



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,
Vol. 12, N.º 1,
pp. 1 - 64
Lisboa — 1970



Capa: *Fotografia*
de Paulo Guilherme d'Eça Leal,
gentilmente cedida
pela SACOR
e feita na nova refinaria
do Porto.

índice

M. SPIRO
MAILOO SELVARATNAM

1 AN ANALYSIS OF THE CONDUCTANCES
OF SOME AQUEOUS ACID SALTS

CÉSAR A. NUNES VIANA

9 REACÇÕES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO.
MÉTODOS ANALÍTICOS E GRÁFICOS
PARA RELACIONAR AS CONSTANTES
DE VELOCIDADE DE UMA REACÇÃO
COM A TEMPERATURA E COM A PRESSÃO

R. I. REED

16 THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART IV
THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYL CYCLANES

F. BARREIRA

27 MOBILIDADES IÓNICAS DOS IÕES PICRATO
E TETRA-ALQUILAMÓNIO EM NITROBENZENO A
DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS

V. M. S. GIL
C. F. G. C. GERALDES

32 SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN
COUPLING CONSTANTS.
II-M.O. CALCULATIONS OF SUBSTITUENT EFFECTS
ON THE H-H COUPLING CONSTANTS
OF SUBSTITUTED METHANES

M. ELISABETH FONSECA

36 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO
DO ÁCIDO BENZÓICO
NO SOLVENTE MISTO ÁGUA-ACETONA A 25°C

ACTUALIDADES

KURT JACOBSON

41 PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1969

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

- 42** ASPECTOS MODERNOS DA QUÍMICA-FÍSICA
45 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
46 V SEMANA DE ENGENHARIA QUÍMICO-INDUSTRIAL
46 CURSO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA
47 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
47 REUNIÕES INTERNACIONAIS
58 PUBLICAÇÕES
61 NOVOS PRODUTOS
-

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
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

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

Gravuras, composição e impressão

Gráfica Brás Monteiro - Lisboa

Capa

Luís Filipe de Abreu

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

resumos

AN ANALYSIS OF THE CONDUCTANCES OF SOME AQUEOUS ACID SALTS (ANÁLISE DA CONDUTIBILIDADE DE SOLUÇÕES NÃO AQUOSAS DE SAIS ÁCIDOS)

SPIRO, M., SELVARATNAM, Mailoo

Rev. Port. Quím., 12, 1, (1970) (em inglês)

Analisaram-se, utilizando uma versão do método de Davies adaptada para computador, as condutibilidades a 25°C de soluções aquosas de sais ácidos de sódio e amónio dos ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, málico, maleico, fumárico e o-ftálico. Calcularam-se as condutibilidades iónicas limites dos correspondentes aniões ácidos e apresenta-se a discussão dos resultados obtidos.

REACÇÕES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO. MÉTODOS ANALÍTICOS E GRÁFICOS PARA RELACIONAR AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE UMA REACÇÃO COM A TEMPERATURA E COM A PRESSÃO

VIANA, César A. Nunes

Rev. Port. Quím., 12, 9 (1970) (em português)

Faz-se uma revisão crítica de vários métodos analíticos para relacionar a constante de velocidade de reacções químicas em solução, com a pressão e a temperatura. Mostra-se o carácter empírico deles e discute-se a utilização de métodos gráficos em que os cálculos são feitos sobre curvas experimentais. Considerando as dificuldades associadas à determinação das tangentes às curvas experimentais, necessárias para o cálculo das derivadas de grandezas físicas, estuda-se e propõe-se um novo método rigoroso para as obter.

THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART IV — THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYL CYCLANES (ANÁLISE DE ESTRUTURA. PARTE IV — «ANÁLISE SIMPLIFICADA» DE ALQUILCICLANOS)

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., 12, 16, (1970) (em inglês)

Aplicam-se os métodos de «análise simplificada» ao estudo de alquilciclanos. O método agora utilizado é ligeiramente modificado, sendo o critério de análise baseado na presença de máximos em determinadas séries de razões de abundância de iões. Aplica-se este método a várias categorias de alquilciclanos, discutindo-se as dificuldades relativas a sistemas com dois grupos cíclicos. Incluem-se três apêndices tratando tópicos não estritamente no domínio da química, embora ligados ao problema tratado.

MOBILIDADES IÓNICAS DOS IÕES PICRATO E TETRA-ALQUILAMÓNIO EM NITROBENZENO A DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 12, 27, (1970) (em português)

Calculam-se as mobilidades iónicas do anião picrato e dos catiões tetra-metil, tetra-etil, tetra-n-propil e tetra-n-butilamónio em nitrobenzeno para os intervalos de temperatura entre 20 e 70°C e de pressão entre 1 e 700 atm., utilizando a dependência entre essas mobilidades e os raios iónicos.

SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS. II-M.O. CALCULATIONS OF SUBSTITUENT EFFECTS ON THE H-H COUPLING CONSTANTS OF SUBSTITUTED METHANES (EFEITOS DOS SUBSTITUENTES SOBRE AS CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DE SPIN NUCLEAR. II-CÁLCULOS DE ORBITAIS MOLECULARES DOS EFEITOS DOS SUBSTITUENTES SOBRE AS CONSTANTES DE LIGAÇÃO H-H DE DERIVADOS DE METANO)

GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C.

Rev. Port. Quím., 12, 32 (1970) (em inglês)

Alargou-se a derivados de metano o estudo analítico de efeitos de substituintes nas constantes de acoplamento entre protões geminais em sistemas olefinicos, baseado na teoria de Pople e Santry (2) e realizado anteriormente (12). Obtiveram-se expressões para o efeito de pares de electrões não-ligantes e de orbitais não-ligantes vazias, neste caso com vista à interpretação do efeito de substituintes β electronegativos.

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NO SOLVENTE MISTO ÁGUA-ACETONA A 25°C

FONSECA, M. Elisabeth

Rev. Port. Quím., 12, 36 (1970) (em português)

Determinaram-se as condutibilidades equivalentes de soluções de ácido benzóico em misturas água-acetona, a 25°C e calcularam-se as respectivas constantes de ionização, aplicando os tratamentos de Shedlowsky e de Fuoss-Onsager. Verificou-se que a sua variação com o inverso da constante dieléctrica apresenta um mínimo que se atribui a uma alteração da solvatação.

AN ANALYSIS OF THE CONDUCTANCES OF SOME AQUEOUS ACID SALTS (ANALYSE DE LA CONDUCTIBILITE DE SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS ACIDIQUES)

SPIRO, M., SELVARATNAM, Mailoo

Rev. Port. Quím., 12, 1, (1970) (en anglais)

Avec une version de la méthode de Davies adaptée pour ordinateur on analyse les conductibilités de solutions aqueuses de sels acidiques de sodium et ammonium des acides malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, malique, maleique, fumarique et *o*-phthalique à 25°C. Les conductibilités ioniques limites des anions correspondants sont calculées à partir de cette analyse et la discussion des résultats obtenus est présentée.

REACÇÕES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO. MÉTODOS ANALÍTICOS E GRÁFICOS PARA RELACIONAR AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE UMA REACÇÃO COM A TEMPERATURA E COM A PRESSÃO (REACTIONS CHIMIQUES EN SOLUTION. METHODES ANALYTIQUES ET GRAPHIQUES POUR ETABLIR DES RELATIONS ENTRE LES CONSTANTES DE VITESSE DES REACTIONS ET LA TEMPERATURE ET LA PRESSION)

VIANA, César A. Nunes

Rev. Port. Quím., 12, 9 (1970) (en portugais)

On fait une étude critique de quelques méthodes analytiques pour établir des relations entre les constantes de vitesse de réactions chimiques en solution avec la température et la pression. On montre la nature empirique de ces méthodes et l'avantage d'avoir recours à des méthodes graphiques, par ce que dans ces cas on fait les calculs sur une base expérimental. Étant donné qu'il est difficile d'obtenir à partir des tangentes à une courbe expérimentale les valeurs les plus probables de grandeurs dérivées, on a étudié et on propose une nouvelle méthode qui permet de déduire des valeurs d'une plus grande rigueur.

THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART IV—THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYL CYCLANES (L'ANALYSE DE STRUCTURES. PART IV—L'ANALYSE «NAÏVE» DES ALQUILCYCLANES)

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., 12, 16 (1970) (en anglais)

Les méthodes d'analyse «naïve» sont appliquées aux alquilyclanes. La méthode employée est légèrement modifiée, le critérium d'analyse étant la présence d'un maximum local dans des séries de valeurs de raisons d'abondance d'ions. Plusieurs catégories d'alquilyclanes sont examinées et la difficulté particulière des systèmes avec deux groupes cycliques est discuté. On présente, en annexe, quelques questions qui tandis que n'étant pas exactement dans le domaine de la chimie sont liées au problème.

Rev. Port. Quím., 12, (1970)

résumés

MOBILIDADES IÓNICAS DOS IÕES PICRATO E TETRA-ALQUILAMÓNIO EM NITROBENZENO A DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS (MOBILITES IONIQUES DES IONS PICRATE ET TETRA-ALQUILAMONIUM EN NITROBENZENE A DIFERENTES PRESSIONS ET TEMPERATURES)

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 12, 27, (1970) (en portugais)

On calcule les mobilités ioniques de l'anion picrate et des cations tétra-méthyl, tétra-éthyl, tétra-*n*-propyl et tétra-*n*-butylammonium en nitrobenzène pour des intervalles de température entre 20 et 70°C et de pression entre 1 et 700 atm., avec utilisation de la dépendance entre ces mobilités et les rayons ioniques.

SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS. II-M.O. CALCULATIONS OF SUBSTITUENT EFFECTS ON THE H-H COUPLING CONSTANTS OF SUBSTITUTED METHANES (EFFETS DES SUBSTITUANTS SUR LES CONSTANTES DE COUPLAGE DE SPIN NUCLEAIRE. II-CALCULE D'ORBITAUX MOLECULAIRES DES EFFETS DES SUBSTITUANTS SUR LES CONSTANTES DE LIAISON H-H DE DERIVES DU METHANE)

GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C.

Rev. Port. Quím., 12, 32 (1970) (en anglais)

On a étendu l'étude analytique antérieure des effets de substituants sur les constants de couplage géminaux H-H pour des systèmes oléphiniques, basés sur la théorie de Pople-Santry, aux dérivés du méthane. On a obtenu des expressions pour l'effet des paires d'électrons libres et des orbitales vides de non-liaison; les résultats du dernier cas sont importants pour l'interprétation de l'effet des substituants β -électronégatives.

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NO SOLVENTE MISTO ÁGUA-ACETONA A 25°C (DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'IONISATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE DANS LE SOLVENT MIXTE EAU-ACETONE A 25°C)

FONSECA, M. Elisabeth

Rev. Port. Quím., 12, 36 (1970) (en portugais)

On a déterminé les conductibilités équivalentes de solutions d'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone, à 25°C. Les constantes de ionisation ont été calculées, appliquant les théories de Shedlowsky et de Fuoss-Onsager. Le graphique de la constante de ionisation, en fonction de l'inverse de la constante diélectrique, a un minimum qu'on a attribué à un changement de solvation.

abstracts

AN ANALYSIS OF THE CONDUCTANCES OF SOME AQUEOUS ACID SALTS

SPIRO, M., SELVARATNAM, Mailoo

Rev. Port. Quím., 12, 1, (1970) (in English)

The literature conductances of the sodium and ammonium acid salts of malonic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, malic, maleic, fumaric and *o*-phthalic acids, in water at 25°C, have been analysed by a computer version of the method of Davies. From the results the limiting ionic conductances of the corresponding acid anions have been derived and discussed.

REACÇÕES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO. MÉTODOS ANALÍTICOS E GRÁFICOS PARA RELACIONAR AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE UMA REACÇÃO COM A TEMPERATURA E COM A PRESSÃO (CHEMICAL REACTIONS IN SOLUTION. ANALYTICAL AND GRAPHICAL METHODS RELATING RATE CONSTANTS WITH TEMPERATURE AND PRESSURE)

VIANA, César A. Nunes

Rev. Port. Quím., 12, 9 (1970) (in Portuguese)

A critical revision on several analytical methods relating reaction rate constants in solution with temperature and pressure is presented. The empirical feature of such methods is emphasized and the advantage of using graphical methods is discussed on the basis that the calculations are carried out on experimental curves. Considering the difficulties associated with the determination of tangents to experimental curves in order to calculate the derivatives of thermodynamic quantities, a new accurate method is proposed.

THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART IV — THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYL CYCLANES

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., 12, 16, (1970) (in English)

The methods of «naive analysis» have been extended to alkylcyclohexanes. The method has been slightly modified and the criterion of analysis is the presence of a local maximum in the series of ratios. Various categories of alkylcyclohexanes are examined and the particular difficulty of systems with two cyclic groups discussed. Three appendices are included dealing with some topics not strictly in the province of chemistry.

MOBILIDADES IÓNICAS DOS IÕES PICRATO E TETRA-ALQUILAMÓNIO EM NITROBENZENO A DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS (IONIC MOBILITIES OF PICRATE AND TETRA-ALQUILAMMONIUM IONS IN NITROBENZENE AT DIFFERENT PRESSIONS AND TEMPERATURES)

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 12, 27, (1970) (in Portuguese)

Ionic mobilities are calculated for the picrate anion and for the tetra-methyl, tetra-ethyl, tetra-*n*-propyl and tetra-*n*-butylammonium cations in nitrobenzene for the temperature range between 20 and 70°C and pressure range between 1 and 700 atm. Dependence between those mobilities and ionic radii are used.

SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS. II-M.O. CALCULATIONS OF SUBSTITUENT EFFECTS ON THE H-H COUPLING CONSTANTS OF SUBSTITUTED METHANES

GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C.

Rev. Port. Quím., 12, 32, (1970) (in English)

The previous analytical treatment of substituent effects on geminal H-H coupling constants for olefinic systems (12), based upon the Pople-Santry theory (2), was extended to methane derivatives. Expressions were obtained for the effect of electron lone-pairs and of vacant non-bonding orbitals, the results for the latter case being important for the interpretation of the effect of electro-negative β -substituents.

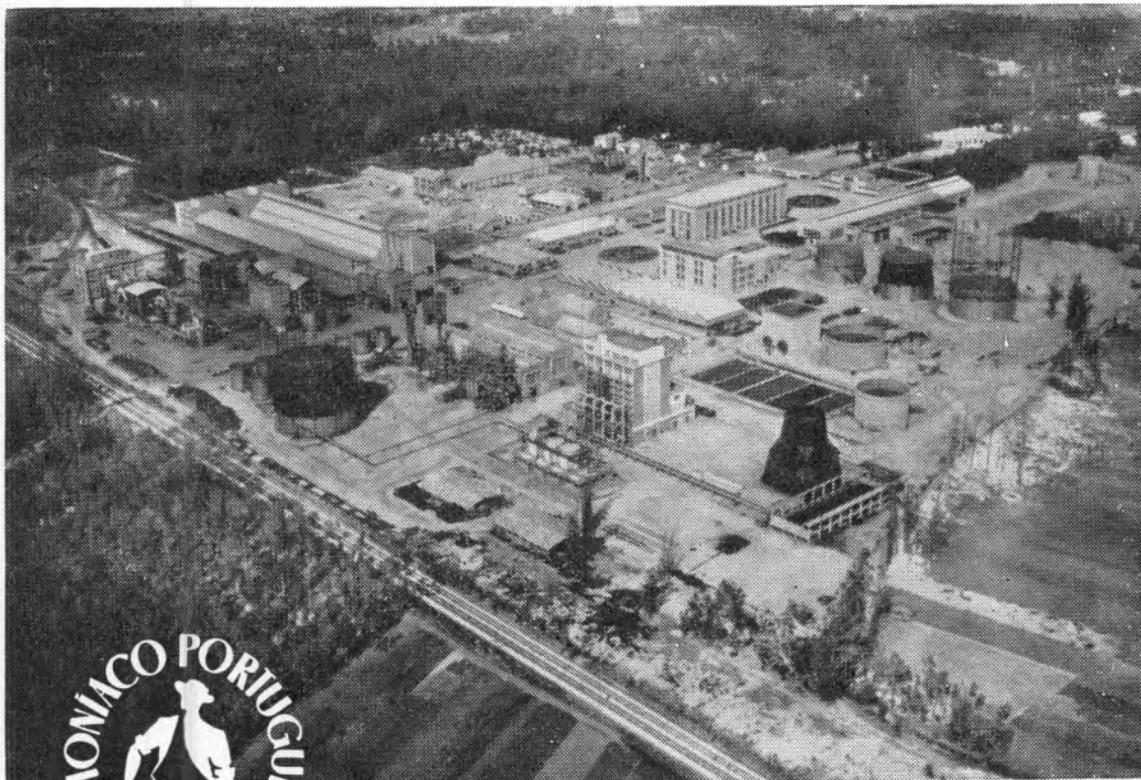
DETERMINAÇÃO DA CONSTATANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NO SOLVENTE MISTO ÁGUA-ACETONA A 25°C (DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANT OF BENZOIC ACID IN ACETONE-WATER SOLVENT AT 25°C)

FONSECA, M. Elisabeth

Rev. Port. Quím., 12, 36 (1970) (in Portuguese)

The equivalent conductances of benzoic acid in acetone-water mixtures were determined, at 25°C. The ionization constants were derived by the Shedlowsky and Fuoss-Onsager methods. The plot of the ionization constant against the reciprocal of the dielectric constant shows a minimum that was attributed to a change on the solvation mechanism.

«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.



Instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS, S.A.R.L., em Estarreja

SULFATO DE AMÓNIO

O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.

(Um tratado para a resolução de problemas dos
cientistas investigadores e analistas
... da maior fonte de
instrumentos analíticos do mundo)

varian analytical instrument division

NMR, EPR e espectrómetros de massa para determinar
estruturas moleculares; sistemas de dados para
instrumentos analíticos.

cary instruments

espectrofotómetros e electrómetros de lâmina
vibrante (electro vibradores) que servem as
ciências biológicas, físicas e químicas.

varian techtron

espectrofotómetros de precisão e acessórios para
análise química por absorção atómica.

varian aerograph

a mais completa e versátil linha de cromatógrafos
de fase gasosa, sistemas de computação de dados em CG,
radiodensitómetros para cromatografia em camada fina,
e detectores de cromatografia de fase líquida.



Representantes exclusivos para Portugal:

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.º, LDA.
(Casa fundada em 1854)

Rua de Santo António, 137-145— PORTO

Rua Antero de Quental, 17-1.º — LISBOA

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

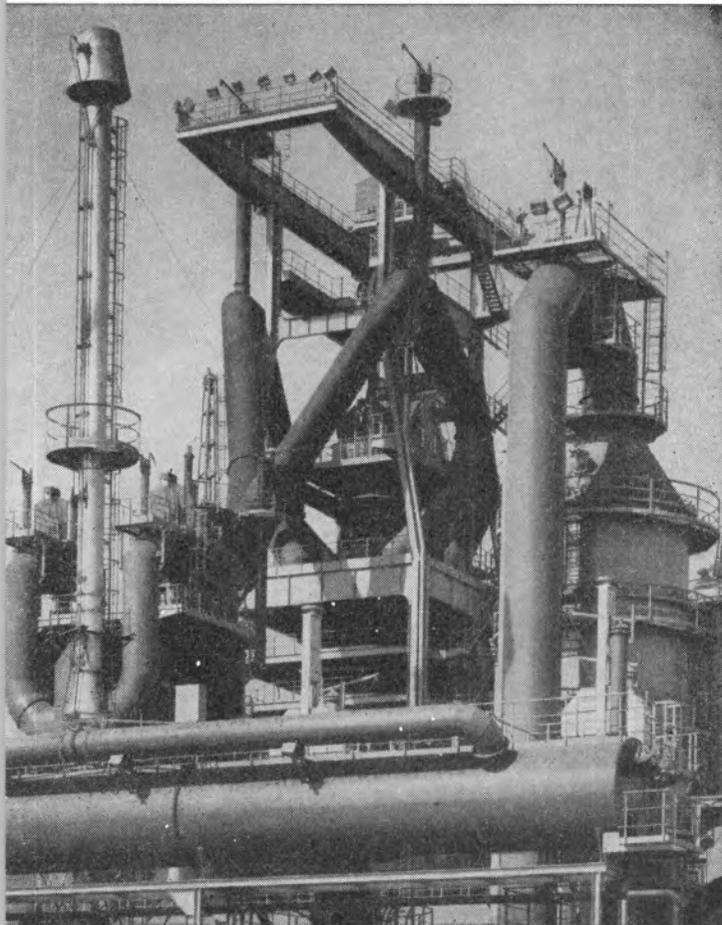
CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

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



**aço português
 produtos siderúrgicos**

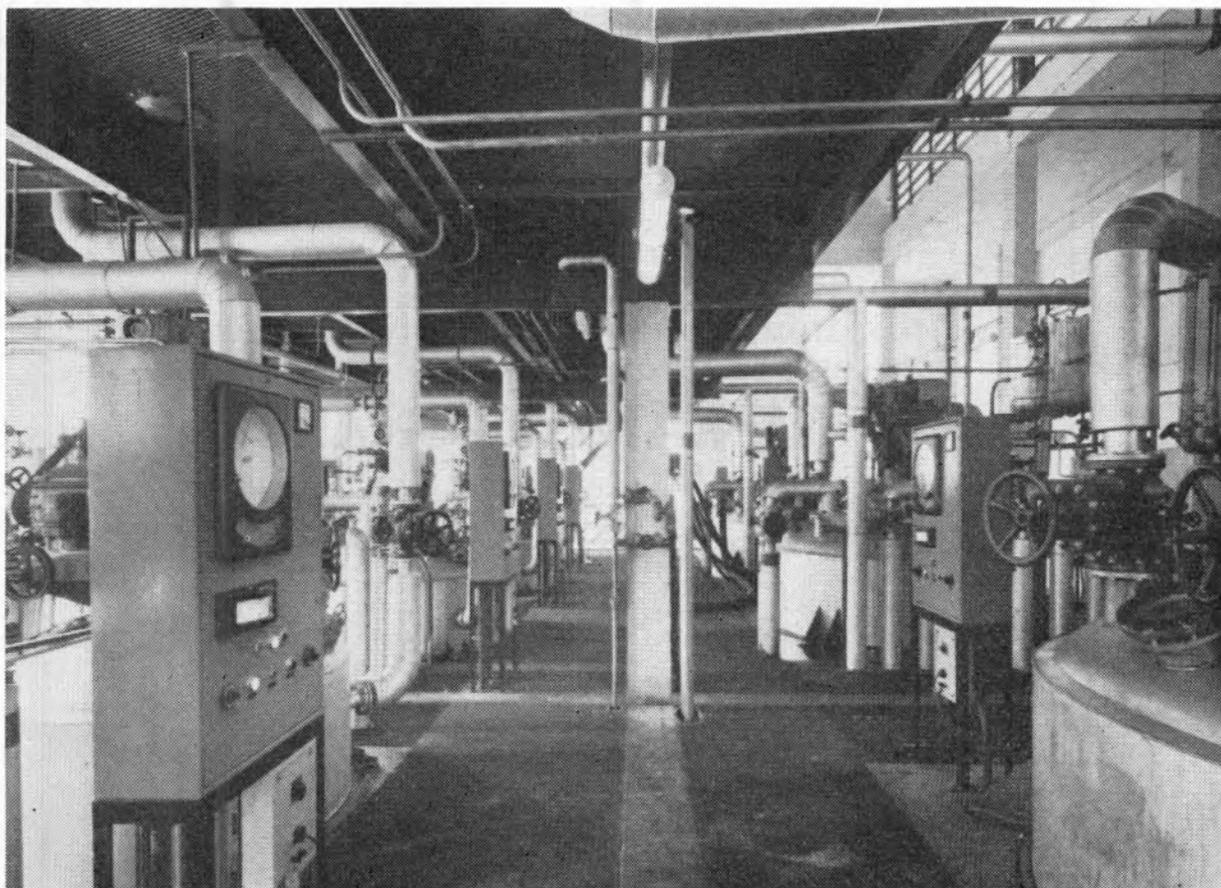
**SIDERURGIA
 NACIONAL S. A. R. L.**

RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA

VIII



Rev. Port. Quím., 12, (1970)



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

ANTIBIÓTICOS (MATÉRIA-PRIMA)
ESPECIALIDADES FARMACÊUTICAS
SUB-PRODUTOS PARA ALIMENTAÇÃO ANIMAL

INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO

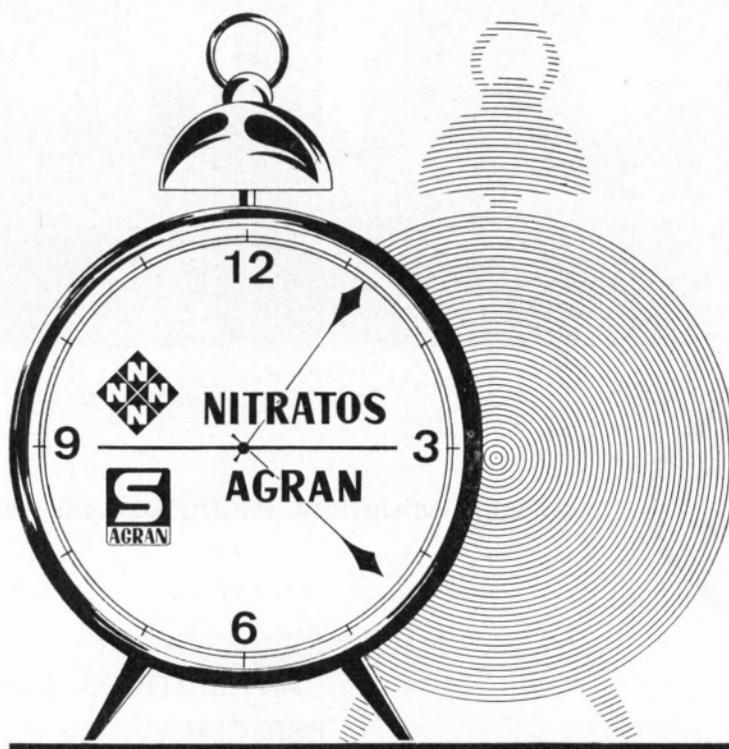
ATRAL-CIPAN

PRESENTE NOS MERCADOS NACIONAIS E ESTRANGEIROS

FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TEL 91120/1
DEP. PROP.: AV. GOMES PEREIRA 74 • LISBOA 4 • TEL. 704151
END. TELEG.: CIPAN

Em qualquer hora, em qualquer dia
o seu problema de adubação ou de
fitossanidade pode ser resolvido
com os produtos

NITRATOS · AGRAN



Recorte pelo traçado e cole num postal enviando
para

NITRATOS — Apartado 2931 — LISBOA

Estou interessado em receber literatura e documen-
tação técnica sobre produtos dos Nitratos-Agran.

19

CHUMBO electrolítico

na construção civil:

fabrico de tubagens para água,
esgotos, gases, líquidos corrosivos •
construção de tubos de queda,
algerozes, tanques, etc. •

na indústria química:

fabricação de pigmentos,
tais como zarcão e a alvaiade •
fabricação de insecticidas
e de compostos à base de chumbo, etc. •

na indústria eléctrica:

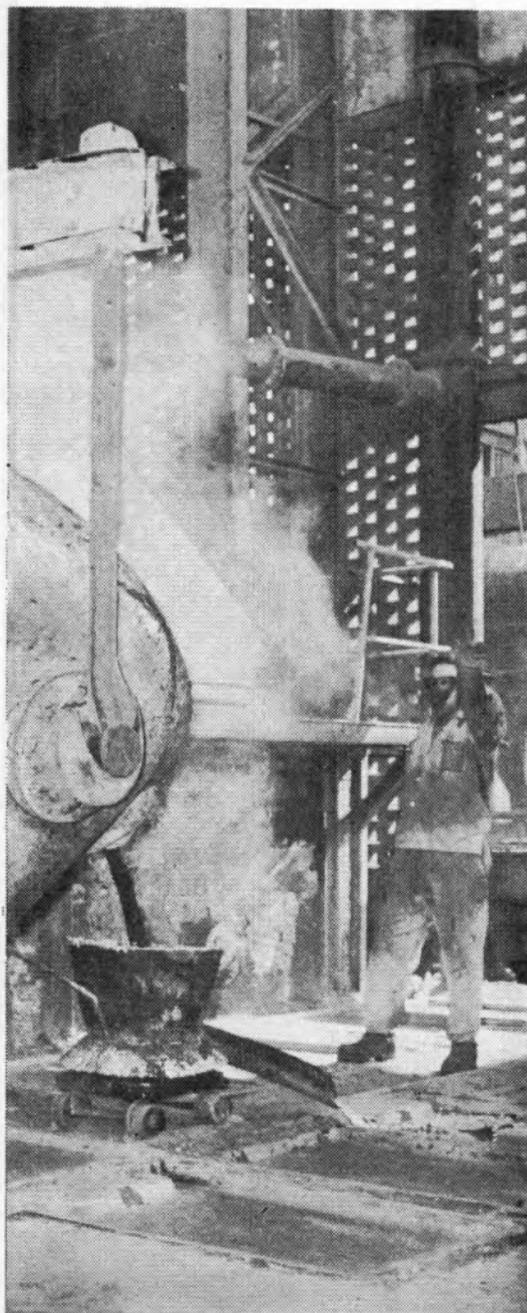
revestimento de cabos
condutores de electricidade •
fabrico de acumuladores •

na indústria metalúrgica:

fabrico de numerosas ligas metálicas,
tais como, as de estanho (para soldadura),
as de antimónio (para caracteres de imprensa)
as de bismuto (de baixo ponto de fusão), etc. •

na indústria nuclear:

protecção contra radiações •



SPP

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



UTILIZAMOS

meios de
entrega
eficientes;
embalagens
apropriadas,
satisfazendo
ensaios de controle

