Iso-octane	10.93	12.15	1920	10.85	12.06	4160	10.81	12.01	61800
Methyl-cyclohexane	10.84	12.22	1950	10.74	12.11	4260	10.74	12.11	64800
Cyclohexane	11.09	12.49	1920	10.96	12.34	4260	10.97	12.28	65800
Decaline	11.11	12.70	2100	11.13	12.72	4700	11.11	12.69	72000
Paraffin 1	11.15	12.52	2060	11.08	12.45	4500	—	—	—
Paraffin 2	11.01	12.42	1940	10.96	12.37	4460	—	—	—
Paraffin 3	10.51	11.87	1840	10.46	11.81	4200	—	—	—

perature when the measurements were made. For each geometry the temperature of all hydrocarbons was constant within ± 1.5 °C.

According to our previous results (5), the transmission geometry is of no interest for distances between detector and neutron source of the order of the one used (15 cm).

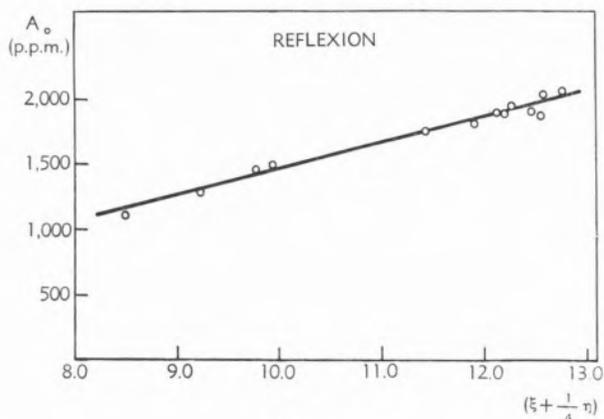


Fig. 3

In fact, when all the hydrocarbons considered are analysed with geometry (c), not only the value of the counting rate (about 450 c. p. m.) but also the sensitivity of the method are very low.

In figs. 3, 4 and 5, the plots of A_0 as a function of μ are shown. In all cases the linear correlation is better when we use μ instead of ξ .

The slope of the linear correlation $A_0 = f(\mu)$, which is a measure of the sensitivity of the method, increases

in the order reflexion, reflexion plus transmission, and probe, showing that the third geometry is the most sensitive.

The error with which the value of μ can be obtained, increases in the order probe, reflexion plus transmission, reflexion, but the order of magnitude is nearly the same in all cases, about 3 %.

The error with which P is known is always higher, but of the same order of magnitude.

4 — DISCUSSION

While for a static analysis all the geometries considered can be of interest, for a dynamical analysis (hydrocarbons flowing in pipes) only the transmission and reflexion geometries are of practical interest.

According to our present and previous (5) results, for a dynamical analysis, the choice between reflexion and transmission is a function of the diameter of the pipe through which the hydrocarbon flows.

For diameters greater than about 8 cm, the reflexion geometry is the only one to be considered. Between about 6 and 8 cm, the choice of reflexion or transmission seems to be arbitrary. For diameters between 6 and 3 cm only the transmission must be considered. For diameters smaller than 3 cm neither geometry seems to be useful. In these cases the use of the method based on the transmission of a collimated beam of thermal neutrons seems to be advisable.

In order to have a continuous reading of the counting rate, it is necessary to use a ratemeter and a chart recorder instead of a scaler. Once the counting rate is known, the correlation curve $A_0 = f(\mu)$ gives the value of μ , which can be continuously plotted in the chart recorder, once this has been properly calibrated.

As the values of practical importance are P and Q , and, from (1.1) and (1.2)

$$P = 1.021 \frac{\mu}{\delta} - 2.128 \quad (4.1)$$

$$Q = 100 - P \quad (4.2)$$

we also need the value of δ .

In order to have a continuous reading of the value of δ , a system similar to the one used in the determination of μ can be used, provided a γ source of appropriate energy is used, instead of a neutron source.

Since the Ra-Be source is also a γ source, it could be of interest to study the possibilities of using the same source for both measurements.

Once the values of μ and δ are measured continuously, it is also possible to have a third chart recorder which

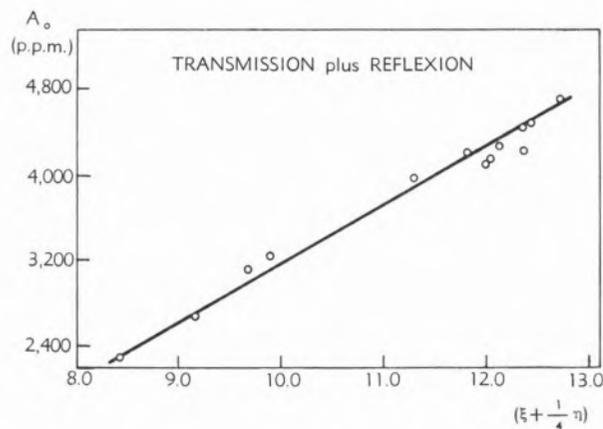


Fig. 4

plots continuously the values of P and $Q = 100 - P$ according to the equations (4.1) and (4.2).

Since the major error involved is the error of μ , one can expect a mean error in the value of P not higher than 3%.

If we are only interested in static analysis, then the conclusions are different. If the amount of sample available is large enough (see fig. 2) the probe method seems to be the best. It is for instance the case with

big deposits where the probe can be immersed. For small amounts it is more convenient to use a transmission

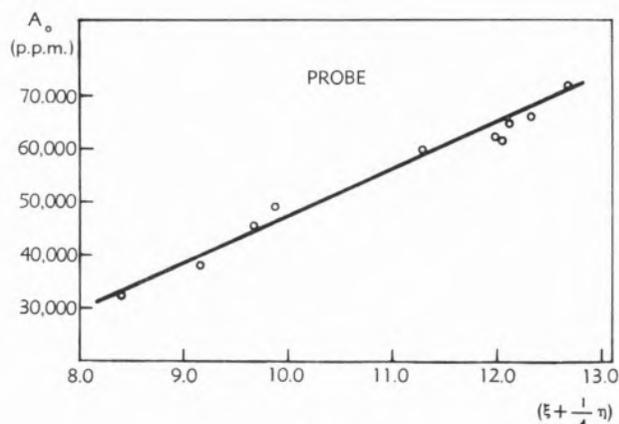


Fig. 5

method (5). For an intermediate amount of sample, the method of reflexion plus transmission can be considered.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are indebted to Dr. ALFREDO GOUVEIA, from Laboratório Químico, Universidade de Coimbra, which made the analyses of the hydrocarbons and paraffins for us and also to the Comissão de Estudos de Energia Nuclear of Instituto de Alta Cultura, which provided us with all the means which made possible this work.

REFERENCES

1. Martinelli, P. and Ricci, M. H., «Conf. Use Radioisotopes Phys. Sci. Ind.», Copenhagen, vol. 2, 1960, p. 129.
2. «Neutron Scatter Probes for Hydrogen», *Chem. Eng. News*, **39**, 46 (1961).
3. Braga, C. L. and Conte, J. C., *Bol. Acad. Ciênc. (Lisboa)*, **34**, 20 (1962).
4. Tornau, R. and Maechter, K. H., *Chem. Ing. Tech.*, **1**, 35 (1962).
5. Braga, C. L., Conte, J. C. and Thomas, M. F., «Congr. Luso-Espan. Progr. Ciênc.», 26^o, Porto, tomo 2, p. 111.
6. Linston, H. L. and Yellin, E., *Anal. Chem.*, **35**, 330 (1963).

RESUMO

Propõe-se um método para dosagem de carbono e hidrogénio em hidrocarbonetos líquidos, baseado na moderação de neutrões rápidos pelo hidrocarboneto líquido a analisar. O método pode utilizar-se para análise de misturas de hidrocarbonetos líquidos em movimento em canalizações. O erro da determinação é da ordem de 3%.

Recebido 23. Abril. 1964



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

MÉTODOS DE CORRELAÇÃO E PREVISÃO DE DADOS

A. TAVARES DA SILVA

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

O projecto de uma coluna de destilação baseia-se em geral no conhecimento das composições de cada uma das fases líquida e vapor que coexistem em equilíbrio a uma determinada temperatura, ou seja, no conhecimento do equilíbrio líquido-vapor. O desenvolvimento da destilação extractiva e azeotrópica como processos importantes de separação da indústria química tem estimulado o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas não ideais. No entanto, particularmente em sistemas ternários e de n componentes, os erros experimentais podem ser muito grandes, e por isso tem interesse desenvolver métodos que permitam analisar os dados experimentais e corrigir os afastamentos que possivelmente se observem. Para este fim foram propostas muitas equações baseadas na equação de Gibbs-Duhem, algumas das quais se apresentam a seguir. Convém, no entanto, notar que muitas destas equações, como as de van Laar, Margules e Scatchard e Hamer, são apenas aproximadas e, por isso, ao fazer uso delas, pode dar-se o caso de os desvios observados serem resultantes não de erros experimentais, mas da insuficiente validade das equações. Além disto, a obediência dos dados experimentais a estas equações não é uma condição suficiente para que estes dados estejam correctos. Com efeito, os dados podem ser incorrectos e verificarem ocasionalmente as equações. Por outro lado, se não verificarem a relação de Gibbs-Duhem, não podem representar correctamente o equilíbrio.

Encontram-se na literatura muitos exemplos de aplicação destas equações. Para cada caso particular haverá uma equação que dará os melhores resultados. Nos casos em que se pretende maior precisão é conveniente usar as equações rigorosas de Ibl e Dodge e de van Ness e aplicar a correcção para a densidade do líquido e para os desvios do vapor em relação à lei dos gases perfeitos.

Na ausência de dados experimentais sobre as composições de equilíbrio e nos casos em que a sua determinação é muito laboriosa, como para os sistemas ternários, tem interesse desenvolver métodos que permitam a previsão do equilíbrio líquido-vapor. Estes métodos baseiam-se na equação Gibbs-Duhem e, para sistemas binários, podem utilizar dados relativos às pressões totais ou pontos de ebulição dos sistemas em função da composição, referentes à mistura azeotrópica e a solubilidades. Para sistemas ternários os métodos com maior interesse na previsão do equilíbrio líquido-vapor são

Apresentam-se as equações termodinâmicas que servem de base ao estudo do equilíbrio num sistema com duas fases, uma líquida e outra vapor. Faz-se uma revisão dos métodos que permitem correlacionar e prever os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários, com referência aos casos em que os sistemas são parcialmente miscíveis e a fase vapor se não comporta como uma mistura gasosa perfeita.

os que utilizam o conhecimento do equilíbrio dos 3 sistemas binários que se podem formar com os 3 constituintes do sistema ternário.

O objectivo deste trabalho é apresentar as equações termodinâmicas que estão na base dos processos de correlação das composições de equilíbrio e uma revisão dos métodos que permitem verificar a consistência dos dados experimentais relativos ao equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias e ternárias não ideais. Apresenta-se ainda uma revisão dos processos que permitem prever o equilíbrio líquido-vapor destes mesmos sistemas no caso de ausência de resultados experimentais.

2 — SISTEMAS BINÁRIOS

2.1 — A EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM

As variações simultâneas da temperatura, da pressão e dos potenciais químicos de um sistema monofásico com vários componentes estão relacionadas pela equação de Gibbs-Duhem [ver, por exemplo, DENBIGH (14)]:

$$-S dT + V dP - \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1)$$

em que S e V são a entropia e o volume totais da fase. Nos estudos de equilíbrio-vapor esta equação aplica-se geralmente à fase líquida e, assim, para um sistema de dois componentes, pode transformar-se em (14), (30):

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

Introduzindo a noção de actividade definida por LEWIS e RANDALL (30):

$$a_1 = f_1/f_1^o \quad \text{e} \quad a_2 = f_2/f_2^o \quad (3)$$

a equação 2 pode escrever-se ainda

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (4)$$

Esta equação aplica-se apenas para temperatura e pressão constantes. No entanto, isto não constitui uma restrição importante à sua utilidade nos problemas de destilação, porque, embora os dados sobre equilíbrio líquido-vapor sejam em geral obtidos apenas a pressão constante, as actividades, definidas pelas equações 3, não variam

apreciavelmente com a temperatura e podem tomar-se como constantes, sobretudo se os componentes não têm pontos de ebulição nitidamente afastados. Mais adiante apresentaremos as formas da equação de Gibbs-Duhem aplicáveis a temperatura constante ou a pressão constante.

Consideremos agora um sistema binário constituído por um líquido em equilíbrio com o respectivo vapor, a temperatura constante. Se esta temperatura for tal que a fase vapor se comporte como uma mistura gasosa perfeita e a pressão total P for bastante inferior à pressão crítica, a equação 1 aplicada à fase líquida pode escrever-se com boa aproximação (14):

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0 \quad (5)$$

Esta relação torna-se, no entanto, exacta se, por um lado, substituirmos as pressões parciais por fugacidades e, por outro lado, mantivermos a pressão total P constante por adição à fase gasosa de um outro componente que seja insolúvel na fase líquida. Tornando explícito o facto de as variações das pressões parciais serem devidas à variação de composição a temperatura constante, a equação 5 pode escrever-se finalmente (14):

$$\frac{x_1}{p_1} \left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right)_T = \frac{x_2}{p_2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} \right)_T \quad (6)$$

Esta equação, conhecida por equação de Duhem-Margules, implica a existência de uma relação entre os gradientes das curvas representativas da tensão de vapor em função da fracção molar. Por isso, elas podem ser usadas para verificar a validade de dados experimentais. ADAM e GUGGENHEIM (1) e BEATTY e CALINGAERT (3) dão-nos aplicações deste método.

Os desvios a esta equação resultantes de não ser válida a lei das misturas gasosas perfeitas não excedem em geral uma pequena percentagem, excepto para pressões superiores à atmosférica ou quando há associação na fase vapor, como ocorre nos casos dos ácidos fórmico e acético. SCATCHARD e RAYMOND (47) descrevem um processo para aplicar a equação de Duhem-Margules tendo em conta os desvios à lei dos gases perfeitos.

Se tanto a fase líquida como a fase vapor se comportam idealmente, a aplicação das leis de Raoult e de Dalton, juntamente com o conhecimento da variação das pressões de vapor dos componentes puros com a temperatura, permite-nos construir o diagrama de equilíbrio x - y - t a pressão constante (19).

No entanto, as soluções líquidas ideais representam uma hipótese limite que apenas se verifica num número bastante restrito de casos (62). Por isso, no caso mais geral em que a solução não é ideal, introduz-se o conceito de coeficiente de actividade, γ_i , definido por:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^o x_i} \quad (7)$$

Se o vapor se comportar como um gás perfeito, o que acontece a baixas pressões, $f_i = p_i = y_i P$, e, além disto, f_i^o , embora não seja igual a p_i^o , pode, sem grande erro, ser, em geral, substituído por f_i^o (1).

Então

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p_i^o x_i} = \frac{P y_i}{p_i^o x_i} \quad (8)$$

A equação de Gibbs-Duhem sob a forma da equação 2 pode agora com maior conveniência ser expressa em termos dos coeficientes de actividade. Notando que f_1^o e f_2^o são constantes se a temperatura e a pressão não variarem, obtém-se

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (9)$$

equação que mostra que os coeficientes de actividade não são independentes.

Se se conhecerem as pressões de vapor dos líquidos puros em função da temperatura, os pontos de ebulição das soluções e as composições da fase vapor, podemos construir as curvas representativas da dependência entre os coeficientes de actividade e a composição da fase líquida. Estas curvas têm o aspecto da fig. 1. A partir delas a equação de Gibbs-Duhem sob a forma diferencial 9 permite verificar a validade dos dados experimentais, dentro das mesmas restrições já feitas ao uso da equação 4 pelo facto de ela ser válida para temperatura e pressão constantes. Como, no entanto, esta verificação é bastante trabalhosa, usam-se na prática expressões matemáticas empíricas ou semiempíricas, relacionando o coeficiente de actividade com a composição do líquido, que sejam soluções da equação de Gibbs-Duhem. As expressões deste tipo que maior utilidade têm mostrado são as equações de van Laar, de Margules e de Scatchard e Hamer.

2.2 — DEPENDÊNCIA ENTRE OS COEFICIENTES DE ACTIVIDADE E A COMPOSIÇÃO

2.2.1 — Entalpia livre de uma solução não ideal

As equações que exprimem a dependência entre os coeficientes de actividade e a composição da solução, em particular as equações de VAN LAAR (54), de MARGULES (33) e de SCATCHARD e HAMER (46), podem ser estabelecidas a partir de uma expressão que relacione a diferença, ΔG^E , entre a entalpia livre da solução e a entalpia livre de uma solução ideal com a mesma composição e à temperatura e pressão da mistura.

Ora a entalpia livre total, G , de uma mistura homogênea é

$$G = \sum n_i G_i^o + \mathbf{R} T \sum n_i \ln x_i + \mathbf{R} T \sum n_i \ln \gamma_i, \quad (10)$$

em que G_i^o é a entalpia livre de uma molécula-grama do componente i puro à temperatura e pressão da mistura. Se a solução fosse ideal, o último termo seria zero, e por isso

$$\Delta G^E = \mathbf{R} T \sum n_i \ln \gamma_i \quad (11)$$

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem permite-nos escrever (14):

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j} = \mathbf{R} T \ln \gamma_i \quad (12)$$

Como se vê, se uma determinada teoria molecular das soluções permitir exprimir ΔG^E em função da composição, os coeficientes de actividade podem ser obtidos

(1) f_i^o é a fugacidade do líquido puro à temperatura e pressão do sistema, que é praticamente igual à fugacidade do líquido puro à temperatura do sistema e sob a sua própria pressão de vapor a esta temperatura. Isto resulta de a variação da fugacidade com a pressão ser dada por

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{\mathbf{R} T},$$

e do volume molar e volume parcial molar \bar{V}_i de um componente líquido serem pequenos comparados com $\mathbf{R} T/P$ a baixas pressões. Deste modo, a influência da pressão sobre a fugacidade dos líquidos é muito pequena. Além disto, se aquela pressão de vapor não é muito elevada, ela é igual à fugacidade do líquido puro f_i^o .

por diferenciação de ΔG^E em relação aos números de moles. As relações que se obtêm por este processo, que foi utilizado a primeira vez por SCATCHARD (45), satisfazem automaticamente à equação de Gibbs-Duhem.

2.2.2. — Equações de van Laar

Uma das soluções da equação de Gibbs-Duhem que maior utilidade têm mostrado foi proposta por VAN LAAR (54) como resultado de uma teoria baseada na equação de estado de van der Waals. Mais tarde, CARLSON e COLBURN (8) apresentaram esta solução sob uma forma simétrica mais conveniente:

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right)^2} \quad (13)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right)^2} \quad (14)$$

sendo

$$A = \log \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right)^2 \quad (15)$$

$$B = \log \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right)^2 \quad (16)$$

A representação de $\log \gamma$ em função de x tem a vantagem de nos permitir tirar algumas conclusões sobre validade dos dados experimentais. Se para uma determinada composição o coeficiente angular da curva para um dos componentes é zero, correspondendo a um máximo do coeficiente de actividade, o coeficiente angular da curva para o outro componente deve ser zero para a mesma composição. A equação de Gibbs-Duhem indica-nos, além disto, que os coeficientes angulares das duas curvas devem ter sinais contrários para uma dada composição x .

Na sua forma original (17), (22), as equações de van Laar apresentam explicitamente a temperatura como variável, o que pode ter vantagem para descrever sistemas cujos constituintes tenham pontos de ebulição nitidamente afastados.

2.2.3 — Equações de Margules

Exprimindo $\log \gamma$ sob a forma de uma série, MARGULES (33) integrou a equação de Gibbs-Duhem, limi-

tando-se aos dois primeiros termos e utilizando as constantes de uma das séries para a determinação das constantes da outra série por intermédio da equação 9. CARLSON e COLBURN (8) apresentaram a solução sobre a seguinte forma mais conveniente:

$$\log \gamma_1 = (2B - A) x_2^2 + 2(A - B) x_2 \quad (17)$$

$$\log \gamma_2 = (2A - B) x_1^2 + 2(B - A) x_1 \quad (18)$$

sendo

$$A = \frac{(x_2 - x_1)}{x_2^2} \log \gamma_1 + \frac{2 \log \gamma_2}{x_1} \quad (19)$$

e

$$B = \frac{(x_1 - x_2)}{x_1^2} \log \gamma_2 + \frac{2 \log \gamma_1}{x_2} \quad (20)$$

Estas equações são semelhantes em muitos aspectos às equações de van Laar e, com efeito, tornam-se idênticas quando em ambas $A = B$. No entanto, à medida que os sistemas se tornam assimétricos as equações começam a representar curvas diferentes.

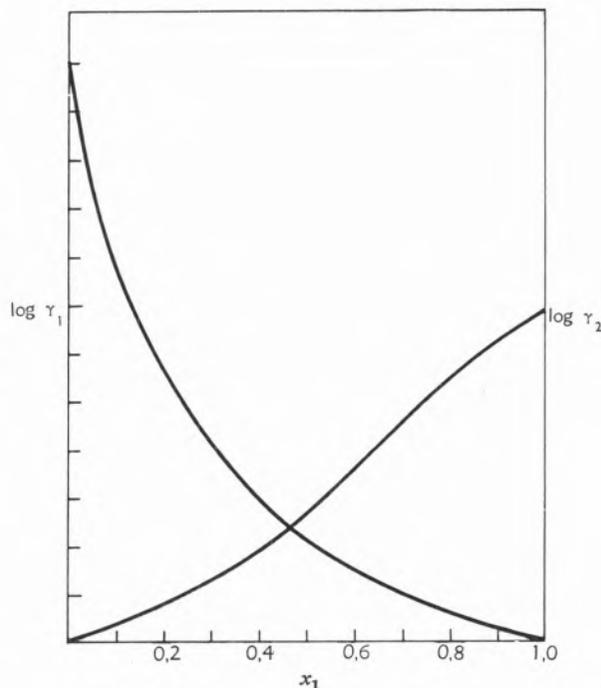


Fig. 1 — Dependência entre os coeficientes de actividade e a composição da fase líquida

As equações de van Laar não são apropriadas para descrever sistemas cujos constituintes apresentam coeficientes de actividade que possam passar por um máximo

ou mínimo, ou mudar de sinal, para uma determinada composição. No entanto, há casos, como o do sistema clorofórmio-álcool etílico, em que isto acontece (8), (47). Supõe-se que estes máximos e mínimos ocorrem quando existe grande dissimetria, isto é, quando A/B é muito diferente da unidade. Os sistemas deste tipo podem, contudo, ser descritos pelas equações de Margules. Por outro lado, as equações de van Laar constituem uma solução melhor para os casos normais em que A/B tem um valor da ordem de 2 (60).

2.2.4 — Equações de Scatchard e Hamer

Empregando um método semelhante ao de VAN LAAR, SCATCHARD e HAMER (46) obtiveram equações exprimindo a dependência entre os coeficientes de actividade e a composição, que mais tarde CARLSON e COLBURN (8) apresentaram sob a forma:

$$\log \gamma_1 = A \left(\frac{2B V_1}{A V_2} - 1 \right) z_2^2 - 2A \left(\frac{B V_1}{A V_2} - 1 \right) z_2^3 \quad (21)$$

$$\log \gamma_2 = B \left(\frac{2A V_2}{B V_1} - 1 \right) z_1^2 - 2B \left(\frac{A V_2}{B V_1} - 1 \right) z_1^3 \quad (22)$$

em que

z_1, z_2 = volumes relativos dos componentes 1 e 2

V_1, V_2 = volumes molares dos componentes 1 e 2

Reordenando:

$$A = \frac{z_2 - z_1}{z_2^2} \log \gamma_1 + \frac{V_1}{V_2} \frac{2 \log \gamma_2}{z_1} \quad (23)$$

$$B = \frac{z_1 - z_2}{z_1^2} \log \gamma_2 + \frac{V_2}{V_1} \frac{2 \log \gamma_1}{z_2} \quad (24)$$

Como $z_1 = V_1 x_1 / (V_1 x_1 + V_2 x_2)$, é fácil notar que:

(i) Quando os volumes molares são iguais, as equações 21 e 22 reduzem-se às equações de Margules 17 e 18, e as equações 23 e 24 às equações 19 e 20.

(ii) Quando a razão A/B é igual a V_1/V_2 , as equações 21 e 22 reduzem-se às equações de van Laar 13 e 14.

Quando AV_2/BV_1 está compreendido entre A/B e 1,

os valores de $\log \gamma$ situam-se entre os dados pelas equações de van Laar e Margules.

A introdução de uma nova constante, V_1/V_2 , torna a equação de Scatchard e Hamer mais flexível e aplicável aos casos de existência de máximos e mínimos do coeficiente de actividade. Embora, a maior parte das vezes, as equações de van Laar sejam suficientemente precisas para correlacionar os resultados experimentais, WOHL (60) apresenta outras equações com maior número de constantes, vantajosas para certos casos particulares.

2.2.5 — Equações de Redlich e Kister

A partir da definição geral de SCATCHARD de entalpia livre de uma solução não ideal, REDLICH e KISTER (44) estabeleceram a equação

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \quad (25)$$

Esta equação fornece-nos um meio de analisar os dados experimentais, pois, representando $\log \gamma_1/\gamma_2$ em função de x , as áreas acima e abaixo da linha $\log \gamma_1/\gamma_2 = 0$ devem ser iguais. AMICK *et al.* (2) derivaram a mesma equação a partir de equações de Gibbs-Duhem sob a forma da expressão 9.

REDLICH e KISTER propuseram também uma expressão para representar ΔG^E em função da composição, a partir da qual obtiveram para um sistema binário

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = B(1-2x) + C[6x(1-x) - 1] + D(1-2x)[1-8x(1-x)] + \dots \quad (26)$$

em que B, C e D são constantes.

Para obter as composições de equilíbrio a partir do quociente dos coeficientes de actividade, introduz-se a volatilidade relativa

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} \quad (27)$$

Com efeito, combinando esta equação com a equação 8, tem-se

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 P_1^0}{y_2 P_2^0} \quad (28)$$

Este método pode ser estendido a sistemas de n componentes. Mais adiante apresentam-se as equações que se obtêm para sistemas ternários.

2.2.6 — As equações de Benedict, White e Li-Coull

BENEDICT *et al.* (4) exprimiram também ΔG^E em termos das fracções molares sob a forma de uma série, donde obtiveram equações estabelecendo a dependência entre os coeficientes de actividade e a composição das soluções. Para sistemas ternários estas equações envolvem constantes que podem ser determinadas a partir do conhecimento do equilíbrio líquido-vapor de cada um dos 3 sistemas binários respectivos, permitindo, nos casos mais simples, a previsão completa do equilíbrio ternário. Quando se pretende maior rigor, é necessário considerar nestas equações outras constantes que têm de ser calculadas a partir de algumas determinações experimentais referentes ao equilíbrio ternário.