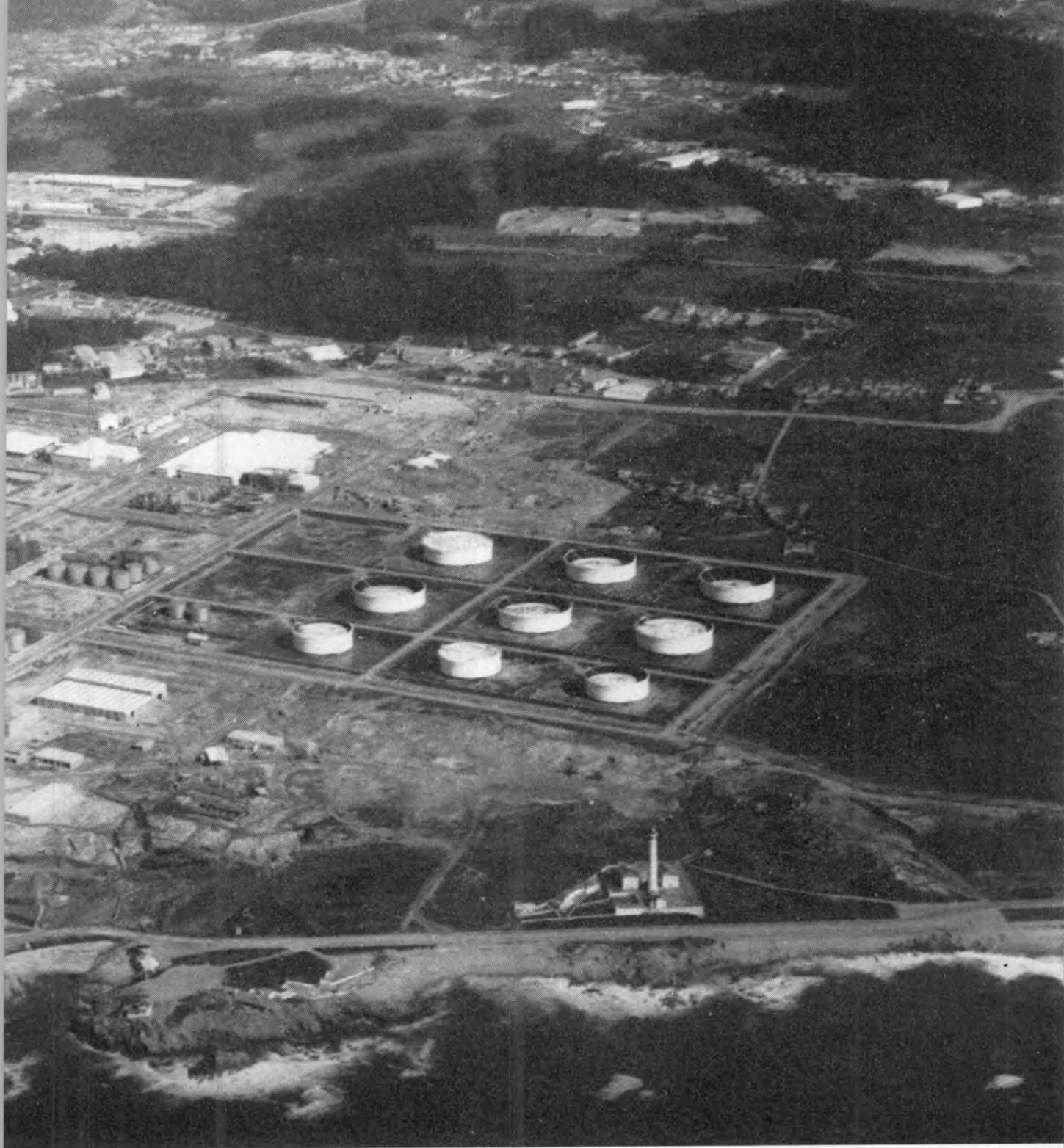
OFERECEMOS

assistência técnica
para a realização
mais conveniente
da entrega,
armazenagem
e utilização
dos produtos



o maior conjunto industrial realizado de

Produções principais:	<i>combustíveis</i>	2 000 000 t/ano
	<i>óleos lubrificantes</i>	100 000 t/ano
	<i>parafinas industriais</i>	5 000 t/ano
	<i>massas lubrificantes</i>	2 000 t/ano
	<i>asfalto</i>	30 000 t/ano
	<i>enxofre puro</i>	4 000 t/ano



na só vez em Portugal

SACOR REFINARIA DO PORTO

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

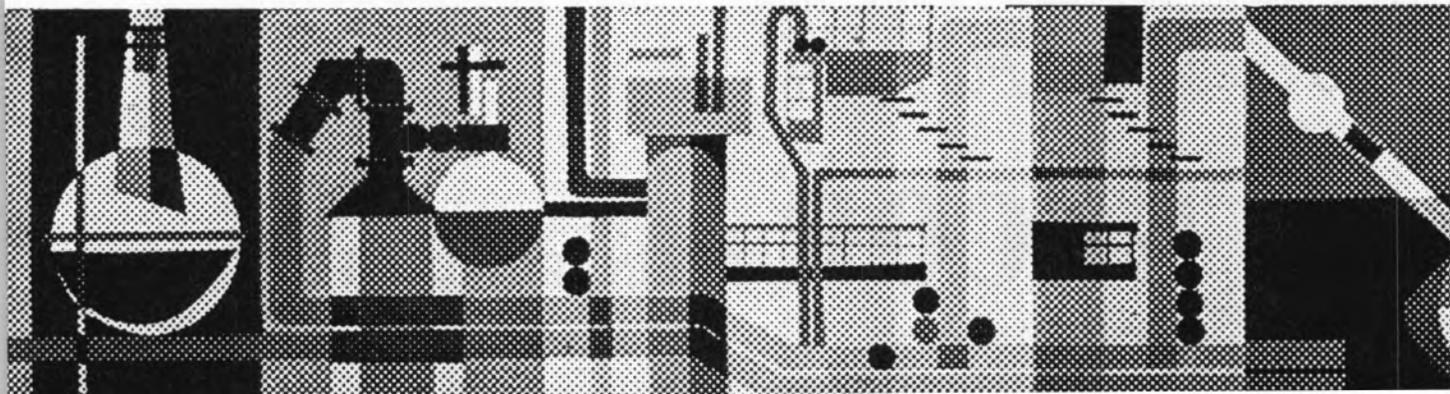
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

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

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

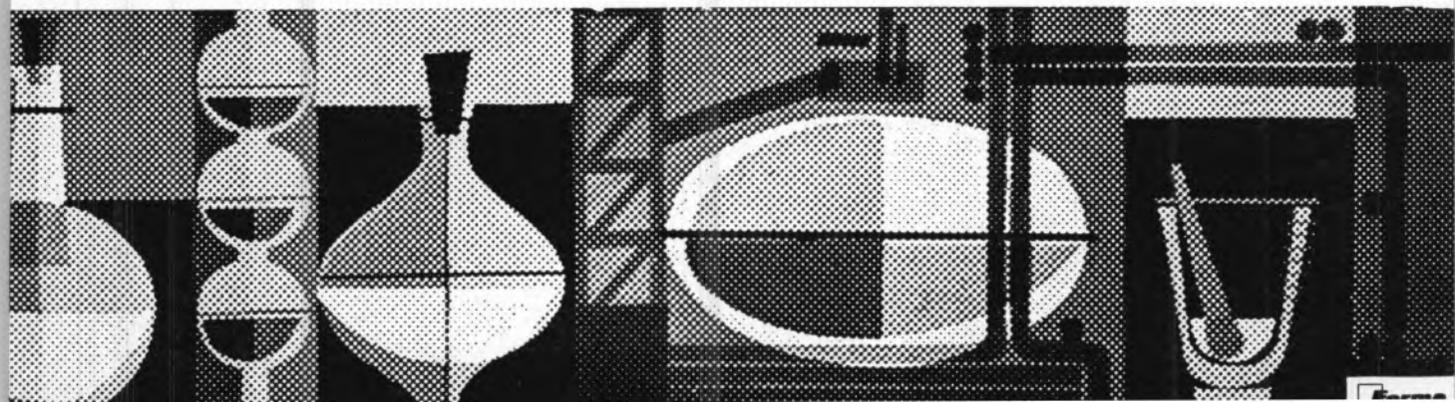
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31





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

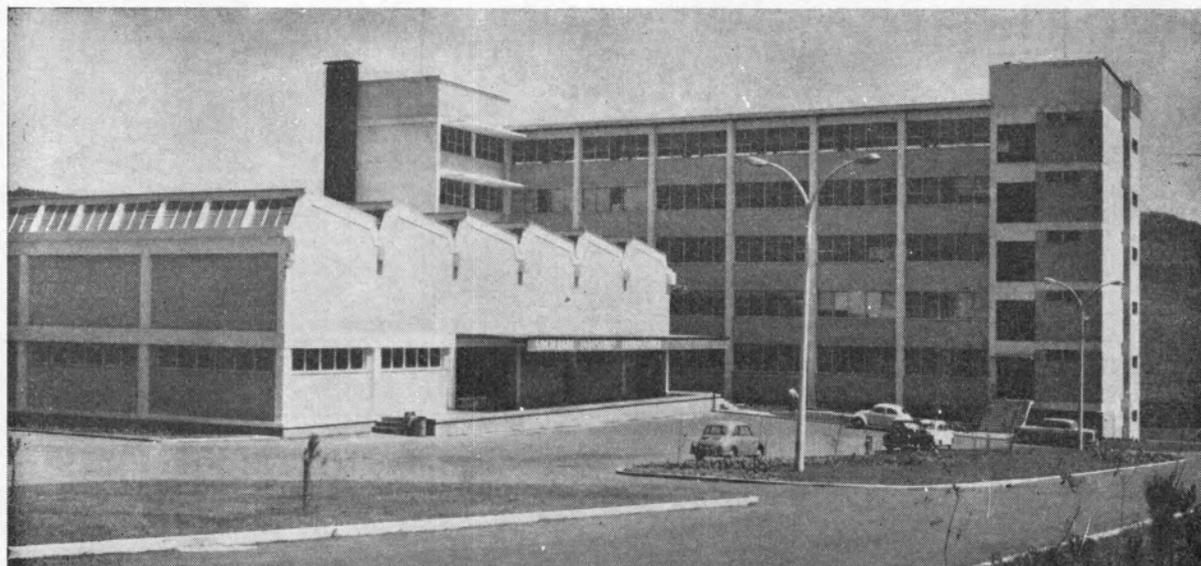
$$y = K_3 \frac{dx}{0.4} + K_2 x + K_1 \int_1^{t_2} x \, dt$$



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

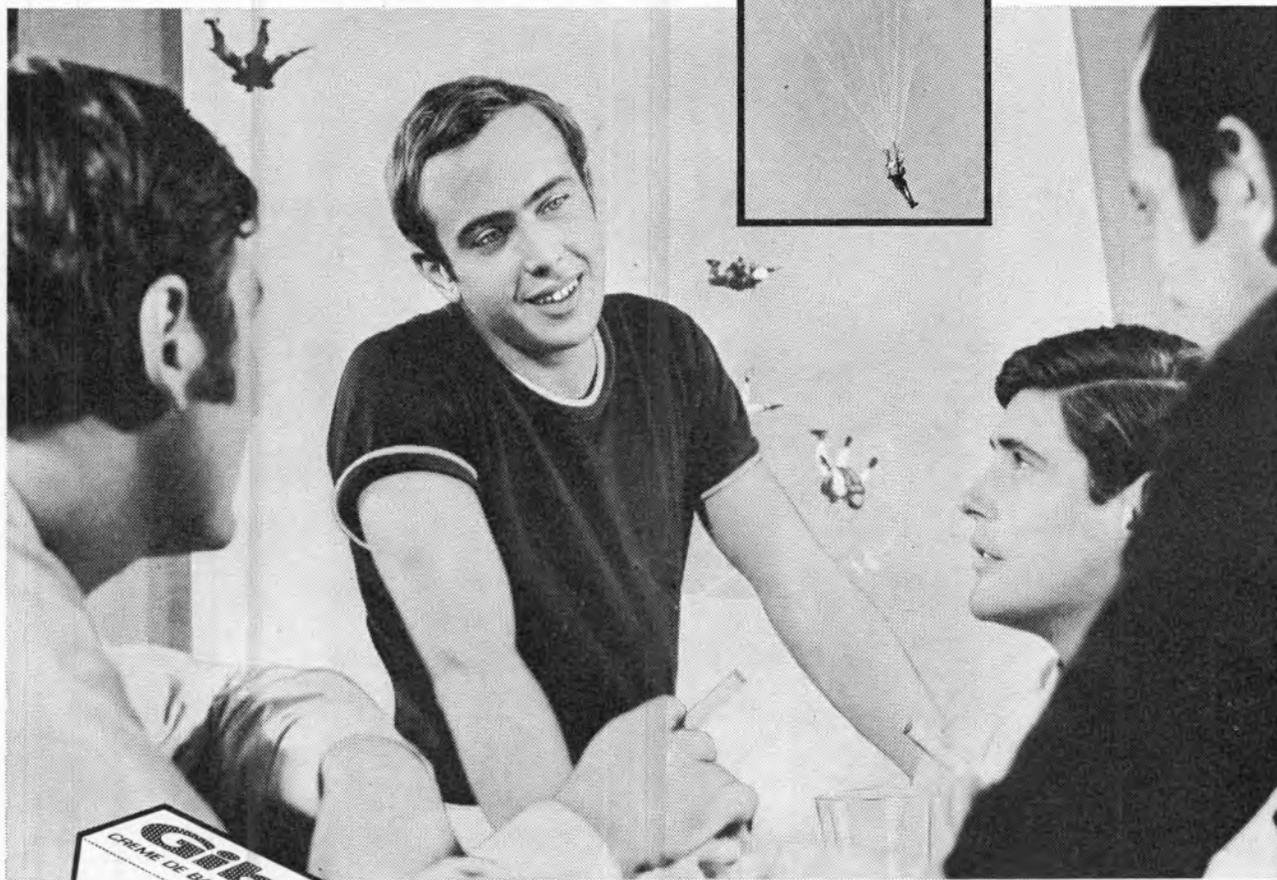
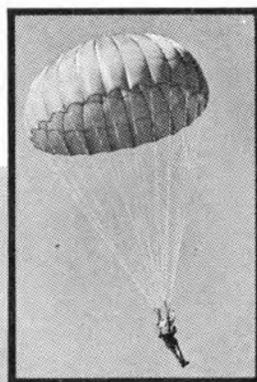
**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589
WISEU — 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

ele usa creme de barbear **Gibbs**



Gibbs é o único creme de barbear especial para a barba dura — a barba dos homens másculos.

- Porque só Gibbs produz uma espuma abundante e espessa — espuma que amacia bem a barba, preparando-a para um escanhoado suave e perfeito.
- Porque só Gibbs contém G-11 — o poderoso anti-séptico protector da pele.

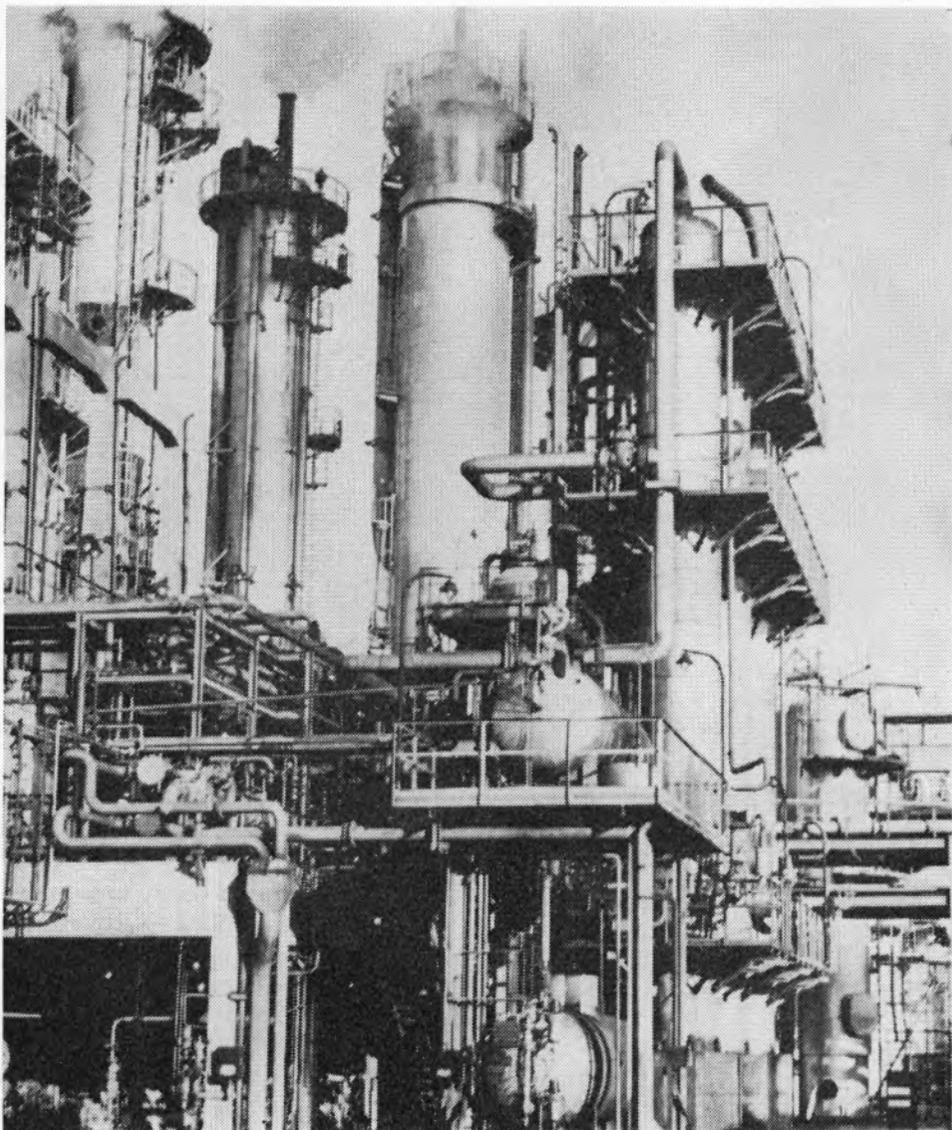
Creme de barbear Gibbs — agora também na variedade mentolado.

Gibbs são para homens

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



Vista parcial das unidades de produção de hidrogénio e gás da cidade

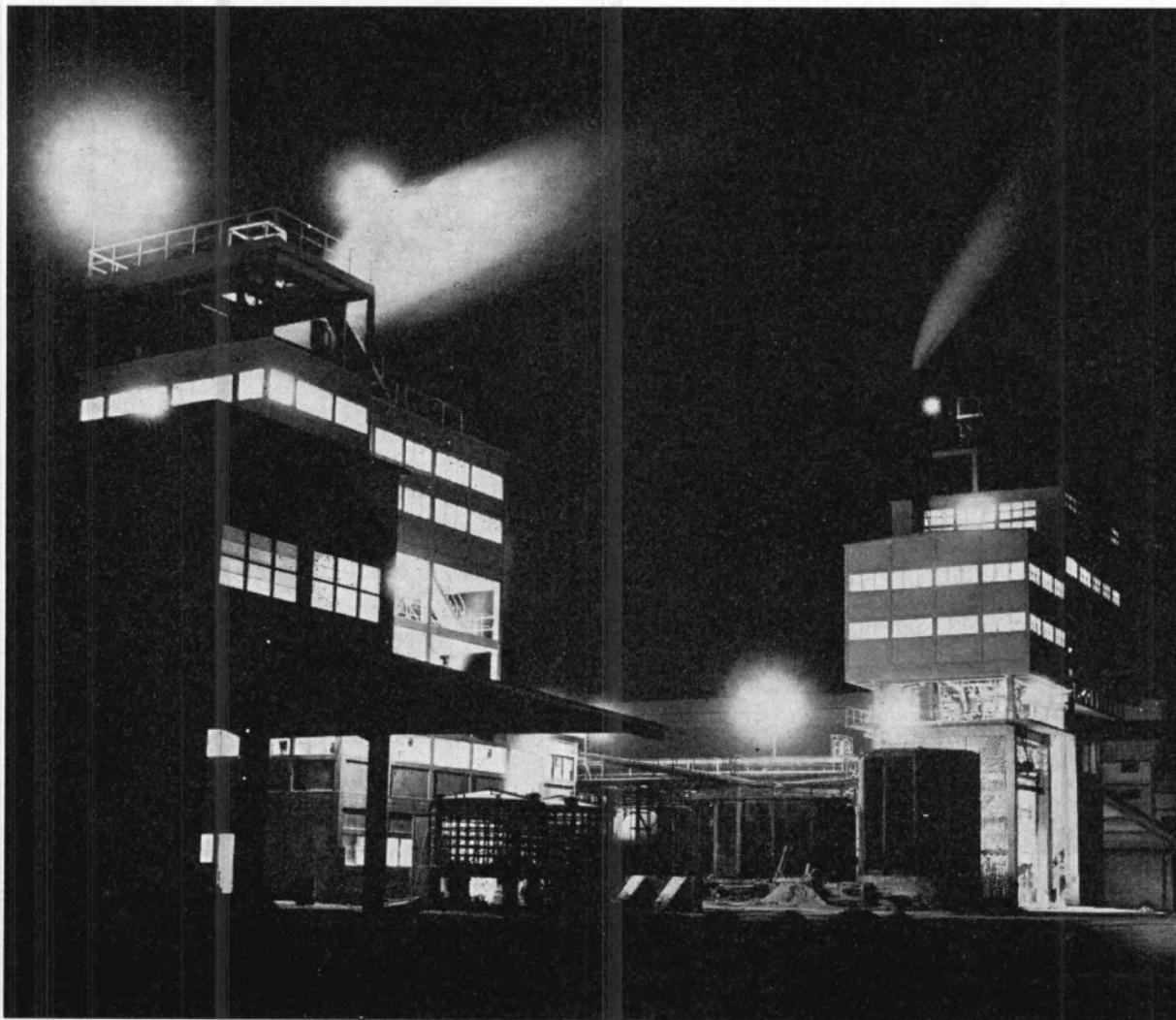
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAs, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

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



"SAPEC"

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL

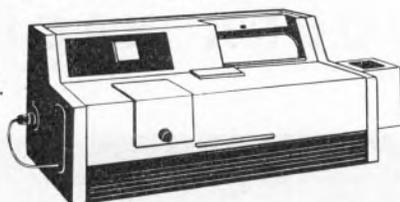


INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

precisos, robustos e económicos

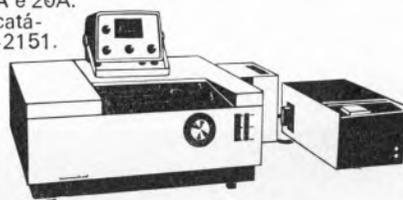
Espectrofotómetro Spectronic 505

A melhor aquisição em espectrofotómetros regis-
tadores automáticos; de feixe-duplo, dupla rede
de difracção. Banda espectral estreita e constante
—5A e 50A. Velocidade de registo variável.
Gráfico de
grandes
dimensões.
Peça o catá-
logo 33-2009.



Espectrofotómetro "Precision"

Aparelho de grande precisão e reproductibilidade;
escala de leitura directa, manejo extremamente
fácil e rápido. Grande compartimento porta-amostra.
Banda constante
—2A, 5A e 20A.
Peça o catá-
logo 33-2151.



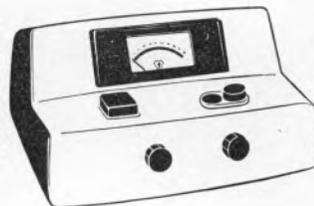
Espectrofotómetro Spectronic 600

Dotado de três velocidades sincronizadas, este rá-
pido e preciso espectrofotómetro de leitura directa,
pode tornar-se facilmente num apa-
relho registador. Precisão
de comprimento
de onda e banda
espectral cons-
tante—5A, em
toda a gama.
Peça o catá-
logo 33-2133.



Colorímetro/Espectrofotómetro Spectronic 20

O aparelho no seu gé-
nero de maior venda
em todo o mundo.
Notável pela estabili-
dade, precisão, robus-
tez, fácil manejo e
baixo custo. Peça o
catálogo 33-266.



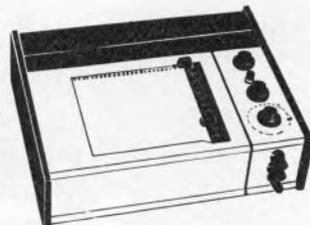
Computador de concentrações II

Um meio rápido, simples,
económico e totalmente
automático de se obter
leituras de concentração
para qualquer solução
obedecendo à lei de Beer.
Funciona com qualquer
espectrofotómetro
Bausch & Lomb e pode
ser adaptado a muitos
outros instrumentos.
Peça o catálogo 33-6008.



Registadores V.O.M.

Registadores de grá-
fico contínuo que me-
dem e registam volts,
ohms e miliampères
directamente. Três
modelos com sensibi-
lidades diferentes e
um modelo log/linear.
Peça o cat. 37-2194.



BAUSCH & LOMB



representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C^ª, L^ª
PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. P.P.C.A. 20254
LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-19 - TELEFS. 553366 E 535038

M. SPIRO

MAILOO SELVARATNAM (*)

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



AN ANALYSIS OF THE CONDUCTANCES OF SOME AQUEOUS ACID SALTS (*)

The literature conductances of the sodium and ammonium acid salts of malonic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, malic, maleic, fumaric and o-phthalic acids, in water at 25°C, have been analysed by a computer version of the method of Davies. From the results the limiting ionic conductances of the corresponding acid anions have been derived and discussed.

1 — CONDUCTANCE OF SIMPLE ELECTROLYTE SOLUTIONS

Electrochemists in the conductance field have worked almost entirely with solutions that contain only one kind of cation and one kind of anion. The equations relating the equivalent conductance Λ of such a solution to the normality C are now well known. For a completely dissociated electrolyte, like NaCl in water, the limiting Debye-Hückel-Onsager equation applicable to very dilute solutions is

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{C} \quad (1)$$

where the limiting slope S is given by

$$S = \theta\Lambda^0 + \sigma \quad (2)$$

for 1:1 electrolytes. θ and σ are the relaxation and electrophoretic coefficients, respectively, with values of 0.229 and 60.6 in water at 25°C. For higher concentrations, extended theoretical equations of the form

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{C} + EC \log C + J_1C - J_2C^{3/2} \quad (3)$$

have been derived by Fuoss (1,2), Pitts (3,4), and their co-workers. J_1 and J_2 are functions of a , the distance of closest approach of cation and anion, but there is still some disagreement (2,4) over the exact nature of J_1 and J_2 . Because of this, the equation put forward by Robinson and Stokes (5) can prove useful

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{S\sqrt{C}}{1 + B\sqrt{C}} \quad (4)$$

where $B = 0.329 \times 10^8$ for 1:1 electrolytes in water at 25°C. Many such electrolytes have a values close

(*) Present address: Chemistry Department, University of Ceylon, Peradeniya, Ceylon.

(†) Based on a lecture delivered at the Núcleo de Química-Física, Faculdade de Ciências, Lisboa, on 20th March 1969.

to 3×10^{-8} cm so that $Ba \approx 1$, and we employ in this paper the approximate equation

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{S\sqrt{C}}{1 + \sqrt{C}} \quad (5)$$

which involves no empirical parameter except Λ^0 , the limiting equivalent conductance.

When the electrolyte is incompletely dissociated, as is CH_3COOH in water, these equations require two modifications:

- (i) C must be replaced by the ionic concentration αC , where α is the degree of dissociation.
- (ii) Λ must be replaced by Λ/α , the equivalent conductance of the dissociated portion of the electrolyte in the solution concerned.

2—CONDUCTANCE OF COMPLEX ELECTROLYTE SOLUTIONS

The majority of electrolyte solutions contain more than two types of ion, and little attention has been paid to these. The best approach is that of Davies (6) who equated the experimental specific conductivity κ_{soln} to the sum of the specific conductivities of all the ions in the solution:

$$\kappa_{\text{soln}} = \sum_i \kappa_i = 10^{-3} \sum_i \lambda_i C_i \quad (6)$$

where C_i is the equivalent concentration of ion i and λ_i is its equivalent conductance. A conductance equation such as 5 can then be applied to each λ_i , e.g., for any univalent ion

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - \frac{(\theta \lambda_i^0 + \frac{1}{2} \sigma) \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (7)$$

Since the solution contains several different ions all of which affect the formation of «ionic atmospheres», the concentration term in 5 is replaced in 7 by the ionic strength I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i M_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i C_i |z_i| \quad (8)$$

where M_i is the molarity and z_i the algebraic charge number of species i .

Numerical analysis of the experimental conductance data of complex electrolytes can therefore fall into two parts:

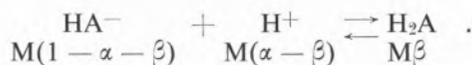
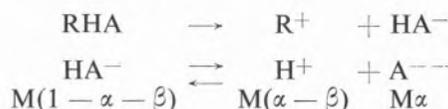
- (i) Solution of the equilibrium equations to yield the concentrations, C_i , of every species present.
- (ii) Application of the conductance equations 6 and 7. In particular, if λ^0 of every ion except one is known, then λ^0 of the remaining ion can be calculated.

3—SOLUTIONS OF ACID SALTS

Good examples of complex electrolytes are acid salts of formula RHA ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{or } \text{NH}_4$) which in solution dissociate to give the ions R^+ , H^+ , HA^- , and A^{--} . The literature contains numerous experimental conductance results on aqueous RHA solutions, many of them either partially or completely unanalysed or analysed using out-of-date equilibrium constants. In this paper we shall carry out complete numerical analyses of several sets of data using more modern dissociation constants, in order to calculate the limiting ionic conductances of various acid anions.

3.1—EVALUATION OF EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS

In an M molar solution of a salt RHA the following equilibria are set up:



Hence

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{HA}^-\}}{\{\text{H}_2\text{A}\}} \\ &= \frac{M(\alpha - \beta)(1 - \alpha - \beta) f_{\text{H}^+} f_{\text{HA}^-}}{\beta f_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (9) \end{aligned}$$

$$K_2 = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{A}^{--}\}}{\{\text{HA}^-\}} = \frac{M(\alpha - \beta) \alpha f_{\text{H}^+} f_{\text{A}^{--}}}{(1 - \alpha - \beta) f_{\text{HA}^-}} \quad (10)$$

where K_1 and K_2 are the first and second thermo-

dynamic dissociation constants of the parent acid H_2A , and $\{ \}$ means activity. f_i is the activity coefficient of species i and can be expressed by the Güntelberg equation

$$\log_{10} f_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (11)$$

which is similar in form to eq. [5]. $A=0.510$ for water at $25^\circ C$, and the ionic strength I is given by

$$I = \frac{1}{2} \sum_i M_i z_i^2 = M(1 + 2\alpha - \beta) \quad (12)$$

It follows from eq. [11] that $f_{H_2A}=1$.

Table I
Parameters of the acids $HOOC \cdot X \cdot COOH$ employed in the calculations

Acid	X	Literature values at $25^\circ C$				Values selected *		
		$10^5 K_1$	$10^6 K_2$	method for K	$\lambda_{A^{--}}^\circ$	$10^5 K_1$	$10^6 K_2$	$\lambda_{A^{--}}^\circ$
malonic	CH_2	149	2.03	pH titration (8)	64.8 (20)	142.4	2.013	64.0
		139.7	—	conductivity (9)	63.5 (21)			
		143	2.20	pH titration (10)				
			2.014	e.m.f. (11)				
		140	2.07	pH titration (12)				
	142.4	2.013	e.m.f. (13)					
succinic	$(CH_2)_2$	6.41	3.33	pH titration (8)	64.7 (20)	6.21	2.31	60.0
		6.63	—	conductivity (9)	58.8 (21)			
		6.37	2.54	pH titration (10)	57.3 (22)			
		6.89	2.47	e.m.f. (14)				
		6.21	2.31	e.m.f. (15)				
glutaric	$(CH_2)_3$	4.53	3.80	pH titration (8)	55.2 (20)	4.53	3.80	55.2
		4.54	—	conductivity (9)				
		4.46	3.77	pH titration (10)				
		4.58	3.89	e.m.f. (14)				
adipic	$(CH_2)_4$	3.82	3.87	pH titration (8)	51.1 (20)	3.82	3.87	52.0
		3.72	—	conductivity (9)	52.6 (22)			
		3.70	3.86	e.m.f. (14)				
pimelic	$(CH_2)_5$	3.28	3.77	pH titration (8)	48.5 (20)	3.28	3.77	48.5
		3.10	—	conductivity (9)				
suberic	$(CH_2)_6$	3.04	3.95	pH titration (8)	47.2 (20)	3.04	3.95	47.2
		2.99	—	conductivity (9)				
malic	$CHOH \cdot CH_2$	34.8	7.99	e.m.f. (16)	58.8 (22)	34.8	7.99	58.8
maleic	$CH=CH$ (cis)	1200	0.595	pH titration (17)	61.9 (22)	1230	0.466	61.9
		1230	0.466	e.m.f. (18)				
fumaric	$CH=CH$ (trans)	95.7	41.3	pH titration (17)	61.8 (22)	80.4	25.0	61.8
		80.4	25.0	e.m.f. (18)				
o-phthalic	C_6H_4 (o)	112.3	3.906	e.m.f. (19)	52.3 (22)	112.3	3.906	52.3

* For conductance work using normality as the concentration unit, e.m.f. (molality) dissociation constants must be multiplied by the density of the solvent (7c).

The problem is essentially that of calculating α and β from the simultaneous equations 9-12. The task is made easier by rearranging the first two equations into the form

$$\frac{\alpha}{\beta} = 1 + \frac{K_1}{M(1-\alpha-\beta)f_{H^+}f_{HA^-}} \quad (13)$$

$$\alpha\beta = \frac{K_2(1-\alpha-\beta)^2 f_{HA^-}^2}{K_1 f_{A^{2-}}} \quad (14)$$

and then solving equations 11-14 by successive approximations. Even with an electric calculating machine these calculations are very time-consuming, and this explains why so many experimental results in the literature have been incompletely analysed. We carried out the calculations with the University of London «Mercury» computer, which reduced the time by a factor of 1000. To avoid cumulative errors, the results were all computed to one decimal place more than was justified by the precision of the experimental data.

Table I lists the K_1 and K_2 values chosen for the calculations. Wherever possible post-war dissociation constants obtained with cells without liquid junctions have been selected, but in the group glutarate to suberate, where the data all stem from the 1930s and seem of comparable reliability, the values of Gane and Ingold (8) were taken for the sake of consistency. Table II shows the detailed results for one acid salt, sodium hydrogen malonate. The concentrations of Na^+ are given by the first column and those of H^+ , $-OOC.CH_2.COO^-$, and $HOOC.CH_2.COO^-$ in columns 2, 3, and 4.

3.2—EVALUATION OF THE LIMITING CONDUCTANCES OF THE ACID ANIONS

Once the concentrations of the species R^+ , H^+ , HA^- , and A^{2-} are known, as well as the ionic strength of the solution, the ionic conductances λ_i and the specific conductivities $\kappa_i (= \lambda_i C_i / 1000)$ can be calculated for the ions R^+ , H^+ , and A^{2-} . For R^+ and H^+ the values of λ° are well known (7a) and equation 7 applies. For the doubly charged ion A^{2-} the limiting slope S is different from that in equation 7 and must be obtained by subtracting the slope for the R^+ ion (i.e., $\theta\lambda^\circ_{R^+} + \frac{1}{2}\sigma$) from the theoretical Debye-Hückel-Onsager slope for the 1:2 electrolyte R_2A (7b). The limiting equivalent conductance of this electrolyte also supplies $\lambda_{A^{2-}}^\circ$.