Modificando o processo pelo qual VAN LAAR obteve originalmente as suas equações, WHITE (59) derivou equações relacionando o coeficiente de actividade e a composição da solução, susceptíveis de uma representação linear. Para sistemas binários têm a forma:

$$(T \log \gamma_1)^{-0,5} = \left(\frac{b_1^{1,5}}{a_{21}} \right) \frac{x_1}{x_2} + \left(\frac{b_1^{1,5}}{a_{21}} \right) \frac{b_2}{b_1} \quad (29)$$

$$(T \log \gamma_2)^{-0,5} = \left(\frac{b_2^{1,5}}{a_{12}} \right) \frac{x_2}{x_1} + \left(\frac{b_2^{1,5}}{a_{12}} \right) \frac{b_1}{b_2}, \quad (30)$$

em que a_{12} , a_{21} , b_1 e b_2 são constantes. Como estas constantes estão ligadas pelas relações

$$a_{21} = -a_{12}; \quad \left(\frac{a_{21}}{b_1^{1,5}} \right) = - \left(\frac{a_{12}}{b_2^{1,5}} \right) \left(\frac{b_2}{b_1} \right)^{1,5} \quad (31)$$

há apenas duas constantes independentes, que podem determinar-se representando os valores de $(T \log \gamma_i)^{-0,5}$ em função da razão das fracções molares (x_i/x_j).

SMITH e BONNER (48) empregaram as equações de van Laar 17 e 54 sob forma análoga às equações de White 29 e 30 para correlacionar os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema n -butanol—água. É fácil ver, por comparação, que entre as constantes de van Laar e White existem as relações:

$$A = \frac{a_{12}^2}{T b_1 b_2^2}; \quad B = \frac{a_{12}^2}{T b_1^2 b_2} \quad (32)$$

WHITE propôs também equações semelhantes para sistemas ternários, em que todas as constantes podem ser determinadas a partir dos equilíbrios binários. No entanto, estas equações apresentam uma certa ambiguidade (60).

Seguindo também um processo análogo ao de VAN LAAR, LI e COULL (31) obtiveram relações semelhantes às de WHITE. Para sistemas binários têm a forma:

$$(T \log \gamma_1)^{-0,5} = \frac{b_1}{b_2} \left(\frac{b_2}{k_{12}} \right)^{0,5} \frac{x_1}{x_2} + \left(\frac{b_2}{k_{12}} \right)^{0,5} \quad (33)$$

$$(T \log \gamma_2)^{-0,5} = \frac{b_2}{b_1} \left(\frac{b_1}{k_{12}} \right)^{0,5} \frac{x_2}{x_1} + \left(\frac{b_1}{k_{12}} \right)^{0,5} \quad (34)$$

em que b_1 e b_2 são os volumes parciais molares dos componentes 1 e 2, e k_{12} uma constante. Como há apenas duas constantes independentes, elas podem determinar-se a partir da representação gráfica de $(T \log \gamma_i)^{-0,5}$ em função de (x_i/x_j) . Convém notar que estas equações não se podem utilizar quando o vapor se desvia apreciavelmente do caso ideal, como no caso do sistema ácido acético—água, em que as moléculas do ácido estão associadas.

LI e COULL generalizaram o seu processo aplicando-o a sistemas ternários. As equações que obtiveram são apresentadas mais adiante.

As equações de Li e Coull, tal como as de White, têm explicitamente em conta o efeito de variação de temperatura, o que pode ter vantagens, sobretudo na caracterização do equilíbrio líquido-vapor de sistemas não ideais cujos componentes têm pontos de ebulição nitidamente afastados. Outras equações que também pertencem a este grupo são as equações de YU e COULL (61).

Para completar, devemos mencionar ainda as equações de NORRISH e TWIGG (36), as equações de NORD (35) e a modificação das equações de van Laar apresentada por BLACK (6) e aplicável à correlação do equilíbrio líquido-vapor nos casos em que há associação de moléculas.

2.3 — REPRESENTAÇÃO DIRECTA DA DEPENDÊNCIA ENTRE AS COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO DO VAPOR E DO LÍQUIDO

CLARK (10), (11) propôs um método empírico para prever e representar o equilíbrio líquido-vapor de sis-

temas binários utilizando as equações:

$$Y = aX + b \quad (35)$$

$$Y' = a'X' + b' \quad (36)$$

em que

$$Y = 1/Y' = y_1/y_2 \quad \text{e} \quad X = 1/X' = x_1/x_2 \quad (37)$$

estando as constantes a , b , a' e b' relacionadas pela equação

$$(a.a')^{0,5} \pm (b.b')^{0,5} = 1 \quad (38)$$

A equação 35 aplica-se para valores elevados de x_1 e a equação 36 para valores pequenos de x_1 .

De uma maneira geral, estas equações representam bem o comportamento dos sistemas binários e têm a vantagem de ser simples e de não necessitarem o conhecimento das pressões de vapor dos constituintes puros. No entanto, não nos caracterizam completamente o equilíbrio, pois não nos dão informação sobre as variações da temperatura e da pressão com a composição. Para exprimir a dependência entre as composições de equilíbrio, PRAHL (43) propôs a seguinte equação empírica:

$$y = \frac{Cx(A-x)}{Cx(A-x) + (1-x)(B+x)} \quad (39)$$

em que A , B e C são constantes que se determinam a partir da representação de $x - x_1/\alpha - \alpha_1$ em função de x . α é a volatilidade relativa e x_1 , y_1 e α_1 são os valores de x , y e α num determinado ponto pelo qual passa a curva de equilíbrio.

Do mesmo tipo das equações de Clark, existem ainda as equações propostas por KRETSCHMER e WIEBE (28), SPINNER, LU e GRAYDON (49), MAYO e LEWIS (34), e WALL (57). HALA *et al.* (19) mostraram que todas estas equações podem ser derivadas de uma relação mais geral.

HIRATA (23), (24) apresentou um método empírico para integrar a equação de Gibbs-Duhem, bastante semelhante ao de CLARK (10), (11), e mostrou que para muitos sistemas binários a relação entre os valores de $X = x_1/x_2$ e $Y = y_1/y_2$ pode ser representada em papel logarítmico por três linhas rectas.

GILMONT *et al.* (18) apresentam um método para correlacionar os dados sobre equilíbrio líquido-vapor, deter-

minando directamente os coeficientes de actividade a partir das volatilidades relativas, sem necessidade de conhecer a variação da pressão total a temperatura constante (ou dos pontos de ebulição a pressão constante) com a composição.

EDWARDS *et al.* (15) tentaram estender este método a sistemas ternários e de n componentes, partindo da hipótese de que para a caracterização destes sistemas era suficiente o conhecimento dos equilíbrios binários. Este método nem sempre conduziu a resultados satisfatórios.

OTHMER, RICCIARDI e THAKAR (40) propuseram um método termodinâmico para correlacionar, por meio de uma representação logarítmica, os dados sobre equilíbrio líquido-vapor a pressão constante de sistemas binários e ternários. Este método, que pode também ser usado para a previsão de equilíbrios binários, requer dados sobre as pressões de vapor, pontos de ebulição e calores latentes de vaporização. O método de Othmer (37) permite obter de uma maneira simples as pressões de vapor e os calores latentes de vaporização das misturas.

Dentro deste grupo de equações podem colocar-se ainda as propostas por OTHMER e GILMONT (38), (39). HERINGTON (20), REDLICH e KISTER (44) e THIJSEN (53) apresentaram também métodos para correlacionar dados sobre equilíbrio líquido-vapor.

2.4 — CASO DE SISTEMAS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

HERINGTON (21) mostrou que as equações 9 e 11 são aplicáveis aos casos em que existe mais de uma fase líquida, desde que o coeficiente de actividade de um determinado componente seja calculado com base na fracção molar total desse componente. Isto indica que não há descontinuidade na representação de $\log \gamma$ em função da fracção molar total de um dos componentes nas fases líquidas.

Quando coexistem duas fases líquidas, a temperatura e a composição dos vapores são fixas e correspondem à do ponto azeotrópico, o que implica que a pressão de vapor de cada componente seja constante. Por isso, o coeficiente de actividade do componente 1, baseado nas composições totais do líquido e do condensado, é dado por

$$\gamma_1 = \frac{P y_1}{p_1^0 x_1} = \frac{K_1}{x_1}, \quad (40)$$

em que K_1 é uma constante que depende da composição da mistura azeotrópica, da pressão de vapor do com-

ponente puro à temperatura de ebulição desta mistura e da pressão total.

Para correlacionar os dados experimentais sobre o equilíbrio líquido-vapor nas regiões em que existe apenas uma fase líquida, a experiência mostra que não é suficiente utilizar um único par de equações de van Laar, sendo conveniente empregar um par de equações para cada uma das regiões miscíveis (16), (41). Obtêm-se ainda melhores resultados utilizando para esta correlação equações mais complexas, como as propostas por WOHL (60).

2.5 — EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO SOBRE O COEFICIENTE DE ACTIVIDADE

Como já se fez notar, a equação de Gibbs-Duhem sob a forma das expressões 2, 4 e 9 é apenas aplicável quando a temperatura e a pressão são constantes. No entanto, um sistema binário com uma fase líquida e uma fase vapor não pode existir a temperatura e pressão constantes e composição variável.

IBL e DODGE (26) derivaram as formas exactas da equação de Gibbs-Duhem em termos das fugacidades e dos coeficientes de actividade para sistemas binários em equilíbrio a (a) temperatura constante e (b) pressão constante.

Em termos dos coeficientes de actividade e a temperatura constante a equação tem a forma

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = \frac{\Delta V}{RT} \frac{d P}{d x_1} \quad (41)$$

em que ΔV é a variação de volume que acompanha a formação de uma molécula-grama de mistura.

A pressão constante tem-se

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{d T}{d x_1} \quad (42)$$

em que ΔH é o calor molar de mistura.

Estas equações mostram que o calor de mistura e a variação de volume que acompanha a formação da mistura são em parte responsáveis pelo efeito da temperatura e da pressão sobre os coeficientes de actividade. Isto pode ver-se mais claramente pelas equações seguintes, que estabelecem a variação da actividade e do

coeficiente de actividade do componente i em solução, com a pressão e a temperatura (19):

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i - V_i^o}{RT} \quad (43)$$

e

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\bar{H}_i - H_i^o}{RT^2} \quad (44)$$

Na prática pode usar-se a equação 9 para correlacionar os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante, porque ΔV é a maior parte das vezes muito pequeno. A pressão constante o erro que resulta da utilização da equação 9 pode ser importante, sobretudo se o calor de mistura da solução for apreciável e os constituintes tiverem pontos de ebulição muito afastados. CHAO (9) apresentou uma modificação da equação de Redlich e Kister (equação 26) aplicável a este caso.

VAN NESS (55) generalizou a equação de Gibbs-Duhem de modo a aplicá-la a uma fase líquida ou a uma fase de vapor em equilíbrio ou não com outra fase, e sem qualquer restrição quanto ao número de componentes e constância da temperatura ou pressão. Como caso particular, VAN NESS (55) obteve a seguinte equação relacionando a pressão, a temperatura e os coeficientes de actividade para uma fase líquida ou para uma fase vapor:

$$\frac{\Delta V}{RT} d P - \frac{\Delta H}{RT^2} d T = \sum x_i d \ln \gamma_i \quad (45)$$

Deve notar-se que nesta equação os valores de ΔV , ΔH e γ_i são tomados em relação aos componentes puros à temperatura, pressão e estado físico da solução (tomados aqui como estados de referência).

No caso do equilíbrio líquido-vapor a equação 45 é escrita, em geral, para a fase líquida. Como as propriedades dos líquidos são muito pouco afectadas por variações de pressão, podem usar-se nesta equação sem introduzir erro apreciável, às pressões de equilíbrio respectivas, valores de ΔV e ΔH medidos a pressões suficientemente altas para que todos os componentes se encontrem no estado líquido.

Com base na equação 45, VAN NESS (56) estabeleceu métodos termodinamicamente exactos para analisar os dados experimentais sobre equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, para pressão constante e para tem-

peratura constante. Estes métodos partem da representação de $\Delta G^E/RT$ ou de $\Delta G^E/x_1x_2 RT$ a temperatura constante ou a pressão constante em função de x_1 .

2.6 — PREVISÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS

O método de OTHMER, RICCIARDI e THAKAR (40) permite a previsão de equilíbrios binários a partir do conhecimento das pressões de vapor e dos calores latentes de vaporização. TAO (52) desenvolveu um método numérico baseado em considerações termodinâmicas, para determinar as composições de equilíbrio em sistemas binários, a partir do conhecimento das actividades da fase vapor e de ΔH ou ΔV . LJUNGLIN e VAN NESS (32) apresentaram um método baseado em equações termodinamicamente rigorosas para calcular o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários a partir do conhecimento da pressão total exercida pela fase líquida. Recentemente, SWEENEY e ROSE (51), em continuação do trabalho de PIROTTI *et al.* (42), investigaram a previsão do equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas binários baseando-se numa teoria das soluções.

Existem outros métodos para prever o equilíbrio líquido-vapor, sem necessidade de determinar experimentalmente as composições de equilíbrio, nos casos em que se presume serem válidas as equações de van Laar ou Margules. Estes métodos têm por fim o cálculo das constantes A e B e partem do conhecimento dos dados da mistura azeotrópica, dos pontos de ebulição e de solubilidades.

A partir dos dados da mistura azeotrópica. Se se conhecerem o ponto de ebulição e a composição da mistura azeotrópica a uma determinada pressão, a equação 8 permite-nos escrever

$$\gamma_1 = P/p_1^0 \quad \text{e} \quad \gamma_2 = P/p_2^0 \quad (46)$$

pois no ponto azeotrópico as composições do líquido e do vapor são idênticas. Por intermédio das equações 15 e 16, ou 19 e 20, podemos determinar as constantes das equações de van Laar ou de Margules e calcular a seguir qualquer valor do coeficiente de actividade e, conseqüentemente, a curva x - y . Este método é mais preciso quando a mistura azeotrópica se situa num ponto médio do intervalo de concentrações ($0,25 < x < 0,75$)⁽¹⁾.

A partir dos pontos de ebulição e das pressões totais. CARLSON e COLBURN (8) propuseram um método para calcular as constantes A e B baseado no facto de o coeficiente de actividade de um constituinte tender para a unidade quando a sua fracção molar se aproxima de 1,0. Pela equação 8 e de acordo com a lei de Dalton

$$\gamma_1 = \frac{P - \gamma_2 p_2^0 x_2}{p_1^0 x_1} \quad \text{e} \quad \gamma_2 = \frac{P - \gamma_1 p_1^0 x_1}{p_2^0 x_2} \quad (47)$$

Supondo que $\gamma_2 = 1,0$, podemos calcular um coeficiente de actividade aproximado para o componente 1 e, análogamente, para o componente 2. Representando estes coeficientes de actividade aparentes em papel semilogarítmico, podemos, por extrapolação, determinar os valores limites dos coeficientes de actividade, cujos logaritmos são as constantes das equações de van Laar ou Margules.

Para a utilização deste método, que se baseia na hipótese de que os coeficientes de actividade não variam com a temperatura, pode partir-se do conhecimento da variação da pressão total com a composição a temperatura constante, ou de conhecimento da dependência entre o ponto de ebulição da mistura e a composição a pressão constante.

HALA *et al.* (19), baseados no trabalho de REDLICH e KISTER (44), mostraram que é possível calcular os valores limites da volatilidade relativa para $x = 1$ e $x = 0$ (que estão relacionados com as constantes A e B) a partir da curva isobárica t - x e da dependência entre a pressão de vapor dos componentes puros e a temperatura. Eles mostraram ainda que é possível usar um processo semelhante para o cálculo das constantes A e B a partir da curva isotérmica P - x . Este processo é essencialmente igual ao que foi proposto por ZAWIDSKI (62) e empregado por LEVY (29).

A partir do conhecimento de solubilidades. SCATCHARD e HAMER (46) mostraram que se uma mistura líquida binária forma duas fases em equilíbrio e os coeficientes de actividade podem ser expressos por equações com duas constantes, estas constantes podem ser determinadas a partir do conhecimento das solubilidades mútuas dos componentes. Isto resulta de a actividade de

(1) Uma compilação bastante extensa de dados sobre misturas azeotrópicas foi apresentada por LECAT, M., *Tables Azéotropiques*, t. 1^{er}, Azéotropes Binaires Orthobares, 2^e ed. chez l'auteur, Uccle-Bruxelles (1949), e por HORSLEY, L. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19, 508 (1947); 21, 831 (1949).

cada componente ser a mesma em ambas as fases líquidas; então:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1'} = \frac{x_1'}{x_1} \quad \text{e} \quad \frac{\gamma_2}{\gamma_2'} = \frac{x_2'}{x_2} \quad (48)$$

em que x_1 , x_1' e x_2 , x_2' são, respectivamente, as fracções molares dos componentes 1 e 2 em cada uma das fases. CARLSON e COLBURN (8) apresentaram as soluções nos casos em que os coeficientes de actividade obedecem às equações de Scatchard e Hamer e de van Laar. Para este último caso as soluções são as seguintes:

$$\frac{A}{B} = \frac{\left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1'}{x_2'}\right) \left(\frac{\log(x_1'/x_1)}{\log(x_2'/x_2)}\right) - 2}{\frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1'}{x_2'} - \frac{2 x_1 x_1' \log(x_1'/x_1)}{x_2 x_2' \log(x_2'/x_2)}} \quad (49)$$

$$A = \frac{\log(x_1'/x_1)}{\frac{1}{\left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} - \frac{1}{\left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1'}{x_2'}\right)^2}} \quad (50)$$

COLBURN e SCHOENBORN (13) apresentaram uma solução gráfica destas equações que simplifica consideravelmente o trabalho de determinação das constantes A e B .

Este método tem o inconveniente de utilizar geralmente dados sobre solubilidades a baixas temperaturas, enquanto as composições de equilíbrio líquido-vapor se referem a temperaturas muito mais elevadas. No entanto, como A/B é relativamente independente da temperatura, o erro que se comete não é, em geral, apreciável.

Convém observar que a determinação das composições do líquido e do vapor a partir do conhecimento dos coeficientes de actividade requer, evidentemente, a existência de dados precisos sobre os pontos de ebulição das misturas e sobre as pressões de vapor dos componentes puros. Deve notar-se, no entanto, que, para que os valores previstos sejam consistentes, eles devem obedecer à relação

$$P = \gamma_1 x_1 p_1^0 + \gamma_2 x_2 p_2^0 \quad (51)$$

o que vem complicar a previsão do equilíbrio líquido-vapor.

2.7 — CASO EM QUE A FASE VAPOR SE NÃO COM- PORTA COMO UMA MISTURA GASOSA PERFEITA

Os coeficientes de actividade expressos pela equação 8 representam uma primeira aproximação para baixas pressões, e a equação 9 é válida a temperatura e pressão constantes. Por isso, estas equações podem aplicar-se directamente, quando não se deseja uma precisão elevada, a pressões inferiores à pressão atmosférica e dentro dum pequeno intervalo de temperaturas. No entanto, a verificação rigorosa dos dados sobre equilíbrio líquido-vapor requer uma correcção para a densidade do líquido e para os desvios do vapor em relação à lei dos gases perfeitos. Esta correcção é apreciável quando os componentes têm pontos de ebulição nitidamente diferentes. BENEDICT *et al.* (4) exprimiram esta correcção por meio de um coeficiente Z_i a aplicar ao coeficiente de actividade, do seguinte modo:

$$\gamma_i = \frac{Z_i P y_i}{p_i^0 x_i} \quad (52)$$

Admitamos que a mistura isotérmica dos componentes líquidos e gasosos se dá sem variação de volume e que a equação de estado dos componentes gasosos é da forma

$$V_i'' = RT/P + \beta_i \quad (53)$$

em que V_i'' é o volume molar do componente i puro na fase gasosa e β_i o segundo coeficiente virial do componente i . Nestas condições o factor correctivo Z_i é dado por

$$Z_i = e^{\left(\frac{(p_i^0 - P)(V_i' - \beta_i)}{RT}\right)} \quad (54)$$

onde V_i' é o volume molar do componente i na fase líquida.

Na ausência de valores experimentais para o segundo coeficiente virial, este pode calcular-se pela equação de KEYES *et al.* (27):

$$\beta \frac{P_c}{T_c} = 11,5 - \frac{24,78}{T_r \times 10^{0,1930/T_r^2}} \quad (55)$$

ou pela equação de Berthelot (44):

$$\beta = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c} [1 - 6 (T_c/T)^2] \quad (56)$$

Os volumes molares podem ser determinados a qualquer temperatura por aplicação do método de WATSON (58). BLACK (5) apresentou uma revisão dos métodos para descrever os desvios à lei dos gases perfeitos e propôs, para o mesmo fim, uma nova equação semiempírica.

3 — SISTEMAS TERNÁRIOS

3.1 — DEPENDÊNCIA ENTRE OS COEFICIENTES DE ACTIVIDADE E A COMPOSIÇÃO

Como para os sistemas ternários a determinação experimental das composições de equilíbrio do vapor e do líquido é difícil e muito trabalhosa, tem bastante interesse estabelecer para estes sistemas equações que permitam calcular os coeficientes de actividade em função dos valores das constantes A e B dos três sistemas binários correspondentes.

WOHL (60) apresentou um grande número de equações cuja escolha depende do grau de afastamento do sistema em relação ao caso ideal.

No entanto, na maior parte dos casos em que existe apenas uma única fase líquida, a generalização das equações de Margules e de van Laar aplicáveis a sistemas ternários são suficientemente apropriadas para correlacionar os dados experimentais. Para o componente 1 as equações de Margules dão:

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & x_2^2 [A_{12} + 2 x_1 (A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + \\ & + 2 x_1 (A_{31} - A_{13})] + x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + \\ & + 2 x_1 (A_{31} - A_{13}) + 2 x_3 (A_{32} - A_{23}) - C (1 - 2 x_1)] \quad (57) \end{aligned}$$

Por permutação cíclica dos índices obtêm-se as equações para os componentes 2 e 3.

O grande interesse destas equações reside no facto de A_{12} e A_{21} serem, respectivamente, as constantes A e B do sistema binário 1-2, etc. A constante C determina-se a partir de dados ternários. Se não se dispuser destes dados esta constante pode calcular-se pela relação

$$C = \frac{1}{2} (A_{21} - A_{12} + A_{31} - A_{13} + A_{32} - A_{23}) \quad (58)$$

proposta por COLBURN e WOHL (12).

Como já fizemos notar, o método de REDLICH e KISTER

(44) pode ser aplicado à correlação do equilíbrio ternário, obtendo-se:

$$\begin{aligned} \log (\gamma_2/\gamma_1) = & B_{12} (x_1 - x_2) + \frac{C_{12} [3 (x_1 - x_2)^2 - (x_1 + x_2)^2]}{2} + \\ & + D_{12} (x_1 - x_2) [(x_1 - x_2)^2 - 4 x_1 x_2] + x_3 (B_{23} - \\ & - B_{31}) + C_{23} (2 x_2 - x_3) + C_{31} (2 x_1 - x_3) + \\ & + D_{23} (3 x_2^2 - 4 x_2 x_3 + x_3^2) - D_{31} (3 x_1^2 - 4 x_1 x_3 + \\ & + x_3^2) + C (x_1 - x_2) + D_1 (-x_3 x_1 + 2 x_1 x_2 + \\ & + x_2 x_3 - x_2^2) + D_2 (x_3 x_1 + 2 x_1 x_2 - x_2 x_3 - \\ & - x_1^2) + \dots \quad (59) \end{aligned}$$

As constantes B_{ij} , C_{ij} e D_{ij} determinam-se a partir de dados binários e as constantes C , D_1 e D_2 a partir de dados ternários. Na prática o cálculo de $\log (\gamma_2/\gamma_1)$ é simples, pois os últimos termos são sempre pequenos e muitas vezes desprezáveis. Por permutação cíclica dos índices obtêm-se as expressões de $\log (\gamma_3/\gamma_2)$ e de $\log (\gamma_1/\gamma_3)$.

As equações de LI e COULL (31) aplicáveis a sistemas ternários têm a forma:

$$\begin{aligned} T \log \gamma_1 = & \frac{\left(\frac{k_{12}}{b_1}\right) \left(\frac{b_2}{b_1}\right) x_2^2 + \left(\frac{k_{13}}{b_1}\right) \left(\frac{b_3}{b_1}\right) x_3^2}{\left[x_1 + \left(\frac{b_2}{b_1}\right) x_2 + \left(\frac{b_3}{b_1}\right) x_3\right]^2} + \\ & + \frac{\left[\left(\frac{k_{12}}{b_1}\right) \left(\frac{b_3}{b_1}\right) + \left(\frac{k_{13}}{b_1}\right) \left(\frac{b_2}{b_1}\right) - \left(\frac{k_{23}}{b_1}\right)\right] x_2 x_3}{\left[x_1 + \left(\frac{b_2}{b_1}\right) x_2 + \left(\frac{b_3}{b_1}\right) x_3\right]^2} \quad (60) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T \log \gamma_2 = & \frac{\left(\frac{k_{12}}{b_2}\right) \left(\frac{b_1}{b_2}\right) x_1^2 + \left(\frac{k_{23}}{b_2}\right) \left(\frac{b_3}{b_2}\right) x_3^2}{\left[x_2 + \left(\frac{b_1}{b_2}\right) x_1 + \left(\frac{b_3}{b_2}\right) x_3\right]^2} + \\ & + \frac{\left[\left(\frac{k_{12}}{b_2}\right) \left(\frac{b_3}{b_2}\right) + \left(\frac{k_{23}}{b_2}\right) \left(\frac{b_1}{b_2}\right) - \left(\frac{k_{13}}{b_2}\right)\right] x_1 x_3}{\left[x_2 + \left(\frac{b_1}{b_2}\right) x_1 + \left(\frac{b_3}{b_2}\right) x_3\right]^2} \quad (61) \end{aligned}$$

$$T \log \gamma_3 = \frac{\left(\frac{k_{13}}{b_3}\right) \left(\frac{b_1}{b_3}\right) x_1^2 + \left(\frac{k_{23}}{b_3}\right) \left(\frac{b_2}{b_3}\right) x_2^2}{\left[x_3 + \left(\frac{b_1}{b_3}\right) x_1 + \left(\frac{b_2}{b_3}\right) x_2\right]^2} +$$

$$+ \frac{\left[\left(\frac{k_{13}}{b_3}\right) \left(\frac{b_2}{b_3}\right) + \left(\frac{k_{23}}{b_3}\right) \left(\frac{b_1}{b_3}\right) - \left(\frac{k_{12}}{b_3}\right)\right] x_1 x_2}{\left[x_3 + \left(\frac{b_1}{b_3}\right) x_1 + \left(\frac{b_2}{b_3}\right) x_2\right]^2} \quad (62)$$

Supondo que k_{12} , k_{13} e k_{23} têm valores idênticos tanto num sistema binário como num sistema ternário, todas as constantes destas equações podem ser determinadas a partir dos dados sobre o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários.

Para prever o equilíbrio ternário a pressão constante parte-se da relação

$$P = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2 + p_3^0 x_3 \gamma_3 \quad (63)$$

juntamente com as equações 60, 61 e 62, utilizando um processo de aproximações sucessivas.

STEINHAUSER e WHITE (50) propuseram um método para correlacionar os dados sobre equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários com base na equação de Gibbs-Duhem.

HIRATA (25) apresentou um método para determinar a composição dos vapores de um sistema ternário a partir de dados relacionando o ponto de ebulição com a composição do sistema. Este método é uma extensão do que foi proposto por OTHMER, RICCIARDI e THAKAR (40) e pode ser também usado para correlacionar dados experimentais sobre sistemas ternários.

As equações de SPINTER, LU e GRAYDON (49) para correlacionar os dados sobre sistemas binários podem também ser usadas para a previsão do equilíbrio líquido-vapor em sistemas ternários.

BLACK (6) apresentou uma modificação das equações de van Laar, que mais tarde utilizou para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários e de outros sistemas de n componentes, partindo apenas de dados sobre os componentes puros e as misturas binárias respectivas (7).

3.2 — SISTEMAS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

Se o sistema ternário for parcialmente miscível, os melhores resultados na previsão do equilíbrio líquido-vapor obtêm-se por meio das equações que correlacionem satisfatoriamente o equilíbrio dos sistemas binários parcialmente miscíveis, ou seja, as que melhor se aproximem da curva $\gamma = K/x$ válida para a região em que o sistema apresenta duas fases líquidas. Para calcular os valores numéricos das constantes destas equações parte-se de dados sobre o equilíbrio líquido-vapor e os pontos de ebulição referentes às regiões em que os componentes dos sistemas binários respectivos e do sistema ternário sejam completamente miscíveis.

SIMBOLOGIA

A	constante das equações de van Laar, Margules, Scatchard e Hamer, e Prahl.
a	actividade.
a_{ij}	constante das equações de White e Li-Coull.
a, a'	constantes da equação de Clark.
B	constante das equações de van Laar, Margules, Scatchard e Hamer, Redlich e Kister, e Prahl.
b_i	constante das equações de White e Li-Coull.
b, b'	constantes da equação de Clark.
C	constante as equações de Redlich e Kister, Prahl e Margules.
D	constante da equação de Redlich e Kister.
f_i	fugacidade do componente i .
f_i^0	fugacidade do componente i puro à pressão e temperatura do sistema.
G	entalpia livre.
ΔG^E	diferença entre a entalpia livre da solução e a entalpia livre de uma solução ideal com a mesma composição e à mesma temperatura e pressão.
\bar{H}_i	entalpia parcial molar do componente i em solução.
H_i^0	entalpia molar do componente i puro no estado de referência.
ΔH	calor molar de mistura.
K	constante.
k_{ij}	constante das equações de White e Li-Coull.

\ln	logaritmo natural.
\log	logaritmo decimal.
n_i	número de moles do componente i .
P	pressão total sobre o sistema.
P_c	pressão crítica.
p	pressão parcial.
p_i^0	pressão de vapor do componente i puro à temperatura e pressão total do sistema.
R	constante dos gases perfeitos, $1,987 \text{ cal.mol}^{-1} (\text{°K})^{-1}$.
S	entropia de uma fase ou sistema.
T	temperatura absoluta.
T_c	temperatura crítica.
T_r	temperatura reduzida.
t	temperatura centígrada.
V	volume de uma fase ou sistema.
\bar{V}	volume molar.
\bar{V}_i	volume parcial molar do componente i em solução.
V_i^0	volume molar do componente i puro no estado de referência.
ΔV	variação de volume que acompanha a formação de uma molécula-grama de mistura.
X, X'	variáveis da equação de CLARK.
x_i	fracção molar do componente i na fase líquida.
Y, Y'	variáveis da equação de CLARK.
y_i	fracção molar do componente i na fase vapor.
Z_i	factor correctivo do coeficiente de actividade que tem em conta a densidade do líquido e os desvios à lei dos gases perfeitos.
z_i	volume relativo do componente i .
α	volatilidade relativa.
β	segundo coeficiente virial.
γ_i	coeficiente de actividade do componente i .
μ_i	potencial químico do componente i .
i, j	designação dos constituintes.
i, n	designação das fases.

BIBLIOGRAFIA

- Adam, N. K. e Guggenheim, E. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A139**, 218 (1933).
- Amick Jr., E. H., Weiss, M. A. e Kirshenbaum, M. S., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 969 (1951).
- Beatty, H. A. e Calingaert, G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 504 (1934).
Beatty, H. A. e Calingaert, G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 904 (1934).
- Benedict, M., Johnson, C. A., Solomon, E. e Rubin, L. C., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 371 (1945).
- Black, C., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 391 (1958).
- Black, C., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 403 (1958).
- Black, C., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 211 (1959).
- Carlson, C. H. e Colburn, A. P., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 581 (1942).
- Chao, K. C., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 93 (1958).
- Clark, A. M., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 718 (1945).
- Clark, A. M., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 742 (1946).
- Colburn, A. P., «Chemical Engineer's Handbook», McGraw-Hill, New York, 1950, p. 529.
- Colburn, A. P. e Schoenborn, E. M., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 421 (1945).
- Denbigh, K. G., «The Principles of Chemical Equilibrium», Cambridge University Press, 1961.
- Edwards, B. S., Hashmall, F., Gilmont, R. e Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 194 (1954).
- Ellis, S. R. M. e Garbett, R. D., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 385 (1960).
- Gilliland, E. R., «Elements of Fractional Distillation», McGraw-Hill, New York, 1950.
- Gilmont, R., Weinman, E. A., Miller, E., Hashmall, F. e Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 120 (1950).
- Hála, E., Pick, J., Fried, V. e Vilím, O., «Vapour-Liquid Equilibrium», Pergamon Press, London, 1958.
- Herington, E. F. G., *J. Inst. Petroleum*, **37**, 457 (1951).
- Herington, E. F. G., *J. Appl. Chem. (London)*, **2**, 19 (1952).
- Hipkin, H. e Myers, H. S., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2524 (1954).
- Hirata, M., *Chem. Eng. (Japan)*, **13**, 138 (1949).
- Hirata, M., *Japan Sci. Rev., Ser. I*, **2**, 265 (1952).
- Hirata, M., *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 354 (1955).
- Ibl, N. V. e Dodge, B. F., *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 120 (1953).
- Keyes, F. G., Smith, L. B. e Gerry, H. T., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **70**, 319 (1936).
- Kretschmer, C. B. e Wiebe, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1793 (1949).
- Levy, R. M., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 928 (1941).
- Lewis, G. N. e Randall, M., «Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances», McGraw-Hill, New York, 1923.
- Li, Y-M. e Coull, J., *J. Inst. Petroleum*, **34**, 692 (1948).
- Ljunglin, J. J. e Van Ness, H. C., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 531 (1962).
- Margules, M., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl., Abt. II*, **104**, 1243 (1895).
- Mayo, F. R. e Lewis, F. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1949).
- Nord, M., *Chem. Eng. Progr., Symposium Ser.*, **48**, 55 (1952).
- Norrish, R. S. e Twigg, G. H., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 201 (1954).
- Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 841 (1940).
- Othmer, D. F. e Gilmont, R., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 858 (1944).

39. Othmer, D. F. e Gilmont, R., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2118 (1948).
40. Othmer, D. F., Ricciardi, L. G. e Thakar, M. S., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1815 (1953).
41. Pearce, E. J. e Gerster, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1418 (1950).
42. Pierotti, G. J., Deal, C. H. e Derr, E. L., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 95 (1959).
43. Prahl, W. H., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1767 (1951).
44. Redlich, O. e Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341 (1948).
Redlich, O. e Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
45. Scatchard, G., *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931).
46. Scatchard, G. e Hamer, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1805 (1935).
47. Scatchard, G. e Raymond, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938).
48. Smith, T. E. e Bonner, R. F., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2867 (1949).
49. Spinner, I. H., Lu, B. C. Y. e Graydon, W. F., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 147 (1956).
50. Steinhauser, H. H. e White, R. R., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 2912 (1949).
51. Sweeney, R. F. e Rose, A., *A. I. Ch. E. Journal*, **9**, 390 (1963).
52. Tao, L. C., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 307 (1961).
53. Thijssen, H. A. C., *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 75 (1955).
54. Van Laar, J. J., *Z. Physik. Chem.*, **72**, 723 (1910).
Van Laar, J. J., *Z. Physik. Chem.*, **83**, 599 (1913).
55. Van Ness, H. C., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 225 (1959).
56. Van Ness, H. C., *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 118 (1959).
57. Wall, F. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2050 (1944).
58. Watson, K. M., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 398 (1943).
59. White, R. R., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 564 (1945).
60. Wohl, K., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **42**, 215 (1946).
61. Yu, K. T. e Coull, J., *Chem. Eng. Progr., Symposium Ser.*, **48**, 38 (1952).
62. Zawidski, J., *Z. Physik. Chem.*, **35**, 129 (1900).

SUMMARY

The basic thermodynamic relationships expressing mathematically the equilibrium between the liquid and vapour phase of a system are presented. The methods for the correlation and prediction of both binary and ternary data are reviewed. Reference is made to the treatment required for partially miscible systems and to nonideal vapour phase.

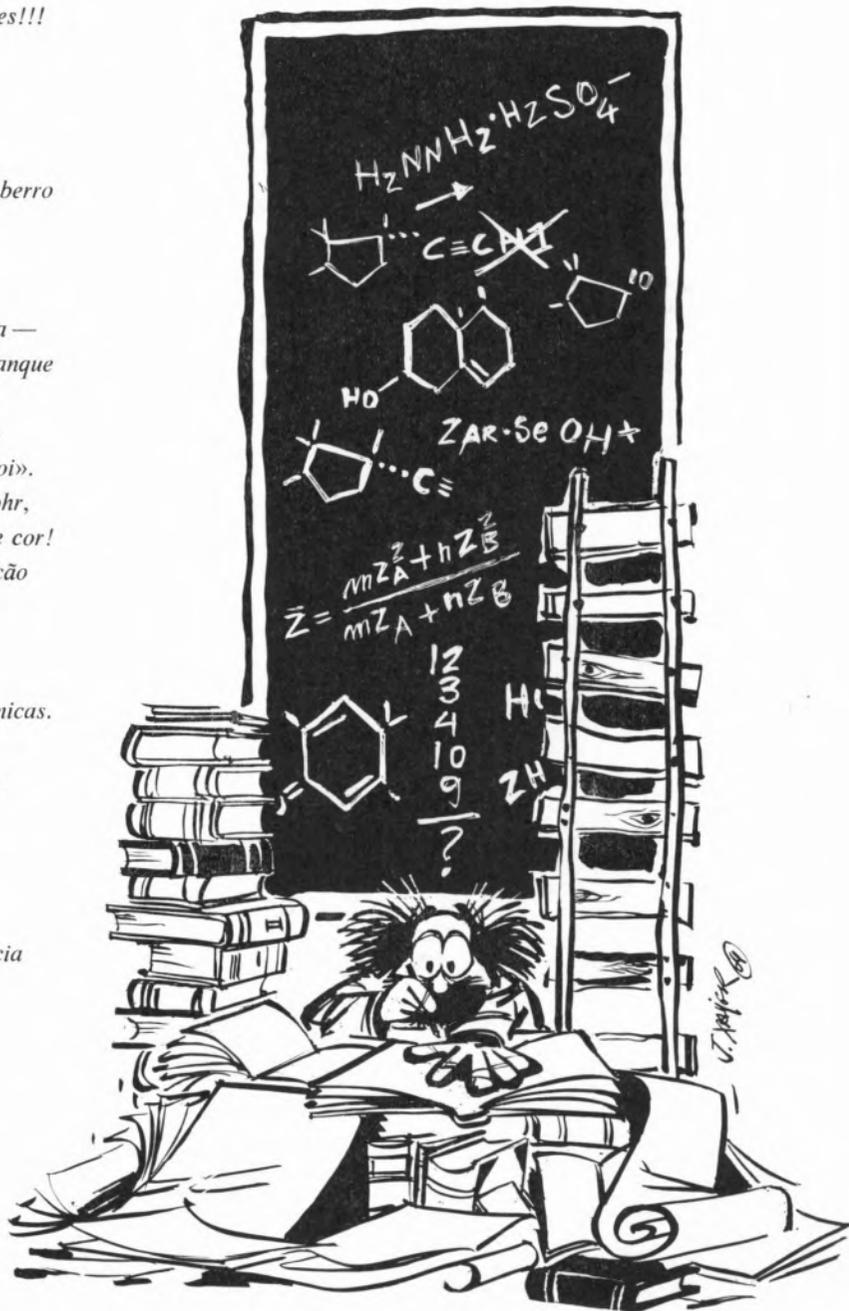
O MODERNO DOUTOR EM QUÍMICA

O protótipo eu sou do químico quantista que escreve artigos mil com seus pontos de vista. Adoro o deus-Vector! E parecem-me cómicos aqueles que inda pensam em modelos atômicos! Fazer contas é vão brinquedo de petizes... Variáveis complexas? Essas sim, e as matrizes!!! A Relatividade e o 'Spaço-Tempo são assuntos em que eu sou autêntico chavão; posso neles falar durante um mês ou mais e comer ao jantar trezentos integrais. ... Mas, em compensação, eu sofro e quase berro se me vejo obrigado a dosear o ferro...

Mecânica quantista e ondulatória, física — assuntos que poriam qualquer pessoa tísica — são como água, enchendo esta cabeça — um tanque onde nadam conceitos de Einstein e de Plank. Dos electrões, do núcleo, segredos já não há depois que um livro fiz: «L'Electron chez soi». Sommerfeld, Schroedinger, Dirac, Jordan, Bohr, Goudsmid (o do «spin»): autores que eu sei de cor! ... Contudo eu sinto horror, angústia, exsudação se tenho de fazer uma destilação.

Ultrapasso Debye em acções interiónicas; dou cabo de La Mer com equações não canónicas. Calculo a entropia nos níveis da molécula como qualquer bebé come um prato de fécula. Com integrais simbólicos, tensores, equações eu encho meus artigos de grandes dimensões... ... Pois, apesar de todo este valor, agora inda se riu de mim um químico de outrora quando lhe confessei que em minha consciéncia achava detestável fazer uma experiência!

Adaptação do inglês
The Modern Doctor Chemical, de
F. T. Guckr, Jr. in Chemical
Bulletin, June, 1932,
por A. H. C.



UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

SECÇÃO DE QUÍMICA INORGÂNICA

VERSÃO PORTUGUESA DAS

REGRAS DEFINITIVAS DE

NOMENCLATURA DE QUÍMICA INORGÂNICA

*Relatório da Comissão de
Nomenclatura de Química Inorgânica, 1957*

INTRODUÇÃO

Um método de nomenclatura química publicado por DE MOREAU, LAVOISIER, BERTHOLLET e FOURCROY em 1787 é a mais antiga tentativa que se conhece para sistematizar a nomenclatura dos elementos e dos compostos inorgânicos. As bases desse método mantiveram-se até fins do século XIX, quando, por ocasião da Exposição Universal de Paris, foi posta em evidência a necessidade de reformar toda a nomenclatura química.

Foi a Associação Internacional das Sociedades Químicas, constituída na segunda década do século actual, que iniciou o estudo dos problemas de nomenclatura, o qual foi, porém, interrompido pela primeira Guerra Mundial. Depois de esta terminar, constituiu-se a União Internacional de Química Pura e Aplicada (designada de futuro apenas U. I. Q. P. A.), que em 1921 nomeou a sua primeira comissão de nomenclatura. Desde essa data até 1938 realizaram-se numerosas reuniões, das quais resultou a redacção, em 1938, dum conjunto de regras editadas em 1940, que foram traduzidas para português e publicadas na Revista de Química Pura e Aplicada [3.^a série, 16, 42, (1941)]. A segunda Guerra Mundial impediu a discussão dessas regras, que foram completamente revistas a partir de 1947 e apresentadas em 1953 sob forma de projecto, em inglês e francês, linguas oficiais da U. I. Q. P. A.. Esse projecto, estudado pelos diferentes organismos nacionais, foi examinado pela Comissão da U. I. Q. P. A. em Zurique, em 1955, depois em Reading (Inglaterra) em 1956 e por fim em Paris em 1957, juntamente com comentários e críticas provenientes não só dos agrupamentos científicos interessados, mas

também de diferentes especialistas consultados a título pessoal.

Segundo opinião da Comissão da U. I. Q. P. A., estas regras representam na sua forma actual o melhor sistema geral de nomenclatura que pode propor-se, embora, na transposição para certas linguas, algumas designações e decisões, introduzidas com o fim de uniformização, possam revelar-se dificilmente praticáveis. Sempre que assim for, será necessário propor modificações, mas é conveniente que esses casos sejam tão raros quanto possível, de modo a preservar o espírito das regras originais. As versões inglesa e francesa, apresentando ligeiras diferenças, constituem os modelos de carácter internacional a partir dos quais serão feitas as traduções nas diversas linguas. A presente versão segue um pouco mais de perto a francesa, apresentada como o melhor modelo para as linguas românicas.

A Comissão da U. I. Q. P. A. esforçou-se sempre por estabelecer regras conducentes a designações claras e aceitáveis para o maior número possível de compostos inorgânicos. Mas é óbvio que as diferentes categorias de utilizadores desejariam sempre que os nomes dos compostos químicos lhes fornecessem o maior número possível de informações, de natureza por vezes muito diversa; foi por isso necessário utilizar soluções de compromisso, permitindo conferir às regras carácter suficientemente geral. O principio geralmente utilizado para o estabelecimento deste compromisso reside no facto de um nome dever essencialmente definir um composto particular, indicando pelo menos a sua fórmula empírica

e, se possível, as suas principais características estruturais. A pronúncia desse nome deve ser fácil e a sua escrita ou impressão devem poder ser feitas com o mínimo possível de símbolos ou sinais tipográficos adicionais que permitam manter inalterado o significado químico dos seus elementos constitutivos. Dentro destes princípios, manteve-se, na tradução portuguesa, sempre que necessário, o uso do hífen em vocábulos formados com prefixos, segundo a base XXIX do Acordo Ortográfico Luso-Brasileiro de 1945, a qual declara: «Emprega-se o hífen em palavras formadas com prefixos de origem grega ou latina, ou com outros elementos análogos de origem grega (primitivamente adjectivos), quando convém não os aglutinar aos elementos imediatos, por motivo de clareza ou expressividade gráfica, por ser preciso evitar má leitura, ou por tal ou tal prefixo ser acentuado gráficamente». Grande número de compostos inorgânicos apenas são conhecidos no estado sólido, destruindo-se por fusão, dissolução ou vaporização. Alguns especialistas insistiram na vantagem de lhes atribuir nomes que forneçam informações simultaneamente sobre a sua estrutura e composição. A incorporação de todas estas informações torna, porém, as designações extremamente complicadas e arrisca-se a provocar uma certa instabilidade na nomenclatura, em virtude do carácter ainda mal definido de grande número de estruturas. Por isso, a Comissão da U. I. Q. P. A. adoptou o critério de estabelecer um sistema baseado na indicação da composição e das propriedades mais importantes das substâncias, como o mais apropriado para garantir a unidade e estabilidade do sistema

de nomenclatura proposto, excluindo todas as indicações de carácter teórico, sempre susceptível de alteração. Embora estas regras, aprovadas pela U. I. Q. P. A. em 1957, sejam recomendadas como a melhor solução possível, de momento pelo menos, têm alguns inconvenientes, como, por exemplo, a inversão da ordem de escrita das fórmulas nas línguas românicas, visto o constituinte electropositivo ter obrigatoriamente de figurar em primeiro lugar, apesar de ser sempre enunciado em último lugar no nome da substância. Por isso, apesar das grandes vantagens que apresenta para fins didácticos, a notação com critério linguístico deve desaparecer, por já não encontrar apoio nas resoluções da U. I. Q. P. A. que deram origem a estas regras. Quanto à nomenclatura funcional, deve nalguns casos manter-se como elo de ligação entre o sistema anterior e o actual.

A presente tradução foi preparada a partir da edição bilingue da U. I. Q. P. A. publicada em Londres em 1959 (Butterworths Scientific Publications), tendo em consideração uma primeira tradução publicada pelo Doutor João de Oliveira Cabral em 1962 nos Anais da Faculdade de Ciências do Porto e o parecer da Doutora M. Alzira Almoester Ferreira, da Faculdade de Ciências de Lisboa. Lisboa, 16 de Novembro de 1964.

C. M. PULIDO
F. C. BARREIRA
R. S. LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÉS VALENTE SOARES

1 — ELEMENTOS

1.1 — NOMES E SÍMBOLOS DOS ELEMENTOS

1.1.1 — Os nomes e símbolos dos elementos são os do quadro junto, que derivam normalmente dos nomes latinos ou latinizados estabelecidos pela U. I. Q. P. A. ⁽¹⁾

1.1.2 — Os nomes colocados entre parêntesis a seguir aos nomes usuais são utilizados para formação de termos derivados dos elementos correspondentes. Exemplos: *nitrate*, *cuprate*, *estannate*, *aurate*, *sulfate*, *volframate* (e não *tungstate*).

A presença do enxofre é assinalada em certos compostos pelo prefixo *tio*, derivado da palavra grega *θειον*, e a do antimónio pelo emprego de palavras derivadas do latim *stibium*.

Embora o termo níquel esteja de acordo com o símbolo deste elemento, escreve-se de forma tão variada em diferentes línguas (nickel, nikkell, etc.) que se recomenda empregar para formação dos seus derivados o nome latino *niccolum* e, portanto, substituir o termo níquelato por *nicolato*.

Em certos casos estava em uso mais do que um nome para o mesmo elemento e a Comissão da U. I. Q. P. A. fez a sua escolha baseada em considerações de comodidade ou de uso corrente, mas deve acentuar-se que a escolha não implicou qualquer atitude quanto à prioridade de descoberta.

1.1.3 — A todo o elemento metálico novo deve atribuir-se um nome terminado em *-io* ⁽²⁾.

1.1.4 — A todo o elemento novo deve atribuir-se um símbolo com duas letras.

1.1.5 — A todos os isótopos dum elemento deve atribuir-se o mesmo nome. Excepcionalmente, pode, no caso do hidrogénio, reter-se *prótio*, *deutério* e *trítio*. Nos outros casos não parece aconselhável distinguir isótopos a não ser pelo seu número de massa; por exemplo, oxigénio 18.

1.2 — DESIGNAÇÃO DOS GRUPOS DE ELEMENTOS E DAS SUBDIVISÕES DESSES GRUPOS

1.2.1 — São admitidos os seguintes nomes genéricos de grupos de elementos: *halogénios* (F, Cl, Br, I e At), *calcogénios* (O, S, Se, Te e Po), *halogenetos* e *calco-genetos* para os seus compostos, *metais alcalinos* (Li, Na, K, Rb, Cs e Fr), *metais alcalino-terrosos* (Ca, Sr, Ba e Ra) e *gases inertes* (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). A designação de *terras raras* pode ser utilizada para os elementos Sc, Y e La a Lu, inclusive, a designação *série do lantânio* para os elementos de números atómicos de 57 a 71 (do La ao Lu, inclusive) e o termo *lantanídeos* para os elementos de números atómicos de 58 a 71 (do Ce ao Lu, inclusive). Os elementos do número 89 (Ac) ao número 103 (Lr) formam a *série*

⁽¹⁾ Não foi possível obter a unificação completa em todas as línguas, mas deve sempre ter-se em atenção a vantagem de os nomes diferirem tão pouco quanto possível de uma para outra língua.

⁽²⁾ A palavra obtida é esdrúxula.

Nome	Símbolo	Número atómico	Nome	Símbolo	Número atómico
Actínio	Ac	89	Lantânio	La	57
Alumínio	Al	13	Laurêncio	Lr	103
Americio	Am	95	Lítio	Li	3
Antimónio	Sb	51	Lutécio	Lu	71
Argon	Ar	18	Magnésio	Mg	12
Arsénio	As	33	Manganês	Mn	25
Astato	At	85	Mendelévio	Md	101
Azoto (nitrogénio)	N	7	Mercúrio	Hg	80
Bário	Ba	56	Molibdénio	Mo	42
Berílio	Be	4	Neodímio	Nd	60
Berquélio	Bk	97	Néon	Ne	10
Bismuto	Bi	83	Neptúnio	Np	93
Boro	B	5	Nióbio	Nb	41
Bromo	Br	35	Níquel	Ni	28
Cádmio	Cd	48	Nobélio	No	102
Cálcio	Ca	20	Ósmio	Os	76
Califórnio	Cf	98	Ouro (aurum)	Au	79
Carbono	C	6	Oxigénio	O	8
Cério	Ce	58	Paládio	Pd	46
Césio	Cs	55	Platina	Pt	78
Chumbo (plumbum)	Pb	82	Plutónio	Pu	94
Cloro	Cl	17	Polónio	Po	84
Cobalto	Co	27	Potássio	K	19
Cobre (cuprum)	Cu	29	Praseodímio	Pr	59
Crípton	Kr	36	Prata (argentum)	Ag	47
Crómio	Cr	24	Promécio	Pm	61
Cúrio	Cm	96	Protactínio	Pa	91
Disprósio	Dy	66	Rádio	Ra	88
Einsteinio	Es	99	Radão	Rn	86
Enxofre (sulfur)	S	16	Rénio	Re	75
Érbio	Er	68	Ródio	Rh	45
Escândio	Sc	21	Rubídio	Rb	37
Estanho (stannum)	Sn	50	Ruténio	Ru	44
Estrôncio	Sr	38	Samário	Sm	62
Európio	Eu	63	Selénio	Se	34
Férmio	Fm	100	Silício	Si	14
Ferro	Fe	26	Sódio	Na	11
Flúor	F	9	Tálio	Tl	81
Fósforo	P	15	Tântalo	Ta	73
Frâncio	Fr	87	Tecnécio	Tc	43
Gadolínio	Gd	64	Telúrio	Te	52
Gálio	Ga	31	Térbio	Tb	65
Germânio	Ge	32	Titânio	Ti	22
Háfnio	Hf	72	Tório	Th	90
Hélio	He	2	Túlio	Tm	69
Hidrogénio	H	1	Tungsténio (wolfram)	W	74
Hólmio	Ho	67	Urânio	U	92
Índio	In	49	Vanádio	V	23
Iodo	I	53	Xénon	Xe	54
Iridio	Ir	77	Zinco	Zn	30
Itérbio	Yb	70	Zircónio	Zr	40
Ítrio	Y	39			

do actínio e o termo *actínídeos* é reservado para os elementos em que está a ser preenchida a subcamada 5f. A designação *elementos transuranianos* é utilizada para os elementos a seguir ao urânio.