The contribution of the HA^- ion then remains (cf. equation 6):

$$\lambda_{HA^-} C_{HA^-} = 10^3 \kappa_{HA^-} = 10^3 \kappa_{soln} - \lambda_{R^+} C_{R^+} - \lambda_{H^+} C_{H^+} - \lambda_{A^{2-}} C_{A^{2-}} \quad (15)$$

The concentration of HA^- is known, and from λ_{HA^-} and equation 7 the value of $\lambda^\circ_{HA^-}$ can finally be derived.

The chosen values of $\lambda^\circ_{A^{2-}}$ are summarized in table I. In the detailed sodium hydrogen malonate example in table II, the calculated values of the various specific conductivities are listed as well as λ and λ° for the ion $HOOC.CH_2.COO^-$. The results are displayed graphically in fig. 1.

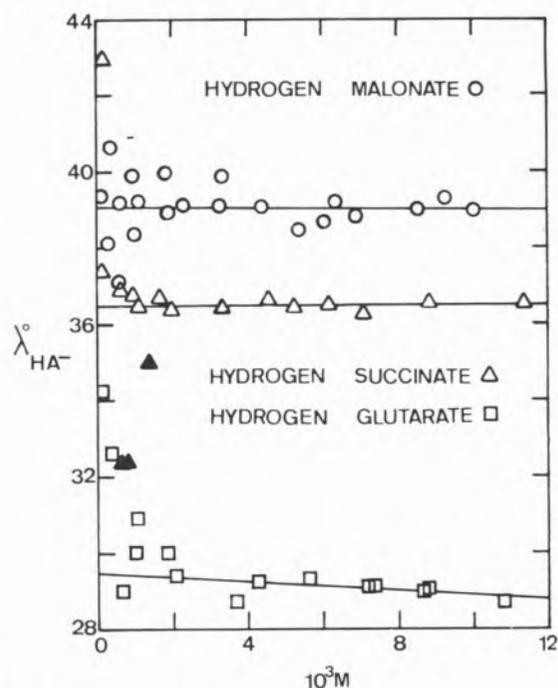


Fig. 1—Plots of the calculated limiting conductances of the acid anions versus the salt molarity. Experimental data are from ref. (9) except for the filled symbols which come from ref. (22).

4—RESULTS AND DISCUSSION

The $\lambda^\circ_{HA^-}$ values obtained by the above analysis are plotted in figs. 1 and 2 or, in those cases where only a short concentration range is involved, tabulated in table IV.

Inspection of the diagrams shows a pronounced scatter of the λ° values at concentrations below $2-3 \times 10^{-3}$ M. The reason is undoubtedly the greater experimental difficulties, such as adsorption of

Table II

Analysis of conductances (9) of sodium hydrogen malonate at 25°C

$10^3 M$	$10^4 (H^+)$	$10^4 (A^-)$	$10^4 (HA^-)$	$10^6 \kappa_{s01n}$	$10^6 \kappa_{H^+}$	$10^6 \kappa_{M^+}$	$10^6 \kappa_{A^{--}}$	$10^6 \kappa_{HA^-}$	λ_{HA^-}	$\lambda_{HA^-}^0$
0.1064	0.1350	0.1435	0.9121	15.343	4.707	5.281	1.804	3.551	38.93	39.38
0.2811	0.2172	0.2540	2.5202	34.036	7.553	13.878	3.162	9.443	37.47	38.17
0.3654	0.2446	0.2986	3.3014	43.366	8.501	18.003	3.705	13.157	39.85	40.65
0.5801	0.2978	0.4022	5.2944	62.906	10.336	28.466	4.952	19.152	36.17	37.13
0.6124	0.3044	0.4170	5.5944	67.101	10.563	30.032	5.128	21.378	38.21	39.21
0.9473	0.3598	0.5640	8.7048	99.230	12.461	46.228	6.873	33.668	38.68	39.92
0.9847	0.3648	0.5799	9.0520	101.35	12.634	48.034	7.060	33.622	37.14	38.38
1.101	0.3795	0.6289	10.132	112.85	13.136	53.630	7.635	38.452	37.95	39.27
1.812	0.4462	0.9203	16.726	178.05	15.399	87.592	11.015	64.044	38.29	39.96
1.885	0.4515	0.9498	17.402	182.81	15.578	91.064	11.354	64.814	37.25	38.93
2.290	0.4775	1.1124	21.152	218.79	16.456	110.24	13.206	78.880	37.29	39.14
3.264	0.5252	1.5009	30.163	303.03	18.051	155.99	17.570	111.42	36.94	39.12
3.334	0.5281	1.5288	30.810	311.36	18.145	159.23	17.881	116.10	37.68	39.89
4.368	0.5644	1.9410	40.362	396.70	19.345	207.26	22.419	147.67	36.59	39.09
5.353	0.5919	2.3351	49.452	476.42	20.248	252.61	26.681	176.88	35.77	38.51
6.020	0.6080	2.6030	55.602	532.41	20.772	283.12	29.544	198.96	35.78	38.66
6.347	0.6153	2.7346	58.616	562.34	21.009	297.99	30.939	212.40	36.24	39.21
6.867	0.6262	2.9445	63.407	602.99	21.363	321.65	33.155	226.82	35.77	38.84
8.550	0.6574	3.6278	78.902	741.20	22.366	397.49	40.261	281.08	35.62	39.01
9.254	0.6689	3.9154	85.378	800.47	22.736	429.02	43.210	305.50	35.78	39.31
10.02	0.6804	4.2296	92.422	859.11	23.103	463.12	46.399	326.48	35.32	38.97

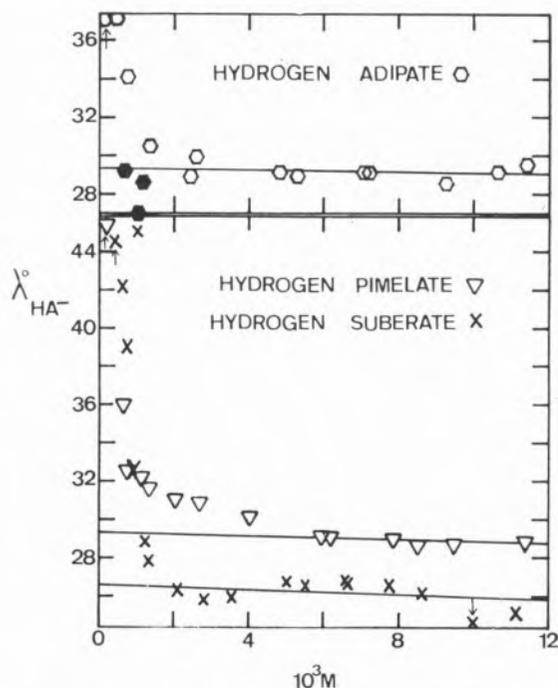


Fig. 2—Plots of the calculated limiting conductances of the acid anions versus the salt molarity. Experimental data are from ref. (9) except for the filled symbols which come from ref. (22).

solute on the electrodes and the higher solvent corrections, that arise in very dilute solutions. Moreover, the percentage contribution of the HA^- ion to the total conductance decreases as the concentration falls and this increases the uncertainty in the limiting conductance of HA^- . The low concentration

points in figs. 1 and 2 have therefore been given relatively little weight in the extrapolations to zero ionic strength. The limiting values of $\lambda_{\text{HA}^-}^0$ are summarized in table V. The conductances in table IV are all in the low concentration region and so are not very reliable; because of the narrow spread of the concentrations it is the mean values in table IV that have been cited in table V.

The first three conductances in the second column of table V seem reasonable, and indeed agree quite well with values calculated from the conductances of the corresponding diprotic acids (24). The next few results, however, are suspect. It is most unlikely that hydrogen glutarate, adipate, and pimelate possess almost identical conductances—note the trend in the conductances of the corresponding divalent ions in table I—and it would seem advisable to check the measurements. Accurate results could shed considerable light on the structures of the acid anions, some of which have been shown (25) to contain internal hydrogen bonds.

The agreement with the two sets of literature calculations (table V) is only fair, for two main reasons. In the first place, both the calculations of Davies (6) on the sodium salts and those of Topp and Davies (22) on the ammonium salts refer only to points in the less reliable concentration range below 0.0024 M. Secondly, the dissociation constants employed by these workers often differ appreciably from the more modern values available in table I. An idea of the extent to which a variation

Table III

Effect on the results in table II of small changes in the principal parameters

10^3 M	$10^4 (\text{H}^+)$	$10^4 (\text{A}^{2-})$	$10^4 (\text{HA}^-)$	$10^6 \kappa_{\text{solution}}$	$10^6 \kappa_{\text{H}^+}$	$10^6 \kappa_{\text{M}^{2+}}$	$10^6 \kappa_{\text{A}^{2-}}$	$10^6 \kappa_{\text{HA}^-}$	λ_{HA^-}	$\lambda_{\text{HA}^-}^0$
2.290	0.4775	1.1124	21.152	218.79	16.456	110.24	13.206	78.880	37.29	39.14
2.290a	0.4909	1.0857	21.220	218.79	16.916	110.24	12.890	78.740	37.11	38.96a
2.290b	0.5006	1.1633	21.074	218.79	17.250	110.23	13.810	77.494	36.77	38.62b
2.290c	0.4775	1.1124	21.152	218.79	16.456	110.24	13.426	78.665	37.19	39.04c
10.02	0.6804	4.2294	92.422	859.11	23.103	463.12	46.399	326.48	35.32	38.97
10.02a	0.7084	4.0775	92.753	859.11	24.052	463.19	44.737	327.14	35.27	38.91a
10.02b	0.7138	4.4207	92.072	859.11	24.235	463.13	48.492	323.26	35.11	38.76b
10.02c	0.6804	4.2296	92.422	859.11	23.103	463.12	47.218	325.63	35.23	38.88c

^a: results obtained when K_1 is increased by 10 %

^b: results obtained when K_1 is increased by 10 %

^c: results obtained when $\lambda_{\text{A}^{2-}}^0$ is increased by $1 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$

in K_1 or K_2 alters the results can be gleaned from table III. The effect is clearly greater in more dilute solutions where there is more extensive hydrolysis. In passing from one solute to another, the effect of uncertainty in K_1 or K_2 becomes more and more important as K_1 becomes smaller and K_2 larger, since the relative concentrations of H_2A and A^{--} rise under these conditions.

The results are also affected by the value chosen for $\lambda_{A^{--}}^0$. A rise in it of $1 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$ produces a fall in $\lambda_{HA^-}^0$ that ranges from 0.09 to $0.8 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$ in going from hydrogen malonate to hydrogen suberate. The extent of this fall correlates with a ninefold rise in the ratio $\alpha_{A^{--}}/\alpha_{HA^-}$ as one goes along the series. Any uncertainty in the value of $\lambda_{A^{--}}^0$ employed is therefore a limiting factor in the accuracy of $\lambda_{HA^-}^0$ of the higher acid anions.

Finally, mention must be made of certain assumptions implicit in these calculations. The additivity of specific conductivities is one of these. Davies (6) has pointed out that any breakdown in additivity should have its most pronounced effect in very dilute solutions where the contribution of

Table IV

Analysis of conductances (22) of certain ammonium acid salts at 25°C

Ammonium hydrogen malate						
10^3 M	1.143	1.512	1.561	1.987	2.250	2.301
$\lambda_{HA^-}^0$	27.5	32.3	29.0	30.4	29.3	30.3
Ammonium hydrogen maleate						
10^3 M	0.923	1.697	1.803	1.867	2.179	
$\lambda_{HA^-}^0$	44.1	42.2	45.3	45.6	46.9	
Ammonium hydrogen fumarate						
10^3 M	0.851	0.867	0.936	1.022	2.069	
$\lambda_{HA^-}^0$	43.7	43.2	44.5	41.6	38.5	
Ammonium hydrogen o-phthalate						
10^3 M	0.822	0.931	1.819			
$\lambda_{HA^-}^0$	34.0	32.8	30.8			

Table V

Summary of results

Ion	λ^0 $\text{cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$	Source	Literature calculations of λ^0	
			ref. (6)	ref. (22)
hydrogen malonate	39.1	fig. 1	38.6	
hydrogen succinate	36.5	fig. 1	35.8	31.8
hydrogen glutarate	29.5	fig. 1	29.7	
hydrogen adipate	29.2	fig. 2		28.9
hydrogen pimelate	29.3	fig. 2		
hydrogen suberate	26.6	fig. 2		
hydrogen malate	29.8	table IV		39.0
hydrogen tartrate	27.0	ref. (23)		45.4
hydrogen maleate	44.8	table IV		44.3
hydrogen fumarate	42.3	table IV		30.4
hydrogen o-phthalate	32.5	table IV		37.4

hydrogen ions is relatively high and where it should lead to slightly low values of $\lambda_{HA^-}^0$. Figures 1 and 2, however, show no evidence of positive slopes. A second major assumption is the absence of ion-pairing, both $R^+ - HA^-$ and (more likely) $R^+ - A^{--}$. There are no such stability constants listed (26) for $R^+ = Na^+$ or NH_4^+ , although association of the A^{--} anions with divalent alkaline earth cations is well known (26,27). The presence of $R^+ - A^{--}$ complexes would make themselves felt more at the higher concentrations and would, if taken into account, raise $\lambda_{HA^-}^0$ values there. Negative slopes of $\lambda_{HA^-}^0$ versus M , then, are indicative of such ion-pairing, and there are some signs of it in figs. 1 and 2 for some of the higher acid anions. The greatest negative slopes, for glutarate and suberate, could be explained by $Na^+ - A^{--}$ association constants of approx. 21 mole^{-1} .

BIBLIOGRAPHY

1. Fuoss, R. M. and Accascina, F., «Electrolytic Conductance», Interscience Publishers, New York, 1959.
2. Fernández-Prini, R., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3311 (1969).
3. Pitts, E., *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **217**, 43 (1953).
4. Pitts, E., Tabor, B. E. and Daly, J., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 849 (1969); **66**, 693 (1970).
5. Robinson, R. A. and Stokes, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1991 (1954).

6. Davies, C. W., *J. Chem. Soc.*, 1850 (1939).
7. Robinson, R. A. and Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», 2nd ed., Butterworths, London, 1959, pages: (a) 463, (b) 171, (c) 39.
8. Gane, R. and Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 2153 (1931).
9. Jeffery, G. H. and Vogel, A. I., *J. Chem. Soc.*, 21 (1935).
10. German, W. L. and Vogel, A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1546 (1936).
11. Hamer, W. J., Burton, J. O. and Acree, S. F., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 24, 269 (1940).
12. Gelles, E. and Nancollas, G. H., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 680 (1956).
13. Das, S. N. and Ives, D. J. G., *Proc. Chem. Soc.*, 373 (1961).
14. Jones, I. and Soper, F. G., *J. Chem. Soc.*, 133 (1936).
15. Pinching, G. D. and Bates, R. G., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 45, 322, 444 (1950).
16. Eden, M. and Bates, R. G., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 62, 161 (1959).
17. German, W. L., Vogel, A. I. and Jeffery, G. H., *Phil. Mag.*, 22, 790 (1936).
18. Dahlgren Jr., G. and Long, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1303 (1960).
19. Hamer, W. J., Pinching, G. D. and Acree, S. F., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 35, 539 (1945).
Hamer, W. J. and Acree, S. F., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 35, 381 (1945).
20. Obtained by Debye-Hückel-Onsager re-extrapolation of the conductances of the disodium salts given in ref. 9.
21. Taft, R. and Welch, F. H., *Trans. Kansas Acad. Sci.*, 55, 223 (1952).
22. Topp, N. E. and Davies, C. W., *J. Chem. Soc.*, 87 (1940).
23. Marsh, K. N., Spiro, M. and Selvaratnam, M., *J. Phys. Chem.*, 67, 699 (1963).
24. Selvaratnam, M. and Spiro, M., unpublished work.
25. Chapman, D., Lloyd, D. R. and Prince, R. H., *J. Chem. Soc.*, 550 (1964).
26. Sillén, L. G. and Martell, A. E., «Stability Constants of Metal-Ion Complexes», The Chemical Society, London, 1964, Part II.
27. Peacock, J. M. and James, J. C., *J. Chem. Soc.*, 2233 (1951).

RESUMO

Analisaram-se, utilizando uma versão do método de Davies adaptada para computador, as condutibilidades a 25°C de soluções aquosas de sais ácidos de sódio e amónio dos ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, málico, maleico, fumárico e o-ftálico. Calcularam-se as condutibilidades iónicas limites dos correspondentes aniões ácidos e apresenta-se a discussão dos resultados obtidos.



REACÇÕES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO. MÉTODOS ANALÍTICOS E GRÁFICOS PARA RELACIONAR AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE UMA REACÇÃO COM A TEMPERATURA E COM A PRESSÃO

Faz-se uma revisão crítica de vários métodos analíticos para relacionar a constante de velocidade de reacções químicas em solução, com a pressão e a temperatura. Mostra-se o carácter empírico deles e discute-se a utilização de métodos gráficos em que os cálculos são feitos sobre curvas experimentais. Considerando as dificuldades associadas à determinação das tangentes às curvas experimentais, necessárias para o cálculo das derivadas de grandezas físicas, estuda-se e propõe-se um novo método rigoroso para as obter.

No que respeita à cinética de reacções químicas em solução, tem-se verificado, com base num vasto número de resultados experimentais, que a equação de Arrhenius (1)

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT}\right) \quad (1)$$

não é a melhor forma de relacionar a constante de velocidade, k , com a temperatura, T . A razão deste facto deve-se a que o factor pré-exponencial, A , e, sobretudo, a energia de activação, B , não são constantes com a temperatura.

Numa tentativa de interpretar os desvios devidos a essa circunstância, Hulett (2) considerou diversos factores responsáveis por eles, tais como as interacções variáveis do reagente com o dissolvente e as mudanças de mecanismo que podem ocorrer na reacção quando a temperatura é modificada. Este autor, para além disso, admitiu ainda a possibilidade de serem aplicadas teorias termodinâmicas e quânticas não inteiramente adequadas ao estudo da cinética de reacções químicas em solução. Por outro lado, somos, por nossa parte, levados a considerar também, que a forma pela qual é normalmente definida a energia de activação a pressão constante, não é a mais apropriada. Com efeito, mostrámos recentemente, juntamente com Hills (3,4), a partir de resultados experimentais, que as correspondentes funções isocóricas são as mais adequadas o que, aliás, está de acordo com a forma como geralmente são definidas as respectivas funções de partição. Observa-se, de facto, tanto no caso da metanólise do cloreto de butilo terciário (3,4), como na hidrólise do cloreto de benzilo (5), uma tendência para zero dos valores das capacidades caloríficas de activação a volume constante, ΔC^*_v , tendência que não se verifica para a correspondente grandeza a pressão constante, ΔC^*_p . Estas observações, mostrando certas características destes sistemas líquidos, não são, no entanto, suficientes para a construção de uma teoria satisfatória. Para isso tornar-se-ia necessário conhecer as propriedades físicas das soluções na vizinhança das regiões onde reagem as moléculas, bem como a sua variação com a temperatura. Infelizmente, a sua determinação rigorosa é ainda inacessível numa base experimental. O desenvolvimento de técnicas, como as de ressonância magnética nuclear, aplicadas a soluções líquidas, poderá talvez contribuir

para que se atinja esse objectivo. É o caso dos recentes estudos sobre interacções ião-solvente (6), embora circunscritos a estados inactivados.

Nestas condições, não surpreende o carácter precário ou provisório das equações propostas por alguns autores (7-9) para relação de k com T , o que, deriva de não ser aplicável a estes sistemas uma teoria cinética de características puramente estatísticas, nem, por outro lado, se terem interacções moleculares suficientes para darem origem a estruturas de tipo cristalino nítido.

Devemos ainda notar que tudo quanto referimos acerca da variação de k com T , tem aplicação às equações que relacionam k com a pressão, p (10-12).

A utilização de umas ou outras destas equações corresponde, porém, em última análise, à imposição de um comportamento para os sistemas em estudo, que as observações experimentais mostram, por vezes, estar bem longe do real, como tentaremos mostrar a seguir.

A teoria que, actualmente, com mais frequência se aplica aos fenómenos cinéticos é a do estado de transição, cujas características termodinâmicas lhe conferem grande elegância formal. Com base nesta teoria têm-se calculado diversos parâmetros termodinâmicos e estudado a sua variação com a temperatura e com a pressão. Assim têm sido obtidas diversas equações que referiremos adiante, todas elas limitadas, nas suas aplicações, a um número restrito de sistemas e, certamente, a curtos intervalos de temperatura e de pressão.

Dentro destas equações uma das que primeiro foi proposta para relacionar a constante de velocidade com a temperatura deve-se a Everett e Wynne-Jones (7). Estes autores, que inicialmente calcularam constantes de ionização, K , de ácidos fracos em soluções diluídas e a várias temperaturas, concluíram que:

$$\log K = \frac{A}{T} + B \log T + C \quad (2)$$

onde

$$A = \frac{(\Delta H^*)_p}{R}; \quad B = \frac{\Delta C_p^*}{R}; \quad C = \frac{\Delta S_o^* - \Delta C_p^*}{R}$$

em que $(\Delta H^*)_p$ é a entalpia de activação e ΔS_o^* a variação de entropia no zero absoluto.

Esta equação impõe a condição de ΔC_p^* ser independente da temperatura, o que não é válido para muitas reacções. Em trabalho recente (3), mostramos que, no caso do sistema cloreto de butilo terciário em metanol anidro, ΔC_p^* varia linearmente com a temperatura. De facto, pela figura 1, vemos que, a várias pressões, $\log k/T$ é uma função linear de T . Desde modo, no caso presente $\left(\frac{\partial \log k/T}{\partial T}\right)_p$

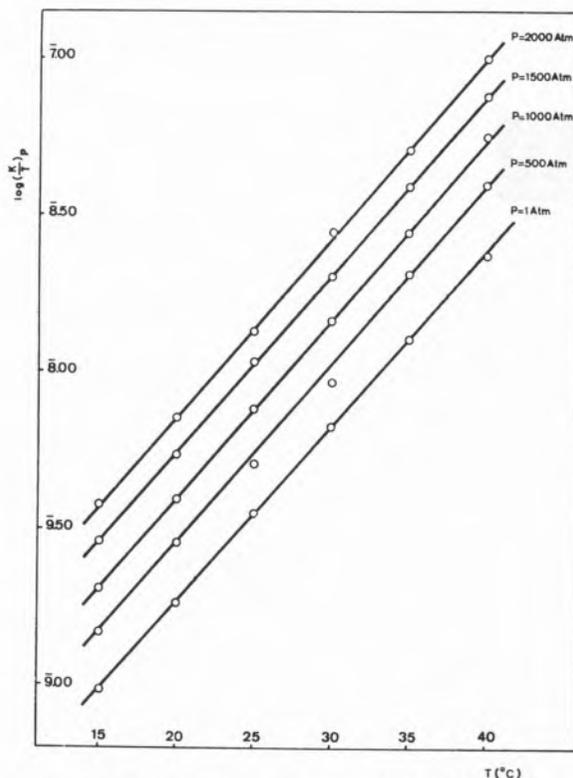


Fig. 1 — Variação da constante de velocidade com a temperatura, a várias pressões.

tem um valor constante. Atendendo á equação de definição da entalpia de activação,

$$(\Delta H^*)_p = RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

ΔC_p^* tem de ser função linear de T conforme as relações

$$\Delta C_p^* = \left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial T}\right)_p = 2RT \cdot \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

Este resultado indica que $(\Delta H^*)_p$ deve ser expressa por um polinómio do 2.º grau do tipo:

$$(\Delta H^*)_p = a + bT + cT^2 \quad (5)$$

onde a , b e c são constantes que dependem do sistema.

É esta a posição de Harned e Robinson (8) ao proporem a equação

$$\log k = \frac{A}{T} + DT + C \quad (6)$$

onde

$$(\Delta H^*)_p = -2,303.R.(A - DT^2); \Delta C_p^* = 2,303.R.(2DT) \text{ e } (\Delta S^*)_p = 2,303.R.(C + 2DT).$$

A mesma condição está implícita na equação de quatro parâmetros de Hynne e Robertson (9):

$$\log k = \frac{A}{T} + B \cdot \log T + DT + C \quad (7)$$

onde $(\Delta H^*)_p = -2,303.RA + BRT + 2,303.RDT^2$;
 $\Delta C_p^* = 4,606.RDT$;
 e $(\Delta S^*)_p = 2,303.R.(B \cdot \log T + 2DT + C) + RB$

A confirmar as objecções que fizemos anteriormente, a respeito destas equações, verifica-se que muitos dos resultados experimentais não se ajustam bem à representação gráfica imposta por estas equações. É isso que, por exemplo, se observa 13 quando se faz a representação da variação de $\Delta(T \cdot \log k)_{1,2} / (\Delta T)_{1,2}$ com $\Delta(T \cdot \log T)_{1,2} / (\Delta T)_{1,2}$, onde $(\Delta T)_{1,2} \approx 10^\circ\text{C}$. Por outro lado, não raras vezes, têm-se observado grandes discrepâncias de valores quando se usam diferentes equações para obter o mesmo parâmetro termodinâmico. Este aspecto é mais acentuado, como é natural, relativamente às grandezas obtidas a partir das segundas derivadas de k em ordem a T ou em ordem a p . Por exemplo, os valores calculados para as capacidades caloríficas de activação, correspondentes à hidrólise de três compostos diferentes, reflectem aquelas discrepâncias, quando se usam diferentes equações (tabela 1).

Observa-se um ajustamento relativamente satisfatório para os valores respeitantes ao *p*-metilo-benzeno-sulfonato de metilo, enquanto que para os

outros compostos esse ajustamento é bastante mau. Isto não tem, contudo, impedido que sejam, muitas vezes, apresentados valores calculados com quatro e cinco algarismos significativos (13).

Tabela 1

Equação	ΔC_p^* (cal. grau ⁻¹) a 30°C		
	<i>p</i> -metilo-benzeno-sulfonato de metilo	4-metilo-4-hidroxi-2-pentanona	cloroto de metilo
(1)	0	0	0
(2)	-33,5	-27,9	-44,2
(6)	-33,2	-37,1	-32,2
(7)	—	—	+10,4

Têm sido igualmente propostas equações onde a variável independente é a pressão. Por exemplo, a expressão de tipo polinomial (10),

$$\ln k = A + Bp + Cp^2 \quad (8)$$

Atendendo á equação de definição do volume de activação, ΔV^*

$$\Delta V^* = -RT \cdot \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \quad (9)$$

resulta que

$$\Delta V^* = -RTB$$

$$\left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial p} \right)_T = -2RTC$$

Esta equação é uma forma simplificada do desenvolvimento polinomial proposto por Walling e Tanner (11),

$$-RT \cdot \ln \frac{k_p}{k_o} = ap + bp^2 + cp^3 + \dots \quad (10)$$

onde k_p e k_o são as constantes de velocidade respectivamente às pressões de p atmosfera e de 0 atmosfera. Para efeitos práticos podemos tomar k_o como o valor correspondente a 1 atmosfera desde que p seja bastante maior do que 1.

Uma posição várias vezes adoptada consiste em aplicar a equação de Tait (14) ao volume de activação e a partir daí determinar as relações entre k e p . Benson e Berson (12) seguiram este critério e chegaram à seguinte equação:

$$\frac{\log(k_p/k_0)}{p} = -\frac{\Delta V_0^*}{2,303 \cdot RT} - \frac{CV_g^0}{2,303 \cdot RT} \cdot \psi \quad (11)$$

onde k_p e k_0 são as constantes de velocidade às pressões de p e de 1 atmosferas, respectivamente;

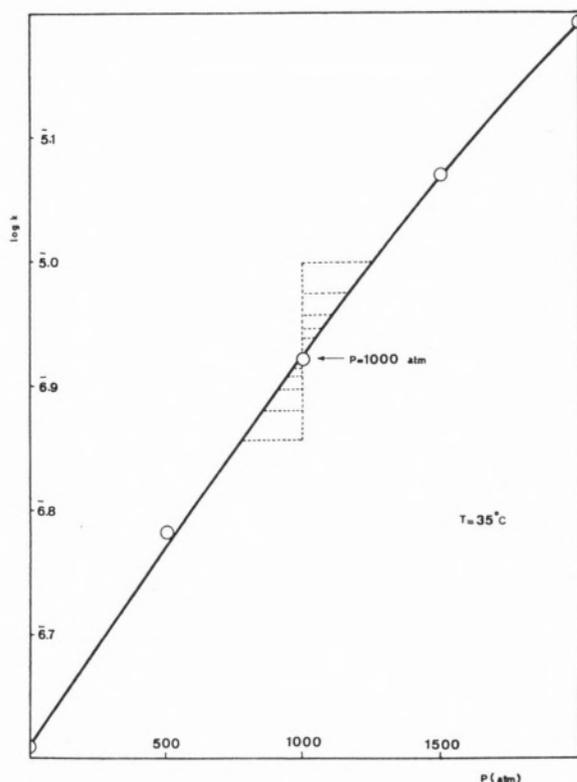


Fig. 2 — Variação da constante de velocidade com a pressão a 35°C.

ΔV_0^* e V_g^0 são o volume de activação e o volume parcial molar do reagente a 1 atmosfera e $T^\circ K$, e onde ψ é definido pela expressão:

$$\psi = \tau(\chi_g) - \frac{\Delta V_0^*}{V_g^0} \cdot (\chi_t) \quad (12)$$

Os índices g e t referem-se a grandezas próprias dos

reagentes e dos estados de transição; $\tau(\chi)$ é definido pela expressão:

$$\tau(\chi) = \left(\frac{1}{\chi} + 1 \right) \cdot \log(1 + \chi) - 0,4343 \quad (13)$$

e

$$\chi = \frac{p}{B} \quad (14)$$

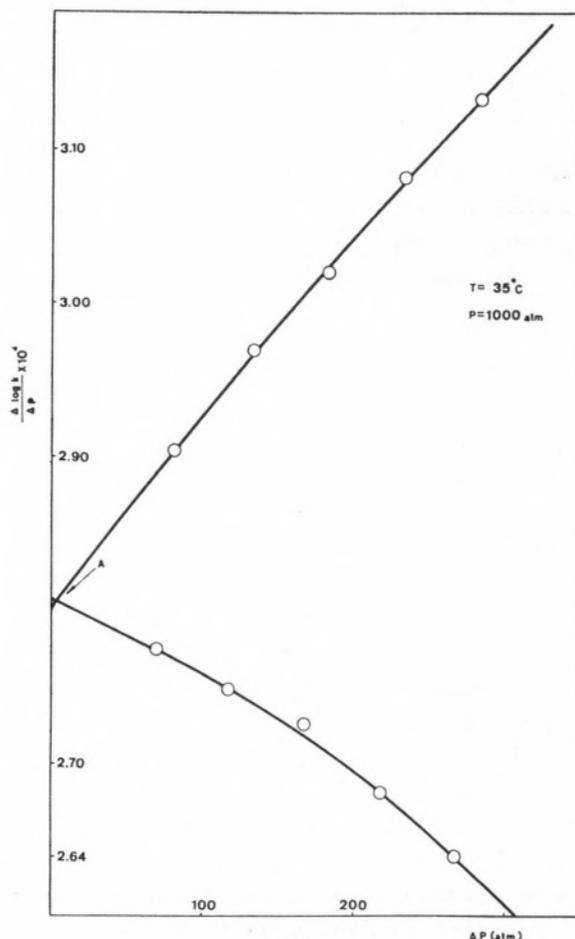


Fig. 3 — Variação de $\frac{\Delta \log K}{\Delta p}$ com ΔP .

O ponto A corresponde a: $\left(\frac{\partial \log k}{\partial p} \right)_T = 2.806(8) \times 10^{-4} <> \Delta V^* = 16.3(4) \text{ ml mole}^{-1}$

Nas equações (11) e (14) C e B são as constantes da equação de Tait, cujos valores determinámos, para efeitos de estudo, no que se refere aos sistemas cloreto de butilo terciário em metanol (3) e cloreto de benzilo em água (5).

As reservas já formuladas a respeito das equações em que a variável independente é a temperatura têm também aqui cabimento, sobretudo devido ao carácter arbitrário que preside ao critério do seu estabelecimento.

As limitações que acabámos de apresentar relativamente à possibilidade de estabelecer expressões analíticas para a determinação de k , de aplicabilidade suficientemente extensa, e que não conduzam a grandes erros, nomeadamente das grandezas termodinâmicas derivadas, têm levado à utilização ocasional de métodos gráficos.

A principal dificuldade deste tipo de métodos está em conseguir um traçado suficientemente correcto das tangentes nos pontos da curva experimental onde interessam as derivadas. O chamado «processo do espelho» (15, 16) está, sem dúvida, sujeito às limitações visuais do observador.

Parece-nos pois, que um procedimento que elimine, praticamente este arbítrio, terá real interesse. É isso que a seguir descrevemos por aplicação a duas curvas experimentais por nós obtidas (3,5), uma em que a variável independente é a pressão e outra em que é a temperatura.