1.2.2 — O termo *metalóide* não deve ser utilizado para designar os elementos não metálicos.

1.3 — *INDICAÇÕES SIMBÓLICAS RELATIVAS À MASSA, À CARGA, ETC.*

1.3.1 — O número de massa, o número atómico, o número de átomos e a carga iónica dum elemento podem indicar-se por meio de 4 índices dispostos em torno do símbolo da seguinte maneira:

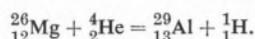
em cima à esquerda	número de massa
em baixo à esquerda	número atómico
em baixo à direita	número de átomos
em cima à direita	carga iónica

A carga iónica deve indicar-se por A^{n+} e não por A^{+n} .

Exemplo:

${}_{16}^{32}\text{S}_2^{2+}$ representa um ião com duas cargas positivas, formado por dois átomos de S, cada um dos quais tem o número atómico 16 e o número de massa 32.

As reacções nucleares escrevem-se como mostra o seguinte exemplo:



1.3.2 — Os compostos marcados com um determinado isótopo podem referenciar-se adicionando ao nome do composto o símbolo do isótopo, dentro de parêntesis.

Exemplos:

${}^{32}\text{P}$ Cl_3	tricloreto de fósforo (${}^{32}\text{P}$)
H ${}^{36}\text{Cl}$	cloreto (${}^{36}\text{Cl}$) de hidrogénio
${}^{15}\text{NH}_3$	amoníaco (${}^{15}\text{N}$)

A posição do átomo marcado pode ser indicada no nome colocando o símbolo, afectado do seu número de massa, imediatamente a seguir ao grupo a que diz respeito.

Exemplos:

${}^2\text{H}_2$ ${}^{35}\text{SO}_4$	ácido (${}^2\text{H}$) sulfúrico (${}^{35}\text{S}$)
---------------------------------------	--

Se este método conduzir a nomes ambíguos ou difíceis de pronunciar, pode indicar-se só o conjunto do grupo que contém o átomo marcado.

Exemplos:

$\text{HOSO}_2^{35}\text{SH}$	ácido tio-sulfúrico (${}^{35}\text{SH}$)
${}^{15}\text{NO}_2\text{NH}_2$	nitramida (${}^{15}\text{NO}_2$)
$\text{NO}_2^{15}\text{NH}_2$	nitramida (${}^{15}\text{NH}_2$)
$\text{HO}_3\text{S}^{18}\text{O} - {}^{18}\text{OSO}_3\text{H}$	ácido peroxo (${}^{18}\text{O}_2$) di-sulfúrico

1.4 — *ALOTROPIA*

Quando for necessário empregar nomes sistemáticos para designar formas alotrópicas no estado gasoso ou no estado líquido, os nomes devem indicar a atomicidade da molécula por meio de prefixos numerais gregos (indicados em 2.2.5.1). Se o número de átomos existentes na molécula for grande e mal conhecido, pode empregar-se o prefixo poli-. Os prefixos *ciclo-* e *catena-* podem usar-se para designar estruturas fechadas (cíclicas) ou em cadeia.

Deve utilizar-se o hífen sempre que a sua ausência implique alteração da grafia normal dos termos integrantes da palavra ⁽¹⁾.

Exemplos:

Símbolos	Nomes correntes	Nomes sistemáticos
H	hidrogénio atómico	mono-hidrogénio
O ₂	oxigénio natural	dioxigénio
O ₃	ozono	trioxigénio
P ₄	fósforo branco	tetrafósforo
S ₈	enxofre λ	<i>ciclo</i> -octa-enxofre ou octaenxofre
S _x	enxofre μ	<i>catena</i> polienxofre ou polienxofre

Para a nomenclatura das formas alotrópicas no estado sólido utilizar-se-ão as regras dados na Secção 8.

⁽¹⁾ Vd. Introdução.

2 — FÓRMULAS E NOMES DOS COMPOSTOS EM GERAL

As substâncias químicas podem designar-se por fórmulas ou por nomes.

2.1 — FÓRMULAS

2.1.1 — As fórmulas constituem o processo mais simples e mais claro para designar os compostos inorgânicos. São essenciais para o estabelecimento de equações químicas e para a descrição de métodos de preparação; no entanto, não é recomendável o seu emprego generalizado num texto, muito embora uma fórmula possa ser preferível a um nome comprido e difícil de pronunciar.

2.1.2 — A *fórmula empírica* é formada pela justaposição dos símbolos atômicos, de modo a exprimir, da maneira mais simples, a composição estequiométrica do composto. A fórmula empírica pode ser completada, se houver necessidade, pela indicação da estrutura cristalina (vd. Secção 8).

2.1.3 — Para os compostos formados por moléculas deve utilizar-se a *fórmula molecular*, ou seja, a que corresponde à massa molecular real do composto; por exemplo, S_2Cl_2 e $H_4P_2O_6$ em vez de SCl e H_2PO_3 . Se a massa molecular variar com a temperatura e, eventualmente, com outros factores, é a fórmula mais simples que deve, em geral, ser escolhida; por exemplo, S, P, NO_2 , etc., em vez de S_8 , P_4 , N_2O_4 , etc., a não ser que seja útil indicar o estado de condensação.

2.1.4 — Na *fórmula de estrutura* indica-se a ordem e o arranjo espacial dos átomos na molécula.

2.1.5 — Nas fórmulas, o *constituente electropositivo* (catião) deve ser colocado sempre em primeiro lugar.

Exemplos: KCl, $CaSO_4$.

Esta regra aplica-se quer às línguas germânicas quer às românicas, muito embora nestas últimas o constituinte electropositivo seja sempre mencionado em último lugar.

Se o composto contiver mais do que um constituinte electropositivo, ou electronegativo, a ordem por que devem ser colocados é estabelecida pelas regras 6.3.2 e 6.3.3.

2.1.6 — No caso de compostos binários entre elementos não metálicos, a ordem de colocação é a seguinte:

B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F

Exemplos:



2.1.6.1 — Havendo mais de dois elementos, a ordem de colocação deve corresponder, tanto quanto possível, à disposição real dos átomos na molécula ou no ião. Assim, será: NCS^- e não CNS^- , HOCN (ácido ciânico) e HONC (ácido fulmínico).

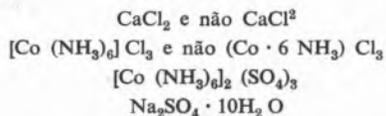
A nomenclatura dos oxoácidos vulgares (vd. Secção 5) contém numerosas excepções a esta regra, que são toleradas com o objectivo de manter formas consagradas pelo uso (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4)

2.1.7 — Nos compostos intermetálicos, os constituintes devem ordenar-se do seguinte modo:

Fr, Cs, Rb, K, Na, Li
 Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be
 Lr, No, Md, Fm, Es, Cf, Bk, Cm, Am, Pu, Np, U,
 Pa, Th, Ac, Lu-La, Y, Sc,
 Hf, Zr, Ti
 Ta, Nb, V
 W, Mo, Cr
 Re, Tc, Mn
 Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Fe
 Au, Ag, Cu
 Hg, Cd, Zn
 Tl, In, Ga, Al
 Pb, Sn, Ge
 Bi, Sb
 Po

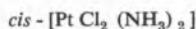
2.1.8 — O número de átomos ou de grupos de átomos da mesma natureza é indicado na fórmula por meio de números árabes colocados em baixo e à direita do símbolo ou dos símbolos, entre parêntesis curvos ou rectos. A água de cristalização e moléculas fracamente ligadas são, pelo contrário, designadas por números árabes colocados antes das suas fórmulas.

Exemplos:



2.1.9 — Os prefixos *cis* -, *trans* -, *sim* - e *assim* - podem ser empregados com o seu significado habitual e devem ser ligados ao nome que completam, por um hífen, sendo recomendável imprimi-los em itálico.

Exemplo:



2.2 — NOMES SISTEMÁTICOS DOS COMPOSTOS

A indicação da natureza e das proporções dos constituintes nos nomes sistemáticos dos compostos faz-se segundo as regras que se seguem (quanto à ordem dos constituintes, ver também as secções anteriores).

2.2.1 — O nome do *constituente electropositivo*, ou do que é considerado como tal (vd. 2.1.6), não deve ser modificado (vd., no entanto, 2.2.5.3.1).

Nas línguas românicas, o nome do constituinte electropositivo é colocado em último lugar. Nas línguas germânicas, é habitual colocá-lo antes do do constituinte electronegativo.

2.2.2 — Se o *constituente electronegativo* é monoatómico, junta-se-lhe o sufixo -eto, excepto no caso do oxigénio (óxido). Nos compostos binários entre elementos não metálicos, junta-se igualmente o sufixo -eto (excepto no caso do oxigénio) ao elemento situado em segundo lugar na série indicada no parágrafo 2.1.6.

Exemplos:

Cloreto de sódio, sulfureto de cálcio, nitreto de lítio, selenieto de arsénio, fosforetos de cálcio, arsenieto de níquel, boretos de alumínio, carbonetos de ferro, hidretos de boro, hidreto de fósforo, cloreto de hidrogénio, sulfureto de hidrogénio, carboneto de silício, di-sulfureto de carbono, sulfureto de azoto, hexafluoreto de enxofre, difluoreto de oxigénio, óxido de magnésio, dióxido de cloro.

2.2.3 — Se o *constituente electronegativo* é poliatómico, deve ser-lhe aposta a terminação -ato.

Certos aniões poliatómicos constituem excepções, correspondendo-lhes o sufixo -eto (vd. 3.2.2).

2.2.4 — Nos grupos poliatómicos dos compostos inorgânicos existe, em geral, um *átomo característico* (como o Cl em ClO^-) ou *central* (como o I em ICl_4^-). Um grupo poliatómico deste género é designado *complexo* e os átomos, radicais ou moléculas ligadas ao átomo característico ou central são chamados *ligandos*.

Quando o complexo for um anião, designa-se juntando o sufixo -ato ao nome do átomo característico ou central (vd. 1.1.2).

Ligandos aniónicos têm a terminação -o. Outros pormenores sobre a designação dos ligandos e a definição de átomo central vêm na Secção 7.

Embora os termos sulfato, fosfato, etc., tenham sido primitivamente usados só para designar os aniões de certos oxoácidos, passarão a ser usados para designar, num sentido mais lato, o conjunto de grupos negativos que contém enxofre, fósforo, etc., como átomo central, independentemente do seu estado de oxidação (posteriormente se examinará a indicação deste estado), bem como o número e a natureza dos ligandos. O grupo complexo pode ser escrito dentro de parêntesis rectos, embora isso nem sempre seja necessário.

Exemplos:

$\text{Na}_2[\text{SO}_4]$	tetraoxo-sulfato de sódio
$\text{Na}_2[\text{SO}_3]$	trioxo-sulfato de sódio
$\text{Na}_2[\text{S}_2\text{O}_3]$	trioxotio-sulfato de sódio
$\text{Na}[\text{SO}_3\text{F}]$	trioxofluoro-sulfato de sódio (1)

$\text{Na}_3[\text{PO}_4]$	tetraoxofosfato de sódio
$\text{Na}_3[\text{PS}_4]$	tetratiofosfato de sódio
$\text{Na}[\text{PCl}_6]$	hexaclorofosfato de sódio
$\text{K}[\text{PO}_2\text{F}_2]$	dioxodifluorofosfato de potássio
$\text{K}[\text{POCl}_2(\text{NH})]$	oxodicloroimidofosfato de potássio

Em muitos casos, estes nomes podem ser abreviados; poder-se-á dizer, por exemplo: sulfato de sódio, tiosulfato de sódio (vd. 2.2.6). Noutros casos, podem ser usados os nomes correntes (vd. 2.3, 3.2.2.4 e Secção 5). Deve acentuar-se que este mesmo princípio se aplica a compostos em que entrem ligandos orgânicos e que o seu emprego se impõe sempre que não haja nomes correntes.

(1) Quanto ao emprego de *fluoro*, em vez de *fluo*, vd. 7.3.1.2.

O princípio da coordenação, em que esta regra se inspira, pode igualmente aplicar-se aos complexos catiónicos e não-iónicos (vd. 3.1 e Secção 7). No entanto, os complexos não-iónicos são, em geral, assimilados a compostos binários e designados segundo as regras 2.1.6 e 2.2.2. Assim, o SO_3 é o trióxido de enxofre e não o trioxo enxofre.

2.2.5 — INDICAÇÃO DAS PROPORÇÕES DOS CONSTITUINTES

2.2.5.1 — As proporções estequiométricas podem ser indicadas por meio dos prefixos numéricos gregos: mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, enea, deca, hendeca e dodeca, apenas aos nomes dos elementos a que se referem. O hífen não os deve separar destes nomes, a não ser quando a ortografia e a pronúncia o exigam. Podem, também, usar-se os prefixos hemi (1/2) e sesqui (3/2).

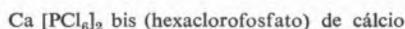
Exemplos:

NO_2	dióxido de azoto
PCl_5	pentacloro de fósforo
Cl_2O	hemioxi de cloro
Fe_2O_3	sesquióxi de ferro

O prefixo mono pode, em geral, omitir-se. Para números superiores a 12, os prefixos gregos são substituídos por números árabes, com hífen.

Utilizam-se prefixos (latino bis e gregos tris, tetraquis, etc.) sempre que seja necessário mencionar a multiplicidade de grupos de átomos nos quais já figurem prefixos numerais. Neste caso, põe-se dentro de parêntesis o conjunto do grupo.

Exemplo:



Num índice de compostos pode ser conveniente escrever em itálico os prefixos numerais e reuni-los ao resto do nome por um hífen, mas esta prática não é de recomendar para o texto. Este sistema é particularmente útil para designar os compostos binários de elementos não metálicos, em especial quando o segundo elemento figure só com um átomo.

O grau de polimerização de numerosos compostos sofre variações com a temperatura, o estado físico, etc., e os seus nomes devem, normalmente, corresponder à fórmula mais simples, a não ser que seja necessário chamar a atenção para um dado estado de polimerização.

Exemplo:

Dióxido de azoto pode ser usado para designar a mistura de NO_2 e N_2O_4 , em equilíbrio

2.2.5.2 — As proporções dos constituintes podem, também, indicar-se indirectamente através do estado de oxidação, pelo sistema de Stock, que consiste em colocar dentro do parêntesis, imediatamente a seguir ao nome do elemento, o número romano que representa o seu número de oxidação ou a sua valência estequiométrica. Quando for zero utiliza-se o algarismo árabe 0. Nas fórmulas, os números romanos podem ser colocados em cima e à direita dos símbolos.

O sistema de Stock pode aplicar-se quer a catiões quer a aniões, mas é preferível não o empregar para compostos entre elementos não metálicos.

Exemplos:

FeCl_2	cloro de ferro (II)
FeCl_3	cloro de ferro (III)
MnO_2	óxi de manganês (IV)
BaO_2	peróxi de bário (II)
$\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$	óxi de chumbo (II, IV)
$\text{K}_4 [\text{Ni} (\text{CN})_4]$	tetracianonicolato (O) de potássio
$\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$	hexacianoferrato (II) de potássio
$\text{Na}_2 [\text{Fe} (\text{CO})_4]$	tetracarbonilferrato (-II) de sódio

2.2.5.3 — Os sistemas a seguir indicados, embora actualmente em uso, não são recomendados.

2.2.5.3.1 — O sistema que consiste em indicar a valência por meio dos sufixos oso e ico adicionados aos catiões pode tolerar-se quando só houver duas valências possíveis.

2.2.5.3.2 — A *nomenclatura funcional*, que consiste, por exemplo, em chamar anidrido nítrico ao N_2O_5 , só pode ser utilizada para os ácidos (vd. Secção 5).

2.2.6 — Quando se utilizam nomes sistemáticos, é dispensável indicar as proporções estequiométricas. Da mesma forma, números de átomos, números de oxidação, etc., podem ser omitidos em todos os casos em que não haja ambiguidade; isto sucede, em especial, com os elementos cuja valência é fixa.

Exemplos:

sulfato de sódio em vez de tetraoxo-sulfato de sódio
sulfato de alumínio em vez de sulfato de alumínio (III)
cloroplatinato (IV) de potássio em vez de hexacloroplatinato (IV) de potássio

2.3 — NOMES CORRENTES

Mantêm-se certos nomes correntes de oxoácidos (Secção 5) e de compostos hidrogenados (água, amoníaco, hidrazina). Um certo número doutros compostos hidrogenados têm as designações seguintes:

B_2H_6	diborano		
SiH_4	silano	Si_2H_6	di-silano, etc.
PH_3	fosfina	P_2H_4	difosfina
AsH_3	arsina	As_2H_4	diarsina
SbH_3	estibina		

Nomes empíricos, tais como soda cáustica, nitrato do Chile e cal viva, cuja significação não implica qualquer erro científico, podem ser utilizados na indústria e na literatura popular. Pelo contrário, designações equívocas, como sulfato de magnésia e carbonato de cal, devem ser eliminadas da literatura técnica e das patentes.

3 — DESIGNAÇÃO DOS IÕES E DOS RADICAIS

3.1 — CATIONES

3.1.1 — Os cationes monoatômicos devem ser designados da mesma forma que o elemento correspondente, sem alteração nem sufixos, podendo levar indicação do respectivo estado de oxidação, por meio de um numeral romano. Exceptuam-se os casos previstos em 2.2.5.3.1.

Exemplos:

Cu^+	ião cobre (I)
Cu^{2+}	ião cobre (II)
I^+	catião iodo

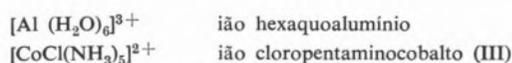
3.1.2 — A regra anterior pode igualmente aplicar-se aos cationes poliatômicos que correspondem aos radicais de que se indicam os nomes em 3.3.2; estes nomes são utilizados sem qualquer modificação.

Exemplos:



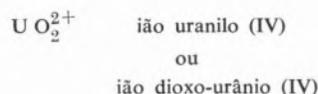
3.1.3 — Os cationes poliatômicos resultantes da fixação de iões, átomos neutros ou moléculas (ligandos) a cationes monoatômicos devem ser considerados complexos e como tal designados (vd. Secção 7).

Exemplos:



Alguns cationes poliatômicos, que estão incluídos nesta Secção 3, podem ser designados como radicais, de acordo com 3.3.2.

Exemplo:



3.1.4 — Os nomes de cationes poliatômicos resultantes da adição de protões a aniões monoatômicos são formados por adição do sufixo -ónio à raiz do nome do elemento.

Exemplos:

fosfónio, arsónio, estibónio, oxónio, sulfónio, selenónio, telurónio e iodónio.

Iões derivados destes por substituição de hidrogénio por radicais orgânicos devem ser designados como substituintes, quer o ião original seja conhecido quer não. Assim, $(CH_3)_4Sb^+$ chamar-se-á ião tetrametilestibónio.

O ião H_3O^+ , que não é mais que o protão mono-hidratado, chamar-se-á *oxónio* sempre que haja razões para pensar que tem efectivamente aquela constituição, como, por exemplo, no perclorato de oxónio: $H_3O^+ ClO_4^-$. O termo *hidrónio*, frequentemente empregado, só deve ser usado quando se pretender mencionar um grau de hidratação mal definido do protão, como, por

exemplo, nas soluções aquosas. Se, no entanto, o grau de hidratação não tiver um interesse especial para o caso a considerar, pode conservar-se o termo *ião hidrogénio*. Este termo pode, também, ser utilizado para designar o protão solvatado numa forma não definida em solventes não aquosos. Pelo contrário, iões bem definidos, como CH_3OH_2^+ e $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$, devem ser considerados derivados do ião oxónio e chamar-se-ão, portanto, metiloxónio e dimetiloxónio, respectivamente.

3.1.5 — IÕES DERIVADOS DE BASES AZOTADAS

3.1.5.1 — A designação de amónio para o ião NH_4^+ , embora não esteja de acordo com a regra 3.1.4, deve ser conservada. No entanto, esta decisão não liberta o nome «nitrónio» para outros fins, porque isso introduziria confusões quando a regra fosse aplicada a derivados semelhantes doutros elementos que não o azoto.

3.1.5.2 — Iões amónio substituídos, provenientes de bases azotadas cujos nomes terminam em -amina, são designados mudando o sufixo em -amónio. Assim, HONH_3^+ é o ião hidroxilamónio.

3.1.5.3 — Quando o nome da base azotada de que deriva o ião não termina em -amino, forma-se o nome do catião juntando a terminação -io ao nome da base, com supressão da vogal final, se existir.

Exemplos:

piridínio, anilínio, glicínio, hidrazínio, guanidínio, imidazólio, etc.

Os nomes urónio e tio-urónio, embora não satisfaçam a esta regra, podem ser conservados.

3.1.6 — Os catiões formados por adição de protões a bases não azotadas podem, também, ser designados por adição do sufixo -io ao nome do composto a que o protão se fixou.

Exemplos:

dioxânio, acetónio, etc.

No entanto, para catiões obtidos por adição de protões a ácidos, forma-se o nome por adição da palavra *ácido*

ao nome do anião correspondente ao ácido e não ao do próprio ácido.

Exemplos:

H_2NO_3^+	ião nitrato — ácido
H_2NO_2^+	ião nitrito — ácido
$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	ião acetato — ácido

Esta regra não se aplica quando o anião correspondente ao ácido é monoatômico, casos em que se aplica a regra 3.1.4.

Exemplo:

FH_2^+	ião fluorónio
-----------------	---------------

3.1.7 — Quando uma base pode dar origem a mais do que um ião, como N_2H_5^+ e $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, as cargas destes iões podem ser indicadas nos nomes. Assim será:

N_2H_5^+	catião hidrazínio (1+)
$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	catião hidrazínio (2+)

3.2 — ANIÕES

3.2.1 — Os nomes dos iões monoatômicos são os dos elementos, acrescentados do sufixo -eto, e com contracção, se necessário.

Exemplos:

H^- hidreto	S^{2-} sulfureto	N^{3-} nitreto
D^- deutereto	Se^{2-} selenieto	P^{3-} fosforeto
F^- fluoreto	Te^{2-} telurieto	As^{3-} arsenieto
Cl^- cloreto		Sb^{3-} antimoniato
Br^- brometo		C^{4-} carboneto
I^- iodeto		Si^{4-} siliceto
		B^{3-} boreto

3.2.2 — ANIÕES POLIATÓMICOS

3.2.2.1 — Um certo número de aniões poliatômicos têm, como os aniões monoatômicos, nomes terminados em -eto.

Exemplos:

S_2^{2-}	di-sulfureto	N_3^-	azoteto
I_3^-	tri-iodeto	NH_2^-	imideto
HF_2^-	hidrogeno-difluoreto	NH_2^-	amideto
		NHOH^-	hidroxilamideto
		CN^-	cianeto
		C_2^{2-}	acetileto

Os nomes dos outros poli-sulfuretos e poli-halogenetos são formados de modo análogo.

Os aniões poliatômicos derivados do oxigénio terminam em -ido.

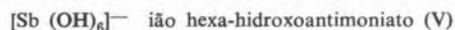
OH^-	hidróxido	O_2^-	hiperóxido
O_2^{2-}	peróxido	O_3^-	ozónido

O ião OH^- não se deve chamar hidroxilo, pois este termo é reservado para o grupo OH, neutro ou com carga positiva, quer no estado livre quer como substituinte (vd. 3.1.2 e 3.3.2).

3.2.2.2—Os iões SH^- e O_2H^- chamam-se hidrogeno-sulfureto e hidrogenoperóxido, o que está de acordo com a Secção 6.2, relativa aos sais ácidos, e conduz à eliminação de termos do tipo sulfidrato.

3.2.2.3—Os nomes dos outros aniões poliatômicos formam-se por adição do sufixo -ato ao nome do átomo central, como no caso dos aniões complexos. Os átomos e os grupos fixados ao átomo central podem, geralmente, ser considerados ligandos dum complexo (vd. 2.2.4 e Secção 7).

Exemplo:



3.2.2.4—É perfeitamente possível tratar o caso do oxigénio como o de qualquer outro ligando (2.2.4), mas já há muito tempo se criou o hábito de não o mencionar nos aniões e indicar a sua presença e proporções quer por um certo número de prefixos (hipo-, per-, etc., segundo o que se estabelece na Secção 5) quer usando os sufixos -ato ou -ito.

A terminação -ito é muitas vezes utilizada para designar um estado de oxidação inferior e pode ser retida nos nomes usuais seguintes:

NO_2^-	nitrito	SO_3^{2-}	sulfito
$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	hiponitrito	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	di-sulfito (piro-sulfito)
NOO_2^-	peroxonitrito	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	ditionito
PHO_3^{2-}	fosfito	$\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$	tio-sulfito
$\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5^{2-}$	difosfito (pirofosfito)	SeO_3^{2-}	selenito
PH_2O_2^-	hipofosfito	ClO_2^-	clorito
		ClO^-	hipoclorito (do mesmo modo para os outros halogénios)
AsO_3^{3-}	arsenito		

A Comissão da U. I. Q. P. A. não recomenda o emprego de nomes deste género além dos acima mencionados.

Um certo número de nomes terminados em -ito (antimonito, estanita, plumbito, ferrito, manganito, etc.) tem sido utilizado, mas em muitos casos estes compostos são, no estado sólido, verdadeiros óxidos duplos e como tal devem ser designados (vd. 6.5); por exemplo: $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$ é o óxido duplo de cobre (II) - crómio (III) e não o cromito de cobre (II). Quando houver motivos para crer que esses compostos são sais autênticos, com um anião verdadeiro, o seu nome pode ser formado segundo a regra 2.2.4; por exemplo, na dissolução de Sb_3O_2 , de SnO ou de PbO em NaOH obtém-se um antimoniato (III), um estanato (II) ou um plumbato (II).

Pelo que diz respeito ao emprego dos prefixos hipo-, per-, etc., consulte-se a lista dos ácidos (regra 5.2.1.4). Para todos os compostos novos e para os menos comuns dos mencionados no quadro da regra 3.2.2.4, ou derivados dos ácidos mencionados no quadro da regra 5.2.1.4, é preferível usar o sistema indicado na regra 2.2.4 e nas Secções 5 e 7.

3.3 — RADICAIS

3.3.1—Radical é um grupo de átomos que figura num certo número de compostos diferentes. O mesmo radical tem, por vezes, funções diferentes em casos diferentes, de forma que são muitas vezes atribuídos vários nomes a um mesmo grupo. Todos os radicais novos devem ser designados quer pelas suas fórmulas quer por nomes sistemáticos, mas não por nomes empíricos novos. Em apêndice apresenta-se uma lista com uma selecção de nomes de radicais actualmente utilizados em Química Inorgânica.

3.3.2—Entre os nomes dos radicais que contêm oxigénio, ou um elemento da sua família, e terminados em -ilo, a Comissão da U. I. Q. P. A. decidiu manter, provisoriamente, os nomes seguintes:

HO	hidroxilo	SO	sulfinilo (tionilo)	ClO	clorosilo
CO	carbonilo	SO ₂	sulfonilo (sulfurilo)	ClO ₂	clorilo
NO	nitrosilo	S ₂ O ₅	piro-sulfurilo	ClO ₃	perclorilo (do mesmo modo para os outros halogénios)

NO ₂	nitroílo	SeO	selenilo
PO	fosforilo	SeO ₂	selenoílo
VO	vanadilo	CrO ₂	cromoílo

UO ₂	uranilo
NpO ₂	neptunilo
PuO ₂	plutonilo

(do mesmo modo para os outros actí-
nídeos)

Os nomes deste género devem ser unicamente utilizados para designar os compostos nos quais os grupos respectivos constituam uma unidade estrutural; deve limitar-se aos halogenetos o emprego dos termos tio-
nilo e sulfúnilo. Designações como antimônio e bis-
mutilo não são recomendadas, porque os com-
postos correspondentes não contêm grupos SbO e BiO.
Quanto à nomenclatura, tais compostos são conside-
rados oxí-sais (vd. 6.4).

Radicaís análogos aos anteriores, mas com homólogos do oxigénio, são designados pelos prefixos tio-, se-
lêno-, etc.

Exemplos:

PS	tiofosforilo
CSe	selenocarbonilo

Quando os radicaís podem ter valências diferentes, o número de oxidação do elemento característico deve ser designado pelo sistema de Stock. Por exemplo, o grupo uranilo UO₂ pode estar no estado de ião UO₂²⁺ ou ião UO₂³⁺; estes dois iões podem designar-se uranilo (VI) e uranilo (V), respectivamente. Da mesma forma, VO pode apresentar-se nos estados correspondentes a vanadilo (V), vanadilo (IV) e vanadilo (III).

Considera-se que estes radicaís poliatómicos consti-
tuem, sempre, a parte positiva do composto.

Exemplos:

COCl ₂	cloreto de carbonilo
NOS	sulfureto de nitrosilo
PON	nitreto de fosforilo
PSCl ₃	cloreto de tiofosforilo
POCl	cloreto de fosforilo (II)
NO ₂ HS ₂ O ₇	hidrogenodi-sulfato de nitroilo
S ₂ O ₅ ClF	cloreto-fluoreto de piro-sulfúnilo
SO ₂ NH	imideto de sulfonilo
IO ₂ F	fluoreto de iodilo

Os nomes dos radicaís podem servir para formar nomes de compostos sem que sejam implícitas relações de polaridade, que podem ser desconhecidas ou objecto de controvérsia. Assim, aos compostos NOCl e NOClO₄ chama-se, sem confusão possível, cloreto de nitrosilo e perclorato de nitrosilo.

3.3.3 — Deve notar-se que um radical pode ter nomes diferentes em Química Inorgânica e em Química Orgânica. Para chamar a atenção sobre estas diferenças, mencionam-se os dois nomes, um a seguir ao outro, na lista apensa às regras. Os nomes dos compostos orgânicos, muitos dos quais têm importância na química dos compostos de coordenação (Secção 7), devem estar de acordo com a nomenclatura em vigor para a Química Orgânica.

A nomenclatura da Química Orgânica assenta, em grande escala, no princípio da substituição, quer dizer, átomos de hidrogénio são substituídos por outros átomos ou grupos de átomos. Nomes formados segundo este princípio são extremamente raros em Química Inorgânica; os de cloramina para NH₂Cl e dicloramina para NHCl₂ podem ser conservados, à falta de termos melhores. Pelo contrário, os nomes dos ácidos fluoro-sulfónico, cloro-sulfónico, amino-sulfónico, iminodi-sulfónico e nitrilotri-sulfónico, constituídos por aquele processo a partir do nome ácido sulfónico (que se pode atribuir a HSO₃H), devem ser substituídos por:

FSO ₃ H	ácido fluoro-sulfúrico
ClSO ₃ H	ácido cloro-sulfúrico
NH ₂ SO ₃ H	ácido amido-sulfúrico
NH(SO ₃ H) ₂	ácido imidodi-sulfúrico
N(SO ₃ H) ₃	ácido azototri-sulfúrico

Nomes como ácido cloro-sulfúrico e ácido amido-sulfúrico podem ser considerados como nomes formados por substituição dum grupo hidroxilo do ácido sulfúrico. Atendendo, porém, a um aspecto mais fundamental (2.2.4), podem esses nomes ser considerados como resultantes da adição simultânea de grupos hidroxilo, amida, imida, etc., por um lado, e oxigénio, por outro, a um átomo de enxofre, e o termo ácido sulfúrico surge, nestas condições, a representar o ácido trioxo-sulfúrico.

Há, igualmente, em Química Orgânica um tipo de nomenclatura, chamado «de junção», que às vezes se utiliza em Química Inorgânica, por exemplo, para os ácidos hidrazino-sulfónico e hidroxilamino-sulfónico. Segundo os princípios da nomenclatura inorgânica, estes ácidos devem ser designados hidrazido-sulfúrico e hidroxilamido-sulfúrico.

4 — FASES CRISTALINAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS, SOLUÇÕES SÓLIDAS DE INSERÇÃO, COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E OUTROS COMPOSTOS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICOS (BERTOLÍDEOS)

4.1 — Se uma fase cristalina intermediária surge num sistema de dois ou mais constituintes, pode obedecer à lei das proporções definidas com um elevado grau de exactidão, como no caso do cloreto de sódio, ou pode apresentar variações de composição entre limites apreciavelmente afastados, como no caso do sulfureto de ferro (II). Uma substância que apresenta variações deste tipo chama-se um *bertolídeo*.

No estudo dos bertolídeos é habitual fazer-se referência à noção de composição característica, ou ideal, mas não parece existir até agora definição inequívoca deste conceito. Em certos casos liga-se essa noção à geometria da malha cristalina e, noutros, à razão entre o número de electrões de valência e o de átomos. Muitas vezes podem distinguir-se várias composições características e, noutros casos, é impossível afirmar que a uma fase corresponde, realmente, uma composição característica.

Apesar destas dificuldades de definição, a noção de composição característica parece poder ser utilizada para a descrição de fases de composição variável, mesmo se aquela não estiver incluída no domínio de homogeneidade conhecido.

4.2 — De momento, as fórmulas são preferíveis aos nomes para designar bertolídeos e soluções sólidas, porque os nomes estritamente lógicos tendem a tornar-se demasiadamente incómodos. Estes só devem ser utilizados quando o seu emprego for inevitável, como, por exemplo, em índices ou listas; poderão, então, usar-se nomes do tipo: sulfureto de ferro (II) (deficiência de ferro), dicarboneto de molibdénio (ex-

cesso de carbono). O emprego de nomes de origem mineralógica deve confinar-se à designação dos próprios minerais; assim, o nome «calcite» designa um certo mineral, distinto dos outros com a mesma composição, e não deve ser utilizado para designar o carbonato de cálcio como composto químico (o nome do mineral pode, porém, servir para indicar o tipo da estrutura; vd. 6.5.2).

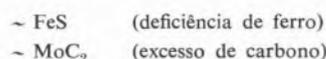
4.3 — Para evidenciar variações de composição, mesmo quando o seu mecanismo for desconhecido, utiliza-se o sinal ~ (leia-se: *aproximadamente*) antes da fórmula (em certos casos pode ser colocado por cima).

Exemplos:



Pode indicar-se a natureza da variação de composição, se necessário.

Exemplos:



4.4 — Quando a variação de composição for exclusiva ou parcialmente devida a uma substituição, os átomos ou grupos de átomos que se substituem uns aos outros devem ser colocados dentro de parêntesis e separados por uma vírgula.

Sempre que possível, a fórmula deve ser escrita de modo que os limites da zona de homogeneidade sejam representados, quando um ou outro dos dois átomos ou grupos de átomos que permutam estiver ausente. Por exemplo, o símbolo (Ni,Cu) designa o conjunto de fases cuja composição varia de níquel puro a cobre puro; da mesma forma, K(Br,Cl) designa o conjunto de fases homogêneas de KBr puro até KCl puro. Se a fórmula só disser respeito a uma parte da zona de homogeneidade, o constituinte predominante deve figurar em primeiro lugar.

Este método aplica-se, igualmente, aos casos em que se presume que as substituições são acompanhadas pela aparição de lacunas na malha cristalina (combinação de solução sólida de substituição com solução sólida de inserção); por exemplo, (Li₂,Mg)Cl₂ representa as fases homogêneas desde LiCl até MgCl₂, em que a malha de aniões se mantém, mas em que aparece um lugar vago na malha de cationes cada vez que um ião Mg²⁺ substitui dois iões Li⁺.

A fórmula $(Mg_3, Al_2)Al_6O_{12}$ representa a fase homogênea desde a espinela $MgAl_2O_4$ ($= Mg_3Al_6O_{12}$) até à espinela Al_2O_3 ($= Al_2Al_6O_{12}$). As soluções sólidas entre CaF_2 e YF_3 , em que a substituição do catião é acompanhada pela inserção de iões F^- , são representadas pela fórmula simbólica $(Ca, YF)F_2$; deve notar-se que esta fórmula é exclusivamente baseada na composição e não implica que YF^{2+} vá ocupar a posição de Ca^{2+} na malha. No caso das plagioclases, escreve-se do mesmo modo $(NaSi, CaAl) Si_2AlO_8$.

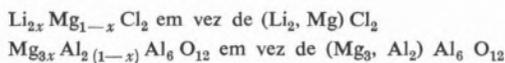
4.5 — Pode conseguir-se uma notação mais completa, indicando explicitamente na fórmula as variáveis de que depende a composição; essa notação deve ser utilizada para os sistemas mais complexos. Uma fase em que haja uma substituição simples pode, pois, escrever-se A_xB_{1-x} .

Exemplos:



Esta representação mostra imediatamente que o número total de átomos da malha não varia. As soluções sólidas em que haja, simultaneamente, substituição e inserção, ou subtracção, podem representar-se da mesma forma, mas as vírgulas e parêntesis mencionados em 4.4 são desnecessários.

Exemplos:



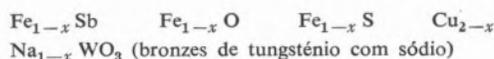
O segundo exemplo mostra que a fase não pode ter mais Mg que a quantidade correspondente a $MgAl_2O_4$ ($x = 1$) nem mais Al que a quantidade correspondente a Al_2O_3 ($x = 0$).

As outras fases mencionadas em 4.4 escrever-se-ão:



Na fase do sistema Ag-Cd, que corresponde à fórmula característica Ag_8Cd_5 , os átomos de Ag e Cd podem substituir-se mutuamente dentro de certos limites, o que pode escrever-se: $Ag_{5+x}Cd_{8-x}$

Outros exemplos:



Para $x = 0$, estas fórmulas definem uma razão estequiométrica simples. Se se pretender assinalar que a variável x só pode ter variações muito pequenas, é preferível substituí-la pelo símbolo ϵ .

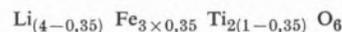
De acordo com o anteriormente dito, as soluções de hidrogénio no paládio podem escrever-se PdH_x e uma fase de composição M, tendo dissolvida uma quantidade variável de água, escrever-se-á: $M(H_2O)_x$.

Neste sistema de notação, uma dada composição pode ser caracterizada por um valor definido de x ; o melhor método consiste, segundo parece, em colocar esse valor dentro do parêntesis, a seguir à fórmula geral.

Exemplo:



Quando se desejar que o valor de x figure na própria fórmula, tornar-se-á mais claro o mecanismo de variação da composição escrevendo



em vez de



5 — ÁCIDOS

5.2 — ÁCIDOS DERIVADOS DE ANIÕES POLIATÓMICOS

Os ácidos que dão origem a aniões que terminam em -ato ou -ito podem ser designados segundo a doutrina da regra 5.1, mas os nomes mais concordantes com a tradição formam-se do modo seguinte:

ácido..... — ico ⁽¹⁾ ácido..... — oso

conforme o anião terminar em -ato ou -ito. Assim, o ácido clórico corresponde ao anião clorato, o ácido sulfúrico ao anião sulfato, o ácido fosforoso ao anião fosfito, etc.

Esta nomenclatura é, também, aplicável a ácidos menos vulgares; por exemplo, aos iões hexacianoferrato correspondem os ácidos hexacianoférricos. No entanto, nestes casos, os nomes sistemáticos, da forma hexacianoferrato de hidrogénio, são preferíveis.

A maior parte dos ácidos vulgares são oxoácidos, ou seja, ácidos em que os únicos átomos directamente ligados aos átomos característicos são de oxigénio. Não é costume mencionar esses átomos de oxigénio no nome do ácido e é sobretudo para estes casos que devem conservar-se os nomes tradicionais. Quanto aos outros, na maioria dos casos podem considerar-se compostos de coordenação e designar-se como tal.

5.2.1 — OXOÁCIDOS

A notação -oso e -ico, que permite distinguir os diferentes estados de oxidação, é muitas vezes aplicada aos oxoácidos. O emprego da terminação -oso limita-se aos ácidos correspondentes aos aniões terminados em -ito, tabelados em 3.2.2.4.

Para distinguir entre si diferentes ácidos com o mesmo elemento característico, utilizam-se, em certos casos, prefixos específicos. Esta notação não deve ser alargada a casos que não sejam os mencionados a seguir.

5.2.1.1 — O prefixo hipo- indica um número de oxidação menor e pode ser usado nos casos seguintes:

$H_4B_2O_4$	ácido hipobórico
$H_2N_2O_2$	ácido hiponitroso
$H_4P_2O_6$	ácido hipofosfórico
HPH_2O_2	ácido hipofosforoso
$HOCl$	ácido hipocloroso
	(do mesmo modo para os outros halogénios)

⁽¹⁾ O emprego do sufixo -ico faz com que o adjectivo qualificativo de ácido seja uma palavra esdrúxula.

Muitos compostos que, de acordo com certas definições, são considerados ácidos não estão incluídos nos compostos tradicionalmente designados como tal. Conforme já se fez noutros domínios da Química Inorgânica, seria preferível abolir de vez a nomenclatura funcional e, para isso, bastaria deduzir os nomes desses ácidos tradicionais a partir dos respectivos aniões (vd. Secção 2); assim, substituir-se-ia ácido sulfúrico por sulfato de hidrogénio. A nomenclatura dos ácidos é, no entanto, um hábito tão enraizado que seria impossível sistematizar desta forma os nomes de todos os ácidos sem alterar profundamente um grande número de designações de uso corrente.

Tendo em atenção este estado de coisas, as regras que se seguem conservam os nomes tradicionais mais cómodos, ao mesmo tempo que se esforçam por orientar o futuro desenvolvimento da nomenclatura no sentido de permitir designar os compostos novos de forma mais racional.

5.1 — ÁCIDOS BINÁRIOS E PSEUDOBINÁRIOS

A Comissão da U. I. Q. P. A. aconselha a designar como compostos binários e pseudobinários de hidrogénio, os ácidos que dão origem a aniões cuja designação termina em -eto, definidos em 3.2.1 e 3.2.2.1. No entanto, a tradição está de tal modo enraizada neste domínio que poderão manter-se as designações correntes.

Exemplos:

Cloreto de hidrogénio — ácido clorídrico, sulfureto de hidrogénio — ácido sulfídrico, cianeto de hidrogénio — ácido cianídrico, etc.. Para o composto HN_3 a designação azoteto de hidrogénio deve ser preferida à de ácido azotídrico.

5.2.1.2 — O prefixo per- indica um número de oxidação maior e pode ser usado para HClO_4 , ácido perclórico, e compostos correspondentes de elementos do Grupo VII. O prefixo per- não deve ser confundido com o prefixo peroxo- (vd. 5.2.2).

5.2.1.3 — Os prefixos orto- e meta- utilizavam-se para distinguir ácidos que só diferiam no teor em água. Conservam-se os seguintes nomes:

H_3BO_3	ácido ortobórico	$(\text{HBO}_2)_n$	ácidos metabóricos
H_4SiO_4	ácido orto-silícico	$(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$	ácidos meta-silícicos
H_3PO_4	ácido ortofosfórico	$(\text{HPO}_3)_n$	ácidos metafosfóricos
H_5IO_6	ácido ortoperiódico		
H_6TeO_6	ácido ortotelúrico		

Quanto aos ácidos obtidos por des-hidratação do ácido ortoperiódico e ácido ortotelúrico, devem designar-se por nomes racionais; por exemplo, HIO_4 — ácido tetraoxoiódico (VII). O prefixo piro- utilizava-se para designar o ácido formado pela associação de duas moléculas de ácido orto- com perda de uma molécula de água. Tais ácidos podem, geralmente, considerar-se os primeiros termos das séries correspondentes de isopoliácidos e designar-se dessa forma (vd. 7.5). Pode manter-se o prefixo piro- para os ácidos piro-sulfuroso e piro-sulfúrico, assim como para os ácidos pirofosforoso e pirofosfórico, muito embora o prefixo di- seja preferível neste caso.

5.2.1.4 — A lista dada a seguir contém os nomes tradicionais admitidos para os oxoácidos, quer tenham sido isolados quer não, e para alguns dos seus derivados tio- e peroxo- (5.2.2 e 5.2.3).

Para alguns oxoácidos de emprego muito raro, é preferível utilizar nomes racionais. Assim,

H_2MnO_4	ácido mangânico (VI), distinto do ácido mangânico (V), H_3MnO_4
HReO_4	ácido tetraoxo-rénico (VII), distinto do ácido penta-oxo-rénico (VII), H_3ReO_5
H_2ReO_4	ácido tetraoxo-rénico (VI), distinto do ácido trioxo-rénico (V), HReO_3 , do ácido hepta-oxodi-rénico (V), H_4ReO_7 , e do ácido tetraoxo-rénico (V), H_3ReO_4
H_2NO_2	ácido dioxonítrico (II), em vez de ácido nitroxílico.

Nomes dos oxoácidos

H_3BO_3	ácido ortobórico ou ácido monobórico
$(\text{HBO}_2)_n$	ácidos metabóricos
$(\text{HBO}_2)_3$	ácido trimetabórico

$\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$	ácido hipobórico
H_2CO_3	ácido carbónico
HOCN	ácido ciânico
HNCO	ácido isociânico
HONC	ácido fulmínico
H_4SiO_4	ácido orto-silícico
$(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$	ácidos meta-silícicos
HNO_3	ácido azótico ou nítrico (¹)
HNO_4	ácido peroxonítrico
HNO_2	ácido nitroso ou azotoso (¹)
HOONO	ácido peroxonitroso
H_2NO_2	ácido nitroxílico
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	ácido hiponitroso
H_3PO_4	ácido (orto)fosfórico
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ácido difosfórico (ou piro)
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	ácido trifosfórico
$\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	ácidos polifosfóricos
$(\text{HPO}_3)_n$	ácidos metafosfóricos
$(\text{HPO}_3)_3$	ácido trimetafosfórico
$(\text{HPO}_3)_4$	ácido tetrametafosfórico
H_3PO_5	ácido peroxomonofosfórico
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	ácido peroxodifosfórico
$(\text{HO})_2\text{OP} - \text{PO}(\text{OH})_2$	ácido hipofosfórico
$(\text{HO})_2\text{P} - \text{O} - \text{P}(\text{OH})_2$	ácido difosfórico (III, V)
H_2PHO_3	ácido fosforoso
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	ácido difosforoso (ou piro)
HPH_2O_2	ácido hipofosforoso
H_3AsO_4	ácido arsenioso
H_3AsO_3	ácido hexa-hidroxoantimónico
$\text{H Sb}(\text{OH})_6$	ácido sulfúrico
H_2SO_4	ácido di-sulfúrico (ou piro-sulfúrico).
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	ácido peroxo(mono)-sulfúrico
H_2SO_5	ácido peroxodi-sulfúrico
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	ácido tio-sulfúrico
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ácido ditiônico
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	ácido sulfuroso
H_2SO_3	ácido di-sulfuroso (ou piro)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	ácido tio-sulfuroso
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$	ácido ditionoso
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	ácido sulfoxílico
H_2SO_2	ácidos politiónicos
$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	
(x = 3, 4, ...)	
H_2SeO_4	ácido selénico
H_2SeO_3	ácido selenioso
H_6TeO_6	ácido (orto)telúrico
H_2CrO_4	ácido crómico
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ácido dicrómico
HClO_4	ácido perclórico
HClO_3	ácido clórico
HClO_2	ácido cloroso
HClO	ácido hipocloroso
HBrO_3	ácido brómico
HBrO_2	ácido bromoso
HBrO	ácido hipobromoso

(¹) E da mesma forma para os derivados.

H_5IO_6	ácido (orto)periódico
HIO_3	ácido iódico
HIO	ácido hipoiódico
$HMnO_4$	ácido permangânico
H_2MnO_4	ácido mangânico
$HTcO_4$	ácido pertecnécico
H_2TcO_4	ácido tecnécico
$HReO_4$	ácido per-rénico
H_2ReO_4	ácido rénico

Ácidos como HNO , $H_2N_2O_3$, $H_2N_2O_4$, etc., de que têm sido descritos sais, não podem ser designados por nomes empíricos. Os seus sais devem chamar-se oxonitratos (I), trioxodinitratos (II), tetraoxodinitratos (III), etc.

Os nomes: ácido germânico, estânico, antimónico, bismítico, vanádico, nióbico, tantálico, telúrico, molibdico, volfrâmico e urânico podem ser utilizados para designar compostos cujo teor em água e grau de polimerização são mal definidos.

5.2.2 — PEROXOÁCIDOS

O prefixo peroxo-, associado a um nome usual, indica a substituição de -O- por -O-O- (vd. 7.3.1.2).

Exemplos:

HNO_4	ácido peroxonitrato
H_3PO_5	ácido peroxofosfórico
$H_4P_2O_8$	ácido peroxodifosfórico
H_2SO_5	ácido peroxo-sulfúrico
$H_2S_2O_8$	ácido peroxodi-sulfúrico

5.2.3 — TIOÁCIDOS

Os compostos derivados dos oxoácidos por substituição de oxigénio por enxofre chamam-se tioácidos (vd. 7.3.1.2).

Exemplos:

$H_2S_2O_2$	ácido tio-sulfuroso
$H_2S_2O_3$	ácido tio-sulfúrico
$HSCN$	ácido tiociânico

Quando puder ser substituído mais de um átomo de oxigénio, o número de átomos de enxofre deve, em geral, ser indicado.

Exemplos:

H_3PO_3S	ácido monotiofosfórico
$H_3PO_2S_2$	ácido ditiofosfórico
H_2CS_3	ácido tritio-carbónico
H_3AsS_4	ácido tetratioarsénico

Os prefixos seleno- e teluro- podem ser usados da mesma maneira.

5.2.4 — CLOROÁCIDOS E SIMILARES

Os ácidos que contêm outros ligandos além de oxigénio e enxofre designam-se geralmente segundo as regras da Secção 7.

Exemplos:

$HAuCl_4$	tetracloroaurato (III) de hidrogénio ou ácido tetracloroáurico (III)
H_2PtCl_4	tetracloroplatinato (II) de hidrogénio ou ácido tetracloroplatínico (II)
H_2PtCl_6	hexacloroplatinato (IV) de hidrogénio ou ácido hexacloroplatínico (IV)
$H_4Fe(CN)_6$	hexacianoferrato (II) de hidrogénio ou ácido hexacianoférrico (II)
$H[PHO_2F]$	hidretodioxofluorofosfato de hidrogénio ou ácido hidretodioxofluorofosfórico
HPF_6	hexafluorofosfato de hidrogénio ou ácido hexafluorofosfórico
H_2SiF_6	hexafluoro-silicato de hidrogénio ou ácido hexafluoro-silícico
H_2SnCl_6	hexacloroestannato (IV) de hidrogénio ou ácido hexacloroestânico (IV)
HBf_4	tetrafluoroborato de hidrogénio ou ácido tetrafluorobórico
$H[B(OH)_2F_2]$	di-hidroxodifluoroborato de hidrogénio ou ácido di-hidroxodifluorobórico
$H[B(C_6H_5)_4]$	tetrafenilborato de hidrogénio ou ácido tetrafenilbórico.

É, no entanto, preferível usar nomes da forma: tetracloroaurato (III) de hidrogénio.

Em certos casos é permissível usar nomes abreviados, como: ácido cloroplatínico, ácido fluoro-silícico, etc.

5.3 — DERIVADOS FUNCIONAIS DOS ÁCIDOS

Derivados funcionais dos ácidos são compostos obtidos por substituição de OH e por vezes de O, do ácido, por outros átomos ou grupos de átomos. Nesta fronteira entre Química Orgânica e Química Inorgânica prevalecem os princípios da nomenclatura orgânica.

5.3.1. — HALOGENETOS DE ÁCIDOS

Os nomes dos halogenetos de ácidos deduzem-se dos radicais ácidos correspondentes, quando estes têm um nome específico; por exemplo: cloreto de sulfúrico, cloreto de fosfórico.

Nos outros casos, estes compostos consideram-se oxihalogenetos e denominam-se segundo a regra 6.4.1. Assim, MoO_2Cl_2 chamar-se-á dioxidicloreto de molibdénio.

5.3.2. — ANIDRIDOS

Os anidridos devem designar-se, em geral, como óxidos. Assim, SO_3 é o trióxido de enxofre e não o «anidrido sulfúrico».

5.3.3 — ÉSTERES

Os ésteres dos ácidos inorgânicos são assimilados a sais; por exemplo: sulfato de dimetilo, di-hidrogenofosfato de etilo. No entanto, sempre que seja necessário especificar-lhes a estrutura, utiliza-se um nome de acordo com a nomenclatura dos compostos de coordenação.

Exemplo:

$(\text{CH}_3)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hexacianoferrato (II) de tetrametilo
 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4]$ dicianotetraquis (metilisocianeto) ferro (II)

5.3.4 — AMIDAS

Os nomes das amidas podem deduzir-se quer dos ácidos, substituindo o termo ácido por amida, quer dos nomes dos radicais correspondentes.

Exemplos:

$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ diamida sulfúrica ou sulfonildiamida
 $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ triamida fosfórica ou fosforiltriamida

Se só uma parte dos grupos hidroxilo do ácido forem substituídos por grupos NH_2 , podem utilizar-se nomes terminados em -amídico.

Exemplos:

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ácido amido-sulfúrico ou ácido sulfamídico
 $\text{NH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ ácido amidofosfórico ou ácido fosforamídico
 $(\text{NH}_2)_2\text{PO}(\text{OH})$ ácido diamidofosfórico ou ácido fosforodiamídico

Os nomes abreviados (sulfamida, fosfamida, ácido sulfâmico), cujo uso é frequente, não são recomendados.

5.3.5 — NITRILOS

O sufixo -nitrilo foi empregado para alguns compostos inorgânicos, como $(\text{PNCl}_2)_3$ — cloreto de fosfonitrilo trímico. De acordo com 2.2.2, estes compostos podem considerar-se nitretos (nitreto-dicloreto de fósforo). Por esta razão, não parece necessário manter o termo «nitrilo» (vd. 3.3.3) em Química Inorgânica.