Consideremos, para exemplificação do método, alguns resultados (tabela 2) relativos à metanólise do cloreto de butilo terciário, a 30,00°C (3):

Tabela 2

Pressão (atm)	k (s ⁻¹) × 10 ⁶	log k
1	3,72	6,5705
500	6,30	6,7993
1000	8,50	6,9294
1500	11,83	5,0730
2000	15,30	5,1847

A partir dos valores desta tabela construímos a curva de variação de $\log k$ com p , (fig. 2). Em cada ponto desta curva, a respectiva tangente permite calcular o volume de activação, ΔV^* , obtida graficamente a derivada $\left(\frac{\partial \log k}{\partial p}\right)_T$ e, aplicando a equação (9), onde $T = 30,00 + 273,16 = 303,16^\circ\text{K}$.

Para a obtenção desta derivada, a curva de variação de $\log k$ com p foi traçada numa larga folha de papel milimétrico (58 cm × 43 cm):

i) de um e outro lado de cada ponto correspondente a um valor particular da pressão (na fig. 2: 1000 atm), para o qual nos interessava ΔV^* , tomámos cinco ou seis pares de valores de $\Delta \log k$ e Δp ;

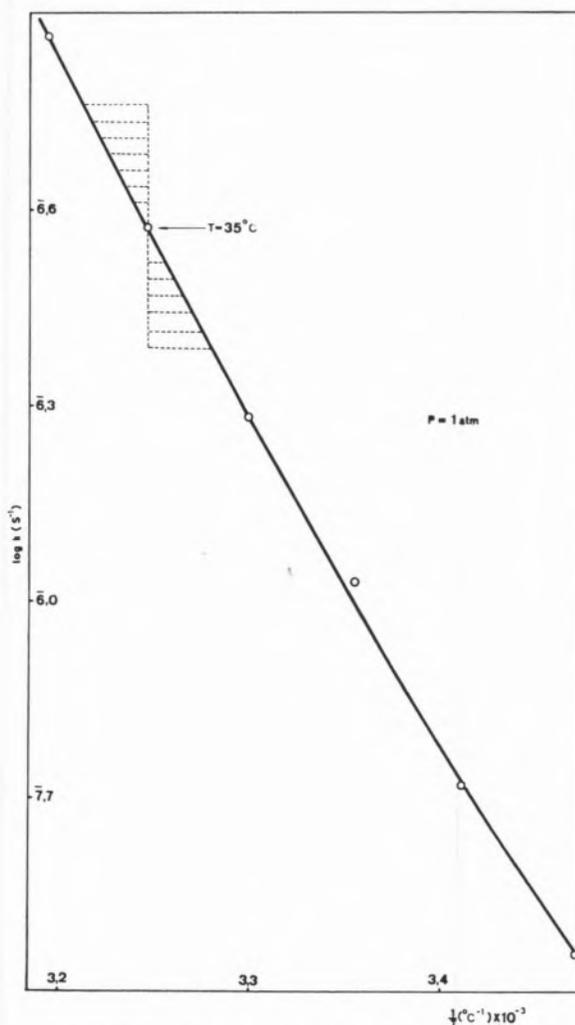


Fig. 4 — Variação da constante de velocidade com o inverso da temperatura.

ii) a partir destes valores obtivemos dez ou doze razões $\frac{\Delta \log k}{\Delta p}$, que fizemos variar em função de Δp (fig. 3), com o que traçámos duas curvas correspondentes aos valores tomados de cada lado do ponto considerado;

iii) estas curvas foram então extrapoladas para o valor zero de pressão, o que correspondeu à seguinte operação matemática:

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \log k}{\Delta p} \right)_T = \left(\frac{\partial \log k}{\partial p} \right)_T \quad (15)$$

Deste modo, sobre o eixo das ordenadas, obtivemos os valores das derivadas que nos interessavam.

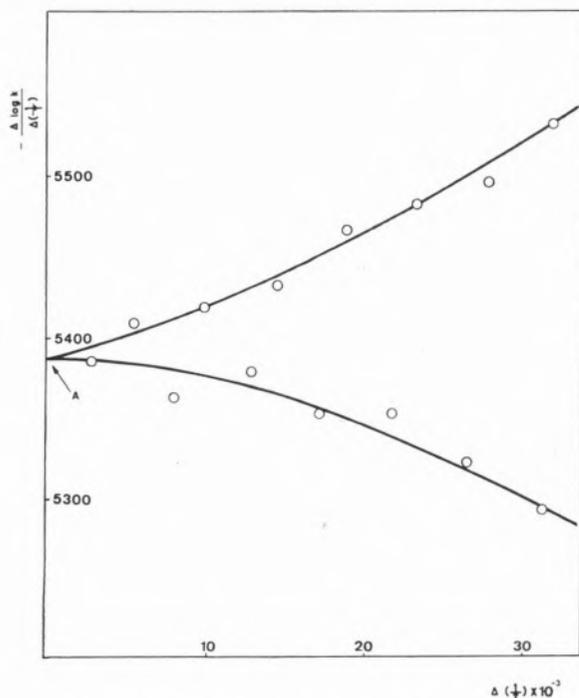


Fig. 5 — Variação de $-\frac{\Delta \log k}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$ com $\Delta \left(\frac{1}{T}\right)$.

O ponto A corresponde a:

$$\left[\frac{\partial \log k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_P = 5388,65 \langle \rangle E_p^* = 24652 \text{ cal mole}^{-1}$$

Notemos, a propósito, que da extrapolação das duas curvas resultaram sempre dois valores muito próximos (por vezes coincidentes) de $\left(\frac{\partial \log k}{\partial p} \right)_T$, dos quais o valor médio foi considerado o mais provável da respectiva derivada. Estes valores, para ΔV^* , são os apresentados na tabela 3:

Tabela 3

P (atm)	1	500	1000	1500	2000
$\Delta V^*(\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1})$	-25,84	-20,01	-16,08	-13,98	-13,22

Também relativamente à variação da constante de velocidade com a temperatura seguimos este método, fazendo variar $\log k$ com $1/T$ (fig. 4), obtendo $\left[\frac{\partial \log k}{\partial (1/T)} \right]_p$ como anteriormente (fig. 5).

Os resultados de que partimos (3), bem como os que obtivemos para a energia de activação, E_p^* , são apresentados na tabela 4:

Tabela 4

Temperatura	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$k(S^{-1}) \times 10^6$	E_p^* (cal. mole ⁻¹)
288,16	3,4703	0,281	21549
293,16	3,4111	0,519	22294
298,16	3,3539	1,072	23089
303,16	3,2986	1,91	23933
308,16	3,2451	3,76	24652
313,16	3,1933	7,29	25502

A equação de que nos servimos para obter E_p^* foi:

$$E_p^* = -R \cdot \left[\frac{\partial \log k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_p \quad (16)$$

O método que acabamos de expor tem entre outras as seguintes vantagens: por um lado a análise diferencial é feita sobre curvas experimentais, pelo que não se sujeitam os sistemas em estudo a propriedades que eles podem não ter; por outro lado, a forma da obtenção das derivadas não está dependente do traçado de tangentes sujeito ao critério subjectivo do observador.

Finalmente parece-nos ser de acentuar a possibilidade de extensão deste método a outras funções, cujas expressões analíticas não sejam conhecidas, mas de que, no entanto, se conheçam as variações experimentais.

BIBLIOGRAFIA

1. Arrhenius, S., *Z. Physik. Chem.*, **4**, 226 (1889).
2. Hulett, J. R., *Quart. Rev. (London)*, **18**, 227 (1964).
3. Viana, C. A. N., «Ph. D. Thesis», University of Southampton, 1966.

4. Hills, G. J. e Viana, C. A. N., «Hydrogen-Bonded Solvent Systems», Oxford University Press, London.
5. Viana, C. A. N., *Rev. Fac. Ciên. Univ. Lisboa*, 2.^a Série, B, **11**, 5 (1967-1968).
6. Burgess, J. e Simons, M. C. R., *Quart. Rev. (London)*, **22**, 276 (1968).
7. Everett, D. H. e Wynne-Jones, W. P. K., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1380 (1939).
8. Harned, H. S. e Robison, R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973 (1940).
9. Hyne, J. B. e Robertson, R. E., *Can. J. Chem.*, **33**, 1544 (1955).
10. Golinkin, H. S., Laidlaw, W. G. e Hyne, J. B., *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
11. Walling, C. e Tanner, D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 612 (1963).
12. Benson, S. W. e Berson, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 152 (1962).
13. Robertson, R. E., *Can. J. Chem.*, **33**, 1536 (1955).
14. Tait, P. G., «Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger», Vol. 2, 4.^a Parte, H. M. Stationery Office, Londres, 1888, p.
15. Hartree, D. R., «Numerical Analysis», Oxford University Press, Oxford, 1964, p.
16. Daish, C. B. e Sender, D. H., «Experimental Physics to Advance and Scholarship Level», The English University Press Ltd., Londres, 1956. p.

ABSTRACT

A critical revision on several analytical methods relating reaction rate constants in solution with temperature and pressure is presented. The empirical feature of such methods is emphasized and the advantage of using graphical methods is discussed on the basis that the calculations are carried out on experimental curves. Considering the difficulties associated with the determination of tangents to experimental curves in order to calculate the derivatives of thermodynamic quantities, a new accurate method is proposed.



THE ANALYSIS OF STRUCTURE PART IV THE NAIVE ANALYSIS OF ALKYL CYCLANES

The methods of «naive analysis» have been extended to alkylcyclanes. The method has been slightly modified and the criterion of analysis is the presence of a local maximum in the series of ratios. Various categories of alkylcyclanes are examined and the particular difficulty of systems with two cyclic groups discussed. Three appendices are included dealing with some topics not strictly in the province of chemistry.

1 — INTRODUCTION

Amongst the important series of alicyclic compounds are the acyclic compounds previously discussed and saturated cyclic structures which may have alkyl groups attached and which may possess more than one ring.

It will be recalled that the analysis of alkanes was based upon a preferred fragmentation at a point of chain-branching to yield an alkyl ion of formula $C_n^+H_{2n+1}$ and that a consideration of such ions was generally adequate to provide a structural formula. It is clear, however, that in the fragmentation of an alkylcyclane of formula $C_nH_{2(n+1-z)}$ — where z is the number of rings present — more than one sequence of ions will be needed. Such a series which, following the principles already laid down will be of the form $C_n^+H_{2(n-z)+1}$ ($z=0, 1, 2, \text{etc.}$) are included for this purpose.

The analysis may be investigated in terms of these: the series of alkyl ions for an investigation of the alkyl chains in the original molecule; the alkenyl series for any sequence which includes one alicyclic ring, etc.

The problems which arise when these series are studied include:

- (i) the molecular weight and formula,
- (ii) the size and number of alicyclic rings,
- (iii) the relative positions of the alkyl groups if two or more are present, and
- (iv) the number, length and the presence of points of branching therein.

Before a detailed discussion of these, the theory previously developed may be extended and somewhat modified. Formerly the analysis of an unknown alkane (E) in terms of the known isomer (K) was conducted by evaluating the ratio $(l_x)_E/(l_x)_K = r_l$ where $(l_x)_E$ represents the abundance of the ion ($x=C_x^+H_{2x+1}$ in the unknown and $(l_x)_K$, the corresponding ion in the reference compound. If r_l is greater than or equal to unity, the value it has been assigned hitherto has been $q_l=1$, if otherwise $q_l=0$. This simple criterion must now be abandoned. In the present series one has to compare the abundance of the corresponding alkenyl ions from a cyclo and a normal alkane. Such a comparison is less direct than that of the corresponding

alkyl ions from isomeric alkanes. The alkenyl ion from a cycloalkane is formed by simple fission, but the distribution of the positive charge between the moieties is clearly not equal nor nearly so; the portion containing the cyclic structure will yield the preponderance of the fragment ions if only by reason of its lower ionization potential (4). The formation of the alkenyl ion from the reference alkane, on the other hand, will necessarily involve the loss of two hydrogen atoms from the alkyl ion assumed to be first formed. This is clearly a complicated process and could not, in general, be resolved by simple thermochemical argument. Thus even if the two ions have the same ionic formula, it is unwise to assume that there is any 'a priori' value to the ratio of their abundances.

However, the general conclusion that I^E increases at a branch point is unimpaired so that in a survey of ratios a local maximum may be considered as revealing such a point. This modification to the theory introduces a further lack of precision in the argument and makes the problem of 'confidence limits' (see Appendix A) in the ratio between unknown (E) and reference (K) crucial: for the moment, however, this problem must remain in abeyance.

Hitherto, and in this communication also the values used for the ionization-cross-sections obtained by ÖTVOS and STEVENSON (2) have been employed. A distinct set of values by MANN are also available (4). Comparisons of calculations using each set of values show that they differ by about 3% (Appendix B), but the positions of the maxima are in no way affected. Accordingly calculations here reported are obtained using the former series of figures.

2—CALCULATION

The present method of calculation is as follows. Obtain the mass-spectrum and separate the series of ions into their various sequences C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n} , etc. The individual ion-currents are now normalised in the following way. If I_x^{E1} represents the observed ion-current of the ion $C_x^{-1}H_{2x}$ x representing the number of carbon atoms, Σ_E is the total ion-current pertaining to that molecule, and σ_E is the ionization-cross-section obtained with the

values of ÖTVOS and STEVENSON, then the corrected $I_x^{E1} \sigma_E / \Sigma_E$; the ratio computed being $I_x^{E1} \Sigma_E \sigma_K / I_x^{K1} \sigma_K \Sigma_E^{K1}$. The criterion used is a local maximum in this ratio.

The calculation is based upon the following considerations.

- (i) The ionization-cross-section is a constitutive property of the molecule (2) and may therefore be compounded from the values pertaining to the isolated atoms, and
- (ii) the total ion-current (Σ) is proportional to the ionization-cross-section (σ).

Accordingly, as was assumed in the previous communication it is supposed that $\frac{\Sigma_1}{\Sigma_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ and that

the not infrequent wanderings from this simple theory arise from small errors in it; variations in ion-collection efficiencies and similar small perturbations the origins of which are not yet fully understood.

A more serious extension of the published arguments has been made here in comparing molecules of differing molecular constitution, i.e. one having the formula C_xH_{2x} and the other C_xH_{2x+2} . Here it has been assumed that the error introduced by assuming a strict proportionality of their total ion-currents with their ionization-cross-sections is small. This is probably a valid assumption if such ionization-cross-sections may be represented adequately as an algebraic function (Appendix C). Within these limitations analyses have been carried out upon a series of cycloalkanes which, for convenience of discussion, have been arbitrarily separated into various groups.

2.1—CYCLOHEXYLEICOSANES

A very convenient series of position isomers of such compounds are available (Table No. 1). The calculation is conveniently carried out in two stages. Firstly a comparison is made between the alkyl ions of unknown and reference in order to locate any branch-points in the alkyl chains. Secondly a corresponding analysis of the alkenyl ions is carried out for a comparable investigation of these.

Table No. 1

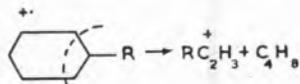
A. P. 1 No.	n-Hexacosane.		F(-Cyclohexyleicosane) F(n-Hexacosane)				
	— 2	— 2	— 3	— 4	— 5	— 7	— 9
Σ	578.02	846.69	937.37	876.21	1084.49	1318.06	1372.64
<i>l</i>							
3	14.800	0.399	0.407	0.451	0.351	0.303	0.277
4	17.300	0.244	0.271	0.307	0.241	0.247	0.248
5	9.913	0.197	0.217	0.258	0.240	0.214	0.215
6	6.834	0.180	0.207	0.248	0.179	0.215	0.211
7	1.510	0.170	0.219	0.259	0.218	0.319	0.298
8	0.986	0.176	0.214	0.264	0.211	0.303	0.328
9	0.723	0.165	0.216	0.258	0.209	0.302	0.316
10	0.562	0.215	0.201	0.262	0.199	0.272	0.280
11	0.441	0.146	0.200	0.256	0.212	0.222	0.287
12	0.369	0.139	0.195	0.239	0.187	0.288	0.279
13	0.318	0.135	0.183	0.231	0.187	0.278	0.235
14	0.282	0.130	0.170	0.233	0.176	0.252	0.216
15	0.246	0.121	0.165	0.204	0.189	0.190	0.211
16	0.220	0.107	0.142	0.203	0.159	0.139	0.134
17	0.201	0.079	0.140	0.156	0.091	0.077	0.085
18	0.185	0.093	0.238	0.083	0.058	0.048	0.074
19	0.173	0.020	0.040	0.035	0.025	0.015	0.030
20	0.159	2.126	2.076	3.175	3.476	1.913	2.129
21	0.144	0.024		0.028	0.015	0.006	0.003
22	0.125	0.017	0.300	0.016	0.138	0.004	0.003
23	0.083			0.266	0.013	0.001	
24	0.050		0.487	0.027			
25	0.005	0.694					
26	0.005	1.667	0.375	0.900		0.177	0.256
<i>l</i>							
3	6.055	0.820	0.845	0.903	0.530	0.531	0.499
4	5.675	1.129	1.099	1.193	0.877	0.766	0.744
5	2.855	1.244	1.155	0.989	0.790	0.609	0.551
6	2.059	4.480	3.232	3.317	2.199	1.636	1.509
7	1.251	1.372	1.173	1.650	1.492	1.417	1.331
8	0.512	7.448	1.464	1.405	1.575	1.790	1.656
9	0.213	1.175	9.156	1.787	1.338	2.389	2.276
10	0.078	1.330	2.281	19.084	2.021	2.681	3.455
11	0.042	1.530	2.496	3.291	28.085	3.161	4.122
12	0.028	1.753	2.717	3.103	3.083	3.819	3.881
13	0.017	2.073	0.353	3.804	3.238	32.298	4.361
14	0.012	2.241	3.646	4.167	3.243	5.556	5.125
15	0.007	2.871	5.268	5.429	5.154	6.139	58.659
16	0.005	3.472	6.000	7.067	5.699	5.398	5.897
17	0.003	4.419	9.167	10.000	6.964	5.294	8.286
18	0.003	3.954	7.917	7.111	5.536	3.971	97.429
19	0.002	2.069	6.563	6.338	4.324	5.556	5.106
20	0.002	4.138	8.750	5.667	8.378	116.444	2.553
21							
22							
23							
24							
25							
26							

Notes: — The figures in the second column are $\frac{100 \times I}{\Sigma}$. — $F(\text{-cyclohexyleicosane})/F(\text{n-hexacosane}) = \frac{I_x}{I_{600}} \times \frac{\sigma_E}{\sigma_K} \times \frac{\Sigma_K}{\Sigma_E}$ when the alkenyl ions are listed I_x is replaced by I_x^1 etc. — $\sigma_E = 160.16$ in all instances, for the compounds are isomers. — $\sigma_K = 162.16$ for n-hexacosane, the reference compound. — Ratios twice underlined are considered to be the most reliable. — Figures in italics are perhaps not very reliable either because of small numerical values in the numerator or denominator, or because the maximum in the ratios is so shallow that small differences in the computed ratio would displace it in either direction. — Figures in Claredon (bold-face) type relate to the parent molecular ion and are not members of the alkyl ion sequences.

The deductions made for the particular isomer 5-cyclo-hexyleicosane are discussed in detail. The analysis is as follows: the mass-spectrum yields the molecular formulae $C_{26}H_{52}$. The alkyl sequence shows abundant ions at $m/e=281$ (the most abundant) having the formula $C_{20}^+H_{41}$; $m/e=155$ corresponding to $C_{11}^+H_{23}$; $m/e=211$ of formula $C_{15}^+H_{31}$; and the ion at $m/e=309$ corresponding to the formula $C_{22}^+H_{45}$ which occurs at the top of a very weak maximum. A similar survey of the alkenyl ions indicates the presence of $C_6^+H_{11}$, $C_{11}^+H_{21}$, $C_{17}^+H_{33}$ and $C_{20}^+H_{39}$ ($m/e=83, 153, 237,$ and 279). With the exception of the ions $C_{20}^+H_{39}$ and $C_{22}^+H_{45}$, the others form a self-consistent elemental set which, by the method of analysis previously outlined (1) yields the structure $C_4H_9-CH(C_6H_{11})-C_{15}H_{30}$. Three pints remain for further consideration:

- (i) The nature of the C_6H_{11} ring system,
- (ii) the possibility of chain branching in the $C_{20}H_{41}$ alkyl group, and
- (iii) the origin of the two ions $C_{20}^+H_{39}$ and $C_{22}^+H_{45}$.

As regards the first of these, the cyclic group may be either cyclohexyl, one of the methylcyclopentyl isomers, or much less likely a substituted cyclobutyl. This last possibility may be excluded as cyclobutyl systems fragment in a characteristic way and are unlikely to yield an intact cyclobutyl fragment ion (5). A distinction between the other isomeric possibilities is a matter of considerable difficulty with the restricted mass-spectral data used in this analysis, and may be solved more simply by some alternative method. The second consideration, namely the possibility of chain branching is remote in this particular instance. For there to be any such occurrence it would imply that the cyclic group was terminal. Given such a premise, fragmentation to provide all the necessary alkyl ions requires that there are two cleavages in the parent molecular ion, a contingency excluded by our analytical principles. Thirdly, one must consider the origins of the ions $C_{20}^+H_{39}$ and $C_{22}^+H_{45}$. The latter arises from cleavage within the ring, a process for which there is ample evidence e.g.



which would yield the observed result when $R=C_{20}H_{41}$, as in the present instance. The complementary ion does not belong to either ion sequence here studied. There would appear to be no simple explanation for the ion $C_{20}^+H_{39}$.

2.2—SYSTEMS WITH A TERMINAL RING

Amongst the various possibilities which here exist are molecules in which the ring has a single n-alkyl group attached. One such example is n-octylcyclohexane. Analysis of the alkyl ions yields one only $C_8^+H_{17}$ ($m/e=113$) while the alkenyl series produces $C_6^+H_{11}$ ($m/e=83$) as the major ion, but also evidence for the ion $C_{10}H_{19}$. The first two form an exclusive set requiring the structure to be of the form n- $C_8H_{17}-C_6H_{11}$ where the cyclic structure may well be cyclohexyl, one of the methylcyclopentyls etc. as before. Again, the exceptional ion $C_{10}^+H_{19}$ may be ascribed to ring cleavage. Other structures may be investigated in the same way (Table No. 2).

A second series of these compounds possesses a point of branching along the main alkyl chain; one such being 1-cyclohexyl-3-n-octylundecane. Here an examination of the alkyl ion sequence indicates fragment ions formed by cleavage at branch-points of formulae $C_7^+H_{15}$, $C_{11}^+H_{23}$ and $C_{17}^+H_{35}$. The sequence of alkenyl ions yields local maxima at $m/e=55$ (very weak), 167, and most markedly at 237 corresponding to ions of formula $C_4^+H_7$, $C_{12}^+H_{23}$, and $C_{17}^+H_{33}$. Additionally, while not a maximum there is a sharp discontinuity at $m/e=97$, corresponding to a marked increase in the abundance of this ion in the cyclic compound relative to the reference pentacosane.

The central problem in this analysis is the absence of a complete set of elements thus

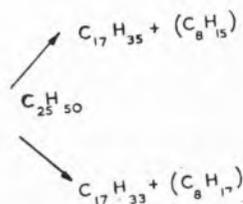


Table No. 2

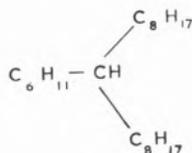
-cyclo- hexane	I			I'		
	F(n-Octyl)/F(A)	F(n-Decyl)/F _B	F(n-Decyl)/F _B	F(n-Octyl)/F _B	F(n-Decyl)/F _B	F(n-Decyl)/F _B
A.P.1 No.	671	948	1009	671	948	1009
Σ	369.30	402.97	409.47			
3	1.000	0.719	0.621	2.083	2.408	2.140
4	0.461	0.275	0.262	7.388	5.716	6.152
5	0.274	0.148	0.152	4.941	3.679	3.659
6	0.178	0.128	0.141	97.310	62.683	60.706
7	0.010	0.081	0.109	8.150	5.876	6.414
8	0.426	0.065	0.090	5.303	4.124	5.319
9	0.062	0.038	0.054	7.803	3.333	4.573
10	0.051	0.405	0.528	22.800	9.767	13.793
11	0.051	0.029	0.093	16.000	11.111	16.429
12		0.015	0.038	14.000	18.889	32.222
13		0.026	0.064		14.000	30.000
14		0.052	0.179	3.000		
15						
16		140.000	120.000			

(a) σ_B for n-octylcyclohexane is 86.24, for n-tetradecane the reference compound is 88.24

(b) $\sigma_B=98.56$ for the isomeric n-decylcyclohexanes and 100.56 for the reference compound (n-hexadecane)

(c) The calculation follows the form displayed in Table No. 1, the figures are similarly represented.

where the elements in brackets are absent in the analysis. By a system of trial and error one ultimately arrives at a solution of the form



which, of course, includes the correct solution. The main drawback is that such a solution does not explain the other ions observed. This is particularly serious as some of the fragment ions apparently inexplicable might conceal further branching in the alkyl chain (Table No. 3).

2.3—CYCLIC SYSTEMS WITH MULTIPLE SUBSTITUTION

The analysis of such systems raises two further problems:

a) can repeated substitution by similar groups be detected and

b) can the relative positions of the substituents upon the ring be determined?

Analysis of the mass-spectrum of 1,3-didecylcyclohexane yields ions formed by branch-point fission of $\text{C}_{10}^+\text{H}_{21}$ and $\text{C}_{16}^+\text{H}_{33}$ ($m/e=141$ and 225) for the alkyl ions and of $\text{C}_{12}^+\text{H}_{23}$, and $\text{C}_{16}^+\text{H}_{33}$ ($m/e=167$ and 223) for the alkenyl ones. These, together with the parent molecular ion $\text{C}_{26}^+\text{H}_{52}$, but excluding $\text{C}_{12}^+\text{H}_{23}$, are a consistent set leading to structures

of the form $\text{C}_6\text{H}_{10} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_{10}\text{H}_{21} \\ \diagdown \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array}$; the available evidence

suggests that they are both normal decyl groups. It so happens in this particular example, that some deductions may be made as to the relative orientation of these groups. As has already been observed with 5-cyclohexyleicosane, a fragment is obtained by cleavage in the alicyclic ring giving an ethylenic fragment if the ring has no substituent, an alkyl substituted ethylenic fragment if the ring carries an alkyl substituent and presumably both substituents if there are two such groups attached either to the same, or to neighbouring ring atoms. There is no evidence for either of these in the present example

Table No. 3

F(1-cyclohexyl-3n-octylundecane)/F(n-pentacosane)							
	1	1 ^a	1	1 ^a	1	1 ^a	
3	15.354	1.221	11	1.092	17.371	19	0.111
4	0.740	2.412	12	0.601	18.216	20	0.038
5	0.650	1.869	13	0.439	16.566	21	
6	0.651	1.470	14	0.247	11.619	22	
7	0.903	6.098	15	0.090	7.867	23	
8	0.827	7.387	16	0.099	14.340	24	
9	0.763	9.392	17	4.342	711.316	25	0.667
10	0.921	14.351	18	0.139	19.000		

(a) $\sigma=154.00$ for 1-cyclohexyl-3n-octylundecane (A.P.1 No. 1035.)(b) $\sigma=156.00$ for n-pentacosane, the reference compound (A.P.1 No. 1313)(c) $\Sigma=1294.75$ for 1-cyclohexyl-3n-octylundecane.(d) $\Sigma=989.62$ for n-pentacosane.

(e) The numerical representations are the same as in the previous tables.

from which one must deduce that the substituents are either 1,3- or 1,4-. A similar analysis has been carried out upon the second of these and the relevant results are included in table 4.

The above analysis implies that the recognition of the relative orientation of groups depends upon particular properties of the mass-spectrum and that a general solution of the problem may not be obtainable. This conclusion is strengthened by applying our customary analytical method to the mass-spectrum of 1,4-dimethyl-3n-octodecylcyclohexane. Here the alkyl ions are $C_8^+H_{17}$, $C_{18}^+H_{37}$ and $C_{23}^+H_{47}$ ($m/e=113, 253$ and 323), and the alkenyl ions are $C_5^+H_9$, $C_8^+H_{15}$, $C_{19}^+H_{37}$ and $C_{20}^+H_{39}$ ($m/e=59, 111, 265, 279$). A representative, elemental set may be found with some difficulty. This is $C_8^+H_{15}$, $C_{18}^+H_{37}$ and the parent molecular ion $C_{20}H_{52}$ which is moreover self-consistent. This leads to a formula of the form $C_8H_{15}-C_{18}H_{37}$ and as there is no suggestion of branching in the alkyl group, it is considered to be n-octadecyl. No other complete elemental set can be constructed from the ions listed although the very number of these must weaken the structural assignment. Given that the above structure is correct, it remains to make some deductions about the cyclic moiety. Hitherto, this contains no more than six carbon atoms giving a limited number of possible isomers, a number greatly increased when eight carbon atoms have

Table No. 4

API No.	1 F(di-n-decylcyclohexane)/		1 ^a F(n-hexacosane)	
	1,3 —	1,4 —	1,3 —	1,4 —
Σ	1504	1064	1504	1064
3	1129.47	1213.75	1129.47	1213.75
4	0.356	0.564	0.247	0.467
5	0.191	0.667	0.172	0.661
6	0.175	0.995	0.166	0.991
7	0.166	2.226	0.151	2.084
8	0.130	3.279	0.122	3.291
9	0.097	3.714	0.086	3.578
10	0.152	4.333	0.107	3.592
11	0.237	5.936	0.174	4.618
12	0.059	7.448	0.037	5.314
13	0.027	7.800	0.017	5.545
14	0.024	4.573	0.032	3.354
15	0.022	1.724	0.022	1.552
16	0.025	1.407	0.010	2.148
17	0.019	459.691	0.121	335.979
18	0.018	3.276	0.026	4.138
19	0.014	0.862		1.379
20		1.539	0.017	1.795
21	0.010	0.179	0.018	3.333
22			0.023	1.795
23				
24	1.061		0.106	
25				
26	1.959		23.462	

All conventions here adopted as well as ionization-cross-section data both for the unknown compounds and reference alkanes have been recorded in the previous tables.

Table No. 5

F(1,4-dimethyl-3n-octadecylcyclohexane)/F(n-hexacosane)								
	I	I'	I	I'	I	I'	I	I'
2			11	0.099	1.450	20	0.273	9.167
3	0.742	1.522	12	0.109	1.714	21	0.334	
4	0.435	2.568	13	0.110	2.076	22	0.950	
5	0.266	6.168	14	0.108	2.533	23	1.489	
6	0.223	1.665	15	0.104	3.636	24	0.160	
7	0.204	1.696	16	0.117	5.161	25	2.581	
8	0.295	85.850	17	0.112	5.790	26	16.129	
9	0.129	1.815	18	0.260	5.790			
10	0.109	1.461	19	0.130	9.167			

a) The «unknown» compound is 1,4-dimethyl-3n-octadecylcyclohexane, A.P.I. No. 1505, $\sigma=160.16$, and $\Sigma=364.81$.

All other relevant information has already been reported.

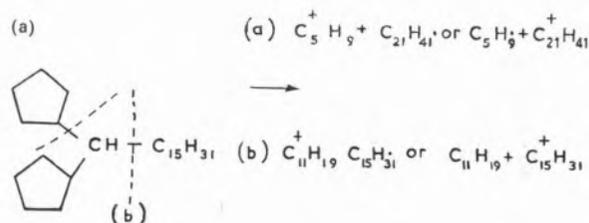
to be considered. If $C_{20}^+H_{39}$ is associated with ring cleavage as suggested in the previous example, then a partial structure must be of the form $C_2H_2 \pm C_{18}H_{37}$ implying that the neighbouring carbons lack any substituent (wrongly as it turns out). Beyond this any mass-spectrometric deductions are difficult and some alternative analysis may be preferred. The details of the numerical analysis are included in table 5.

2.4—COMPOUNDS HAVING MORE THAN ONE CYCLIC GROUP

Amongst the many variants within this class are compounds possessing terminal, geminal ring systems e.g. 1,1-dicyclopentylhexadecane. This compound belongs to the class of general formula C_nH_{2n+2} and one may reasonably expect that for a successful analysis all three ion-sequences namely $C_n^+H_{2n+1}$, $C_n^+H_{2n-1}$, and $C_n^+H_{2n-3}$, must be employed. However, this may not be necessary in all cases as often structural details arising in one ion sequence may combine to give information contained in another—a combination of fragment ions from the alkenyl series may yield an ion from the $C_n^+H_{2n-3}$ series. Thus, although, for systems containing more than one ring, the systematic semi-automatic comparison of the corrected ion-abundances between the unknown and the reference alkane may no longer be possible a solution may yet be obtained. This condition necessarily reduces the flexibility of the method and one may

conceive of systems to which this restricted analytical method is no longer applicable; as indeed the compound now discussed.