6 — SAIS E COMPOSTOS SALINOS

Numerosos sais têm, ainda hoje, nomes antiquados e errados; a Comissão da U. I. Q. P. A. decidiu que só devem usar-se para estes compostos os nomes que estejam de acordo com as regras que se seguem.

6.1 — SAIS SIMPLES

Os sais simples (com um só catião e um só anião) consideram-se como compostos binários, tal como foram definidos na Secção 2. Formam-se os seus nomes a partir dos iões que os constituem (vd. Secção 3) pela forma indicada na Secção 2.

6.2 — SAIS COM HIDROGÉNIO ÁCIDO («SAIS ÁCIDOS») (1)

Formaram-se os nomes juntando o prefixo hidrogeno- ao nome do anião, para indicar o hidrogénio substituível. Hidrogénio não substituível é incluído no nome do

(1) Para os sais «básicos» vd. 6.4.

anião e não é mencionado explicitamente, como no fosfito de sódio — $\text{Na}_2(\text{PHO}_3)$.

Exemplos:

NaHCO_3	hidrogenocarbonato de sódio
NaH_2PO_4	di-hidrogenofosfato de sódio
$\text{NaH}(\text{PHO}_3)$	hidrogenofosfito de sódio

6.3 — SAIS DUPLOS, TRIPLOS, etc.

6.3.1 — Nas fórmulas, todos os catiões devem preceder os aniões. Nos nomes, aplicam-se os princípios indicados na Secção 2. Os numerais duplo, triplo, etc., podem seguir imediatamente o nome do anião. Convém notar que estes numerais se referem ao número de espécies de catiões e não ao número total de catiões.

6.3.2. — CATIONES

6.3.2.1 — Os catiões devem ordenar-se por ordem crescente de valência, com excepção do hidrogénio (vd. 6.2 e 6.3.2.4).

6.3.2.2 — Os catiões com a mesma valência devem dispor-se por ordem decrescente de números atómicos, se forem monoatómicos; os poliatómicos, como NH_4^+ , são os últimos no seu grupo de valência.

6.3.2.3 — Hidratação dos catiões

Visto que a maior parte dos catiões hidratados são, na realidade, aquocomplexos, não parece necessário alterar a ordem dos catiões para atender a esta particularidade. No entanto, sempre que seja necessário chamar a atenção para um determinado ião hidratado, pode fazer-se preceder o nome do catião de prefixos, como hexaquo -, tetraquo -, etc.

Com excepção deste caso, todos os catiões complexos se colocam a seguir aos iões simples que tenham a mesma carga.

6.3.2.4 — Hidrogénio ácido

Quando se considerar que o hidrogénio existe como catião, o seu nome será o último a ser citado. Na verdade, o hidrogénio está quase sempre ligado a um anião e, portanto, deve ser mencionado com o

anião (vd. 6.2). Se o sal contiver um só anião, a posição do hidrogénio ácido é independente da ideia que se faça da sua função. O hidrogénio não ácido pode não ser explicitamente mencionado (vd. 6.2) ou sê-lo por hidreto (vd. 5.2.4 e 7.3.1.1). Para os sais com mais de um anião, veja-se 6.3.3.3.

Exemplos:

KMgF_3	fluoreto (duplo) de potássio e magnésio
$\text{TiNa}(\text{NO}_3)_2$	nitrato (duplo) de tálio (I) e sódio
KNa CO_3	carbonato (duplo) de potássio e sódio
$\text{NH}_4 \text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$	fosfato (duplo) de amónio e magnésio hexa-hidratado
$\text{Na Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$	acetato (triplo) de sódio, zinco e triuranilo hexa-hidratado
$\text{Na Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$	acetato (triplo) de sódio hexaquo zinco e triuranilo
$\text{Na NH}_4 \text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$	hidrogenofosfato (duplo) de sódio e amónio tetra-hidratado

6.3.3 — ANIÕES

6.3.3.1 — Os aniões devem citar-se pela seguinte ordem:

- 1.º — H^-
- 2.º — O^{2-} e, em seguida, OH^-
- 3.º — Aniões inorgânicos simples, isto é, com um só elemento (com excepção de H^- e O^{2-}).
- 4.º — Aniões inorgânicos com dois ou mais elementos (com excepção de OH^-)
- 5.º — Aniões de ácidos orgânicos e outras substâncias orgânicas que exerçam a função de ácido.

6.3.3.2 — Os aniões do 3.º grupo do parágrafo 6.3.3.1 devem mencionar-se pela ordem indicada em 2.1.6; a presença de O nessa lista deve interpretar-se como respeitante a todos os aniões de oxigénio (como O_2^{2-} , etc.), com excepção de O^{2-} .

Quanto aos do 4.º grupo de 6.3.3.1, deve começar-se pelos aniões com menor número de átomos e, em caso de igualdade, colocam-se por ordem decrescente dos números atómicos dos átomos centrais. Desta forma, CO_3^{2-} precede CrO_4^{2-} , que, por sua vez, precede SO_4^{2-} , etc.

Aniões do 5.º grupo de 6.3.3.1 devem citar-se por ordem alfabética.

6.3.3.3 — O hidrogénio ácido deve citar-se juntamente com o anião ao qual estiver ligado; em caso de dúvida mencionar-se-á nos catiões, em último lugar.

6.3.4 — O método estequiométrico é o mais cómodo para indicar as proporções dos constituintes. Não é indispensável indicar o número de aniões de cada categoria, quando a valência de todos os catiões for conhecida ou indicada.

Exemplos:

$\text{NaCl} \cdot \text{NaF} \cdot 2 \text{Na}_2 \text{SO}_4$	
ou	cloreto fluoreto (bis)sulfato de sódio
$\text{Na}_6 \text{ClF} (\text{SO}_4)_2$	
$\text{Ca}_5 \text{F} (\text{PO}_4)_3$	fluoreto (tris)fosfato de cálcio

Os parêntesis indicam que os prefixos podem não ser necessários. Devem usar-se prefixos numéricos bis -, tris -, etc., para referenciar o número dos aniões, pois os prefixos di -, tri -, etc., utilizam-se para caracterizar os isopolianiões (di-sulfato, trifosfato, etc.).

6.4 — OXI- E HIDROXI-SAIS (SAIS «BÁSICOS»)

6.4.1 — Estes sais, quanto à nomenclatura, serão considerados sais duplos, com aniões O^{2-} e OH^- , o que permite aplicar-lhes o conjunto de regras da Secção 6.3.

6.4.2 — EMPREGO DOS PREFIXOS OXI- E HIDROXI-

Os nomes dos aniões óxido e hidróxido nos sais duplos podem substituir-se pelas formas contraídas oxi - e hidroxí -, que não devem confundir-se com os prefixos dos ligandos correspondentes.

Exemplos:

$\text{Mg} (\text{OH}) \text{Cl}$	hidroxícloreto de magnésio
BiOCl	oxicloreto de bismuto
LaOF	oxifluoreto de lantânio
VOSO_4	oxi-sulfato de vanádio (IV)
$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu} (\text{OH})_2$	
ou	tri-hidroxícloreto de cobre (II)
$\text{Cu}_2 (\text{OH})_3 \text{Cl}$	
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	oxi(di)cloreto de zircónio octa-hidratado (o di é dispensável)

6.5 — ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DUPLOS

Não se recomenda a utilização dos termos óxido misto e hidróxido misto, devendo os correspondentes compostos designar-se, de preferência, óxidos ou hidróxidos duplos, triplos, etc.

Um grande número de óxidos e de hidróxidos duplos pertencem a vários grupos distintos, cada um dos quais tem um tipo de estrutura característica, muitas vezes designada pelo nome dum mineral conhecido (perovesquite, ilmenite, espinela, etc.). Assim, NaNbO_3 , CaTiO_3 , CaCrO_3 , CuSnO_3 , YAlO_3 e LaGaO_3 têm todos a estrutura de perovesquite — CaTiO_3 . Nomes do tipo «titanato de cálcio» podem conduzir a falsas interpretações e é preferível considerar os componentes correspondentes como óxidos duplos e hidróxidos duplos, a menos que se tenha a certeza de que na sua estrutura entram catiões e oxi- ou hidroxíaniões. Isto não implica que designações como «titanato» ou «aluminato» devam ser definitivamente abolidas, porque tais componentes podem existir quer no estado sólido quer em solução (comparar com 3.2.2.3).

6.5.1 — Nos óxidos e hidróxidos duplos, os metais devem mencionar-se pela ordem indicada para os sais duplos (6.3.2).

6.5.2 — O tipo de estrutura pode ser mencionado a seguir ao nome, dentro de parêntesis e em itálico, sempre que isso seja necessário. No entanto, o termo não é indicado em itálico quando o tipo de estrutura mencionado é a própria substância.

Exemplos:

NaNbO_3	trióxido de sódio e nióbio (tipo <i>perovesquite</i>)
MgTiO_3	trióxido de magnésio e titânio (tipo <i>ilmenite</i>)
FeTiO_3	trióxido de ferro (II) e titânio (<i>ilmenite</i>)
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
ou	hidróxido de dicálcio e alumínio hidratado
$\text{Ca}_3 \text{Al} (\text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}_3 [\text{Al} (\text{OH})_6]_2$	hexa-hidroxialuminato de cálcio
$\text{LiAl} (\text{OH})_4 \cdot 2\text{MnO}_2$	
ou	tetraoxitetra-hidróxido de lítio, alumínio e dimanganês (IV)
$\text{LiAlMn}_2^{\text{IV}} \text{O}_4 (\text{OH})_4$	

7 — COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

7.1 — DEFINIÇÕES

O termo composto de coordenação, no seu significado primitivo, referia-se a moléculas ou iões em que um átomo A estava ligado a átomos B ou grupos C em número superior ao seu número de oxidação.

Verificou-se, porém, que o sistema de nomenclatura estabelecido para estes compostos, no âmbito restrito da definição dada, era susceptível duma ampla generalização, e a Comissão da U. I. Q. P. A. decidiu suprimir da definição a frase: «... em número superior ao seu número de oxidação». Pelo que diz respeito à nomenclatura, todo o composto formado por adição de um ou mais iões ou moléculas a um ou mais átomos ou moléculas pode ser designado como um verdadeiro composto de coordenação.

Deste facto resulta que esta nomenclatura é aplicável a numerosos compostos simples e correntes, o que traz como consequência uma redução na diversidade de nomes e na eliminação de muitos casos controversos. Com efeito, deve entender-se que adoptar para diferentes categorias de compostos um sistema comum de nomenclatura não implica que entre esses compostos exista uma analogia de estrutura. É por isso que o sistema se aplica, também, a grande número de compostos de adição.

Nas regras que se seguem empregam-se termos próprios com os seguintes significados: o átomo A é o *átomo central* ou *nuclear*; todos os átomos directamente ligados a A são chamados *átomos coordenadores*. Os átomos B e os grupos C são os *ligandos*. Um grupo

que contenha mais de um átomo coordenador possível diz-se *multidentado*, sendo o número desses átomos coordenadores especificado por prefixos — *unidentado*, *bidentado*, *tridentado*, etc. *Quelante* é um ligando fixado a um dado átomo central por dois ou mais átomos coordenadores, ao passo que *grupo de ligação*, ou *ponte*, é um ligando multidentado fixado a dois ou mais átomos centrais; no primeiro caso, forma-se necessariamente uma estrutura heterocíclica, mas no segundo, não. O conjunto formado por um ou mais átomos centrais e os seus ligandos é considerado um *complexo*, o qual pode ser uma molécula neutra, um catião ou um anião. Complexo *polinuclear* é o que tem mais de um átomo nuclear, indicando-se o número destes por termos como *mononuclear*, *dinuclear*, etc.

7.2 — FÓRMULAS E NOMES DOS COMPLEXOS EM GERAL

7.2.1 — ÁTOMO CENTRAL

Nas fórmulas, coloca-se em primeiro lugar o símbolo do átomo central, excepto nas estruturais; os ligandos aniónicos, neutros, etc., seguem-se-lhe segundo a ordem indicada em 7.2.5. A fórmula do complexo (ião ou molécula) deve ser colocada dentro de parêntesis recto. Nos nomes, o do átomo central menciona-se depois dos ligandos.

7.2.2 — INDICAÇÃO DA VALÊNCIA E PROPORÇÕES DOS CONSTITUINTES

O número de oxidação do átomo central indica-se pela notação de Stock (2.2.5.2). Podem indicar-se as proporções dos constituintes por meio de prefixos estequiométricos (2.2.5.1).

7.2.3 — As fórmulas e os nomes podem ser completados pelos prefixos *cis-*, *trans-*, etc. (vd. 2.1.9).

7.2.4 — TERMINAÇÕES

Os complexos aniónicos caracterizam-se pela terminação -ato (vd. 2.2.3, 2.2.4 e 3.2.2.3). Os complexos cationícos e moleculares não têm qualquer terminação especial.

Outros pormenores sobre os nomes dos ligandos são dados em 7.3.

7.2.5 — ORDEM DE CITAÇÃO DOS LIGANDOS NOS COMPLEXOS

Colocam-se em primeiro lugar os ligandos aniônicos e, depois, os neutros e os catiónicos.

7.2.5.1 — Os ligandos aniônicos devem ser mencionados pela seguinte ordem:

- 1.º — H^-
- 2.º — O^{2-} , depois OH^-
- 3.º — Aniões inorgânicos que contenham um só elemento
- 4.º — Aniões inorgânicos com dois ou mais elementos
- 5.º — Aniões orgânicos por ordem alfabética.

A ordem a seguir nos 3.º e 4.º grupos de aniões é a indicada em 6.3.3.2.

7.2.5.2 — Os ligandos neutros e catiónicos mencionam-se pela seguinte ordem:

- 1.º — H_2O , seguido de NH_3
- 2.º — outros ligandos inorgânicos, segundo a ordem por que os seus átomos coordenadores figuram em 2.1.6
- 3.º — ligandos orgânicos, por ordem alfabética.

7.3 — NOMES DOS LIGANDOS

7.3.1 — LIGANDOS ANIÓNICOS

7.3.1.1 — Os nomes dos ligandos aniônicos, inorgânicos ou orgânicos, têm a terminação -o (vd., no entanto, 7.3.2.4). Em princípio, se o nome do anião termina em -eto, -ito ou -ato, mantém-se o -o final.

Exemplos:

Li $[AlH_4]$	tetra-hidretoaluminato de lítio
Na $[BH_4]$	tetra-hidretoborato de sódio
$K_2 [OsNCl_5]$	nitropentacloro-osmiato de potássio
$[Co(NH_2)_2(NH_3)_4]OC_2H_5$	etanolato de diamidotetra-amino-cobalto (III)
$[CoN_3(NH_3)_5]SO_4$	sulfato de azotetopenta-amino-cobalto (III)
$Na_3 [Ag(S_2O_3)_2]$	bis(tio-sulfato)argentato (I) de sódio
$[Ru(HSO_3)_2(NH_3)_4]$	bis(hidrogeno-sulfito)tetra-amino-ruténio (II)
$NH_4 [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$	tetratiocianatodiaminocromato (III) de amónio

7.3.1.2 — Os aniões a seguir mencionados constituem excepção à regra anterior, por terem designações contraídas:

F^-	fluoro, em vez de fluoreto
Cl^-	cloro, em vez de cloreto
Br^-	bromo, em vez de brometo
I^-	iodo, em vez de iodeto
O^{2-}	oxo, em vez de óxido
OH^-	hidroxo, em vez de hidróxido
O_2^{2-}	peroxo, em vez de peróxido
CN^-	ciano, em vez de cianeto
HS^-	tiolo, em vez de hidrogeno-sulfureto
S_2^{2-}	tio (¹), em vez de sulfureto.

No entanto, S_2^{2-} é, segundo a regra geral, di-sulfureto.

Por analogia com hidroxo -, os grupos CH_3O^- , etc., são designados metoxo -, etc. Para CH_3S^- , etc., utiliza-se metanotiolato, etc.

Exemplos:

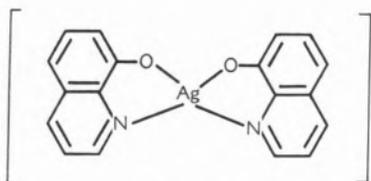
K $[AgF_4]$	tetrafluoro-argentato (III) de potássio
$K_2 [NiF_6]$	hexafluoronicolato (IV) de potássio
Ba $[BrF_4]_2$	tetrafluorobromato (III) de bário
Na $[AlCl_4]$	tetracloro-aluminato de sódio
Cs $[ICl_4]$	tetracloroiodato (III) de céσιο
K $[Au(OH)_4]$	tetra-hidroxoaurato (III) de potássio
K $[CrOF_4]$	oxotetrafluorocromato (V) de potássio
$K_2 [Cr(O)_2O_2(CN)_2(NH_3)]$	dioxoperoxodicianoaminocromato (VI) de potássio
Na $[BH(OCH_3)_3]$	hidretotrimetoxoborato de sódio
$K_2 [Fe_2S_2(NO)_4]$	ditiotetranitrosildiferrato de dipotássio

7.3.1.3 — Os ligandos derivados de compostos orgânicos que não são habitualmente considerados ácidos, mas que actuam como se o fossem, visto perderem um protão na formação do complexo, devem ser considerados aniônicos e, assim, terminar em -ato. Se, pelo contrário, não houver perda de protão, o ligando deve ser considerado neutro (vd. 7.3.2).

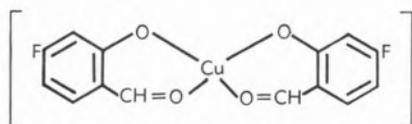
(¹) O prefixo tio - é desde há muito usado para designar o ligando S^{2-} , sempre que possa ser considerado como substituinte de O^{2-} num oxianião. O emprego geral deste prefixo deve permitir evitar toda e qualquer confusão relativa a di-sulfureto, que poderia interpretar-se de duas formas: um grupo S_2^{2-} ou dois grupos S^{2-} .

Exemplos:

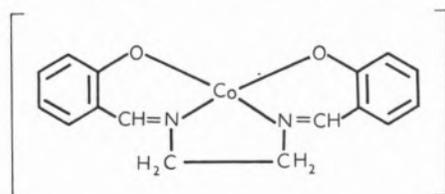
[Ni (C₄ H₇ O₂ N₂)₂] bis(dimetilglioximato)níquel (II)
 [Cu (C₅ H₇ O₂)₂] bis(acetilacetato)cobre (II)



bis(8-quinolato)prata (II)



bis(4-fluoro-salicilaldeído)cobre (II)



N, N'-etileno-bis(salicilideno-iminato)cobalto (II)

7.3.2 — LIGANDOS NEUTROS E CATIONICOS

7.3.2.1 — O nome da molécula coordenada, ou o do catião, devem empregar-se sem modificação, excepto nos casos particulares previstos em 7.3.2.2.

Exemplos:

[CoCl₂ (C₄ H₈ O₂ N₂)₂] dicloro-bis (dimetilglióxima)cobalto (II) (v. derivado do níquel mencionado em 7.3.13)
cis- [PtCl₂ (Et₃ P)₂] *cis*-dicloro-bis (triethylfosfina)platina (II)
 [CuCl₂ (CH₃ NH₂)₂] dicloro-bis(metilamina)cobre (II)
 [Pt py₄] [PtCl₄] tetracloroplatinato(II) de tetrapiridinaplata (II)
 [Fe (dipy)₃]Cl₂ cloreto de tris(dipiridilo)ferro (II)
 [Co en₃] (SO₄)₃ sulfato de tris(etilenediamina)cobalto(III)
 [Zn {NH₂ CH₂ CH (NH₂) CH₂ NH₂}₂]I₂ iodeto de bis(1, 2, 3 - triaminopropano) zinco

K [PtCl₃ (C₂ H₄)] tricloroetilenoplatinato (II) de potássio
 [PtCl₂ {H₂NCH₂ CH (NH₂) CH₂ NH₂}]Cl cloreto de dicloro-2, 3-diaminopropilamonioplatina (II)
 [Cr (C₆ H₅ NC)₆] hexaquis (fenilsocianato)crómio

7.3.2.2 — A água e o amoníaco designam-se, respectivamente, aquo e amino, quando actuem como ligandos neutros em compostos de coordenação.

Exemplos:

[Cr (H₂O)₆] Cl₃ cloreto de hexaquocrómio (III) ou tricloro de hexaquocrómio
 [Al (OH) (H₂O)₅]²⁺ ião hidroxopentaquoalumínio
 [Co (NH₃)₆] ClSO₄ sulfato-cloreto de hexaminocobalto (III)
 [CoCl (NH₃)₅] Cl₂ cloreto de cloropentaminocobalto (III)
 [CoCl₃(NH₃)₂((CH₃)₂NH)] triclorodiamino(dimetilamina)cobalto (III)

7.3.2.3 — Os grupos NO, NS, CO e CS chamam-se, respectivamente, nitrosilo, tionitrosilo, carbonilo e tiocarbonilo, quando estiverem ligados directamente a um metal. Na avaliação do número de oxidação, atribui-se a estes radicais o valor zero.

Exemplos:

Na₂ [Fe (CN)₅ NO] pentacianonitrosiloferrato (III) de sódio
 K₃ [Fe (CN)₅ CO] pentacianocarboniloferrato (II) de potássio (ou tripotássico)
 K [Co (CN) (CO)₂ NO] cianodicarbonilonitrosilocobaltato (O) de potássio
 HCo (CO)₄ tetracarbonilcobaltato (-I) de hidrogénio
 [Ni (CO)₂ (Ph₃ P)₂] dicarbonilo-bis (trifenilfosfina)níquel
 [Fe en₃] [Fe (CO)₄] tetracarboniloferrato (-II) de tris(etilenediamina)ferro (II)
 Mn₂ (CO)₁₀ decacarbonilodimanganês
 ou ou
 [(CO)₅ Mn-Mn (CO)₅] bis(pentacarbonilomanganês)

7.3.2.4 — Aniões derivados de hidrocarbonetos designam-se sem o -o final e consideram-se negativos para efeito de cálculo do número de oxidação.

Exemplos:

K [B (C₆ H₅)₄] tetrafenilborato de potássio
 K [Sb Cl₅ C₆ H₅] pentacloro(fenil)antimoniato (V) de potássio
 K₂ [Cu (C₂ H₃)] trietnilcuprato (I) de potássio

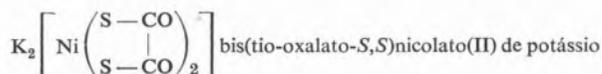
$K_4 [Ni (C_2 C_6 H_5)_4]$	tetraquis(feniletinil)nicolato(0) de potássio
$[Fe (CO)_4 (C_2 C_6 H_5)_2]$	tetracarbonilo-bis(feniletinil)ferro(II)
$Fe (C_5 H_5)_2$	bis(ciclopentadienil)ferro (II)
$[Fe (C_5 H_5)_2]Cl$	cloreto de bis(ciclopentadienil)ferro (III)
$[Ni (NO) (C_5 H_5)]$	nitrosilciclopentadienilníquel

7.3.3 — DIFERENTES POSSIBILIDADES DE LIGAÇÃO DE CERTOS LIGANDOS

Quando os ligandos se podem fixar ao átomo central por átomos diferentes, pode indicar-se quais intervêm na ligação, colocando os seus símbolos a seguir ao nome do ligando. Assim, o grupo tio-oxalato pode ligar-se por S ou por O, o que se distingue por: tio-oxalato - S tio-oxalato - O.

Em certos casos empregam-se já há muito tempo nomes diferentes para caracterizar modos diversos de ligação, como, por exemplo, tiocianato ($-SCN$) e isotiocianato ($-NCS$), nitro ($-NO_2$) e nitrito ($-ONO$). Nestes casos, o uso estabelecido pode ser conservado.

Exemplos:



$K_2 [Pt (NO_2)_4]$	tetranitroplatinato (II) de potássio
$Na_3 [Co (NO_2)_6]$	hexanitrocobaltato (III) de sódio
$[Co (NO_2)_3 (NH_3)_3]$	trinitrotriaminocobalto (III)
$[Co (ONO) (NH_3)_5]SO_4$	sulfato de nitropentaminocobalto (III)
$[Co (NCS) (NH_3)_5]Cl_2$	cloreto de isotiocianatopentaminocobalto (III)

7.4 — COMPOSTOS DI- E POLINUCLEARES

7.4.1 — GRUPOS DE LIGAÇÃO

7.4.1.1 — Indica-se um grupo de ligação pela letra grega μ anteposta ao seu nome, com um hífen. Dois ou vários grupos de ligação da mesma natureza são indicados por di- μ , etc.

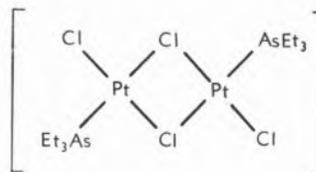
7.4.1.2 — Se o número de átomos nucleares unidos por um grupo de ligação é superior a 2, esse número deve ser indicado por um índice inferior apostado à letra μ .

Este sistema de notação permite distinguir facilmente entre μ -di-sulfureto (uma ponte S_2) e di- μ -sulfureto (duas pontes S). Pode, igualmente, generalizar-se a numerosos complexos e a estruturas não-simétricas graças ao emprego dos prefixos *cis*-, *trans*-, *assim*- e *sim*-.

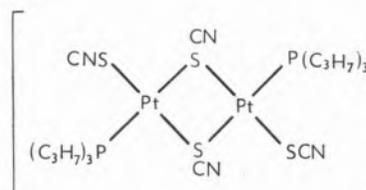
Exemplos:



cloreto de μ -hidroxo-bis { pentaminocrómio (III) }



di- μ -cloro-dicloro-bis-(trietilarsina)-diplatina (II) (com os seus três isómeros possíveis, *assim*-, *sim-cis* e *sim-trans*, de que só este está aqui representado)



di- μ -tiocianato-ditiocianato-bis(tripropilfosfina)-diplatina (II)



tri- μ -carbonilo-bis(tricarbonilferro)



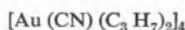
di- μ -etanotiolato-bis(tricarbonilferro)



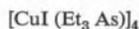
di- μ -carbonilo-bis (carbonilciclopentadienilferro)



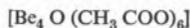
di- μ -carbonilo-bis (carbonilotrietilfosfitecobalto)



ciclo-tetra- μ -cianotetraquis(dipropilouro)



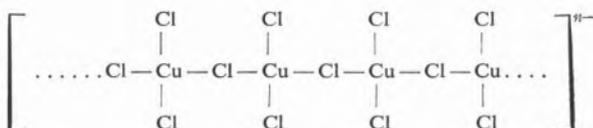
tetra- μ_3 -iodo-tetraquis { trimetilarsinacobre (I) }



μ_4 -oxo-hexa- μ -acetato-tetraberílio

7.4.2 — ESTRUTURAS MACROMOLECULARES

Quando as ligações dão origem a uma estrutura macromolecular, é preferível basear o nome dos compostos na sua composição global; assim, o composto representado pela fórmula empírica $Cs Cu Cl_3$ contém o anião:



Este facto pode exprimir-se pela fórmula condensada $(Cs^+)_n [(CuCl_3)_n]^{n-}$, a que corresponde o nome: *catena- μ -cloro-diclorocuprato (II)* de cézio. Se a estrutura não for bem conhecida, o nome será estabelecido segundo

a nomenclatura dos sais duplos: cloreto de cézio e cobre (II).