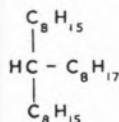
The reasons for the failure of the method are of some interest in that they underline some general precepts associated with the fragmentation processes.



One might expect that cleavage (a) would yield two ions $C_5^+H_9$ and $C_{21}^+H_{41}$. Neither of these is apparently of any importance from the calculated ratios. Alternatively fission (b) would yield the two ions $C_{11}^+H_{19}$ and $C_{15}^+H_{31}$. The former belongs to the series $C_n^+H_{2n-3}$ for which no comparison ions are available from the spectrum of the reference alkane. The pentadecyl ion is apparent, but insignificant presumably owing to the fact that the charge is located almost exclusively upon the unsaturated fragment.

Clearly this problem covers a wide class of compounds not merely geminal-ring systems, but also those possessing two or more double-bonds, compounds having both rings and double-bonds etc. This subject is extensive enough to merit a further, separate communication.

Other distributions of the rings may well be dealt with successfully in terms of the alkenyl and alkyl ion series as is shown by the following analysis of 1,5-dicyclohexyl-3n-octylpentane in which the significant alkyl ions are $C_{11}^+H_{23}$ and $C_{17}^+H_{35}$ ($m/e = 155$ and 239) and the significant alkenyl ions are $C_{13}^+H_{25}$, $C_{17}^+H_{33}$, and $C_{19}^+H_{37}$ ($m/e = 181$, 237 and 265). Omitting the ion $C_{11}^+H_{23}$ from consideration, the remainder together with the present molecular ion form an exhaustive set leading to the possible structure: —



Again assigning the structure of the two C_8H_{15} groups is impossible upon the limited mass-spectrometric data presently employed. This analysis would require either the full mass-spectrum or additional information from some other analytical method. The details of this and related analyses are included in table 6.

The method clearly has many advantages, at least as far as presently examined, not least that by using a reference compound which may be analysed mixed with the unknown and the spectra subsequently recovered by a well-known technique. Thus the two compounds being analysed simultaneously overcome any difficulties from short term instrumental variations and extend this analysis to any mass-spectrometer with the necessary minimum

Table No. 6

API No.	I			I'		
	n-pentacosane	F(1,5-dicyclohexyl. 3n-octylpentane) / F(n-pentacosane)	F(1,7-dicycloheptyl. 4n-octylheptane) / F(n-pentacosane)	n-pentacosane	F(1,5-dicyclohexyl. 3n-octylpentane) / F(n-pentacosane)	F(1,7-dicycloheptyl. 4n-octylheptane) / F(n-pentacosane)
Σ	1313	878	1325	1313	878	1325
	989.62	2929.00	1062.39			
3	18.253	0.033	0.280	3	7.798	1.100
4	17.956	0.026	0.254	4	5.403	1.570
5	10.105	0.019	0.155	5	2.894	2.968
6	6.987	0.019	0.206	6	6.937	1.288
7	1.569	0.018	0.236	7	1.210	5.715
8	1.038	0.014	0.189	8	0.514	234,932
9	0.278	0.011	0.433	9	0.222	7.442
10	0.610	0.023	0.223	10	0.088	14.517
11	0.495	0.028	0.297	11	0.049	15.088
12	0.418	0.005	0.069	12	0.032	9.821
13	0.363	0.001	0.024	13	0.022	41,304
14	0.317	0.001	0.009	14	0.014	5.000
15	0.282	0.000	0.007	15	0.010	2.868
16	0.255	0.003	0.015	16	0.007	4.247
17	0.231	0.056		17	0.005	72.252
18	0.211	0.003		18	0.004	1.818
19	0.192	0.002		19	0.002	2.955
20	0.176	0.004		20	0.002	0.455
21	0.153			21	0.002	
22	0.101			22		
23	0.063			23		
24	0.006			24		
25	0.004			25		

The figures in the second column are $\frac{100 I}{\Sigma}$

All these compounds have the same ionization-cross-section $\sigma = 154.00$.

resolution. It is intended to extend the analysis to systems containing double bonds and then those which include hetero-atoms.

APPENDIX A

In the method of analysis here employed, it is of considerable importance to be able to assign «confidence limits» to the ratios derived and for two reasons (i) if the denominator is a small number a small change in it will have a considerable effect upon the value of the ratio and (ii) in many situations the ratio is a borderline case and a correct decision upon its reliability will have a considerable bearing upon the final structure.

In the present study, the figures relating to the selected ions are carried to three decimal places, and since the totality of ion abundances originally summed to one hundred, the smallest numbers with which we are concerned is 0.001. This will undoubtedly comprise many ions possibly as many as 10^4 , but as the behaviour of such a number may be regarded as the average behaviour of the properties of the individual ions in the assemblage, the abundances of the various ions will be expressed in terms of the 10^5 divisions of the total ion-current (6).

The abundance of ions produced for a given ion from a given substance under identical conditions in the same instrument will not be a fixed quantity, but will depend upon little known and consequently largely uncontrollable factors which include: —

- i) discrimination in the source,
- ii) discrimination at the collector,
- iii) collision of the ions with neutral gas particles, and
- iv) frequently the source-temperature with its effect upon fragmentation.

Consequently the abundance of a given ion may be expected to vary certainly from instrument design to instrument design, less markedly from instrument to instrument of one design, and less markedly still from run to run within the same instrument. Clearly all such possibilities cannot be dealt with in detail, but to consider the most likely event in which both the unknown and reference compound are run in the same instrument it is reasonable to assume a simple variance in the

sample of 2%. This is the sample variance i.e. $s^2=0.02$. To convert this to the important sought after population variance for small samples, the

best estimate of this value is given by $\hat{\sigma}^2 = \left(\frac{n}{n-1}\right) s^2$

where the factor $\left(\frac{n}{n-1}\right)$ is the Bessel correction.

Two consequences should be immediately apparent. Firstly, as the size of the ion sample collected increases the Bessel correction becomes progressively less important. It is for this reason that ratios between large values have been considered as more definitive — except of course when such a ratio is very close to unity in the acyclic alkanes (1). Second, as a variance of 0.02 has been assumed and the lowest value considered measurable is 0.001, values of below 0.05 should not be considered or if they are, they can have but little credibility. It is for this reason that the ion ratio corresponding to $C_{11}^+H_{21}$ in the analysis in the following appendix (B) is merely recorded.

Now, it is a known property of sampling from small samples that a more reliable result is obtained by incorporating the Bessel correction above (7) and if one associates each 0.001 of the observed abundance l with a unit of n , then the figure for the ratio at $C_{12}^+H_{23}$ in the same analysis becomes

$$0.060 \times \frac{60}{59} \times \frac{1}{0.006} \times \frac{5}{6.0} = 8.556 \text{ instead of}$$

11.321 which makes this ion less important. It is clear that as the values of the abundance increase the importance of this correction diminishes for in this instance the correction is of importance to the denominator only.

This solution to the problem is a far from exhaustive one and on two counts: —

- i) the simple variance is not defined precisely enough, a problem easily overcome for a specific instrument and
- ii) this solution is of no real assistance when a marginal ratio is obtained as the quotient of fairly large numbers, a problem not easily resolved in the current analysis.

However, the solution is helpful in many cases particularly in the present communication and will be re-examined as the technique is extended to other classes of compounds.

APPENDIX B

Two sets of values for ionization-cross-sections are currently available as an aid to the analytical method here used, and a comparison of the results has been made using 2-cyclohexyloctane as the «unknown». This compound, being amongst the smallest used in the present study will give the maximum differences (Table No. 7).

molecular ion $C_{14}^+H_{28}(14^1)$. Clearly $C_8^+H_{17}(8)$ must be distinct from $C_8^+H_{15}(8^1)$ and $C_6^+H_{11}(6^1)$ must be included in this latter ion. This information may be inserted in the formula given in the earlier communication (1).

$$\{8\}U\{8^1\}U\{6^1\} = \{8\} + \{8^1\} + \{6^1\} - \{8\} \cap \{8^1\} - \{8^1\} \cap \{6^1\} + \{8\} \cap \{8^1\} \cap \{6^1\} = 22 - \{8\} \cap \{8^1\} - \{8^1\} \cap \{6^1\} - \{\emptyset\} + \{\emptyset\}$$

as these are a complete set of elements and where the subsets have been

Table No. 7

n-Tetradecane		2-Cyclohexyloctane		A	B	n-Tetradecane		2-cyclohexyloctane		A ¹	B ¹
API No.	1003	595				1003	591				
Σ	876.03	788.28									
3	20.776	5.341	0.292	0.290	10.571	9.781	1.052	1.042			
4	21,118	5.087	0.274	0.272	4.110	9.692	2.681	2.661			
5	11.415	3.235	0.322	0.320	1.450	5.201	4.079	4.047			
6	6.872	0.184	0.030	0.030	0.693	11.912	19.544	19.394			
7	1.395	0.013	0.011	0.008	0.366	0.559	1.737	1.723			
8	0.831	0.467	0.639	0.634	0.124	4.186	38.369	37.475			
9	0.624	0.010	0.018	0.018	0.032	0.105	3.737	3.947			
10	0.475	0.003	0.007	0.007	0.006	0.033	6.226	6.223			
11	0.284				0.001	0.025	27.778	27.778			
12	0.142				0.006	0.060	11.321	11.282			
13	0.005					0.058					
14	0.003	0.069	34.615	33.333	0.001	0.003	3.333	3.333			

(a) The ionization-cross-sections are for n-Tetradecane $\sigma=88.24$ and for 2-cyclohexyloctane $\sigma=86.24$ according to ÖRTVOS and STEVENSON and $\sigma=133.51$ and $\sigma=131.51$ according to MANN if both are adjusted to make H=1.

(b) F(2-cyclohexyloctane)/F(n-tetradecane) is represented by A for the alkyl and A¹ for the alkenyl ions using the former ionization-cross-section values, by B and B¹ respectively when MANN'S figures are employed.

(c) The different type founts for the above figures have the same significance as in the previous tables.

Figures in second column are $\frac{1001}{\Sigma}$

As the calculations show, the overall conclusions are but little affected. The principal maxima remain associated with the same carbon number in each case and this is true also of the unreliable maximal value, doubtful by reason of the small numerical values in the numerator and denominator.

Application of the current analysis yields the probable formula as $H_3C-CH(C_6H_{11})-C_6H_{13}$ where the usual possibilities associated with the group $-C_6H_{11}$ remain for analysis from further information, or by a different method. This solution is obtained by the following considerations: the significant ions are $C_8^+H_{17}(8)$, $C_8^+H_{15}(8^1)$, $C_6H_{11}(6^1)$ and the parent

replaced by the elements they contain.

Equally $\{8\}U\{8^1\}U\{6^1\} =$ the parent molecular ion = 14 Therefore $8 = \{8\} \cap \{8^1\} + \{8^1\} \cap \{6^1\}$ and in addition to the above structure $C_2-C-C-C_5$ is formally possible, but is excluded as there is no significant C_5 ion of either series in the analytical table.

APPENDIX C

This communication has made extensive use of molecular ionization-cross-sections constructed by the addition of atomic ionization-cross-sections (3). This principle has subsequently been investigated

by other workers whose conclusions have led them seriously to question the additivity principle (7). They have concluded that the polarisability of the atom or molecule is of importance and can make a significant contribution to cross-sectional values. The authors do agree, however, that the overall findings of ÖTVOS and STEVENSON seem valid for the hydrocarbons even although the values derived by LAMPE, FRANKLIN, and FIELD differ from the earlier ones by some 6%. As in the present method of analysis the ratio of ionization-cross-sections only, is of importance, this variation is negligible. It was this disagreement which led MANN to re-examine the whole problem and to obtain fresh atomic values. In the previous appendix (B) the effect of using MANN's figures was shown to be very small if, indeed apparent at all.

ACKNOWLEDGMENTS

I wish to acknowledge gratefully the assistance of Miss A. Tennent for her help in the enormous problem of data reduction and also the American Petroleum Institute Project 44, whose careful compilation of accurate data has made this study possible.

REFERENCES

1. Reed, R. I., *Rev. Port. Quím.*, **10**, 129 (1968).
2. Barnard, G. P., «Modern Mass Spectrometry», London Institute of Physics, London, 1953, p. 231.
3. Ötvös, J. W. and Stevenson, D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 546 (1956).
4. Mann, J. B., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1650 (1967).
5. «American Petroleum Institute Research Project 44», N.º 272, 275, 362 and 416.
6. Schmitt, S. A., «Measuring Uncertainty», Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, 1969, p.
7. Lampe, F. W., Franklin, J. L. and Field, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6432 (1957).

RESUMO

Aplicam-se os métodos de «análise simplificada» ao estudo de alquilciclanos. O método agora utilizado é ligeiramente modificado, sendo o critério de análise baseado na presença de máximos em determinadas séries de razões de abundância de iões. Aplica-se este método a várias categorias de alquilciclanos, discutindo-se as dificuldades relativas a sistemas com dois grupos cíclicos. Incluem-se três apêndices tratando tópicos não estritamente no domínio da química, embora ligados ao problema tratado.



MOBILIDADES IÓNICAS DOS IÕES PICRATO E TETRA-ALQUILAMÓNIO EM NITROBENZENO A DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS

Calculam-se as mobilidades iónicas do anião picrato e dos catiões tetra-metil, tetra-etil, tetra-n-propil e tetra-n-butilamónio em nitrobenzeno para os intervalos de temperatura entre 20 e 70°C e de pressão entre 1 e 700 atm., utilizando a dependência entre essas mobilidades e os raios iónicos.

1 — INTRODUÇÃO

Os modelos básicos que descrevem a migração de iões sob a acção de um campo eléctrico conduzem sempre a expressões que envolvem a condutibilidade equivalente iónica limite. O seu conhecimento directo obtém-se a partir da condutibilidade molar equivalente limite e dos números de transporte. Têm sido efectuadas determinações extremamente rigorosas da condutibilidade equivalente dos mais variados sais, particularmente em solução aquosa que, em muitos casos, permitem uma extrapolação conveniente para diluição infinita. Noutros solventes os resultados são menos abundantes e as extrapolações afiguram-se, por vezes mais difíceis. A grande maioria destas determinações tem sido efectuada a 25°C e à pressão de 1 atm. Para outras condições os resultados são bem menos numerosos.

Acresce a isto o facto de os números de transporte terem sido quase exclusivamente determinados a 25°C e à pressão de 1 atm, para soluções aquosas. No que à temperatura se refere a dificuldade não é tão saliente visto os números de transporte serem pouco sensíveis às variações de temperatura.

Os métodos experimentais mais rigorosos para a avaliação dos números de transporte são de difícil aplicação quando se trabalha a pressões elevadas, ficando-se, nestas condições, limitado ao uso de outros em que o rigor é menor.

Acresce ainda que, em termos gerais, as determinações em soluções não aquosas, quer das condutibilidades quer dos números de transporte, são sempre mais difíceis e de menor precisão.

Conjugando todos estes factores pode estimar-se em cerca de 5% a precisão máxima que é possível obter na avaliação dos números de transporte a pressão elevada, nas soluções não aquosas. Na determinação da condutibilidade equivalente consegue-se uma precisão muito maior, mesmo entrando em linha de conta com o grau de incerteza contido na extrapolação para diluição infinita. As dificuldades contidas na avaliação dos números de transporte têm sido torneadas, admitindo que para certos sais as dimensões do anião e catião são tão semelhantes que os números de transporte podem ser permanentemente tomados como iguais entre si.

A condutibilidade equivalente para cada um dos

iões será metade do valor molar para o sal. Fazendo combinações entre sais homoiónicos é possível estabelecer uma tabela de condutibilidades iónicas relativamente a todos os sais estudados. A validade do resultado final depende da hipótese inicial que nunca foi verificada de forma directa.

A primeira substância utilizada, nestas condições, foi o tetrafenilborato de tetrabutylamónio (1). SEARS e col. (2) recorreram ao tetrafenilborato de tri-isoamilbutylamónio, enquanto que COETZEE e CUNNINGHAM (3) preferiram o tetra-isoamilborato de tetra-isoamilamónio.

Outra alternativa que se oferece para a determinação das condutibilidades iónicas individuais está contida no recurso ao modelo hidrodinâmico, utilizando uma série de sais análogos com um anião comum e cations que não difiram apreciavelmente, a não ser nas dimensões.

A partir do tratamento associado a este modelo obtém-se facilmente (4), para a condutibilidade equivalente iónica limite, a seguinte expressão:

$$\lambda_i^0 = \frac{Z_i e_0 F}{6\pi\eta} \cdot \frac{1}{r_i} \quad (1)$$

$$\text{Visto que } \Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (2)$$

para a condutibilidade equivalente limite de um sal, será:

$$\Lambda^0 = \frac{Z_+ e_0 F}{6\pi\eta} \frac{1}{r_+} + \frac{Z_- e_0 F}{6\pi\eta} \frac{1}{r_-} \quad (3)$$

Quando $Z_+ = Z_-$

$$\Lambda^0 = \frac{Z_+ e_0 F}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \quad (4)$$

Aplicando esta equação a uma série de sais com o anião comum (r_- constante) e, admitindo que η , viscosidade do meio a diluição infinita, não é afectada pela natureza dos sais, encontra-se que Λ^0 é expresso por uma dependência linear no inverso do raio dos cations.

O recurso ao modelo hidrodinâmico é susceptível de críticas de base (4), figurando entre elas as que resultam de não terem sido tidas em conta as características electrostáticas do solvente.

Este aspecto foi considerado por FUOSS (5) que concluiu que os raios dos iões, intervindo na

expressão anterior, dependem da constante dieléctrica do meio. Mantendo constante o solvente esta correcção não introduz qualquer alteração, além da incerteza nos valores dos raios a adoptar, pelo menos, enquanto se utilizam grandezas macroscópicas.

Outrotanto não acontece com as expressões obtidas, com melhor fundamento, por BOYD (6) e ZWANZIG (7), respectivamente:

$$\lambda_i^0 = \frac{Z_i e_0 F}{6\pi\eta r_i + \frac{4}{9} \frac{e_0 \tau}{r_i^3 D}} \quad (5)$$

$$\lambda_i^0 = \frac{Z_i e_0 F}{6\pi\eta r_i + \frac{2}{3} \frac{e_0 \tau}{r_i^3} \frac{D - D_\infty}{D^2}} \quad (6)$$

que já não contêm a dependência linear de λ_i^0 em $1/r_{i+}$, a menos que o termo em $1/r_i^3$, que figura no denominador, possa ser desprezado em comparação com o termo em r_i .

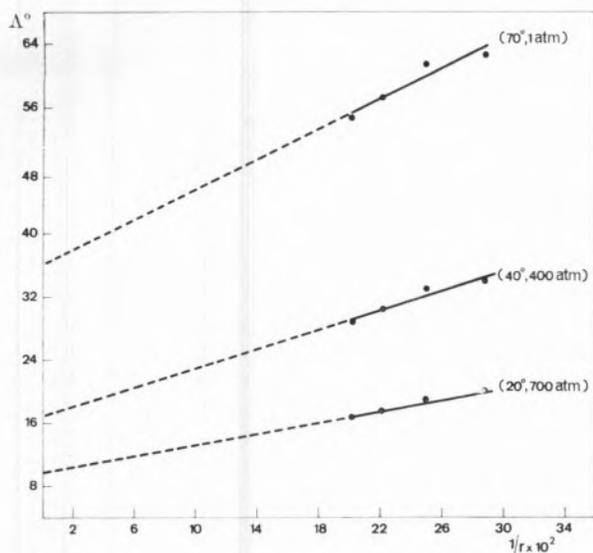
Pode efectuar-se o cálculo para o caso das soluções de picratos de tetra-alkylamónio em nitrobenzeno, recorrendo aos valores conhecidos da constante dieléctrica, da viscosidade do solvente (4), do tempo de relaxação dieléctrica ($\tau = 40,9 \times 10^{-12}$ s) (8) e tomando 4×10^{-8} cm, como raio médio dos iões. Resulta que a segunda parcela do denominador é cerca de $1/10$ da primeira.

Note-se, no entanto, que a representação gráfica de Λ^0 em função de $1/r_i$ tem, em todos os casos estudados, a forma que se representa na fig. 1, segundo a qual a hipótese da relação linear não é de pôr de parte.

A contradição aparente entre estas duas afirmações pode ser clarificada se tivermos em consideração que todos os cálculos foram feitos, utilizando a viscosidade e a constante dieléctrica macroscópica do solvente que podem diferir dos respectivos valores microscópicos que mais correctamente deviam ser utilizados em (5) e (6).

2 — RESULTADOS

Admitindo a validade de (4) que foi confirmada pelas representações gráficas de que se deu um exemplo na fig. 1 e utilizando os valores anteriormente obtidos (4) para as condutibilidades equiva-



1 — Variação da condutibilidade equivalente molar de picratos de tetra-alkilamónio em nitrobenzeno, em função do inverso do raio do catião.

lentes limite dos picratos de tetrametil, tetraetil, tetra-n-propil e tetra-n-butilamónio calculámos os respectivos valores iónicos a intervalos de 10° entre 20 e 70°C e entre 1 e 700 atm. a valores fixos das centenas de atmosferas.

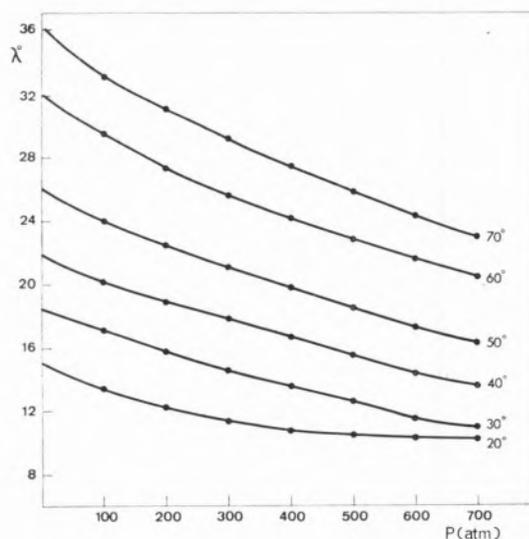
Utilizou-se no cálculo o método dos mínimos quadrados para a avaliação da ordenada na origem que corresponde à mobilidade iónica do anião. Os valores correspondentes aos catiões foram obtidos por diferença.

Adoptaram-se para raios dos iões tetra-alkilamónio os valores indicados por ROBINSON e STOKES (9). Nas tabelas I a V figuram os resultados destes

Tabela I

Condutibilidade equivalente limite do ião picrato a diferentes pressões e temperaturas, em nitrobenzeno

P	T					
	20°	30°	40°	50°	60°	70°
1	14,96	18,48	21,85	25,99	31,93	35,97
100	13,49	17,31	20,32	24,05	29,61	33,06
200	12,44	15,87	19,14	22,67	27,10	31,17
300	11,65	14,79	17,99	21,22	25,92	29,23
400	10,91	13,90	16,86	19,90	24,43	27,49
500	10,79	12,89	16,12	18,69	23,06	25,91
600	9,61	11,73	14,67	17,51	21,75	24,53
700	9,53	11,19	13,83	16,45	20,67	23,20



2 — Variação da condutibilidade iónica do ião picrato em nitrobenzeno, em função da pressão e temperatura.

cálculos. Nas figs. 2 e 3 representam-se a forma geral da variação para os iões picrato e tetra-n-propilamónio.

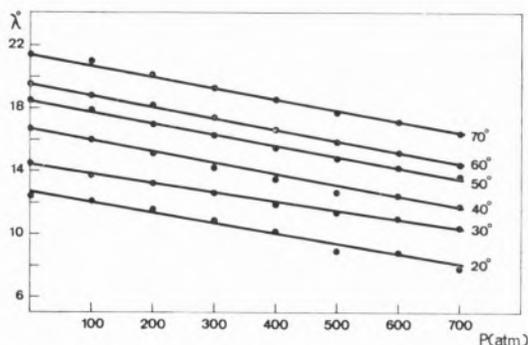
A variação em função da pressão é praticamente linear para os catiões, o que se não verifica para o anião.

Será, portanto a parcela correspondente ao anião a responsável pela curvatura que se observa quando se representa a condutibilidade equivalente limite molar em função da pressão (10). As rectas da fig. 3 são praticamente paralelas denotando que o efeito da pressão se exerce de maneira análoga para as diferentes temperaturas.

Tabela II

Condutibilidade equivalente limite do ião tetra-metilamónio a diferentes pressões e temperaturas, em nitrobenzeno

P	T					
	20°	30°	40°	50°	60°	70°
1	15,66	18,07	21,00	23,32	23,80	26,65
100	15,28	17,10	20,10	22,58	23,15	26,26
200	14,56	16,51	18,97	21,37	22,85	25,04
300	13,66	15,69	18,00	20,42	21,40	24,09
400	12,84	14,81	17,12	19,51	20,23	23,17
500	11,50	14,17	16,00	18,65	19,52	22,26
600	11,32	13,78	15,70	17,90	18,72	21,30
700	10,15	12,89	14,85	17,16	17,77	20,46



3 — Variação da condutibilidade equivalente iónica do ião tetra-n-propilamónio em função da pressão e temperatura.

3 — DISCUSSÃO

A ausência de resultados individuais da condutibilidade iónica a pressões superiores à atmosférica impossibilitam uma análise comparativa.

Só é possível efectuarla relativamente a resultados obtidos a 25°C e 1 atm.

A comparação que se faz na tabela VI é realizada em relação a valores iónicos que não foram obtidos directamente a partir dos números de transporte, mas usando a hipótese da igual mobilidade do anião e do catião.

Na segunda coluna figuram os resultados de COETZEE e CUNNINGHAM (3) baseados no tetra-isoamilborato de tetra-isoamilamónio. Na última recorre-se à igualdade das mobilidades no tetrafenilborato de tetra-n-butilamónio (11) para este catião. Os outros valores foram obtidos a

Tabela III

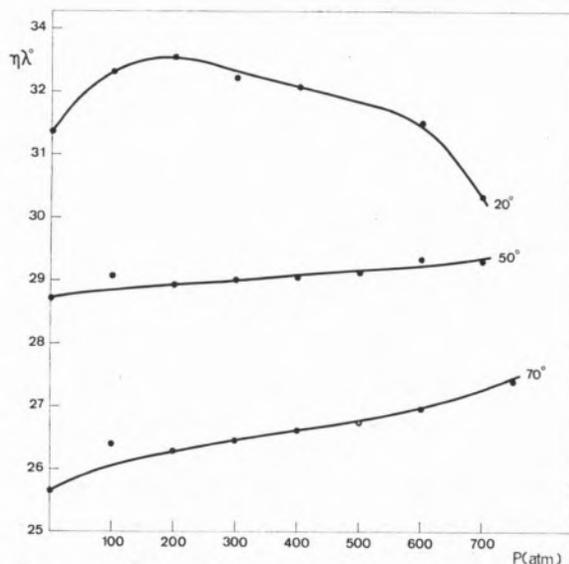
Condutibilidade equivalente limite do ião tetra-etilamónio a diferentes pressões e temperaturas, em nitrobenzeno

T \ P	20°	30°	40°	50°	60°	70°
1	14,73	16,93	19,65	21,74	22,57	25,34
100	14,39	15,97	18,88	21,01	21,80	24,88
200	13,68	15,47	17,78	19,84	21,55	23,70
300	12,85	14,71	16,84	18,98	20,13	22,78
400	12,04	13,87	16,01	18,13	19,20	21,90
500	10,78	13,28	14,92	17,36	18,31	21,01
600	10,64	12,94	14,67	16,84	17,50	20,10
700	9,50	12,06	13,91	16,21	16,61	19,29

Tabela IV

Condutibilidade equivalente limite do ião tetra-n-propilamónio a diferentes pressões e temperaturas, em nitrobenzeno

T \ P	20°	30°	40°	50°	60°	70°
1	12,38	14,42	16,65	18,44	19,26	21,28
100	12,14	13,81	15,97	17,87	18,77	21,05
200	11,58	13,24	15,04	16,92	18,22	20,05
300	10,86	12,59	14,23	16,17	17,35	19,30
400	10,18	11,85	13,54	15,46	16,58	18,56
500	9,00	11,35	12,58	14,79	15,84	17,83
600	8,96	11,09	12,46	14,21	15,18	17,06
700	7,90	10,28	11,84	13,65	14,42	16,38



4 — Produto de Walden para o ião tetrametilamónio em nitrobenzeno, em função da pressão e temperatura.

Tabela V

Condutibilidade equivalente limite do ião tetra-n-butilamónio a diferentes pressões e temperaturas, em nitrobenzeno

T \ P	20°	30°	40°	50°	60°	70°
1	10,94	12,54	14,63	12,26	16,40	18,53
100	-0,64	11,77	13,99	15,73	15,91	-8,30
200	10,13	11,42	13,22	14,88	15,88	17,37
300	9,5-	10,85	12,56	14,22	14,71	16,70
400	8,95	10,26	11,94	13,58	14,03	16,06
500	8,08	9,81	11,20	12,98	13,40	15,43
600	7,90	9,51	10,93	12,47	12,85	14,76
700	7,15	8,95	10,31	11,95	12,19	14,18

Tabela VI

Condutibilidades iônicas a 25° e à pressão de 1 atm.

ião	Este trabalho	Ref. 3	Ref. 11 e 12
Pi ⁻	16,82	16,28	16,7
Me ₄ N ⁺	16,77	17,0	16,6
Et ₄ N ⁺	15,72	16,1	15,7
nPr ₄ N ⁺	13,43	13,2	12,8
nBu ₄ N ⁺	11,61	11,55	11,17

partir deste, utilizando resultados de TAYLOR e KRAUS (12).

A concordância pode considerar-se aceitável se se tiver em linha de conta que todos estes cálculos foram realizados com base em aproximações cuja validade não é isenta de críticas.

Os cálculos efectuados neste trabalho apoiam-se no modelo hidrodinâmico e este conduz à regra de Walden. A aceitação do modelo limitou-se, em cada caso, às condições definidas por uma determinada pressão e temperatura.

Com os valores das condutibilidades iônicas equivalentes limite calculadas e com as viscosidades do nitrobenzeno a diferentes pressões e temperaturas, publicados por KUSS (13) obtivemos o produto de Walden para todos os iões, nas condições estudadas.

Na fig. 4 estão representados resultados típicos que ilustram bem como esse produto varia com a pressão e a temperatura o que, de resto, já tem sido assinalado. Os valores da viscosidade usados foram interpolados a partir de uma equação de forma exponencial que se sabe não traduzir rigorosamente a variação. Embora isto constitua uma forma de incerteza, não é suficiente para explicar as variações assinaladas na fig. 4.

BIBLIOGRAFIA

1. Fuoss, R. M., Berkowitz, J. B., Hirsch, E. e Petrucci, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **44**, 27 (1958).
2. Sears, P. G., Caruso, J. A. e Popov, A. I., *J. Phys. Chem.*, **71**, 905 (1967).
3. Coetzee, J. F. e Cunningham, G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2529 (1965).
4. Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 72 (1963).
5. Fuoss, R. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 807 (1959).
6. Boyd, R. H., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1281 (1961).
7. Zwanzig, R., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1603 (1963).
8. Clark, G. L., *J. Chem. Phys.*, **25**, 125 (1956).
9. Robinson, R. A. e Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London, 1959, p. 125.
10. Barreira, F. e Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **82**, 1013 (1960).
11. Taylor, E. G. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1731 (1947).
12. Kuss, E., *Erdoel Kohle*, **6**, 226 (1953).

ABSTRACT

Ionic mobilities are calculated for the picrate anion and for the tetra-methyl, tetra-ethyl, tetra-n-propyl and tetra-n-butylammonium cations in nitrobenzene for the temperature range between 20 and 70°C and pressure range between 1 and 700 atm. Dependence between those mobilities and ionic radii are used.



SUBSTITUENT EFFECTS ON NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS. II-M.O. CALCULATIONS OF SUBSTITUENT EFFECTS ON THE H-H COUPLING CONSTANTS OF SUBSTITUTED METHANES

The previous analytical treatment of substituent effects on geminal H-H coupling constants for olefinic systems (12), based upon the Pople-Santry theory (2), was extended to methane derivatives. Expressions were obtained for the effect of electron lone-pairs and of vacant non-bonding orbitals, the results for the latter case being important for the interpretation of the effect of electro-negative β -substituents.

1 — INTRODUCTION

Coupling constants between two nuclear spins in a molecule are well known to reflect, in cases very sensitively, the geometry and electronic structure of the molecule.

As Ramsey originally showed, the coupling constants (J) can be related to the molecular electronic wave functions by using second order perturbation theory (1). $J_{NN'}$ is thus expressed in terms of the unperturbed (by the nuclear magnetic moments) ground and excited electronic states of the molecule. Later, Pople and Santry (2) have shown that if the simplest form of molecular orbital theory, in which electrons are treated as moving independently, is used to describe these states in an approximate manner, then, under further approximations (LCAO approximation and retention of the largest one-centre integrals only), the contribution to $J_{NN'}$ due to the Fermi contact mechanism (1), usually by far the most important one, becomes

$$J_{NN'}^{\text{contact}} = A \Phi_{N'}^2(0) \Phi_N^2(0) \pi_{NN'} \quad (1)$$

where A is a collection of constants, $\Phi_N^2(0)$ and $\Phi_{N'}^2(0)$ are, respectively, the densities of the valence s-orbitals associated with N and N' at the position of the corresponding nuclei; and $\pi_{NN'}$ is the so-called atom-atom polarizability for those orbitals. This is given in terms of the energies (ϵ) of occupied and unoccupied unperturbed molecular orbitals and the coefficients (c) with which the N and N' valence s-orbitals participate in the LCAO form of these M.O.s:

$$\pi_{NN'} = 4 \sum_i^{\text{occ.}} \sum_j^{\text{unocc.}} c_i^N c_j^{N'} c_j^N c_i^{N'} (\epsilon_i - \epsilon_j)^{-1} \quad (2)$$

In spite of the various approximations involved, this theory has been quite successful in providing qualitative and semi-quantitative explanations of observed values and trends (2-14), as well as in predicting new effects (11) that experiment has substantiated (15).

More, recently, Pople and coworkers (16, 17) developed a self-consistent field molecular orbital theory of nuclear spin coupling based on finite perturbation methods which avoids the sum over excited states. This theory is more rigorous than

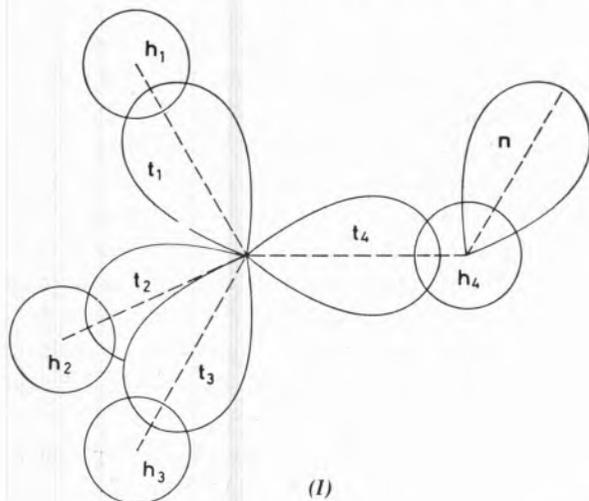
the previous one and has had a good deal of success (16, 17, 18).

However, it is felt that the more approximate Pople-Santry theory should not be entirely dismissed, especially in so far as $\pi_{NN'}$ is, in certain cases, amenable to analytical treatments leading to correlations between coupling constants (13) and to approximate expressions that relate the coupling constant to some of the familiar MO parameters (e.g. resonance and overlap integrals) describing the molecular structure (3, 6, 11, 12).

Approximate analytical expressions have been obtained for vicinal (3, 6) and longer range H-H coupling constants (8, 10), directly bonded ^{13}C -H coupling (11), and geminal H-H coupling constants (3, 6, 12) in semi-quantitative agreement with experiment. In this paper we report the derivation of an expression that bears intimate relation to the effect of substituents upon H-H coupling constants in methane derivatives. This study is essentially an extension to saturated systems of a previous work on olefinic systems (12), and, like this, is offered as an alternative to the treatment of substituent effects on geminal H-H couplings due to Pople and Bothner-By (4), also based on the Pople-Santry theory.

2 — RESULTS AND DISCUSSION

The calculations of π_{HH} were performed on hypothetical H_3CX molecules in which X differs from an H atom only by having an additional non-bonding orbital (n), either doubly occupied or vacant (I). In the first case we are dealing with



the effect of electron lone-pairs on J_{HH} , as it is present in CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3F , etc; the latter situation is especially relevant to interpret the effect of an electronegative β -substituent such as, for example, in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$.

We start with the symmetry MO's for methane:

$$\begin{aligned}\theta_1 &= (\Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4)/2 \\ \theta_2 &= (\Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4)/2 \\ \theta_3 &= (\Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_3 + \Psi_4)/2 \\ \theta_4 &= (\Psi_1 - \Psi_2 + \Psi_3 - \Psi_4)/2 \\ \theta_1' &= (\Psi_1' + \Psi_2' + \Psi_3' + \Psi_4')/2 \\ \theta_2' &= (\Psi_1' + \Psi_2' - \Psi_3' - \Psi_4')/2 \\ \theta_3' &= (\Psi_1' - \Psi_2' - \Psi_3' + \Psi_4')/2 \\ \theta_4' &= (\Psi_1' - \Psi_2' + \Psi_3' - \Psi_4')/2\end{aligned}\quad (3)$$

Ψ_i and Ψ'_i being defined as follows:

$$\begin{aligned}\Psi_i &= (h_i + t_i)/\sqrt{2} && \text{bonding MO} \\ \Psi'_i &= (h_i - t_i)/\sqrt{2} && \text{antibonding MO}\end{aligned}\quad (4)$$

that is, we assume all coulomb integrals α equal and neglect overlap. Even under these assumptions, θ_μ and θ'_μ are not yet the appropriate MO's for CH_4 ; in fact, the hamiltonian matrix elements $(\theta_\mu | \text{H} | \theta'_\mu)$ are only zero if $(h_i | \text{H} | h_j) = (t_i | \text{H} | t_j)$. In order to simplify the calculation, we first take these resonance integrals ($\beta_{h_i h_j}$ and $\beta_{t_i t_j}$) to be equal. The same assumption is implicit in the parallel work of Pople and Bothner-By (4), for their values $P_{\sigma\sigma} = P_{xx} = P_{yy} = 1$ for ethane imply a bond order $P_{h_i h_j} = 0$, which is true only if $\beta_{h_i h_j} = \beta_{t_i t_j}$.

Approximate MO's, χ , for the hypothetical H_3CX molecule (I) are then obtained by mixing the n orbital, assumed to have the same coulomb integral α as the remaining orbitals, with the functions θ and θ' . The normalized χ MO's will then be of the form

$$\chi_1 = (\theta_1 + a_1 n) (1 + a_1^2)^{-1/2} \quad (5)$$

etc.

the mixing coefficients a_μ being given by the vari-

ational principle in terms of long-range resonance integrals involving n and h_i and t_i :

$$a_i = \frac{(\theta_i | H | n)}{(\theta_i | H | \theta_i) - (n | H | n)} = \frac{A_i}{\beta + 2(\beta_{h_i t_j} + \beta_{t_i t_j})} \quad (6)$$

etc.
with

$$\beta = \beta_{h_i t_j}$$

$$A_i = (\theta_i | H | n) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_i (\beta_{nh_i} + \beta_{nt_i}) \quad (7)$$

Similarly, the localized orbital n will be replaced by:

$$\chi_n = \left(n - \sum_{\mu} a_{\mu} \theta_{\mu} - \sum_{\mu} a'_{\mu} \theta'_{\mu} \right) \left(1 + \sum_{\mu} a_{\mu}^2 + \sum_{\mu} a'_{\mu}{}^2 \right)^{-1/2} \quad (8)$$

The corresponding energies will be

$$\varepsilon_{\chi_i} = (\theta_i | H | \theta_i) + a_i A_i = \alpha + \beta + 3(\beta_{h_i t_j} + \beta_{t_i t_j}) + a_i A_i \quad (9)$$

etc.
and

$$\varepsilon_{\chi_n} = (n | H | n) - \sum_{\mu} a_{\mu} A_{\mu} - \sum_{\mu} a'_{\mu} A'_{\mu} = \alpha - \sum_{\mu} a_{\mu} A_{\mu} - \sum_{\mu} a'_{\mu} A'_{\mu} \quad (10)$$

From these expressions and the definition of atom-atom polarizability (eq.2) it is now possible to derivate expressions for $\pi_{h_i h_j}$, by expanding the result in terms of $1/\beta$ (i.e. expanding binomials of the type $(1 + \beta_{nt_i}/\beta)^x$, where $\beta_{nt_i}/\beta \ll 1$). The contributions to $\pi_{h_i h_j}$ due to χ_n together with the four unoccupied χ' MO's, if χ_n is doubly occupied, or with the four occupied χ_{μ} MO's if χ_n is vacant, are, respectively, as follows:

$$\Delta\pi_{h_i h_j} = 2\beta_{nt_i} \beta_{nt_j} (\beta_{t_i t_j} - \beta_{h_i t_j}) \beta^{-4} + \text{higher order terms} \quad (11)$$

and

$$\Delta\pi_{h_i h_j} = -2\beta_{nt_i} \beta_{nt_j} (\beta_{t_i t_j} + \beta_{h_i t_j}) \beta^{-4} + \text{higher order terms} \quad (12)$$

The remaining contributions include additional terms (in β^{-4}) having resonance integrals involving n , but they are less important. Moreover, they do not

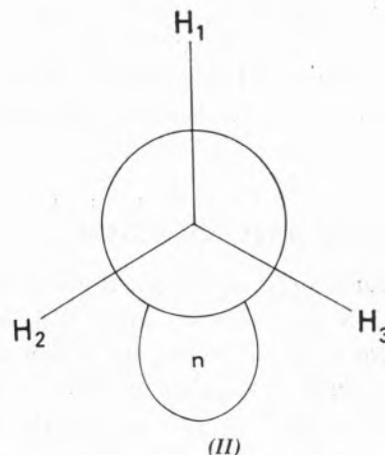
depend on the electron occupancy of n . Therefore, we conclude that expressions (11) and (12) essentially reflect the effect of electron transfer from n to χ' , if n is a lone-pair, or from χ to n if the latter is a vacant orbital.

These expressions were obtained assuming $\beta_{h_i h_j} = \beta_{t_i t_j}$. By following their derivation, it is easily found that, in the general case, $\beta_{t_i t_j}$ in (11) and (12) should be replaced by $(\beta_{h_i h_j} + \beta_{t_i t_j})/2$:

$$\Delta\pi_{h_i h_j} = \pm \beta_{nt_i} \beta_{nt_j} (\beta_{h_i h_j} + \beta_{t_i t_j} \mp \beta_{h_i t_j}) \beta^{-4} + \dots \quad (13)$$

It is interesting that these formulae turn up to be identical to those previously obtained for olefinic fragments (12).

The dependence of the effects upon the nature and orientation of n with respect to h_i and h_j is simply given in terms of the resonance integrals β_{nt_i} and β_{nt_j} which can be taken proportional to the corresponding overlap integrals (S). For a staggered configuration (II), where n is taken identical



to a sp^3 Slater carbon orbital, $S_{nt_1} < 0$ and $S_{nt_2} = S_{nt_3} > 0$. Therefore $\Delta J_{H_1 H_2}$ and $\Delta J_{H_2 H_3}$ will be of opposite signs. Now, $\beta_{ab} = -KS_{ab}$ ($K > 0$), except for $\beta_{t_i t_j}$ ($S_{t_i t_j} = 0$) which is easily show to be function of the coulomb integrals for the carbon s and p orbitals $-\beta_{t_i t_j} = (\alpha_s - \alpha_p)/4$; hence, the quantity in brackets in (13), is, for both cases (\mp), negative, and $\Delta J_{H_1 H_2} > 0$ and $\Delta J_{H_2 H_3} < 0$ if n is an electron lone-pair; the opposite signs apply if n is a vacant orbital, in accordance with an electron flow in opposite direction. Also, $|\Delta J_{H_1 H_2}|$ will always be larger than $|\Delta J_{H_2 H_3}|$.

These conclusions are in qualitative agreement with experimental data (4) and with the results

of the theoretical work of Pople and Bothner-By (4) along different lines.

Numerical values have been obtained for the effect of the doubly occupied n orbital in (II), by using the appropriate overlap integrals for ethane calculated for Slater orbitals (with an exponent 1.2 for hydrogen) (3, 19),

$$\begin{aligned} S_{n_i h_j} &= 0.184 & S_{n_i t_1} &= -0.124 \\ S_{n_i t_j} &= 0.119 & S_{n_i t_2} &= 0.071 \\ S_{h_i t_1} &= 0.680 & & \end{aligned} \quad (14)$$

and making $K = -10$ eV and $\alpha_s = -16.0$ eV and $a_p = -11.2$ eV (3, 5, 6), hence

$$\beta_{t_1 t_j} = -1.2 \text{ eV} \quad (15)$$

The $\Delta\pi$ values are then

$$\begin{aligned} \Delta\pi_{h_1 h_2} &= 0.27 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1} \\ \Delta\pi_{h_2 h_3} &= -0.16 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

corresponding (note that the value for $A \Phi_{H_1}^2(0) \Phi_{H_2}^2(0)$ in equation (1) is $6.3 \times 10^{-3} \text{ Hz.eV}$ (3, 6)) to

$$\Delta J_{H_1 H_2} = 1.7 \text{ Hz} \quad \Delta J_{H_2 H_3} = -1.0 \text{ Hz} \quad (17)$$

If there is free rotation of the methyl group in (II), the average effect is $\Delta J_{HH} = 0.8$ Hz. If there were three lone-pair orbitals, the total effect would be approximately three times as larger.

It is to be noted that the magnitude of the effect is larger in the case of n being a vacant orbital. Also, it will generally increase as the CX bond length decreases, because the absolute values of $\beta_{n t_1}$ and $\beta_{n t_j}$ will then be, in general, larger. This factor will be specially important in the actual application of (13) to the interpretation of J_{HH} in real molecules such as CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3F , which will be the subject of a future paper.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Comissão de Estudos de Energia Nuclear of the Instituto de Alta Cultura for research grants.

REFERENCES

- Ramsey, N. F., *Phys. Rev.*, **91**, 303 (1953).
- Pople, J. A. and Santry, D. P., *Mol. Phys.*, **8**, 1 (1964).
- Pople, J. A. and Santry, D. P., *Mol. Phys.*, **9**, 311 (1965).
- Pople, J. A. and Bothner-By, A. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1339 (1965).
- Van Duijneveldt, F. B., Gil, V. M. S. and Murrell, J. N., *Theor. Chim. Acta*, **4**, 85 (1966).
- Murrell, J. N. and Gil, V. M. S., *Theor. Chim. Acta*, **4**, 114 (1966).
- Murrell, J. N., Stevenson, P. E. and Jones, G. T., *Mol. Phys.*, **12**, 265 (1967).
- Ditchfield, R., Jones, G. T. and Murrell, J. N., *Theor. Chim. Acta*, **9**, 253 (1968).
- Ditchfield, R., Jensen, M. A. and Murrell, J. N., *J. Chem. Soc. (A)*, 1674 (1967).
- Carey, P. and Ditchfield, R., *Mol. Phys.*, **15**, 515 (1968).
- Gil, V. M. S. and Dias, J. J. C. T., *Mol. Phys.*, **15**, 47 (1968).
- Gil, V. M. S. and Simões, S. J. S. F., *Mol. Phys.*, **15**, 639 (1968).
- Gil, V. M. S., *Mol. Phys.*, **15**, 645 (1968).
- Yonezawa, T., Morishima, I., Fujii, M. and Kate, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1248 (1969).
- Gil, V. M. S. and Alves, A. C. P., *Mol. Phys.*, **16**, 527 (1969).
- Pople, J. A., McIver, J. W. and Ostlund, N. S., *Chem. Phys. Letters*, **1**, 465 (1967).
- McIver, J. W., Ostlund, N. S. and Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **49**, 2965 (1968).
- Pople, J. A., Beveridge, D. L. and Dobosh, P. A., *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- Mulliken, R. S., Rieke, C. A. and Brown, W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41 (1941).

RESUMO

A largou-se a derivados de metano o estudo analítico de efeitos de substituintes nas constantes de acoplamento entre prótons geminais em sistemas olefinicos, baseado na teoria de Pople e Santry (2) e realizado anteriormente (12). Obtiveram-se expressões para o efeito de pares de electrões não-ligantes e de orbitais não-ligantes vazias, neste caso com vista à interpretação do efeito de substituintes β electronegativos.



DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NO SOLVENTE MISTO ÁGUA-ACETONA A 25°C⁽¹⁾

Determinaram-se as condutibilidades equivalentes de soluções de ácido benzóico em misturas água-acetona, a 25°C e calcularam-se as respectivas constantes de ionização, aplicando os tratamentos de Shedlowsky e de Fuoss-Onsager. Verificou-se que a sua variação com o inverso da constante dieléctrica apresenta um mínimo que se atribui a uma alteração de solvatação.

1 — INTRODUÇÃO

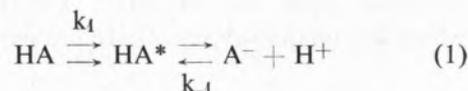
Encontram-se já na literatura algumas determinações da constante de dissociação do ácido benzóico em misturas de água-acetona. Assim M.K. HARGREAVES e E.A. STEVINSON (1) obtiveram para pK do ácido benzóico, numa mistura contendo 44,2 % de acetona, 5,32, utilizando métodos potenciométricos. J.F.J. DIPPY, S.R.C. HUGHES e B.C. KITCHINER (2), utilizando misturas com 10 e 25 % (w/w) de acetona obtiveram, por condutibilidade, respectivamente 4,454 e 4,996.

Dada a diferença significativa nas constantes dieléctricas da acetona e da água, um estudo, cobrindo toda a gama de composições poderá esclarecer, se por alteração do solvente, há modificação no processo de dissociação ou se a mudança de solvente se limita a introduzir modificações por via da alteração da constante dieléctrica.

Em geral, a constante de ionização dum ácido dependerá da sua natureza, basicidade, constante dieléctrica do solvente e do mecanismo da solvatação dos iões.

O efeito da constante dieléctrica desempenha um papel importante, pois que a criação ou destruição de iões corresponde a alterações substanciais de campos eléctricos locais, no interior da solução. Por esta razão é corrente interpretar o efeito da natureza do solvente, simplesmente, em termos da constante dieléctrica.

Se o solvente for considerado como um meio contínuo de constante dieléctrica ϵ e os iões assemelhados a esferas rígidas, não pontuais, pode utilizar-se a equação de KIRCKWOOD (3), admitindo que na ionização se passa por um estado activado, caracterizado por um aumento do comprimento da ligação base conjugada — protão.



Assim

$$\ln k_1 = \ln k_1^0 + \frac{3}{4\epsilon RT} \left(\frac{\mu_{\text{HA}}^2}{r_{\text{HA}}^3} - \frac{\mu^*{}^2}{r^*{}^3} \right) \quad (2)$$

⁽¹⁾ Trabalho iniciado no seminário da licenciatura em Química.

$$\ln k_{-1} = \ln k_{-1}^0 + \frac{e^2}{2\epsilon RT} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right) + \frac{3}{4\epsilon RT} \left(\frac{\mu^{*2}}{r^{*3}} \right) \quad (3)$$

onde μ e r representam, respectivamente, momentos dipolares e raios iónicos das várias espécies.

A constante de equilíbrio pode ser calculada a partir da relação

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (4)$$

com o que se obtém

$$\ln K = \ln \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} + \frac{1}{\epsilon RT} \left[\frac{3}{4} \frac{\mu_{HA}^2}{r_{HA}^3} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right) \right] \quad (5)$$

$$\ln K = \ln K^0 + \frac{1}{\epsilon RT} \left[\frac{3}{4} \frac{\mu_{HA}^2}{r_{HA}^3} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right) \right] \quad (6)$$

$$pK = pK^0 - \frac{1}{2,303 \epsilon RT} \left[\frac{3}{4} \frac{\mu_{HA}^2}{r_{HA}^3} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right) \right] \quad (7)$$

Esta expressão traduz uma variação linear de pK , em função de $1/\epsilon$, se a hipótese for inteiramente válida. O coeficiente angular será positivo ou negativo consoante os valores relativos das parcelas do coeficiente do termo do 1.º grau em $1/\epsilon$.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se ácido benzóico e acetona «reagent grade» que não sofreram qualquer purificação. Utilizou-se água bidestilada em presença de $KMnO_4$ alcalino que foi fervida antes da preparação das soluções.

As misturas de água e acetona, de diferente composição foram preparadas por pesagem. As densidades das misturas foram obtidas a partir de valores tabelados (4). A partir também de tabelas se obtiveram as constantes dieléctricas do solvente (4). A viscosidade das misturas foi calculada a partir da equação 8.

$$\eta = \frac{\sum r_i n_i}{\sum n_i} \quad (8)$$

utilizando para viscosidade das substâncias puras

os valores 8,94 e 3,16 cP, para a água e para a acetona, respectivamente.

Para cada mistura de solventes preparou-se uma solução-mãe concentrada. Desta solução, tomaram-se pequenas quantidades para preparar soluções mais diluídas. Todas as soluções foram preparadas por pesagem.

Nas medidas de condutibilidade das soluções usou-se uma célula do tipo Washburn, em vidro Pyrex, com eléctrodos maciços de platina, ligeiramente cobertos de negro de platina. A constante da célula tinha o valor $0,0267 \text{ cm}^{-1}$, determinada com soluções de cloreto de potássio. As medidas foram realizadas numa ponte de leitura directa «Wayne Kerr B421» que dá uma precisão de 0,25 % utili-

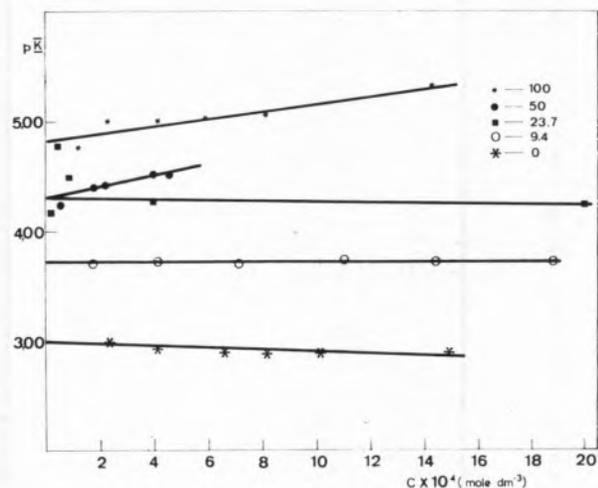


Fig. 1 — Variação do pK calculado pela eq (9), com a concentração.

zando uma frequência de $1000 \pm 2 \%$ c/s. Todas as determinações foram realizadas, utilizando um termostato de óleo, mantido a $25 \pm 0,01^\circ \text{C}$.

3 — RESULTADOS

Os resultados das determinações de condutibilidade equivalente constam do quadro I.

4 — TRATAMENTO DE RESULTADOS

Para todas as misturas dos dois solventes as curvas de variação da condutibilidade equivalente com $c^{1/2}$ apresentam uma parte linear, para as concentrações baixas, de cuja extrapolação é possível obter um valor aproximado de Λ_0 .

QUADRO I

Condutibilidade equivalente das soluções de ácido benzóico em diferentes misturas água-acetona

1) W=100			
d = 0,7845	$\eta = 3,16 \text{ c P}$	$\epsilon = 20,7$	
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$\Lambda \text{ (cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}\text{)}$		
1,323	0,7188		
2,409	0,4325		
4,087	0,3369		
5,770	0,2816		
8,118	0,2315		
14,309	0,1330		
2) W=50			
d = 0,8550	$\eta = 6,05 \text{ c P}$	$\epsilon = 32,0$	
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$\Lambda \text{ (cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}\text{)}$		
0,5121	4,179		
1,691	2,649		
2,172	2,274		
3,905	1,644		
4,497	1,559		
9,035	1,384		
3) W=23,7			
d = 0,9167	$\eta = 7,56 \text{ c P}$	$\epsilon = 48,2$	
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$\Lambda \text{ (cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}\text{)}$		
2,364	3,880		
4,101	3,655		
6,508	3,402		
8,163	3,273		
10,144	3,079		
14,882	2,746		
4) W=9,4			
d = 0,9630	$\eta = 8,39 \text{ c P}$	$\epsilon = 63,5$	
$c \times 10^3 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$\Lambda \text{ (cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}\text{)}$		
1,690	30,48		
4,131	22,92		
7,052	19,07		
11,008	15,86		
14,347	14,32		
18,785	12,93		
5) W=0			
d = 0,9971	$\eta = 8,94 \text{ c P}$	$\epsilon = 78,3$	
$c \times 10^3 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$\Lambda \text{ (cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}\text{)}$		
0,1900	324,2		
0,3900	238,0		
0,790	197,5		
3,90	121,4		
19,90	63,21		
99,70	29,11		

W — percentagem molar relativa de acetona
 d — densidade η — viscosidade ϵ — constante dielétrica
 c — concentração Λ — condutibilidade equivalente

Utilizando as conhecidas equações

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} f_{\pm}^2 \quad (9)$$

e

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (10)$$

é possível calcular o valor de K a partir da condutibilidade equivalente das soluções de diferente con-

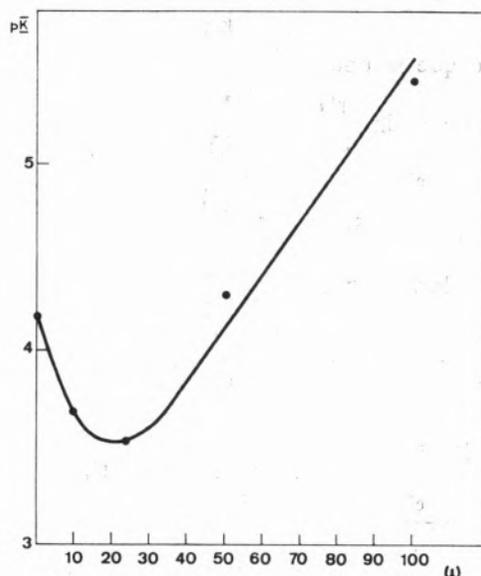


Fig. 2 — Variação do pK com a composição das misturas água-acetona.

centração. O coeficiente de actividade foi calculado, utilizando a expressão limite da teoria de Debye-Huckel.

$$-\log f_{\pm} = A \sqrt{zc} \quad (11)$$

O conjunto dos valores obtidos consta do quadro II.

Na figura 1 estão representadas as linhas que trazem a variação do valor de pK, assim obtido. Os valores extrapolados para a concentração nula constam do quadro III.

A falta de linearidade das curvas que representam a variação de Λ com $c^{1/2}$ para toda a zona estudada, sugerem a utilização de tratamentos mais completos para a correcta determinação de Λ_0 . Entre eles figurará o de FUOSS-ONSAGER (5).

Utilizando um método iterativo correcto tentou-se a análise de resultados e só foi possível aplicá-lo por forma que não fossem absurdas as soluções, em acetona pura e à de $w=23,7$.

QUADRO II

Valores calculados da constante de equilíbrio, usando a equação (9)

1) W=100	$\Delta\sigma=2,30 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}$		
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$K \times 10^5$	pK	
1,323	1,790	4,75	
2,409	0,996	5,00	
4,087	0,970	5,01	
5,770	0,925	5,03	
8,118	0,855	5,07	
14,309	0,473	5,33	
2) W=50	$\Delta\sigma=6,64 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}$		
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$K \times 10^5$	pK	
0,5121	5,191	4,28	
1,691	3,961	4,40	
2,172	3,746	4,43	
3,905	3,000	4,52	
4,497	3,112	4,51	
9,035	4,698	4,30	
3) W=23,7	$\Delta\sigma=4,62 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}$		
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$K \times 10^5$	pK	
2,364	1,010	3,00	
4,101	1,182	2,93	
6,508	1,278	2,89	
8,163	1,335	2,87	
10,144	1,278	2,89	
14,882	1,218	2,91	
4) W=9,4	$\Delta\sigma=47,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}$		
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$K \times 10^4$	pK	
1,690	1,960	3,71	
4,130	1,857	3,73	
7,052	1,885	3,72	
11,008	1,822	3,74	
14,347	1,841	3,73	
18,785	1,880	3,73	
5) W=0	$\Delta\sigma=400 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}\text{eq}^{-1}$		
$c \times 10^4 \text{ (mole dm}^{-3}\text{)}$	$K \times 10^5$	pK	
0,1900	6,583	4,18	
0,3900	3,403	4,78	
0,790	3,167	4,50	
3,90	5,126	4,29	
19,90	5,856	4,23	
99,70	5,619	4,25	

O método de SHEDLOWSKY (6) não se mostrou muito mais eficiente, em termos gerais, porque só não conduziu a resultados absurdos, nos casos em que a concentração de acetona era muito baixa.

Para a mistura com igual fracção molar dos dois solventes, qualquer dos processos de análise considerados se mostrou inoperante. Para esta, ficamos pois, limitados à utilização do resultado obtido, pela extrapolação gráfica inicial (quadro III).

No quadro IV indicam-se os valores assim calculados, registando-se ainda o inverso das constantes dieléctricas. Com estes valores é possível traçar as curvas das figuras 2 e 3. O facto mais saliente na figura 3 consiste na existência de dois ramos sensivelmente rectilíneos. A previsão a partir da

QUADRO III

Valores de pK obtidos por extrapolação do quadro II

W	pK
100	4,82
50	4,32
23,7	3,00
9,4	3,72
0	4,32

equação 7 levaria a admitir a existência de uma única recta se o efeito do solvente se limitasse a acções do tipo electrostático que são aquelas que o tratamento de Kirckwood considera. Na realidade há uma alteração no mecanismo do processo, passando-se gradualmente de um ao outro nas composições centrais. Cada um dos ramos se conforma com o andamento previsto pela equação 7.

Se considerarmos que as entidades presentes na solução não estão solvatadas a parcela $\frac{3}{4} \frac{\mu_{HA}^2}{r_{HA}^3}$ é

desprezável em face de $\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_H^+} + \frac{1}{r_A^-} \right)$ pois

que r_H^+ é da ordem dos 10^{-13} cm e os outros raios da ordem dos 10^{-8} cm. Sendo assim um aumento da constante dieléctrica deve favorecer a dissociação. De facto, analisando o gráfico 2, verifica-se que, na água, o ácido benzóico tem uma constante dieléctrica, efectivamente, mais baixa.

Contudo a variação de pK com $1/\epsilon$ não é linear, apresenta um mínimo, o que revela a existência de fortes interacções entre o solvente e o ácido (7).

A acetona, sendo um solvente dipolar aprótico, tem uma tendência muito baixa para solvatar aniões. Essa solvatação resulta da interacção ião-dipolo além da qual se verifica apenas, uma interacção devida à polarizabilidade do anião e das moléculas do solvente.

Os catiões interactuam muito mais fortemente (8). A temperatura para a acetona, que corresponde aos 25°C para a água, é de -58°C. Deste modo, a 25°C e à pressão atmosférica, a estruturação da

acetona é mínima, devido ao movimento térmico das moléculas.

Os iões têm contudo, um efeito nítido na estruturação da acetona, o que leva a crer que, pelo menos, para determinados valores da constante dieléctrica, ou melhor para determinados valores da composi-

QUADRO IV

Valores de pK obtidos por tratamento mais rigoroso

W	$1/\epsilon$	pK
100	0,0483	5,44
50	0,0313	4,32
23,7	0,0207	3,54
9,4	0,0157	3,70
0	0,0128	4,21

ção do solvente, se dá um processo de solvatação de tal modo importante que deixa de ser possível

desprezar a parcela $\frac{3}{4} \frac{\mu_{HA}^2}{r_{HA}^3}$, pois o valor da

outra parcela torna-se da ordem de grandeza desta. Como não é de crer que sejam o momento dipolar, ou o raio da entidade não carregada, a sofrerem uma variação tão brusca, teremos de encontrar o fundamento deste facto na solvatação do protão.

Esta solvatação, originando uma entidade estável deve favorecer a dissociação do ácido, o que se verifica. No entanto, a partir de dada composição do solvente e, portanto, de dado valor da constante dieléctrica, a constante de ionização começa a diminuir até atingir o valor correspondente à solução em água pura e isso deverá entender-se como uma diminuição do processo de solvatação, o que permite fazer-se sentir, mais acentuadamente, o efeito da constante dieléctrica.

Temos assim que, se pudéssemos interpretar os resultados com base apenas na variação da constante dieléctrica, a equação 7 deveria ser válida; simplesmente verifica-se que um modelo contínuo do solvente não é suficiente para explicar a ionização.

Para variações deste tipo têm-se dado explicações diferentes. Assim E. A. BRAUDE e E. S. STERN (9) justificaram uma variação do mesmo tipo para a função de acidez de Hammet em função das composições das misturas acetona-água, admitindo que a basicidade das moléculas de água individuais, isto é, sem estarem unidas por associação, é muito aumentada pela adição de solventes orgânicos.

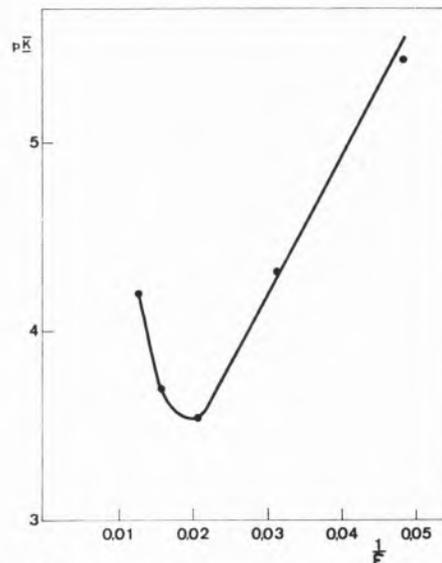


Fig. 3 — Variação do pK com o inverso da constante dieléctrica do solvente.

Em qualquer dos casos portanto, afigura-se verdadeiro que um modelo contínuo não é capaz de explicar os resultados experimentais.

AGRADECIMENTO

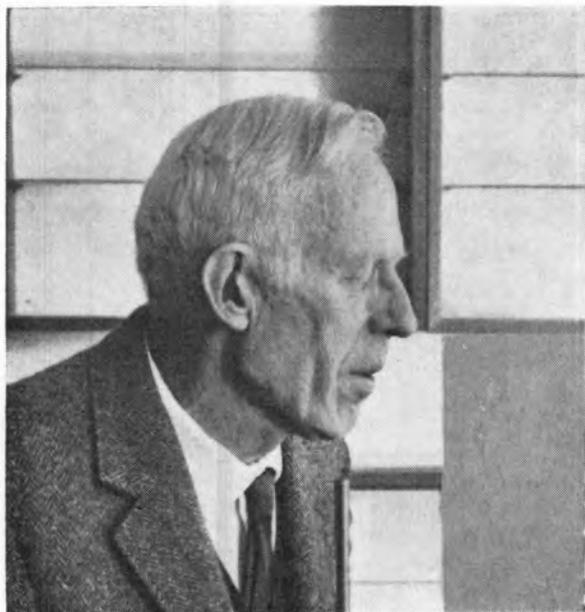
Agradece-se ao Prof. Dr. F. Barreira a orientação valiosa na realização deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- Hargreaves, M. K., Stevenson, E. A. e Evans, J., *J. Chem. Soc.*, 4582 (1965).
- Dippy, J. F. J., Hughes, S. R. C. e Kitchiner, B. C., *J. Chem. Soc.*, 1275-83 (1964).
- Kirkwood, J. C., *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).
- «Landolt-Börnstein, Phisikalisch-Chemische Tabellen», Springer-Verlag, Berlim, 1927.
- Fuoss, R. M. e Onsager, L., *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).
- Shedlowsky, T., *J. Franklin Inst.*, **225**, 739 (1938).
- Conti, F., Delogu, P. e Pistoia, G., *J. Phys. Chem.*, **72**, 1396 (1968).
- Adams, W. A. e Laidler, K. J., *Can. J. Chem.*, **46**, 1977 (1968).
- Braude, E. A. e Stern, E. S., *J. Chem. Soc.*, 1976 (1948).

ABSTRACT

The equivalent conductances of benzoic acid in acetone-water mixtures were determined, at 25°C. The ionization constants were derived by the Shedlowsky and Fuoss-Onsager methods. The plot of the ionization constant against the reciprocal of the dielectric constant shows a minimum that was attributed to a change on the solvation mechanism.



ACTUALIDADES

PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1969

A atribuição do prémio a Odd Hassel e Dereck H. R. Barton não surpreendeu ninguém, interessado em Química Orgânica. Foram sobretudo estes cientistas que passaram da química a duas dimensões à estereoquímica e à análise conformacional. Ambos partiram do comportamento dos compostos cíclicos com 6 átomos na cadeia, que encontramos sobretudo na série hidro-aromática. O próprio Barton que já esteve entre nós, como convidado da Sociedade Portuguesa de Química e Física, define esta análise como «a correlação de estruturas preferidas ou conformações de moléculas com as suas propriedades físicas e químicas». Em geral, considera-se como «conformação» o arranjo tridimensional da molécula, possível em virtude da rotação devida a ligações simples. Já Sachse (1890), nos

seus modelos do ciclohexano, ainda imperfeitos, de cadeira e canoa (barco) estava no bom caminho, sendo sucedido por Mohr e por Hückel que trabalharam sobre os deca-hidronaftalenos *cis* e *trans* até que ambos, Barton e Hassel, em estudos com os espectros no infravermelho de halogenetos de ciclo-hexilo, deram em 1953 as suas contribuições tão construtivas acerca das ligações axiais e equatoriais e sua reactividade. As suas ideias sobre a conformação revolucionaram a compreensão das estruturas dos esteróides e outros produtos naturais, entre os quais da conformação de proteínas como a hemoglobina (Perutz, Prémio Nobel). Tanto Hassel como Barton já não trabalham actualmente nestes problemas.

Hassel nasceu em 1897 em Oslo e, após doutoramento em Berlim (1929), foi Director do Departamento de Química-Física, em Oslo de 1934, a 1964. Já atingiu o limite de idade, mas continua na investigação.

Barton é natural de Gravesend, na Inglaterra, onde nasceu em 1918. Doutorou-se (Ph.D.) em 1942 no Imperial College, de Londres. Em 1953 foi nomeado professor de Química Orgânica, na Universidade de Londres (Birkbeck College) e depois trabalhou até 1957 em Glasgow. Actualmente é professor no Imperial College, de Londres.

Julgamos possível poder contar com a sua visita à nossa Sociedade em 1970.

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

ASPECTOS MODERNOS DA QUÍMICA-FÍSICA

CONGRESSO ANUAL DA
BUNSENGESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE
CHEMIE

Frankfurt (Mein), Maio de 1969

A Bunsengesellschaft für physikalische Chemie escolhe para cada congresso um tema principal, que é tratado em algumas conferências de uma hora por cientistas considerados particularmente notáveis no domínio, e que dão uma visão geral sobre o desenvolvimento histórico e sobre o estado actual do assunto. Nos últimos anos os temas escolhidos foram o comportamento de matéria submetida a altas pressões, estudos de membranas, reacções químicas elementares, e neste ano tratou-se de processos fotoquímicos primários.

Além das conferências de índole geral foram este ano apresentados 112 trabalhos originais agrupados por temas: tema principal (processos fotoquímicos primários), problemas de estrutura, Electroquímica, Termodinâmica, Cinética, estrutura de moléculas, Química teórica, Química macromolecular, Química das superfícies e Catálise. Vamos referir-nos a alguns dos trabalhos que consideramos interessantes, por corresponderem a domínios da Química Física que têm chamado particularmente a atenção nos últimos anos.

V. Zanker e G. Prell, de Munique, apresentaram um estudo por «flashfotólise» das moléculas orgânicas acridin e acridan. Experimentalmente a «flashfotólise» realiza-se geralmente num tubo de quartzo de 25 cm a 2 m de comprimento e 1 cm de diâmetro. Este tubo está cheio da substância a estudar, no estado líquido ou gasoso. Ao longo deste tubo estão colocadas lâmpadas

de descarga de quartzo, de comprimento igual ao do tubo contendo a substância, de modo a este conjunto ficar envolvido por um reflector cilíndrico recoberto de óxido de magnésio para concentrar a energia luminosa. Deste modo é possível fazer libertar uma energia de 2000 joule num tempo de 20 microsegundo sendo uns 10 % desta energia sob a forma de radiação electromagnética de comprimento de onda de 2000 a 5000 Å, e portanto com possibilidade de ser fotoquimicamente activa.

Com uma desfasagem escolhida previamente os produtos da reacção são analisados com um espectrógrafo fotográfico, de modo a se observarem simultaneamente as intensidades de absorção para vários comprimentos de onda.

Como o «flash» que produz a fotólise e o «flash» que se usa para a espectrografia estão separados por um intervalo de tempo muito curto e que se pode variar, torna-se possível através da produção de «flash» fotolíticos e espectrográficos sucessivos observar os produtos das reacções ao longo do tempo e realizar assim um estudo cinético.

A. Müller, de Stuttgart usa um método parecido para o estudo da duração dos estados de excitação de moléculas orgânicas, mas em lugar de uma lâmpada de quartzo de vários comprimentos de onda usa um laser de rubi.

No laser é produzida uma reacção monocromática, coerente e altamente colimada que tem a propriedade de poder ser usada em regime estacionário ou em impulsos de duração muito curta e de energia muito grande. A. Müller conseguiu por emissão induzida de radiação produzir fluxos de fótons de 10^{25} cm⁻² seg⁻¹ com uma duração de 20×10^{-9} segundo.

Deste modo foi possível excitar estados quânticos das moléculas do pireno e do 3-bromopireno que têm uma estabilidade excessivamente pequena para poderem ser estudados pelos métodos normais.

Estudos de estados quânticos pouco estáveis foram também apresentados por outros autores, usando métodos do mesmo tipo.

Deste modo é também possível estudar directamente os estados quânticos dos complexos activados, produtos intermediários instáveis de muitas reacções químicas. No capítulo da fotoquímica das radiações γ , H. W. Buschmann e W. Groth procuraram interpretar o mecanismo da fotólise duma mistura de óxido de carbono e etileno comparando os resultados obtidos com radiação γ e com uma radiação de 2062 Å a uma temperatura de 77°K.

Também em solução líquida foram apresentados estudos dos produtos intermediários e instáveis resultantes da incidência de electrões numa mistura de água e amoníaco (U. Schindewolf e R. Olinger, Karlsruhe).

Tem-se a impressão que depois dum longo período de estudo das moléculas estáveis pelos espectómetros normais, comerciais, para os vários comprimentos de onda, se tende hoje a dedicar especial atenção a problemas de cinética e à análise de espécies moleculares instáveis

usando espectómetros especiais, que permitem em alguns monosegundos determinar todo um espectro.

H. Rau de Tübingen ocupou-se de semicondutores orgânicos. Moléculas orgânicas com ligações duplas conjugadas conduzem a corrente eléctrica numa forma análoga aos semicondutores inorgânicos de germânio, selénio etc. É possível não só excitar electrões das ligações por efeito fotoeléctrico como ainda criar níveis de energia favoráveis ao aparecimento de condutibilidade eléctrica por dotação, tal como nos semicondutores orgânicos.

Relacionar a estrutura electrónica da molécula com as propriedades semicondutoras do cristal respectivo, estudando o espectro do cristal quando submetido a um campo eléctrico estático ou radiação electromagnética, permite não só compreender o mecanismo, como ainda criar novos cristais semicondutores com propriedades mais favoráveis e eventualmente mais baratos do que os semicondutores inorgânicos

H. Rau ocupou-se da fotocondutividade e da semicondutividade de camadas delgadas de 1-fenilazo-2-naftol. G. Petermann e H. Perkampus, Düsseldorf, mediram os espectros de absorção de compostos aromáticos, derivados de antraceno, tanto no estado líquido como cristalino, e procuraram relacioná-los com a fotocondutividade respectiva.

A fotocondutividade é a condutividade eléctrica que aparece devido à existência de electrões livres por efeito fotoeléctrico.

Este capítulo dos semicondutores orgânicos, pelo facto dos estudos apresentados terem sido feitos usando a interacção, dos cristais com fotões, foi considerado parte do tema principal: fotoquímica de processos primários. F. P. Schäfer, Marburg, fez uma síntese sobre o desenvolvimento de laser orgânicos. Determinados corantes orgânicos podem ser excitados de um nível de energia para outro superior e depois sob a acção duma radiação electromagnética de energia $h\nu$ igual ou inferior à diferença de energia entre os dois níveis considerados ser estimulados a emitirem fotões da frequência ν de feixe «estimulante», reforçando assim a intensidade deste.

A radiação electromagnética estimulante pode atravessar a substância orgânica em regime estacionário, o que se consegue experimentalmente usando espelhos adequados que reflectem uma parte da radiação produzida pela substância orgânica de modo a voltar a atravessar esta substância e induzir novas emissões de fotões, ou regime de impulsos. Estes impulsos podem ter uma duração muito pequena, da ordem de 10^{-9} segundo, como referimos, ou mesmo, segundo F. P. Schäfer e para laser orgânicos, 10^{-10} até 10^{-12} segundo!

Estes impulsos permitem por exemplo estudar os tempos de relaxação molecular.

Consideremos uma molécula em que um electrão passa de um nível de energia para outro superior, devido à absorção de um fotão. Ao fim de um certo tempo, dependente da probabilidade de transição de um estado quântico para o outro, a molécula poderá voltar ao estado inicial, espontaneamente, por choque com outra

molécula ou electrão, ou por emissão induzida de radiação, isto é, interacção com um fotão.

Usando estes impulsos de fotões muito curtos, é possível estudar estes tempos necessários para a passagem dum estado de excitação para o estado normal (relacionados com os tempos de relaxação) e até estudar o mecanismo da desexcitação.

Usando por exemplo um microfone muito sensível acoplado com um laser de impulsos ultracurtos, é possível medir o tempo necessário para uma molécula excitada voltar ao estado normal por meio de choques inelásticos.

Com efeito, o laser emite um feixe de fotões que vai ser absorvido pelas moléculas da substância em estudo, de modo a estas conterem mais energia do que o correspondente à temperatura a que se encontravam inicialmente. Portanto, através de choques inelásticos vai haver tendência em se atingir um equilíbrio térmico e portanto a energia absorvida vai ser repartida por todos os graus de liberdade da molécula inclusivamente os de translação, o que leva a um aumento de pressão, detectável pelo microfone. Medindo o atraso entre o impulso de fotões do laser e o sinal no microfone é portanto possível determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, relacionado com o tempo de relaxação.

Outro tipo de trabalhos ainda sobre o tema principal referiu-se à catálise de reacções na fase gasosa através de sólidos previamente submetidos a radiação electromagnética. Verifica-se que quando as moléculas ou átomos à superfície do sólido são excitados, reagem de maneira diferente do que no estado normal. De certo modo trata-se de uma catálise ao mesmo tempo fotoquímica e heterogénea na interface sólido-gás.

H. Tributsch e H. Gerischer, de Munique, apresentam uma técnica para estudo de reacções redox em electrólitos. Colocando um eléctrodo constituído por um semicondutor numa solução electrolítica tem lugar uma adsorção de determinados iões na superfície do electrodo. As reacções redox que envolvem estes iões são então induzidas fotoquimicamente ao mesmo tempo que é medida a condutividade do semicondutor. Esta condutividade é função do número de electrões que os iões adsorvidos cedem ou recolhem do semicondutor.

M. Mahnig, de Münster referiu-se a um estudo do efeito de Mössbauer nas ligas de paládio com ^{57}Fe e Paládio com ^{110}Sn em que se dissolveu hidrogénio. O espectro de Mössbauer foi observado para várias concentrações de hidrogénio, o que permitiu calcular a variação do número de electrões nas bandas de condução da liga metálica com a concentração de H_2 .

No capítulo sobre estrutura de sólidos e líquidos foram H. Müller e D. Cramer, de Freiburg, estudaram em cristais mistos de K_2ReBr_6 e K_2SnCl_6 a transição $^{80\text{m}}\text{Br} \rightarrow ^{80\text{s}}\text{Br}$. Os átomos de bromo ao realizarem a transição nuclear referida sofrem um recuo com uma energia que pode ou não ser suficiente para quebrar as ligações do Br à molécula de K_2ReBr_6 . Se depois da transição aparecerem compostos com ligações Sn-Br, ou se o átomo de

bromo viesse a ocupar posições em vazios da rede cristalina, seria de concluir através dos produtos observados por dissolução dos cristais mistos em água, que as ligações Re-Br se teriam quebrado. Os autores referidos verificaram haver retenção da ligação Re-Br depois da reacção nuclear, em praticamente 100 % das moléculas.

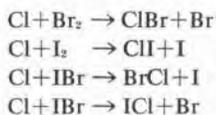
Sobre Termodinâmica apresentou o grupo do Prof. F. U. Frank de Karlsruhe um trabalho sobre a condutividade eléctrica de Césio a 2000°C e 1000atm.

Verifica-se que a pressões e temperaturas superiores aos valores críticos para os vapores de Hg ou de metais alcalinos existe uma condutibilidade eléctrica de tipo metálico. Estudos deste tipo estão relacionados com o problema técnico da transformação directa da energia térmica em eléctrica. Um fluxo de iões da zona quente para a zona fria dum plasma pode em princípio ser usado para fornecer energia eléctrica ao exterior.

H. J. Schaller e H. Brodowsky, Münster, mediram os coeficientes de actividade de cádmio, irídio e estanho em ligas de paládio, a temperaturas à volta de 1000°C. O coeficiente de actividade do cádmio foi determinado através da sua tensão de vapor. Os coeficientes de actividade do irídio e do estanho foram calculados por meio dum estudo do equilíbrio químico com o óxido respectivo. Os desvios da lei de Raoult foram explicados pela influência das deformações da rede cristalina e pela elevação da energia de Fermi devido ao preenchimento de maior número de níveis de energia nas bandas electrónicas pelos doadores de electrões, Cd, In, Sn.

G. M. Schneider e D. Bartmann, de Karlsruhe, apresentam um método cromatográfico para separar substâncias de massa molecular até 400 000 em que usam como fase móvel portadora o gás CO₂ supercrítico. Como detector usam um método baseado na ionização de gases incandescentes numa chama.

No domínio da cinética D. Beck, F. Engelke e H. J. Lesch, do grupo de Freiburg apresentam um estudo das reacções



usando feixes moleculares. Este método está ainda no princípio, quando se consideram as suas potencialidades e tem chamado a atenção dos químicos nos últimos anos, à medida que se desenvolveram métodos de detectar novos tipos de moléculas nos feixes difundidos. Consiste em fazer incidir um feixe de moléculas, sobre um outro feixe que faz um ângulo dado com o primeiro e em detectar qual a repartição angular das moléculas resultantes do choque. Os feixes de moléculas são normalmente preparados colocando a substância a estudar num forno, com um orifício dispondo de um colimador, donde sai um feixe de moléculas com várias energias. Este feixe atravessa depois dois orifícios sucessivamente, tal que os dois orifícios abrem e fecham com uma certa desfasagem um em relação ao outro, de modo a poder seleccionar as moléculas com uma velocidade igual ao quociente da dis-

tância entre os dois orifícios sobre o intervalo de tempo que decorre entre o fecho do primeiro e do segundo. Este processo de seleccionar velocidades, é também usado em Física Nuclear para feixes de partículas aceleradas. Os feixes moleculares são ainda usados para a determinação de forças intermoleculares, conforme relataram W. R. Eckelt, B. Schimpke e K. Schügerl, Braunschweig para os gases He, Ar, N₂, CH₄ e C₂H₆.

As forças intermoleculares são compostas de um termo repulsivo, dominante para pequenas distâncias, e de um termo atractivo, importante para grandes distâncias. O estudo do ramo repulsivo tem que ser feito em conjunto com o mecanismo dos choques inelásticos, visto as moléculas só se aproximarem suficientemente uma da outra quando a sua energia cinética de translação é grande, o que vai conduzir a choques inelásticos.

P. Correia e K. Schäfer, de Heidelberg, apresentam um modelo para as forças intermoleculares dependentes das coordenadas normais de vibração em moléculas poliatómicas, o que permite não só estudar o ramo repulsivo das forças intermoleculares, como o tempo de relaxação para a energia de vibração de moléculas poliatómicas, muito importante para a interpretação da largura das riscas espectrais em espectroscopia Raman e de infravermelhos.

Sobre Química das Superfícies houve várias conferências interessantes.

H. Knözinger e H. Stolz, de Munique apresentaram um estudo por espectroscopia de infravermelhos da adsorção de alcoois numa superfície de óxido de alumínio «envenenada» com piridina. Hoje ainda se faz a escolha de muitos catalizadores sólidos empiricamente, o que vem realçar o interesse de trabalhos sobre o mecanismo da adsorção química e a importância de estudos espectroscópicos de moléculas adsorvidas.

G. Blaschke, Hannover, apresenta uma aplicação do princípio do cintilador líquido à determinação do gradiente de concentrações de uma substância dissolvida na zona interfase líquido-líquido.

Uma das fases usadas foi água contendo trício, a outra foi uma solução de difeniloxazol em tolueno. O difeniloxazol é insolúvel em água e tem a propriedade de emitir luz visível (cintilar) quando submetido às radiações β do trício. Devido ao pequeno poder de penetração desta radiação β no tolueno (6,5 micron no máximo) só surgem fenómenos de cintilação na interfase tolueno-água.

Determinadas substâncias diminuem o rendimento do cintilador, devido a uma perturbação do mecanismo de transmissão da energia das moléculas excitadas de tolueno para as moléculas do cintilador.

É possível determinar o gradiente de concentrações da substância perturbadora na interfase, desde que se conheça através de ensaios prévios a relação entre a concentração dessa substância e a intensidade de cintilação. Isto tem muito interesse para o estudo de equilíbrio entre fases, visto ser possível usar em vez de trício outros emissores β com maior energia e portanto maior percurso. H. M. Emrich, W. Junge, W. Schliephake e H. T. Witt de Berlim apresentaram um método para detectar a passa-

gem de correntes de iões muito rápidas e curtas através de membranas, o que tem enorme importância para o estudo de transmissão de sinais nervosos, por exemplo. É possível aplicar tensões de 0,1 Volt entre as duas faces de membranas biológicas com 100 A de espessura. Isto corresponde a um valor do campo eléctrico de 10^5 V/cm. Existem substâncias cujas bandas de absorção sob a acção dum campo eléctrico desta grandeza sofrem uma alteração de 0,1 A no seu comprimento de onda (electrocroísmo). Se estas substâncias estiverem natural ou artificialmente fixadas à membrana, podem observar-se as alterações no comprimento de onda, mesmo quando o campo eléctrico aplicado varia muito rapidamente, chegando-se a um poder de resolução de 10 nanosegundo (voltímetro molecular).

Quando passa um fluxo de iões através da membrana, este vai modificar o campo eléctrico e portanto as bandas de absorção da substância electrocroica. O processo foi utilizado para estudo de membranas de cloroplastos, em que têm lugar correntes de iões variáveis quando a luz incidente tem a forma de uma pulsação.

P. BRITO CORREIA

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

NOVOS SÓCIOS

Foram admitidos os seguintes novos sócios efectivos da Sociedade Portuguesa de Química e Física:

Doutor MANUEL PAULO RENDEIRO MARQUES
Lic. ROMANA DE ALMEIDA GOES
Eng.^a ISABEL MARIA DUARTE GRAÇA
Lic. REGINA DOS ANJOS SOUSA
Lic. FERNANDA MADALENA DE ABREU
Lic. ESTER FERNANDA DE ANJO GOUVEIA BARBOSA
Lic. MARIA FILOMENO GOMES FERREIRA CRUJO CAMÕES
Lic. MARIA REGINA DA SILVA TAVARES
Lic. ANTÓNIO COMBA ALVES LOPES
Lic. LUÍS DA SILVA CAMPOS
Eng.^o DANIEL DE SOUSA BRITO E CUNHA
Eng.^o DUARTE DRUMMOND ESMERALDO
Eng.^o LUÍS ALBERTO DA SILVA SANTOS MEDEIROS
Eng.^a EVA RAIMANN CABRAL DE NORONHA E MENESES
Lic. RUI VIDAL CORREIA DA SILVA
Lic. JULIETA DA CONCEIÇÃO PEREIRA MATEUS
Eng.^o ALBERTO JOAQUIM LOUREIRO PINTO
Eng.^o FERNANDO MANUEL CARDOSO RIBEIRO
Lic. MANUEL MARIA PIMENTA GIL MATA
Lic. MARIA MARGARIDA SILVA FERREIRA BRAGA
Lic. MARIA MANUELA LEAL CARVALHAS
Eng.^a ALCINA BEATRIZ SPENCER LOPES
Ag. T. MARIA MANUELA SANTOS RIBEIRO MACHADO
Ag. T. JOÃO JOSÉ DA SILVA NOGUEIRA
Ag. T. ÓSCAR RAFAEL PINTO DA SILVA
Lic. MARIA HELENA DA CONCEIÇÃO RIBEIRO VENCESLAU

Eng.^o PEDRO MANUEL BRITO DA SILVA CORREIA
Lic. BEATRIZ CHARTERS MONTEIRO
Ag. T. HENRIQUE SANTOS
Lic. ANTÓNIO PAULO RUCKERT MOREIRA
Eng.^o ARNALDO DE JESUS TERRÍVEL
Eng.^o ALBERTO MANUEL SAMPAIO CASTRO AMARAL
Eng.^o MANUEL ANÍBAL VAREJÃO RIBEIRO DA SILVA
Lic. MARIA MANUELA SOFIA CANDA ALBERNAZ DA COSTA REIS
Lic. MARIA HELENA DE OLIVEIRA SÁ DA BANDEIRA
Eng.^o HELDER MANUEL PINTO DE LIMA DUARTE COSTA
Eng.^a MARIA MANUELA DE MORAIS SARMENTO SANTOS LUCAS DA COSTA BROTAS DE CARVALHO
Lic. MARIA IRENE MAGALHÃES DE ASSUNÇÃO
Eng.^a MARIA DAS MERCÊS SILVA MENDES DE VASCONCELOS MARQUES
Eng.^o JOAQUIM JOSÉ RIBAS PERDIGÃO QUEIROGA
Eng.^o ANTÓNIO BERNARDO VIEIRA PINHO DE AGUIAR

e os seguintes novos sócios estudantes:

MANUEL ANTÓNIO GOMES FERREIRA DOS REIS
JOSÉ ANTÓNIO GONÇALVES COTOVIO
MARIA ELSA ALVES BALTASAR RIBEIRO
MARIA MANUELA MOURA PAULO REBELO
MARIA LUÍSA DUARTE DO LUMIAR RAMOS
MARIA CRISTINA DE MIRANDA CLÍMACO PEREIRA
CLEMENTE MANUEL PEDRO VICENTE NUNES
MARIA JOSÉ DOS SANTOS GAMELAS
MARIA DA CONCEIÇÃO CARRACEDO GONÇALVES
LISETE DA CONCEIÇÃO AGUIAR DA COSTA AZEVEDO
MARIA MARGARIDA FARIA ALVES
MARIA LEONOR TAVARES DA SILVEIRA
AMÍLCAR GOMES DA SILVA
MARIA FERNANDA DA FONSECA PEREIRA
MANUEL SERRA LOURENÇO GIL
DAVID CALDEIRA FERREIRA
LUÍSA MARIA ÁLVARES DUARTE DE ALMEIDA
MARIA JOSÉ MOURÃO BROGUEIRA
MARIA MANUELA GOMES DA SILVA ROCHA
FERNANDO MANUEL SEBASTIÃO SILVA FERNANDES
JOSÉ MANUEL GONÇALVES GOMES
LUÍS MANUEL ROSA DIAS DA FONSECA
JOSÉ MANUEL VALENTE BORRALHO
FERNANDO MANUEL SALES BRITO PALMA
JÖRG MAX SCHAU
GUILHERME COURREUR DE OLIVEIRA
HEMETÉRIO JOSÉ ANTUNES MONTEIRO
FRANCISCO JOSÉ GONÇALVES BARRACHA
ANTÓNIO REBELO DE ANDRADE
GABRIEL FERREIRA DA SILVA
MARIA MANUELA SIMÕES VAZ DA SILVA PIRES
MARIA ISABEL DA SILVA PEREIRA
MARIA FILOMENA TRINDADE NUNES
LUÍSA MARIA CORREIA NEVES
MARIA MANUELA DE MATOS HORTA
BÁRBARA MANUELA SILVA GIGANTE
INÊS TEODORA ELIAS DA FONSECA
MARIA TEREZA NEVES FERNANDEZ

MARIA DE LOURDES DOS SANTOS LOURENÇO COSTA
 JOSÉ CARLOS FARIA CONCEIÇÃO
 MANUEL GOMES CAVACO
 MARIA TERESA CAETANO CARREIRA
 JOAQUIM FRANCO ALMEIDA
 JOSÉ DE OLIVEIRA RAPOSO

V SEMANA DE ENGENHARIA QUÍMICO-INDUSTRIAL

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Organizada pelos finalistas de engenharia químico-industrial do Instituto Superior Técnico, realizou-se, neste Instituto, de 10 a 18 de Abril de 1970 a V Semana de Engenharia Químico-Industrial.

À sessão de abertura presidiu Sua Excelência o Sub-Secretário de Estado do Planeamento Económico, Dr. João Salgueiro.

No âmbito desta Semana tiveram lugar as seguintes realizações:

1. — *I Jornadas sobre Poluição Industrial* em que se focaram os aspectos seguintes:

1.1 — *Aspectos Sociológicos da Poluição*: conferência pela Eng.^a Júlia Vilar da Direcção-Geral de Saúde.

1.2 — *Aspectos Gerais da Poluição*: painel em que participaram os Eng.^{os} Cavaleiro e Silva, do Laboratório Nacional de Engenharia Civil e Silva Fernandes, da Estação Agronómica Nacional, que se referiram, respectivamente, à Poluição Sonora e aos Pesticidas. Intervieram, também, os Doutores Lemos Salta, da Direcção-Geral de Saúde, Mário Figueira, do Serviço Meteorológico Nacional e Pistacchini Galvão, do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, que focaram os aspectos médico e meteorológico e a Radioactividade.

1.3 — *Detecção e Tratamento de Efluentes Industriais. Problemas Técnicos.*

1.3.1 — *Poluição das Águas*: série de comunicações apresentadas pelos Engenheiros Gonçalves Queiroz, da Companhia Portuguesa de Celulose, Serafim Ribeiro da Direcção-Geral dos Serviços Florestais e Aquícolas e Francisco Saragoça, do Instituto Nacional de Investigação Industrial e ainda pelos Doutores Ortins Bettencourt, da Junta de Energia Nuclear e Maria João Vargas Lopes, do Instituto Nacional de Investigação Industrial.

1.3.2 — *Poluição Atmosférica*: comunicações apresentadas pelos Eng.^{os} Chagas dos Santos, da Companhia União Fabril e Santos Viseu, da Siderurgia Nacional e pelos Doutores A. Silva de Sousa, Mário Figueira, A. Simões Mendes e Renato de Carvalho, do Serviço Meteorológico Nacional.

1.4 — *Papel do Governo e das Empresas no Problema da Poluição*: mesa redonda em que participaram os Eng.^{os} Santos Gonçalves, da Direcção-Geral dos Serviços Industriais, Berger, da Junta Sanitária de Águas e Nobre Santos, da Direcção dos Serviços de Salubridade e Dr. Pedro Franca.

2 — Colóquio sobre a *Integração Económica Europeia*, em que tomaram parte o Doutor Francisco Pereira de Moura e o Dr. Sérgio Ribeiro. Debateram-se os dois seguintes pontos: *Rumo do Capitalismo e Classe Interessada e Necessidade de Técnicos.*

3 — Mesa redonda sobre a *Função Social do Engenheiro*, com a participação de três engenheiros e dois representantes do operariado, tendo sido focados os dois temas seguintes: *Engenharia e Desenvolvimento e Relação Social do Engenheiro com o Operariado.*

4 — Painel sobre a *Situação Social da Mulher Técnica e Cientista*, no qual tomaram parte as Eng.^{as} Amélia Frago, Antera Valeriana de Seabra, Maria Luísa Jalhay e Maria de Lurdes Pintassilgo.

5 — Discussão sobre a *Reforma do Curso de Engenharia Químico-Industrial*, com a participação de Professores, Assistentes e Alunos.

6 — Fez ainda parte da Semana uma *Exposição Bibliográfica*, efectuada no Salão Nobre do IST.

CURSO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

MODELOS DE TURBULÊNCIA FUNDAMENTO E VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL

Lisboa, 15 a 17 de Abril de 1970

Como resultado da colaboração iniciada em 1968 entre o Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica (do Instituto de Alta Cultura) o Laboratório de Termodinâmica Aplicada (Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico) e o Departamento de Engenharia Mecânica do Imperial College (Secção de Termodinâmica), realizou-se em Julho de 1969, no Instituto Superior Técnico, e conforme foi anunciado nesta Revista, um curso de extensão universitária sobre a Transmissão de Calor e Massa em Camada Limite Turbulenta, no qual se apresentaram os resultados mais recentes de investigação neste domínio. A mesma matéria, incluindo novas aplicações resultantes de modelos de Turbulência mais evoluídos foi objecto de um curso no Imperial College em Dezembro de 1969.

O curso de extensão universitária agora realizado, de iniciativa do Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica, do Instituto de Alta Cultura, constituiu natural prolongamento do anteriormente efectuada no Instituto Superior Técnico e incluiu as aquisições mais recentes no domínio da aplicação de modelos de turbulências mais complexos.

Dado o seu interesse, sobretudo no nosso país, onde a investigação experimental neste domínio ocupa um número muito reduzido de investigadores, a segunda parte do curso ocupou-se de aspectos básicos da teoria e utilização do anemómetro de fio quente, a que se seguiu uma exposição dos avanços mais recentes neste domínio.

A utilização de novos métodos, em particular de métodos ópticos (laser), suas vantagens e limitações foi objecto de discussão pormenorizada.

Finalmente acentuou-se o confronto dos modelos teóricos de turbulência com as possibilidades de verificação experimental.

Este Curso, tal como o anterior, foi efectuado no Instituto Superior Técnico e regido por:

Prof. Eng.º J. J. Delgado Domingos, Instituto Superior Técnico

Dr. J. H. Whitelaw, Departamento de Engenharia Mecânica, Imperial College of Science and Technology (Universidade de Londres)

Eng.º S. Dias Antunes, Instituto Superior Técnico

M. Sc. Durst, Departamento de Engenharia Mecânica, Imperial College of Science and Technology (Universidade de Londres).

the Studies Preceeding the Design of Chemical Plants (97.ª Manifestação)

Firenze, 4 a 6 de Maio de 1970

— First International Symposium on Chemical Reaction Engineering (94.ª Manifestação)

Washington, 8 a 10 de Junho de 1970

Secretaria: American Chemical Society, 1155 16th Street N. W., Washington, DC 236

— CHEMECA 70 — Chemical Engineering Conference Australia 1970

Sidney e Melbourne, Agosto de 1970

Secretaria: Australian Academy of Science, Gordon Street, Canberra City, A.C.T. 2601, Austrália

— 4. Europäisches Symposium «Lebensmittel»

Praga, Outubro de 1971

Secretaria: Dr. W. Fritsche, Sekretariat der Arbeitsgruppe «Lebensmittel», i.H. Gesellschaft Deutscher Chemiker, 6 Frankfurt am Main 9, Postfach 9075, Alemanha

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

MANIFESTAÇÕES PATROCINADAS PELA FEDERAÇÃO

Além das manifestações patrocinadas ou organizadas por este organismo, já anunciadas nesta Revista, foram realizadas ou estão em preparação também as seguintes:

- Jahrestreffen 1969 der Verfahrens-Ingenieure (92.ª Manifestação)
Beirute, 30 de Setembro a 2 de Outubro de 1969
- Symposium on Heterogenous Catalysis
Edmonton — Alberta (Canadá), 19 a 22 de Outubro de 1969
- Mathematische Modellbehandlung Technischer Heterogener Kataktyischer Prozesse
Königstein, 23 e 24 de Outubro de 1969
- Inherent Hazards of Manufacturing and Storage in the Process Industry
Haia, 13 e 14 de Novembro de 1969
- Technical Paper Session and Annual General Meeting
Nova Deli, Dezembro de 1969
- Colloque International «Le Vide et le Froid»
Grenoble, 2 a 5 de Dezembro de 1969
- Technical Congress
Ankara, 1970
- Sixth Annual Meeting
Haifa, 23 de Abril de 1970
- Panhellenic Congress on Chemistry
Grécia, Maio de 1970
- 3rd European Symposium on the Use of Computers in

REUNIÕES INTERNACIONAIS

MANIFESTAÇÕES DO GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER PARA 1970

Damos em seguida uma lista das manifestações organizadas ou patrocinadas pela Gesellschaft Deutscher Chemiker para 1970:

- | | |
|--------------------------|--|
| 20 e 21 de Fevereiro | «Chemical Education»
Reunião em Heidelberg |
| 12 a 15 de Abril | «Macromolecular Chemistry»
Simpósio em Bad Nauheim |
| 29 de Abril a 2 de Maio | «Biochemical Analysis»
Reunião em Munique |
| 4 a 6 de Maio | «Nuclear, Radio and Radiation Chemistry»
Reunião de discussão sobre «Radioquímica Geral» em Karlsruhe |
| 4 a 6 de Maio | «Water Chemistry»
Simpósio em Bad Nenndorf |
| 11 a 15 de Maio | «4th International Colour-Symposium»
Em Lindau (Lago Constança) |
| Principios de Junho | «Danish-German Meeting of Food Chemists»
Em Copenhague (Dinamarca) |
| 22 de Junho | «Chemistry Day and Festive Meeting»
Pela ocasião daACHEMA, Frankfurt |
| 23 de Junho (presumível) | «Private Consulting Chemists»
Reunião em Frankfurt (Meno) |
| 7 a 10 de Setembro | «Cycloaddition Reactions»
Simpósio da IUPAC em Munique. |

- 13 a 16 de Setembro «Food and Forensic Chemistry»
Simpósio em Würzburg
- 14 a 16 de Setembro «Radiochemical Methods»
(presumível) Simpósio em Graz (Áustria)
- 29 de Setembro a «Pigments and Dyes»
3 de Outubro 36.º Simpósio em Bad
Nauheim
- Fins de Setembro/Prin- «Solid State Chemistry»
cípios de Outubro Simpósio «Experimental Methods for Investigating the Chemical Bond in Solids» em Aachen
- 6 de Outubro «Chemistry Day with Festive Meeting of the Gesellschaft Deutscher Chemiker»
Por ocasião da 106.ª Reunião da «German Society of Natural Scientists and Physicians em Düsseldorf»
- 15 e 16 de Outubro «Applied Electrochemistry»
Simpósio «Chloride Electrolysis» em Frankfurt (Meno)
- 25 a 31 de Outubro «Primary Processes of Organic Compounds in Condensed Phases»
Conferência da EUCHEM em Schloss Elmau, Mittenwald (Limite de participação: 100 pessoas)
- 11 e 12 de Novembro «History of Chemistry»
Em Frankfurt (Meno)
- 16 a 19 de Novembro «Data Handling in Analytical Chemistry» e «Progress in Instrumental Analysis»
Simpósio em Basileia (Suíça)

Informações pormenorizadas sobre estas manifestações podem ser pedidas a:

Gesellschaft Deutscher Chemiker
6000 Frankfurt (M), Alemanha, Postfach 11 90 75.

SIMPÓSIO IUPAC SOBRE O CONTROLE QUÍMICO DO AMBIENTE HUMANO

Joanesburgo, 14 a 18 de Julho de 1969

Este Simpósio, que foi organizado pelo South African Council for Scientific and Industrial Research, dividiu-se nas seguintes cinco secções:

- Poluição do ar
- Tratamento de águas
- Pestes Agrícolas
- Saúde humana e animal
- Substâncias tóxicas de origem natural

Realizaram-se oito conferências plenárias, que serão publicadas por Butterworths, assim como 80 conferências simples, tendo o Simpósio reunido 330 especialistas de todo o mundo.

X CONGRESSO EUROPEU DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Liège, 29 de Setembro a 3 de Outubro de 1969

Este Congresso foi realizado sob o patrocínio da IUPAC e estritamente limitado à Espectroscopia óptica do Estado Sólido.

Organizaram-se as quatro secções principais seguintes:

Secção I — a) Espectros Infravermelhos
b) Espectros Raman

Secção II — Espectros Electrónicos

- a) Excitons
- b) Centros de Cor
- c) Cristais Moleculares

Secção III — Complexos de Transferência de Carga

Secção IV — Espectroscopia Matricial

Os relatórios deste Congresso serão publicados nos «Colloques et Congrès de l'Université de Liège».

Poderão ser obtidas mais informações através de:

Prof. B. Rosen, Chairman

Xth European Congress on Molecular Spectroscopy
Institute d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Bélgica.

V CURSO DE APLICACIONES DE LOS RADIOISOTOPOS EN BIOLOGIA ANIMAL Y VETERINARIA

Madrid, 30 de Março a 25 de Abril de 1970

Organizado pela Junta de Energia Nuclear e Instituto de Estudos Nucleares, de Espanha, realizou-se o V Curso desta série cujo interesse tem aumentado consideravelmente.

Foram ministradas lições teóricas e práticas onde se expuseram as aplicações dos radioisótopos em Biologia Animal e Veterinária e os conhecimentos básicos para fazer uso das mesmas.

Quaisquer informações sobre estes cursos podem ser obtidas através da:

Junta de Energia Nuclear
Dirección de Química e Isótopos
Apartado 3055, Madrid (3), Espanha

SIMPÓSIO SOBRE MÉTODOS PRECISOS DE ANÁLISE DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES

Londres, 3 a 4 de Abril de 1970

Este Simpósio é organizado com o patrocínio da Society for Analytical Chemistry e da Secção Analítica da Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Serão estudados os mais recentes aperfeiçoamentos dos métodos precisos de análise dos principais constituintes

dos materiais utilizados nos campos metalúrgico, inorgânico, orgânico e biológico, com mais destaque para os métodos físico-químicos e instrumentais que para os métodos clássicos.

Damos em seguida os nomes dos autores e os títulos das conferências a efectuar:

1. Dr. R. J. de Kock (Geleen): «Analysis of the micro-structure of Polyolefines».
2. Mr. B. Bagshawe (U.K.): «Metallurgical Analysis with Particular Reference to the Ferrous and Allied Industries».
3. Dr. R. F. Rekker (Haarlem): «The Analysis of Major Constituents in Products of Pharmaceutical Interest».
4. Dr. R. C. Chirnside (U.K.): «Major Constituents in Inorganic Systems — A Review of Current Techniques and Requirements».

Para mais informações dirigir-se a:

The Society for Analytical Chemistry

9-10 Savile Row, London W1X 1AF — Inglaterra

REUNIÃO CONJUNTA ANUAL DA THE CHEMICAL SOCIETY E THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

Edimburgo, 6 a 10 de Abril de 1970

Conforme já tinha sido anunciado, esta Reunião realizar-se-á na data acima indicada e incluirá sete simpósios cujos títulos e principais oradores se mencionam a seguir:

1. Polymer Degradation — M. K. Baramboin, A. Charlesby, J. I. Cunneen, M. Gordon, N. Grassie, R. Howard, G. S. Learmouth, G. C. Marks, G. Scott.
2. The Assessment of Chemical Ability — T. A. Ashford, W. D. Furneaux, F. D. Gunstone, D. M. McIntosh, A. W. Mackaill, J. C. Mathews, D. J. Milen, D. W. A. Sharp, T. M. Sugden.
3. Management Symposium (De colaboração com a School of Management Studies, Regent Street Polytechnic).
4. Membrane Separation Processes — R. M. Barrer, P. Meares, D. C. Sammon, A. Sharples, G. S. Solt.
5. Reactive Intermediates in Organic Chemistry — T. J. de Boer, R. N. Haszeldine, M. Julia, L. Kaplan, R. O. C. Norman, H. H. Wasserman.
6. Elementary Reactions in the Gas Phase and at Gas-Solid Interfaces — S. W. Benson, W. K. Hall, G. C. A. Schuit, T. M. Sugden, A. F. Tritman — Dickenson.
7. The Chemistry of the Elements of Group IV — I. R. Beattie, D. W. J. Cruickshank, G. J. M. van der Kerk, J. L. Margrave, H. A. Skinner.

Quaisquer consultas ou outra correspondência sobre a Reunião deverá ser endereçada a:

J. F. Harding, Conference Secretary Royal Institute of Chemistry

30, Russell Square, London WC1, Inglaterra.

JOURNEES DE LA CORROSION 1970

Dusseldorf, 7 a 8 de Abril de 1970

Será a 52.^a manifestação da Fédération Européene de la Corrosion, e subordinada ao tema: Corrosão nas instalações de combustão de detritos domésticos.

O objectivo destas Jornadas é estudar as medidas tomadas pelas empresas para evitar a corrosão e, principalmente, tratar dos fenómenos físico-químicos e cristaló-químicos em ligação com o mecanismo da corrosão.

Secretaria:

Vereinigung der Grosskesselbetreiber e.V.

Klinkenstrasse 29/31, D-43, Essen.

FEIRA SUÍÇA DE AMOSTRAS

Basileia, 11 a 21 de Abril de 1970

Esta grande manifestação da primavera, das indústrias e artesanato suíços, tem conservado desde a sua origem um carácter nacional. No entanto, é uma das feiras que atrai mais visitantes de todos os países. Isso deve-se à participação de importantes indústrias suíças de exportação, tais como da relojoaria, dos têxteis e vestuário, a que se juntarão em 1970 as indústrias das máquinas-ferramentas, de construção mecânica pesada e electro-técnica.

Nesta feira estarão presentes 2600 expositores, que disporão de 170 000 metros quadrados de superfície útil para apresentação dos seus produtos.

«ADVANCES IN SOLVENT EXTRACTION TECHNOLOGY»

Bradford, 13 a 17 de Abril de 1970

A Universidade de Bradford, em cooperação com a Institution of Chemical Engineers, patrocinou este curso de uma semana que cobriu os aspectos da tecnologia da extracção dos solventes em que foram feitos acentuados progressos durante a última década.

Salientaram-se problemas de importância industrial e as lições foram ministradas por um grupo de especialistas provenientes das universidades e da indústria.

FEIRA DE HANNOVER — 1970

25 de Abril a 3 de Maio

Os visitantes da Feira de Hannover têm oportunidade para falar com empresários, técnicos dirigentes e comerciantes. Discutem preços e prazos de fornecimento, com representantes de 6000 expositores. Fazem comparações, encontram soluções para os seus problemas. E decidem o que será necessário, no futuro, à sua empresa.

Congressos especializados — parte integrante da Feira de Hannover:

- Congresso Especializado da Electrónica 1970
Tema geral: Componentes electrónicos
Organização: Associação dos Electrotécnicos Alemães (VDE) e V., Frankfurt, em colaboração com a Messe-AG.
- Congresso Especializado Frio e AR 1970
Tema geral: Técnica de ar condicionado e frio
Organização: Grémios «Máquinas Refrigeradoras» e «Instalações de Ar Condicionado e Secagem» no VDMA, Frankfurt, em colaboração com a Messe-AG.
- Congresso Especializado sobre a Investigação Futura
Organização: Sociedade para Problemas Futuros e V., Hamburgo, em colaboração com a Messe-AG.
- Congresso Especializado CEBIT 1970
Tema geral: Informações e organização
Organização: RKW em colaboração com as associações que fazem parte da comissão do Congresso CEBIT e a Messe-AG.

Os Serviços de Fomento do Turismo, Hannover centralizam o serviço de aluguer de quartos em hotéis, pensões e casas particulares em Hannover, Hildesheim, Hamburg, Bremen, Bad Harzburg, Bad Pyrmont, Bad Gandersheim, Bad Salzdettfurth, Bad Elisen e noutros lugares dos arredores de Hannover. Para este fim dirija-se a:
Amt für Verkehrsforderung, D 3000 Hannover, Friedrichswall 5

5.ª QUINZENA TÉCNICA DE PARIS

Maio-Junho de 1970

Cinco grandes manifestações internacionais serão agrupadas nesta quinzena técnica, permitindo que os visitantes sejam informados em poucos dias sobre as técnicas mais recentes e últimas novidades nos seguintes domínios:

- Materiais de obras públicas e edifícios
- Equipamento electrónico
- Medidas, contróle, regulação, automação
- Plásticos (Química, máquinas, produtos acabados)
- Aquecimento, frio e climatização

Estes assuntos serão tratados pelas seguintes exposições separadas:

EXPOMAT 70, que se realizará de 24 a 31 de Maio de 1970, no Parc des Expositions du Bourget, é o 7.º Salão Internacional organizado em França para apresentar o conjunto de materiais utilizados pelas empresas de obras

públicas e de edifícios para realizar os grandes trabalhos de infra-estrutura, da preparação e da construção.

BIENNALE DE L'EQUIPEMENT ELECTRIQUE, que se realizará no Centre National des Industries et des Techniques, em Puteaux, de 27 de Maio a 4 de Junho de 1970, é uma exposição internacional altamente especializada, apresentando todos os equipamentos eléctricos e electrónicos destinados à Indústria e aos Serviços Públicos.

A MESUCORA 70 que será apresentada simultaneamente com a anterior, no mesmo local, é a quarta exposição internacional organizada em França para apresentação de aparelhos de medida, análise, contróle, regulação e automatização, quaisquer que sejam as técnicas a que recorram e os domínios de aplicação onde se empreguem.

Integrados nesta manifestação realizar-se-ão os

- Congresso IMEKO (Conférence Internationale de la Mesure)
- Simpósio TRAFIC (Regulação do Tráfego Aéreo, Ferroviário, Marítimo e Rodoviário)

TECHNIQUES INTERNATIONALES DU CHAUFFAGE, DU FROID ET DE LA CLIMATISATION, que se realizará na Porte de Versailles, de 2 a 8 de Junho de 1970, será a 2.ª exposição do género e pretende demonstrar a extensão, complexidade e coerência dos meios disponíveis no sector ainda pouco conhecido das ciências da habitação, para o que disporá de uma área de 50 000 m².

EUROPLASTIQUE, que se realizará em La Porte de Versailles, de 2 a 10 de Junho, será a terceira exposição internacional organizada em Paris consagrada aos plásticos e borrachas. É principalmente industrial no seu aspecto, devido à importante apresentação de máquinas especializadas para plásticos e borracha, interessando igualmente aos técnicos e utilizadores das indústrias mais diversas. Um grande congresso internacional completará esta exposição.

Para mais informações dirigir-se a:

EXPOMAT: 1, Avenue Niel, Paris 17^o

BIENNALE DE L'EQUIPEMENT ELECTRIQUE:
11, Rue Hamelin, Paris 16^o

MESUCORA: 20, Rue Carpeaux, 92 — Puteaux

TECHNIQUES INTERNATIONALES DU CHAUFFAGE, DU FROID ET DE LA CLIMATISATION:
7, Rue Copernic, Paris 16^o

EUROPLASTIQUE: 10 Rue du Mont-Thabor, Paris 1^{er}

2.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE CAROTENOIDES, COM EXCEÇÃO DA VITAMINA A

Las Cruces, Novo México, 6 a 9 de Maio de 1969

Este Simpósio foi realizado sob o patrocínio da IUPAC (Organic Chemistry Division), tendo sido tratados os seguintes temas:

Técnicas físico-orgânicas no estudo estrutural dos carotenoides

Estrutura e síntese dos carotenoides naturais

Bio-síntese e função dos carotenoides

Damos em seguida uma lista das conferências plenárias realizadas, que serão publicadas na Revista «Pure and Applied Chemistry»:

«Physical-organic methods in carotenoid research»

«X-ray crystallographic studies»

«Optical rotatory dispersion studies on carotenoids»

«Mass spectrometric studies of carotenoids»

«Selected examples of structure determination of natural carotenoids»

«Cyclization reactions of carotenoids in vivo and in vitro»

«Some recent advances in synthesis of carotenoids»

«Carotenoids of *Flavobacterium dehydrogenans*»

«Structure studies of bacterial carotenoids and their biosynthetic implications»

«Studies on enzymic synthesis of carotenoids and related compounds»

«Sterospecific biosynthesis of carotenoids particularly xanthophylls»

«Carotenoids in photooxidation»

«Recent studies on carotenoid function in photosynthesis»

Em aditamento ao programa estabelecido foram apresentados 16 trabalhos de investigação sobre o assunto.

Está prevista a realização de outro Simpósio em 1972.

Será publicado um noticiário bi-anual por: Dr. S. L. Jensen, Norwegian Technical University, Trondheim, e Prof. O. B. Weeks, New Mexico State University, Las Cruces, U.S.A.

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE SAIS FUNDIDOS

Trois-Epis (Colmar), 10 a 15 de Maio de 1970

Esta conferência foi integrada no conjunto de reuniões EUCHEM, e realizou-se com a participação de 150 cientistas de 14 nações.

O programa de trabalhos, que se distribuía por cerca de 90 conferências, foi subordinado aos seguintes temas:

— Propriétés à l'équilibre

— Propriétés de transport

— Réaction chimique et réaction d'électrodes

— Déterminations structurales et théories

— Applications industrielles et pratiques des sels fondus.

XXIIIª JOURNEES CEBEDEAU

Liège, 25 a 29 de Maio de 1970

Foi agora publicado o programa destas Jornadas organizadas pelo Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, de que apresentamos o seguinte resumo:

1. Problemas e investigação relacionados com a alimentação de água industrial e depuração de águas residuais (25, 26 e 27 de Maio).
 - 1.1. Situação actual da nova legislação belga sobre a matéria.
 - 1.2. Tratamento e taxas dos efluentes residuais na Bélgica e estrangeiro.
 - 1.3. Problemas ligados à criação de parques industriais (próximo de vias fluviais, longe de vias férreas, etc.).
 - 1.4. Problemas de poluições específicas (efluentes-tipo, depuração de efluentes, etc.).
2. A poluição e a corrosão atmosférica (28 de Maio).
 - 2.1. Problemas diversos: fumos, poeiras finas, cheiros, aerosol, gases poluentes.
 - 2.3. Problemas de corrosão atmosférica.
3. Corrosão e anticorrosão (29 de Maio)
 - 53.ª Manifestação da Federação Europeia da Corrosão
 - 3.1. A política e os esforços da Bélgica neste domínio.
 - 3.2. A água nas caldeiras e nas instalações de desalinação.
 - 3.3. Protecção contra a corrosão (inibidores, revestimentos, etc.).

As Jornadas realizar-se-ão no Palais des Congrès, Esplanade de l'Europe, Liège.

Secretaria: CEBEDEAU — JOURNEES 1970

2, Rue A. Stévert, Liège, Bélgica

XXX CONGRESSO DO GROUPEMENT POUR L'AVANCEMENT DES METHODES SPECTROGRAPHIQUES (GAMS)

Paris, 1 a 5 de Junho de 1970

Este Congresso, em que se prevê uma afluência de 400 participantes, dos quais cerca de 13% vindos de diferentes nações estrangeiras, terá um programa de trabalhos com base essencialmente nos métodos físicos de análise, com a seguinte constituição:

— Emission optique

— UV Lointain

- Rayons X
- Spectrophotométries de flamme, de fluorescence et d'Absorption Atomique
- IR lointain
- IR classique, proche IR, visible UV, spectrographie Raman, hertzienne
- Spectrométrie de Masse — Chromatographie (gazeuse, liquide, sur papier, couche mince)
- Résonance magnétique nucléaire
- Acquisition de données et Informatique.

COLÓQUIO WEYL II: NATUREZA DAS SOLUÇÕES METAL-AMÓNIA

Ithaca, N.Y. (U.S.A.), 16 a 20 de Junho de 1969

Este Colóquio realizou-se na Universidade de Cornell, com a participação de 65 especialistas internacionais sobre o assunto.

Realizaram-se as seguintes conferências plenárias:

- Models of M-NH₃ solutions, por J. L. Dye
- Magnetic properties, por R. Catterall
- Chemical properties, por W. L. Jolly
- Pressure effects, por U. Schindewolf
- Concentrated solutions, por G. Lepoutre
- Phase separation, por M. J. Sienko
- Solid compounds, por N. Mammano

Foram também apresentados 25 trabalhos e 6 comunicações.

Esta manifestação teve por fim promover o intercâmbio nos campos da química e da física entre teóricos e investigadores.

Serão publicados relatórios deste Colóquio na revista «Pure and Applied Chemistry».

VII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS

Riga, URSS, 21 a 27 de Junho de 1970

Este Simpósio é organizado pela Academia das Ciências Soviética e Academia das Ciências Lituana, sob o patrocínio da IUPAC.

Está prevista a realização de quatro pré-simpósios de preparação, para reduzido número de participantes, dedicados aos seguintes temas:

1. Mecanismos da Catálise dos enzimas.
2. Permuta RNA: estrutura e função.
3. Base físico-química do transporte de iões através de membranas biológicas.
4. Antibióticos.

Integradas no programa do Simpósio serão realizadas doze conferências plenárias, a seguir descritas:

- Professor D. H. R. Barton (R.U.) — Some Progress in Natural Products Chemistry
- Professor L. L. M. van Deenen (Holanda) — Chemistry of Phospholipids in Relation to Biomembranes
- Professor C. Djerassi (Estados Unidos da América) — Some Chemical Applications of Magnetic Circular Dichroism Measurements
- Professor H. G. Khorana (Estados Unidos da América) — On the Total Synthesis of Genes for Transfer Ribonucleic Acids
- Professor D. E. Koshland, Jr. (Estados Unidos da América) — The Molecular Basis of Enzyme Control
- Professor E. Lederer (França) — Recent Applications of Mass Spectrometry in the Field of Polypeptides and Carbohydrates
- Professor K. Nakanishi (Japão) — Ecdysones
- Professor V. Prelog (Suíça) — The Role of Certain Antibiotics as Specific Complexing Agents
- Professor M. M. Shepyakin (Rússia) — The Development of Bioorganic Chemistry in the USSR During the Last Decade
- Professor F. Sorm (Checoslováquia) — New Knowledge in the Chemistry of Antimetabolites
- Professor F. B. Straub (Hungria) — Chemical Topography of Side Chains of Enzymes
- Professor R. B. Woodward (Estados Unidos da América) — Recent Avances in the Chemistry of Natural Products

Haverá tradução simultânea em inglês ou russo, sendo publicados posteriormente os textos apresentados.

Poderão ser aceites trabalhos sobre os seguintes temas:

- A. Peptides and Proteins
- B. Nucleotides and Nucleic Acids
- C. Lipids (including physical chemistry of membranes)
- D. Carbohydrates
- E. Other Natural Products (steroids, terpenoids, alkaloids, antibiotics, etc.)
- F. Physical Methods

Para mais informações sobre o assunto dirigir-se a:

Antes de Junho de 1970: Organizing Committee of the 7th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Institute for Chemistry of Natural Products, USSR Academy of Sciences, Ul. Vavilova 32, Moscow B-312, USSR.

Depois de Junho de 1970: Organizing Committee of the 7th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Institute of Organic Synthesis, Latvian Academy of Sciences, Ul. Aizkraukles 21, Riga 6, USSR.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CATALYTIC OXIDATION — PRINCIPLES AND PROCESSES

Londres, 8 a 9 de Julho de 1970

Este Simpósio será incluído nas actividades da Reunião Anual da Society of Chemical Industry, que se realiza de 6 a 10 de Julho de 1970, e é organizado em conjunto com a The Chemical Society.

Com esta manifestação pretende-se eliminar a separação entre os interesses académicos e industriais nos princípios e práticas relacionadas com as reacções da oxidação catalítica heterogénea.

Secretaria: The Chemical Society
Burlington House
London, W1V 0BN — Inglaterra

COLÓQUIO SOBRE ELECTROQUÍMICA EM MEIOS NÃO AQUOSOS

Paris, 8 a 10 de Julho de 1970

Foi agora divulgado o programa provisório deste Colóquio, o qual se apresenta a seguir:

Conferência inaugural:

Professor I. M. Kolthoff

Conferências Plenárias:

Professor A. Bard — Electrochemistry of Organic Compounds in Aprotic Solvents. Methods and Applications.

Professor G. Cauquis — Oxydation électrochimique des composés aromatiques azotés au sein des solvants organiques.

Professor J. J. Lagowski — Solvation Phenomena in Basic Solvents.

Professor A. J. Parker — Ionic Equilibria in Protic and Dipolar Aprotic Solvents.

Professor H. Strehlow — Solvation des ions en milieu non aqueux.

Professor B. Tremillon — Le concept de solvo-acidité et son étude électrochimique dans deux milieux ionisés fondus typiques: les hydroxydes alcalins et les mélanges d'halogénures d'aluminium et de sodium.

Não serão apresentadas comunicações, estando somente previstos relatórios de actualização sobre os seguintes temas:

- A. Solvation.
- B. Méthodes électrochimiques d'analyse en milieu non aqueux.
- C. Étude électrochimique des équilibres ioniques: acide-base, oxydoréduction, complexation, etc.
- D. Réactions électrochimiques en chimie organique.

Secretaria: Dr. J. Badoz-Lambling, Lab. Chimie Analytique, E.S.P.C.I., 10, Rue Vauquelin, Paris 5^e — França

CURSO DE VERÃO SOBRE ESPECTROMETRIA DE MASSA

Sheffield, 12 a 17 de Julho de 1970

Este Curso tem por fim ministrar aos principiantes um conhecimento prático de espectrometria de massa, com especial referência às suas aplicações na química orgânica. A última parte do Curso será dedicada aos mais recentes progressos, o que torna o Curso também de interesse para os mais experientes.

A organização do Curso inclui a realização de conferências e trabalhos práticos, sendo a parte didáctica ministrada em pequenos grupos.

Serão estudados os seguintes assuntos:

- The Mass Spectrometer
- Ionisation and Appearance Potentials
- High Resolution
- The Relation between Fragmentation Pattern and Structure in Simple Aliphatic and Aromatic Molecules
- Interpretation of the Mass Spectra of Natural Products
- Energetics
- Metastable Peaks
- Isotope Labelling
- Combination with GLC
- Computer-Aided Interpretation of Mass Spectra
- Ion Cyclotron Resonance

Para mais informações, dirigir-se a:

The Education Officer
The Royal Institute of Chemistry
30 Russell Square, London W.C.1. — Inglaterra

3.º SIMPÓSIO IUPAC SOBRE FOTOQUÍMICA

St. Moritz, 12 a 18 de Julho de 1970

Este Simpósio terá sessões plenárias com trabalhos apresentados pelos seguintes especialistas:

- A. W. Adamson — (University of Southern California)

D. R. Arnold	— (Union Carbide Corporation)
M. A. El-Sayed	— (University of California, Los Angeles)
E. Fischer	— (Weizmann Institute, Israel)
Th. Förster	— (Technischen Hochschule Stuttgart)
R. Hoffmann	— (Cornell University)
P. J. Kropp	— (Procter and Gamble Co.)
H. Labhart	— (Universität Zurich)
A. A. Lamola	— (Bell Telephone)
J. Meinwald	— (Cornell University)
F. McCapra	— (University of Sussex)

Está prevista no programa a apresentação de 20 trabalhos sobre qualquer campo da fotoquímica pura ou aplicada, a seleccionar entre os que forem propostos, devendo os interessados apresentar resumos à Comissão Organizadora para apreciação.

Secretaria: Professor D. Bryce-Smith (Chairman, Organising Committee), Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights Park, Reading, Inglaterra.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE MECHANISMS OF REACTIONS

Canterbury, 20 a 24 de Julho de 1970

Esta Conferência realizar-se-á na Universidade de Kent, em Canterbury, e tem como propósito reunir pessoas que trabalham nos vários aspectos dos mecanismos de reacção.

Serão realizadas sessões especializadas em:

- Reacções inorgânicas
- Reacções orgânicas
- Reacções de importância biológica
- Aspectos físicos dos mecanismos de reacção

As sessões plenárias serão dedicadas a temas gerais da mecânica química, tais como a relação da reactividade com a estrutura, efeitos estereoquímicos e o papel do solvente.

Secretaria: The Chemical Society
Burlington House
London W1V 0BN, Inglaterra

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS NÃO-BENZENÓIDES

Sendai, Japão, 24 a 28 de Agosto de 1970

Em seguimento à notícia já publicada sobre este Simpósio (*Rev. Port. Quím.*, **11**, 221 (1969)) informamos que

foram convidadas as seguintes entidades para proferirem as conferências cujos títulos são indicados:

- Professor R. Breslow (Estados Unidos da América), «Quantitative Aspects of Aromaticity and Antiaromaticity»
- Professor M. J. S. Dewar (Estados Unidos da América), «MO Theory of Aromaticity and SCF MO Calculations for Nonbenzenoid Aromatic Compounds»
- Professor W. von E. Doering (Estados Unidos da América), «Aspects of the Heptagonal System»
- Professor K. Hafner (Alemanha Ocidental), «Structure and Reactivity of Polycyclic Cross-conjugated π -Electron Systems»
- Professor E. Heilbronner (Suíça), «Electrospectroscopy of Nonbenzenoid Aromatic Compounds»
- Professor R. Hoffmann (Estados Unidos da América), «The Stabilization of Singlet States of Formal Diradicals»
- Professor A. W. Johnson (Reino Unido), «Aromaticity in Macrocyclic Polypyrrolic Ring Systems»
- Professor T. Nakajima (Japão), «The Ground-State Geometries, Symmetries and Related Properties of Some Non-alternant Conjugated Hydrocarbons»
- Professor T. Nozoe (Japão), «Recent Advances in the Chemistry of Troponoids and Related Compounds in Japan»
- Professor H. Prinzbach (Alemanha Ocidental), «Cyclic Cross-conjugated π -Systems»
- Professor F. Sondheimer (Reino Unido), «Recent Progress in the Annulene Field»
- Professor E. Vogel (Alemanha Ocidental), «Aromatic and Nonaromatic 14 π -Electron Systems».

III CONFERÊNCIA ANALÍTICA

Budapeste, 24 a 29 de Agosto de 1970

Esta Conferência é organizada pela Sociedade Química Hungara, sob o patrocínio da IUPAC e da Academia das Ciências Hungara.

O programa será subordinado aos seguintes temas:

- Métodos de separação em química analítica
- Análise orgânica
- Análise termal

Estão convidadas importantes personalidades para fazerem conferências que serão publicadas na Revista «Pure and Applied Chemistry».

Simultaneamente com a Conferência realizar-se-á uma exposição de instrumentos e equipamento para análise química.

Para mais informações dirigir-se a:

Hungarian Chemical Society, Szabadság tér 17, Budapest V, Hungria.

CURSO DE VERÃO SOBRE ELECTROQUÍMICA

Na Universidade de Salford, de 6 a 11 de