7.5 — ISOPOLIANIÕES

A estrutura de muitos isopolianiões foi já esclarecida por meio de raios X, tendo-se concluído que a indicação da existência de diversas pontes de oxigénio, de acordo com 7.4, não daria ideia clara da estrutura, devendo, portanto, ser rejeitada. De momento é preferível indicar o número de cada espécie de átomos por prefixos gregos, a não ser que venham a descobrir-se isómeros. Quando todos os átomos estiverem no seu estado «normal» de oxidação (por exemplo, W^{VI}), não é necessário indicar o número de átomos de oxigénio, desde que se indiquem todos os outros.

Exemplos:

$K_2S_2O_7$	di-sulfato de dipotássio
$K_2S_9O_{10}$	tri-sulfato de dipotássio
$Na_5P_3O_{10}$	trifosfato de penta-sódio
$K_2Cr_4O_{13}$	tetracromato de dipotássio
$Na_2B_4O_7$	tetraborato de di-sódio
NaB_5O_8	pentaborato de sódio
$Ca_3Mo_7O_{24}$	heptamolibdato de tricálcio
$Na_7HNb_6O_{19} \cdot 15H_2O$	hidrogeno-hexaniobato de hepta-sódio com 15 moléculas de água
$K_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$	decaavanadato de dipotássio e dimagnésio com 16 moléculas de água

7.6 — HETEROPOLIANIÕES

O átomo central (ou os átomos centrais) deve ser colocado em último lugar no nome e em primeiro lugar na fórmula do anião, de acordo com 7.2.1; assim, será volframofosfato, e não fosfovolumato.

Se for preciso mencionar o número de oxidação, pode ser conveniente colocá-lo logo a seguir ao átomo a que se refere, e não depois da terminação -ato, para evitar qualquer confusão.

O processo primitivamente recomendado para designar os isopolianiões (e heteropolianiões), colocando entre parêntesis o número de átomos, não é praticável nos casos complicados.

Exemplos:

$(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$	dodecavolumofosfato de triamónio
$(NH_4)_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$	hexamolibdotelurato de hexamónio com 7 moléculas de água

$Li_3HSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	hidrogenododecavolum-silicato de trilitio com 24 moléculas de água
$K_6Mn^{IV}Mo_9O_{32}$	enamolibdomanganato (IV) de hexapotássio
$Na_6P_2VMo_{18}O_{62}$	18-molibdodifosfato (V) de hexa-sódio
$Na_4P_2^{III}Mo_{12}O_{41}$	dodecamolibdodifosfato (III) de tetra-sódio
$K_7Co^{II}Co^{III}W_{12}O_{42} \cdot 16H_2O$	dodecavolumcobalto (II)-cobalto (III)-ato de heptapotássio com 16 moléculas de água
$K_3PV_2Mo_{10}O_{39}$	decamolibdivanadofosfato de tripotássio

7.7 — COMPOSTOS DE ADIÇÃO

A terminação -ato é actualmente adoptada para caracterizar aniões e, por isso, não pode, em geral, ser empregada para compostos de adição. Assim, alcoolatos são sais de álcoois, e não compostos em que há moléculas de álcool de cristalização. Da mesma forma, ao éter e ao amoníaco não devem corresponder os termos eteratos ou amoniatos (ou amoniacatos).

Mantém-se, porém, uma excepção: hidrato. Pelo que diz respeito à terminação, o termo deveria significar um «sal» da água, mas este tipo de compostos tem a designação própria de hidróxido. O termo hidrato é, geralmente, usado para designar um composto que contenha água de cristalização ou, ainda, com mais generalidade, um composto que contenha água, qualquer que seja o modo de ligação. É, no entanto, preferível substituir o termo hidrato por uma expressão do tipo «... com *n* moléculas de água», sempre que possível.

Formam-se os nomes dos compostos de adição pela associação dos nomes dos compostos constituintes separados por um hífen e designando o número de moléculas, se for maior do que 1, por algarismos árabes. Quando, porém, as moléculas adicionadas forem orgânicas, é preferível usar os prefixos multiplicativos bis, tris, tetraquis, etc., para evitar toda e qualquer confusão com os números árabes empregados para localizar substituintes no composto orgânico.

Exemplos:

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	cloreto de cálcio-6-água
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	3-sulfato de cádmio-8-água
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	carbonato de sódio-10-água
$AlCl_3 \cdot 4C_2H_5OH$	cloreto de alumínio-4-etanol} ou cloreto de alumínio-tetraquis(etanol)}

$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	trifluoreto de boro-dietil éter
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	trifluoreto de boro-bismetanol
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	trifluoreto de boro-ácido fosfórico
$\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_5$	tricloreto de bismuto-3-(pentacloreto de fósforo)
$\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{PCl}_5$	tetracloreto de telúrio-2-(pentacloreto de fósforo)
$(\text{CH}_3)_4\text{NAsCl}_4 \cdot 2\text{AsCl}_3$	tetracloroarseniato (III) de tetrametilamónio-2-(tricloreto de arsénio)
$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	cloreto de cálcio-8-amoniaco
$8\text{H}_2\text{S} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	8-sulfureto de hidrogénio-46-água
$8\text{K}_r \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	8-cripton-46-água
$6\text{Br}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	6-dibromo-46-água
$8\text{CHCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{S} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$	8-triclorometano-16-sulfureto de hidrogénio-136-água

Quando for preciso mostrar que as moléculas de adição participam na formação dum grupo complexo, formam-se os nomes de acordo com 7.2 e 7.3.

Exemplos:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	sulfato de ferro (II) com 7 moléculas de água
ou	ou
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	sulfato de hexaquoferro (II) com 1 molécula de água
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PCl}_3$	cloreto de platina (II)-2-(tricloreto de fósforo)
ou	ou
$[\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)_2]$	dicloro-bis(tricloreto de fósforo) platina (II)
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NOCl}$	cloreto de alumínio-cloreto de nitrosilo
ou	ou
$\text{NO}[\text{AlCl}_4]$	tetracloroaluminato de nitrosilo
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$	trifluoreto de boro-trietilamina
ou	ou
$[\text{BF}_3(\text{Et}_3\text{N})]$	trifluoro (trietilamina) boro

8 — POLIMORFISMO

Os minerais de composição idêntica, mas encontrados na Natureza com estruturas cristalinas diversas, recebem nomes diferentes, de acordo com a respectiva estrutura: blenda e wurtzite; quartzo, tridimite e cristobalite, etc. Os químicos e os metalógrafos costumam designar as variedades polimórficas com letras gregas ou algarismos romanos (ferro α , gelo I, etc.), processo semelhante ao de empregar nomes correntes e que, provavelmente, continuará a ser usado no futuro para variedades alotrópicas cujas estruturas sejam ainda mal conhecidas. Infelizmente não há, neste domínio, qualquer convenção geral, e certos investigadores designam por α as formas estáveis à temperatura ambiente, ao passo que outros reservam esta letra para as formas estáveis imediatamente antes do ponto de fusão; alguns chegaram mesmo a mudar de critério no decurso dos seus trabalhos, passando a chamar β àquilo a que anteriormente tinham chamado α , como no caso do quartzo, o que deu origem a inúmeras confusões. Além disso, se a nomenclatura α - β for usada para duas substâncias A e B, surgem dificuldades no estudo do sistema binário A-B.

A estrutura cristalina deveria servir de base a um sistema racional, e as designações α , β , γ , etc., só seriam indicações provisórias ou de tipo corrente. Os nomes devem ser, também, o mais curtos e compreensíveis possível, fornecendo, ao mesmo tempo, o máximo de informações ao leitor. As regras sugeridas a seguir constituem, somente, um projecto para estudo e a Comissão da U. I. Q. P. A. espera que a experiência adquirida na sua tentativa de aplicação permita estabelecer posteriormente regras mais completas.

8.1 — Para a Química (ou seja quando não está em causa uma ocorrência particular de minerais), as variedades polimórficas devem caracterizar-se mencionando o sistema cristalino a seguir ao nome ou à fórmula. Por exemplo: sulfureto de zinco (cub.) ou ZnS (cub.) correspondem à blenda ou à esfalerite e ZnS (hex.) à wurtzite.

A Comissão da U. I. Q. P. A. é de opinião que muito se lucraria com a adopção internacional das abreviaturas seguintes:

cub. = cúbico; c. = malha centrada; f. = malha de faces centradas
 hex. = hexagonal
 trig. = trigonal
 tetr. = tetragonal
 o-rh. = orto-rômbico
 mon. = monoclinico
 tric. = triclinico.

Malhas um pouco deformadas podem ser indicadas pelo sinal ~ (aproximadamente). Assim, uma malha cúbica de faces centradas um pouco deformada seria representada pela abreviatura: ~ cub. f.

8.2 — Os cristalógrafos poderão querer juntar a indicação do grupo espacial, mas é pouco provável que este método seja adoptado pelos químicos, quando 8.1 for suficiente.

8.3 — Estruturas simples e bem conhecidas podem, também, ser designadas indicando entre parêntesis, em itálico, o composto-tipo; este sistema, porém, é deficiente, visto muitas estruturas não poderem relacionar-se, neste aspecto, com um composto-tipo. Assim, AuCd pode, acima de 70°C, escrever-se AuCd (cub.) ou AuCd (*tipo CsCl*); mas, abaixo daquela temperatura, deve escrever-se AuCd (o-rh.), pois a sua estrutura não pode, nestas condições, ser referida a qualquer tipo conhecido.

LISTA DE NOMES DE IÕES E RADICAIS

(Em Química Inorgânica raramente se utilizam nomes baseados no princípio da substituição; os nomes usados em Química Orgânica figuram na lista para chamar a atenção para as diferenças entre os dois tipos de nomenclatura)

Átomo ou grupo	Designação				
	Partícula neutra	Catião ou radical catiónico ⁽¹⁾	Anião	Ligando	Prefixo (como substituinte num composto orgânico)
H	mono-hidrogénio	hidrogénio	hidreto	hidreto	
F	monoflúor		fluoreto	fluoro	fluoro
Cl	monocloro	cloro	cloreto	cloro	cloro
Br	monobromo	bromo	brometo	bromo	bromo
I	monoiodo	iodo	iodeto	iodo	iodo
I ₃			tri-iodeto		

⁽¹⁾ Com eventual indicação do número de oxidação pela notação de Stock.

Átomo ou grupo	Designação				
	Partícula neutra	Catião ou radical catiónico (¹)	Anião	Ligando	Prefixo (como substituinte num composto orgânico)
ClO		clorosilo	hipoclorito	hipoclorito	
ClO ₂	dióxido de cloro	clorilo	clorilo	clorito	
ClO ₃		perclorilo	clorato	clorato	
ClO ₄			perclorato		
IO		iodosilo	hipoiodito		iodoso
IO ₂		iodilo			iodilo ou iodoxi
O	mono-oxigénio		óxido	oxo	oxo ou ceto
O ₂	dioxigénio		O ₂ ²⁻ peróxido O ₂ ⁻ hiperóxido	peroxo	peroxi
HO	hidroxilo		hidróxido	hidroxo	hidroxi
HO ₂	(per-hidroxilo)		hidrogenoperóxido	hidrogenoperoxo	hidroperoxi
S	mono enxofre		sulfureto	tio (sulfureto)	tio
HS	(sulfidrílo)		hidrogeno-sulfureto	tiolo	tiol ou mercapto
S ₂	di enxofre		di-sulfureto	di-sulfureto	
SO	monóxido de enxofre	sulfinilo (tionilo)			sulfinilo
SO ₂	dióxido de enxofre	sulfonilo (sulfurilo)	sulfoxilato		sulfonilo
SO ₃	trióxido de enxofre		sulfito	sulfito	
HSO ₃			hidrogeno-sulfito	hidrogeno-sulfito	
S ₂ O ₃			tio-sulfato	tio-sulfato	
SO ₄			sulfato	sulfato	
Se	selénio		selenieto	seleno	seleno
SeO		seleninilo			seleninilo
SeO ₂		selenonilo			selenonilo
SeO ₃	trióxido de selénio		selenito	selenito	
SeO ₄			seleniato	seleniato	
Te	telúrio		telureto	teluro	teluro
CrO ₂		cromilo			
UO ₂		uranilo			

(¹) Com eventual indicação do número de oxidação pela notação de Stock.

Átomo ou grupo	Designação				
	Partícula neutra	Catião ou radical catiónico ⁽¹⁾	Anião	Ligando	Prefixo (como substituinte num composto orgânico)
NpO ₂		neptunilo			
PuO ₂		plutonilo			
AmO ₂		americilo			
N	monoazoto (mononitrogénio)		nitreto	nitreto	
N ₃			azoteto	azoteto	
NH			imideto	imido	imino
NH ₂			amideto	amido	amino
NHOH			hidroxilamideto	hidroxilamido	hidroxilamino
N ₂ H ₃			hidrazeto	hidrazido	hidrazino
NO	óxido de azoto	nitrosilo		nitrosil	nitroso
NO ₂	dióxido de azoto	nitroílo		nitro	nitro
ONO			nitrito	nitrito	
NS		tionitrosilo			
(NS) _n		tiazilo			
NO ₃			nitrato	nitrato	
N ₂ O ₂			hiponitrito	hiponitrito	
P	fósforo		fosforeto	fósforo	
PO		fosforilo			fosforoso
PS		tiofosforilo			
PH ₂ O ₂			hipofosfito	hipofosfito	
PHO ₃			fosfito	fosfito	
PO ₄			fosfato	fosfato	
AsO ₄			arseniato	arseniato	
VO		vanadilo			
CO	óxido de carbono	carbonilo		carbonilo	carbonilo
CS		tiocarbonilo			
CH ₃ O	metoxilo		metanolato	metoxo	metoxi

⁽¹⁾ Com eventual indicação do número de oxidação pela notação de Stock.

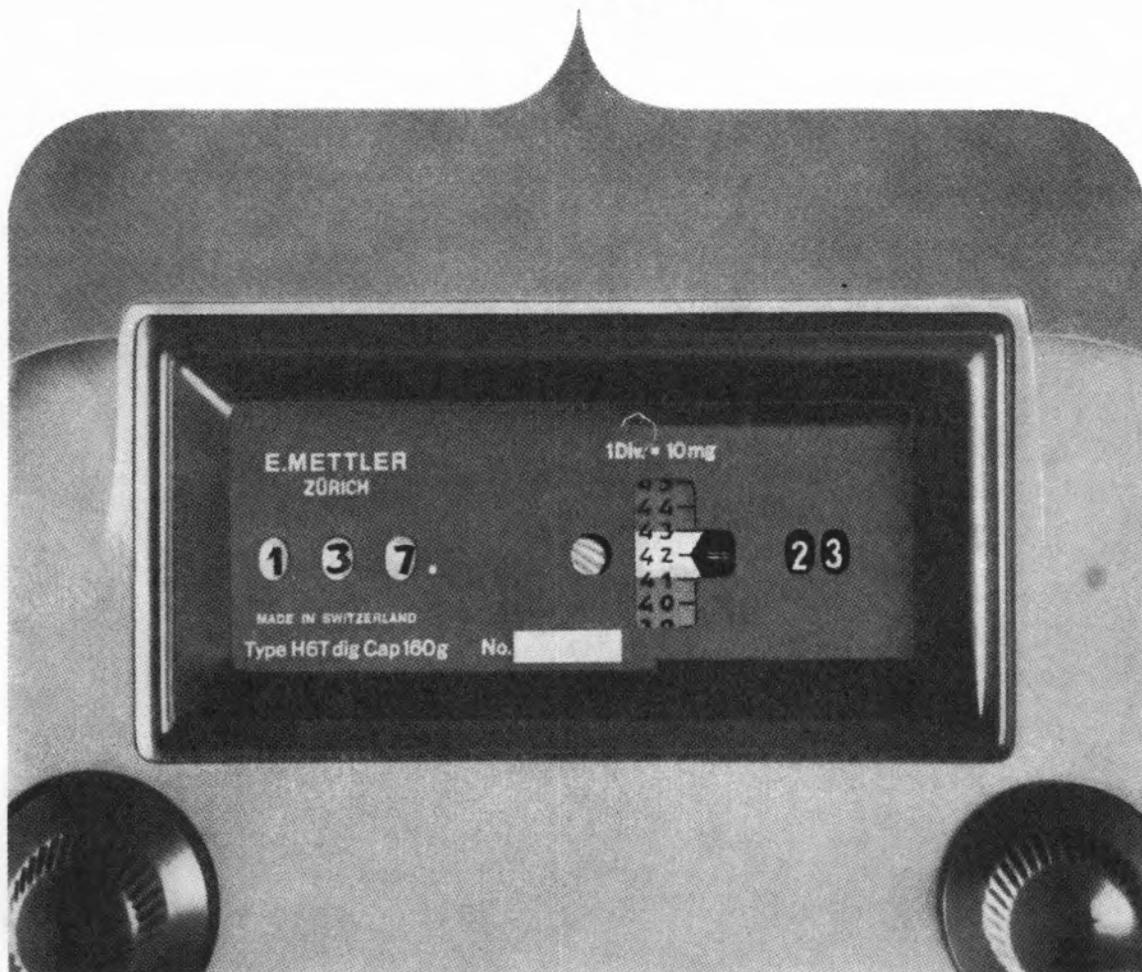
Átomo ou grupo	Designação				
	Partícula neutra	Catião ou radical catiônico (1)	Anião	Ligando	Prefixo (como subs- tituinte num composto orgânico)
C_2H_5O	etoxilo		etanolato	etoxo	etoxi
CH_3S			metanotiolato	metanotiolato	metiltio
C_2H_5S			etanotiolato	etanotiolato	etiltio
CN		cianogénio	cianeto	ciano	ciano
OCN			cianato	cianato	cianato
SCN			tiocianato	tiocianato e isotiocianato	tiocianato e isotiocianato
SeCN			selenocianato	selenocianato	selenocianato
TeCN			telurocianato	telurocianato	
CO_3			carbonato	carbonato	
HCO_3			hidrogenocarbonato	hidrogenocarbonato	
CH_3COO			acetato	acetato	acetoxi
CH_3CO	acetilo	acetilo			acetilo
C_2O_4			oxalato	oxalato	

ÍNDICE

Introdução	33	5. Ácidos	47
1. Elementos	35	5.1 — Ácidos binários e pseudobinários	47
1.1 — Nomes e símbolos dos elementos	35	5.2 — Ácidos derivados de aniões poliatômicos	47
1.2 — Designação dos grupos de elementos e das subdivisões desses grupos	35	5.21 — Oxoácidos	47
1.3 — Indicações simbólicas relativas à massa, à carga, etc.	37	5.22 — Peroxoácidos	49
1.4 — Alotropia	37	5.23 — Tioácidos	49
2. Fórmulas e nomes dos compostos em geral	38	5.24 — Cloroácidos e similares	49
2.1 — Fórmulas	38	5.3 — Derivados funcionais dos ácidos	49
2.2 — Nomes sistemáticos dos compostos	39	5.31 — Halogenetos de ácidos	49
2.25 — Indicação das proporções dos constituintes	40	5.32 — Anidridos	50
2.3 — Nomes correntes	41	5.33 — Ésteres	50
3. Designação dos iões e dos radicais	41	5.34 — Amidas	50
3.1 — Catiões	41	5.35 — Nitrilos	50
3.15 — Iões derivados de bases azotadas	42	6. Sais e compostos salinos	50
3.2 — Aniões	42	6.1 — Sais simples	50
3.22 — Aniões poliatômicos	42	6.2 — Sais com hidrogénio ácido (sais «ácidos»)	50
3.3 — Radicais	43	6.3 — Sais duplos, triplos, etc.	51
4. Fases cristalinas de composição variável	45	6.32 — Catiões	51
Substituições isomórficas, soluções sólidas de inserção, compostos intermetálicos e outros compostos não-estequiométricos (bertolídeos)		6.323 — Hidratação dos catiões	51
		6.324 — Hidrogénio ácido	51
		6.33 — Aniões	51
		6.4 — Oxi- e hidroxí-sais (sais «básicos»)	52
		6.5 — Óxidos e hidróxidos duplos	52
		7. Compostos de coordenação	53
		7.1 — Definições	53
		7.2 — Fórmulas e nomes dos complexos em geral	53
		7.21 — Átomo central	53
		7.22 — Indicação da valência e proporções dos constituintes	53
		7.24 — Terminações	53
		7.25 — Ordem de citação dos ligandos nos complexos	54
		7.3 — Nomes dos ligandos	54
		7.31 — Ligandos aniónicos	54
		7.32 — Ligandos neutros e catiónicos	55
		7.33 — Diferentes possibilidades de ligação de certos ligandos	56
		7.4 — Compostos di- e polinucleares	56
		7.41 — Grupos de ligação	56
		7.42 — Estruturas macromoleculares	56
		7.5 — Isopolianiões	57
		7.6 — Heteropolianiões	57
		7.7 — Compostos de adição	57
		8. Polimorfismo	58
		Lista de nomes de iões e radicais	59

A Revista Portuguesa de Química fornece separatas da Versão Portuguesa das Regras de Nomenclatura de Química Inorgânica, ao preço de custo. Para as receber basta enviar o respectivo pedido, acompanhado da importância de 10\$00 em selos, cheque ou vale de correio, ao editor da Revista Portuguesa de Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, ou à Sociedade Portuguesa de Química e Física, Faculdade de Ciências, Lisboa 2.

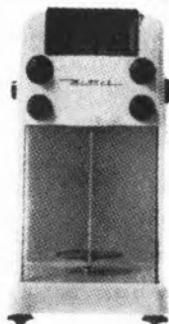
Leitura digital



A Balança METTLER H6T dig é a única balança de análise que reúne as vantagens de leitura digital e de leitura analógica. A indicação fornecida pela balança H6T dig, em leitura digital é completa até à última decimal, em algarismos, sem possibilidade de erros de estimativa. Carga máxima 160 g. Domínio óptico de medida 0-1000 mg. Reprodutibilidade $\pm 0,05$ mg. Dispositivo óptico de taragem. A balança H6T dig pode ser instalada sobre uma bancada de laboratório.

Mettler

... a balança analítica do futuro !



H6T dig.

indicador digital
Dispositivo de taragem

SOQUÍMICA
R. Correios, 113
Tel. 30774/5 - 361086

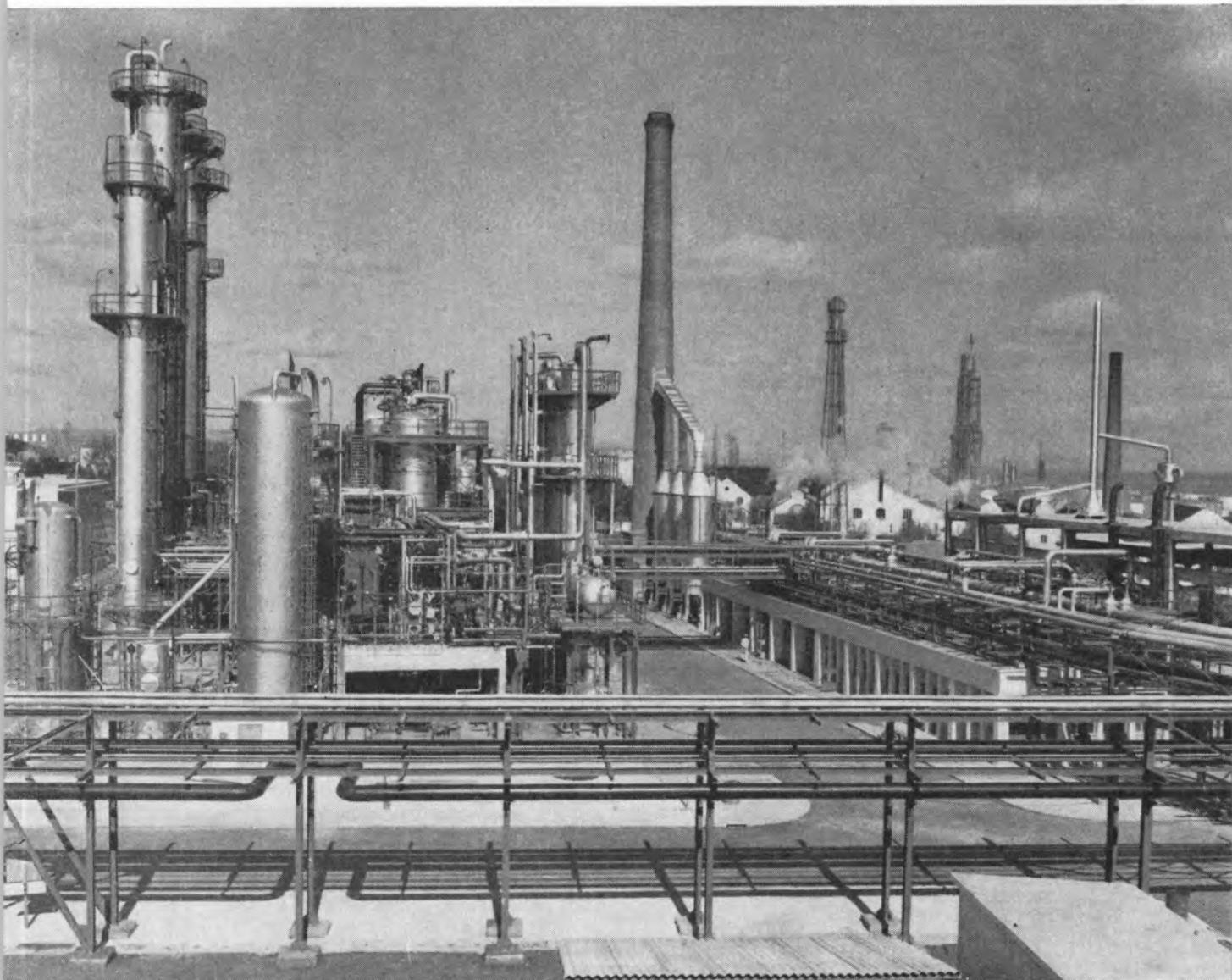
Serviço de Revisão Mettler autorizado.

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

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º



Vista geral da instalação de produção de hidrogénio e gás de cidade.

Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco; 300 000 m³/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m³/dia de Oxigénio; 40 000 m³/dia de Hidrogénio e 10 000 m³/dia de Azoto.

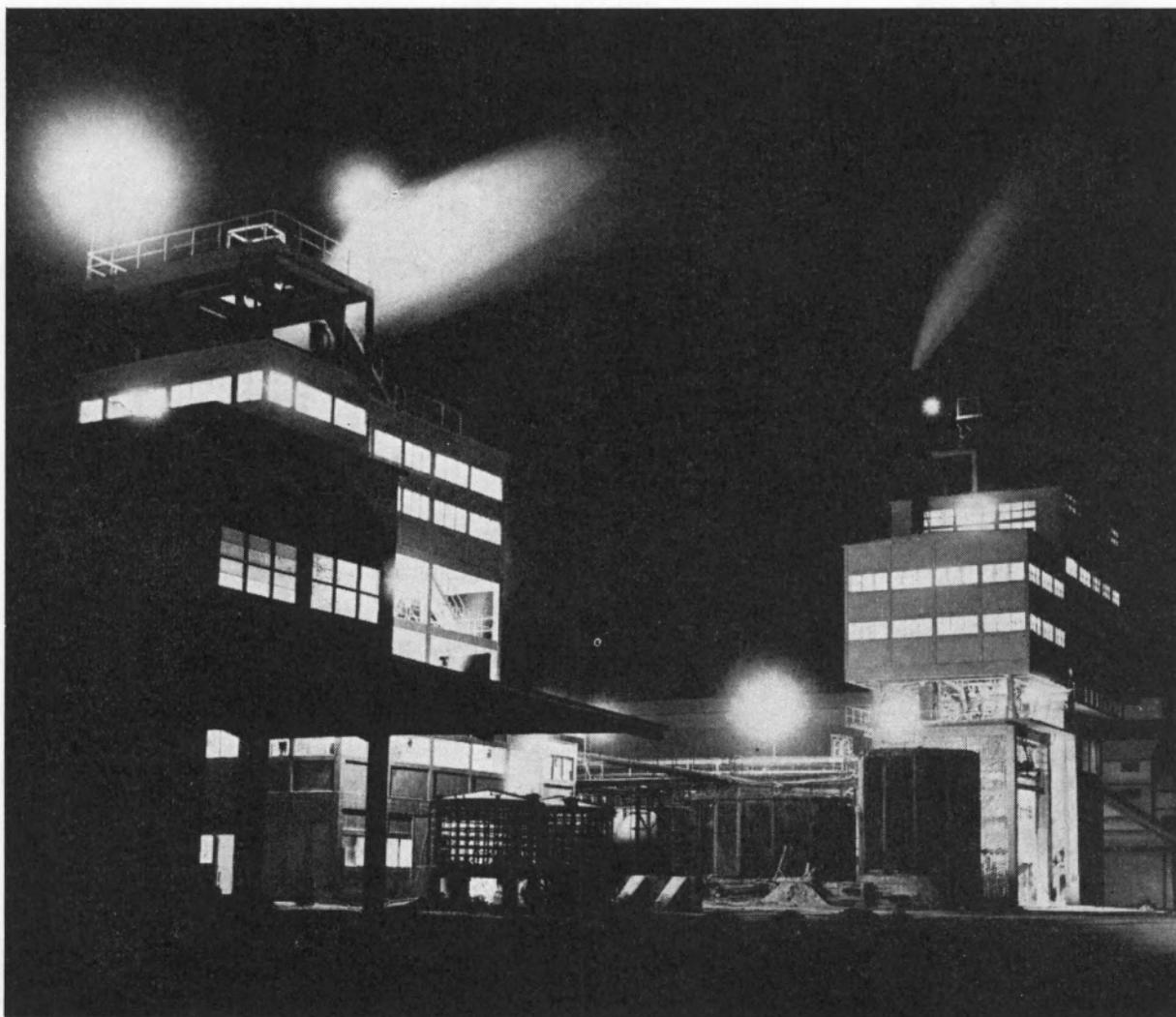
produções principais: AMONÍACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

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



"SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL





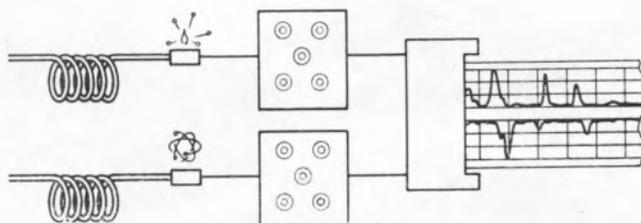
AEROGRAPH

204

**CROMATÓGRAFO
GÁS - LÍQUIDO**

**CANAL - DUPLO
COLUNA - DUPLA**

O emprego dum cromatógrafo de canal duplo ou coluna dupla, pode fornecer rápida e claramente, elementos informativos sobre a análise de compostos dificilmente separáveis.



A coluna dupla permite obter simultâneamente separações com colunas de natureza diferente. Neste caso o detector pode, ou não, ser o mesmo para cada coluna. A comodidade e rapidez são notáveis.

Com o emprego de canal duplo é possível obter, simultâneamente, separações e caracterizações de constituintes, de acordo com a sensibilidade do detector.

Os exemplos de aplicação abrangem uma enorme gama, como por exemplo: análise de pesticidas, bioquímica, petroquímica, bacteriologia, medicina, agronomia, etc., etc.



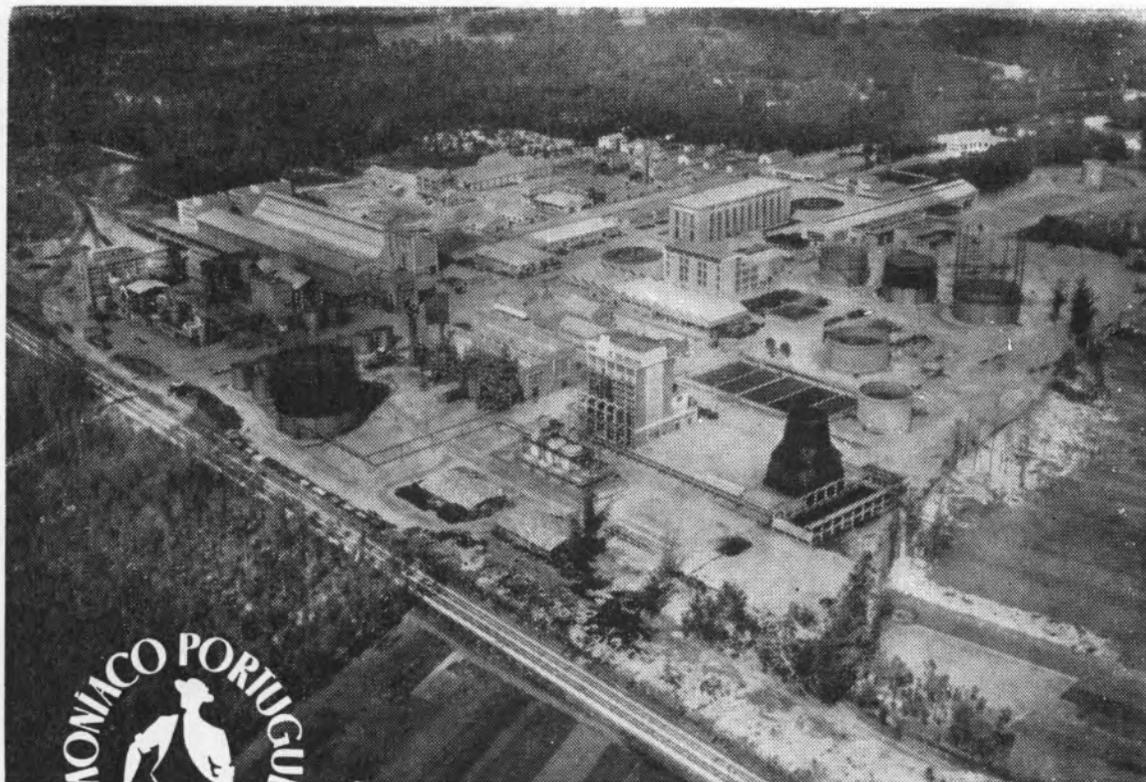
REPRESENTANTES EM PORTUGAL:

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^a, LDA.

Rua Santo António, 137 - Porto - Telef. 2 02 54/5/6

Rua Antero de Quental, 17-1.º - Lisboa - Telef. 55 33 66

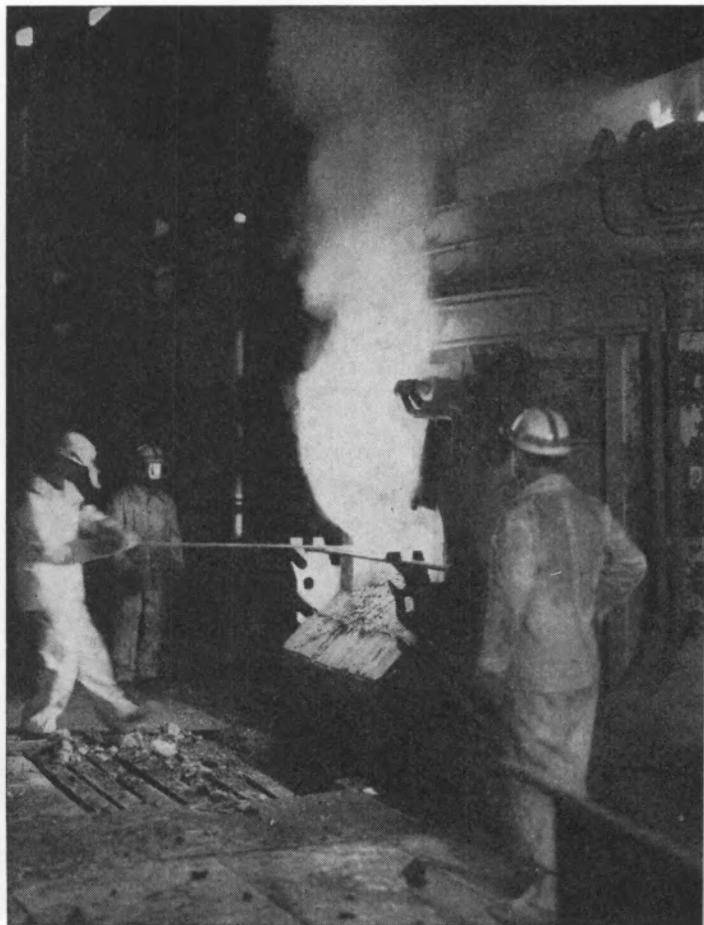
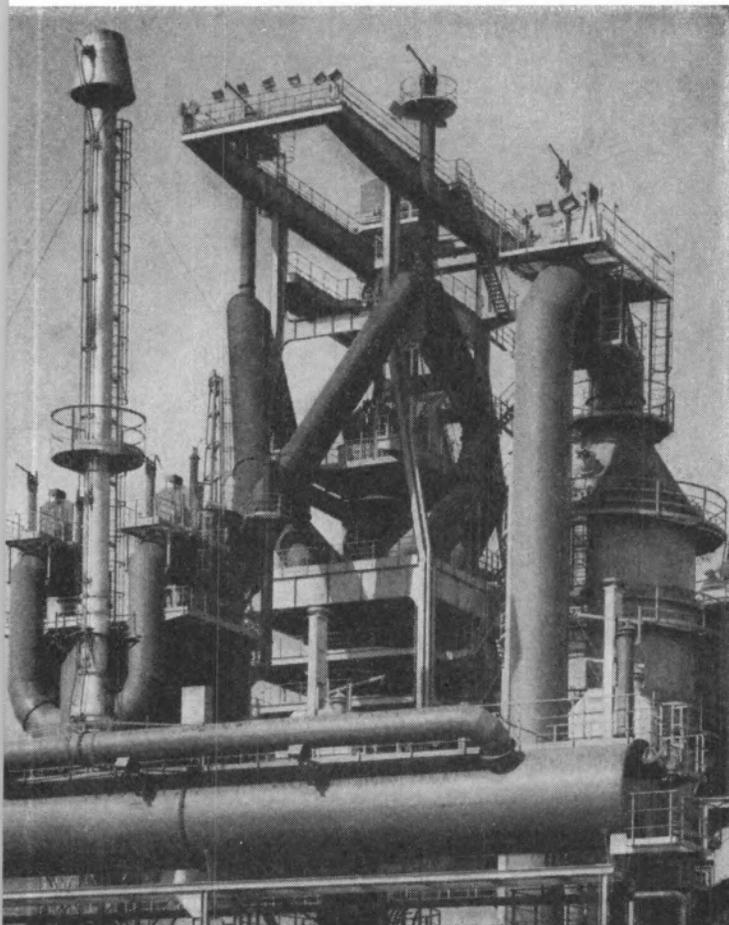
"AMONÍACO PORTUGUÊS", S. A. R. L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

Capital realizado	Esc.: 110 000 000\$00
Investimentos	Esc.: 528 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que a
Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**



aço português
produtos siderúrgicos





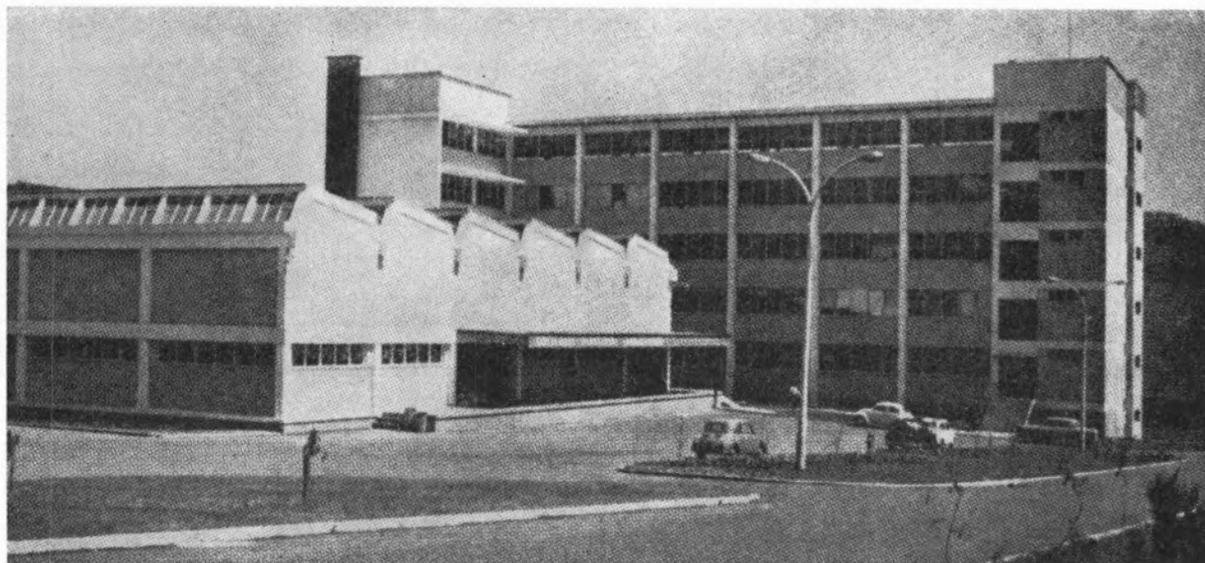
SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



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

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

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

NITRATOS DE PORTUGAL

Rua dos Navegantes, 53-2.º
LISBOA

Produziram em 1964
mais de 140 000 toneladas de:

NITROLUSAL com 20,5 % e 26 % de azoto metade
nítrico, metade amoniacal.

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto.

NITRAPOR — complexo binário com 20 % de azoto
e 18 % de potássio.

Destes quantitativos foram exportados em 1964 para
o estrangeiro, nomeadamente Espanha, Checoslováquia,
Roménia, Rodésias e África do Sul, mais de 50 000
toneladas que corresponderam a cerca de 75 000 con-
tos de divisas entradas no País.

Em ensaios industriais e agrícolas os novos:

NITRAFÓS — complexo binário.

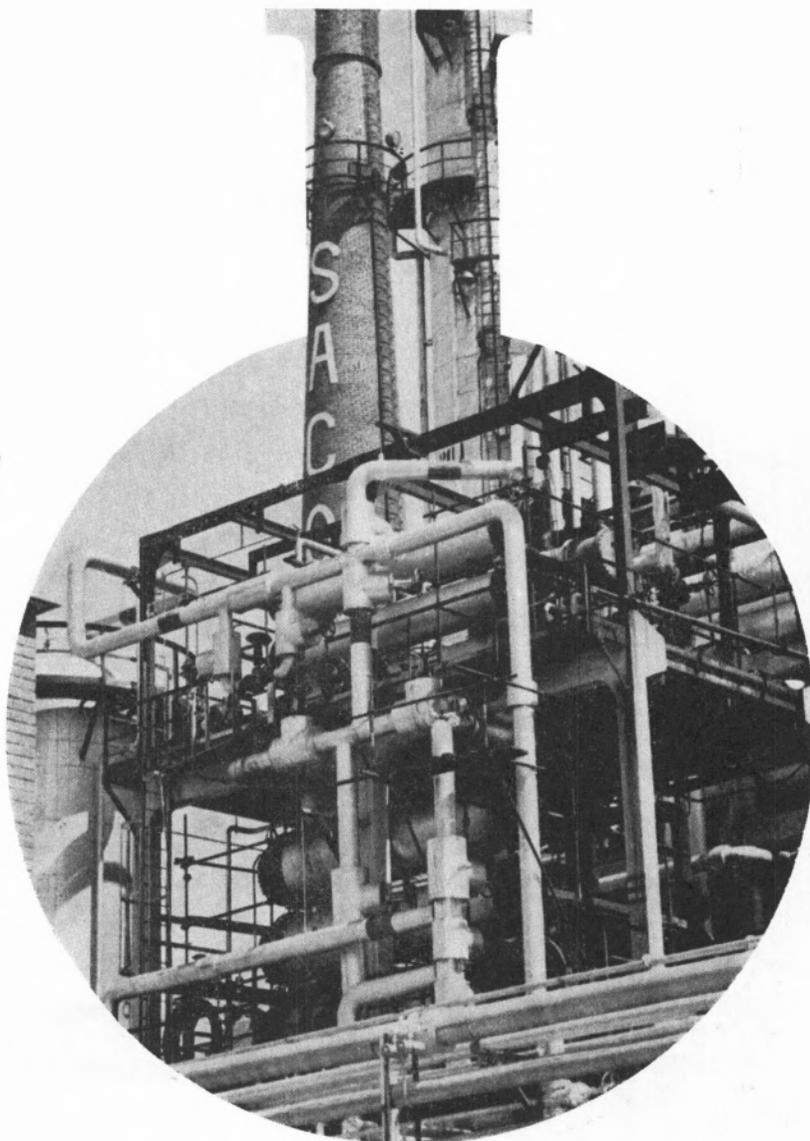
NITRATRES — complexo ternário.



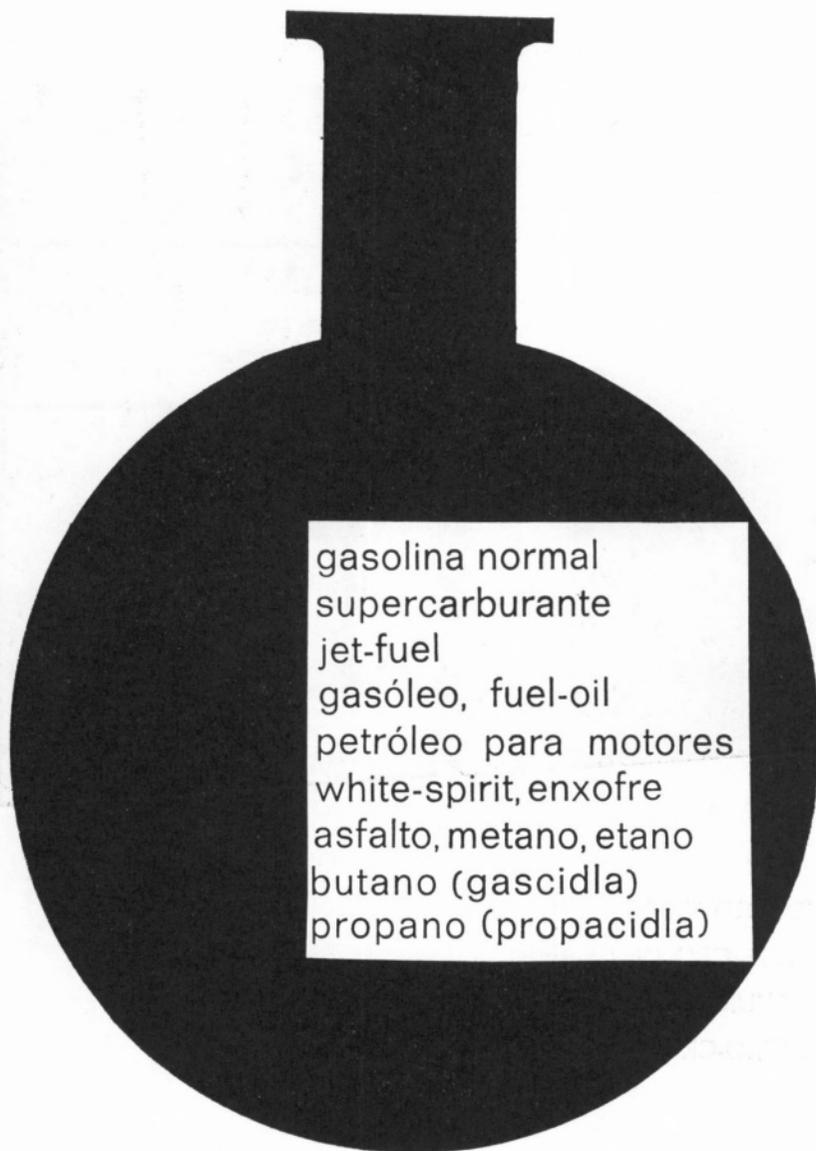
NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.



Os adubos dos NNNN são, sem dúvida, os
ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS. Prefira-os.



O EQUIPAMENTO DA REFINARIA NACIONAL DE CABO RUIVO
GARANTE A BOA QUALIDADE DOS PRODUTOS SACOR

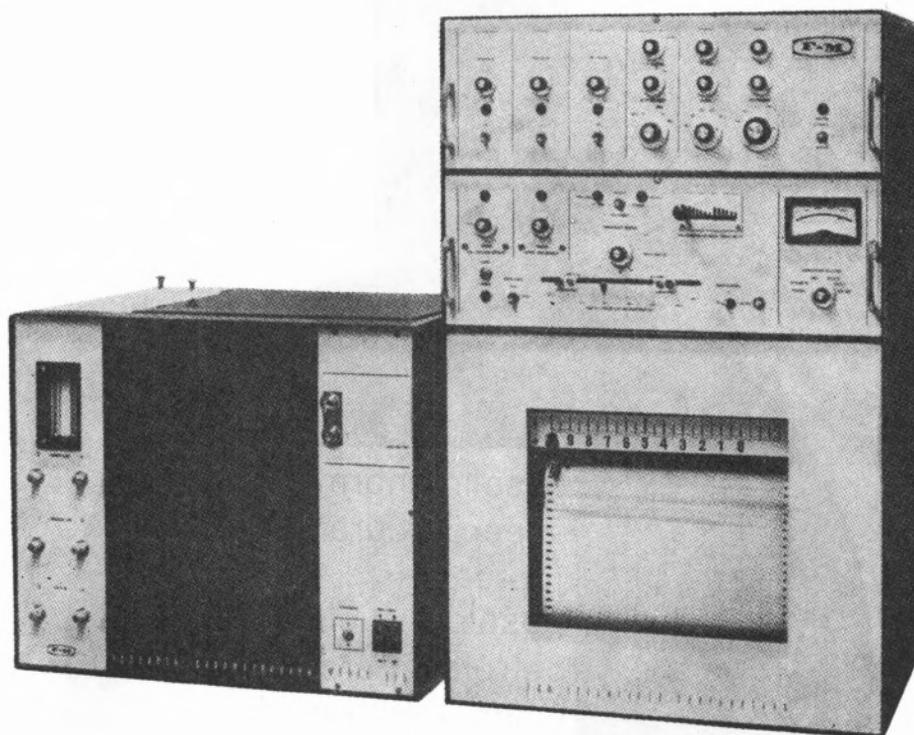


gasolina normal
supercarburante
jet-fuel
gásóleo, fuel-oil
petróleo para motores
white-spirit, enxofre
asfalto, metano, etano
butano (gascidla)
propano (propacidla)

SACOR

CROMATÓGRAFO

F & M



- CONDUTIVIDADE TÉRMICA
- IONIZAÇÃO DE CHAMA
- CAPTURA DE ELECTRÕES
- «MICRO-CROSS SECTION»

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS :

EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO, LDA.

Rua Pedro Nunes, 47 — Lisboa

Telefone 73 34 36

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

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

Elegância e distinção

ATKINSON

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE



MICROSCÓPIOS **GILLETT & SIBERT**

NA INVESTIGAÇÃO
modelo **CONFERENCE**

NA ANÁLISE
modelo **LABLYNX**

NO ENSINO
modelo **LYNX**



GILLETT & SIBERT, LIMITED
LONDON

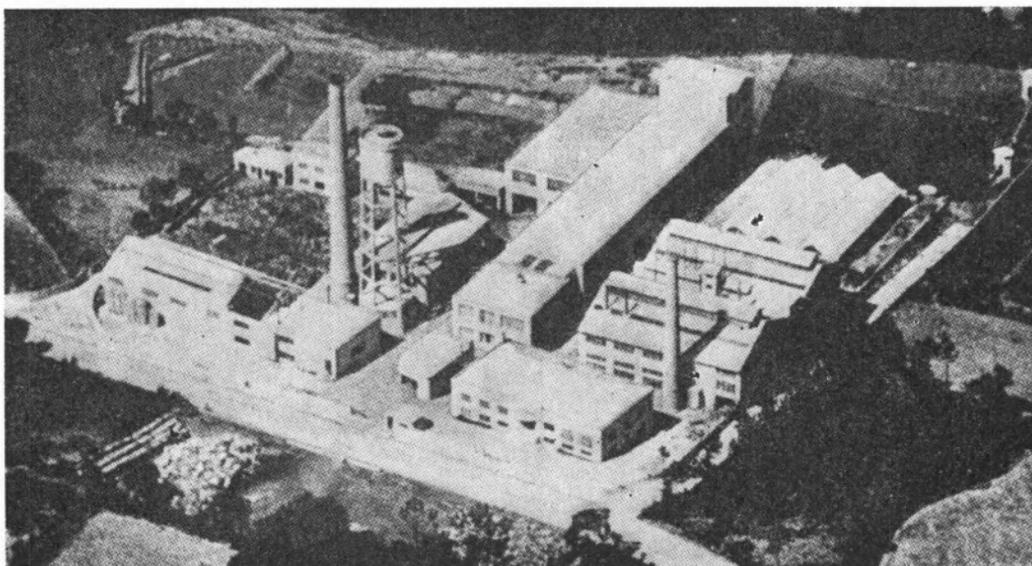


REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

SECÇÃO DE MATERIAL DE LABORATÓRIO

TRAVESSA DO CARMO, 41, 1.º

TELEFONE 36 11 82



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insectidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais

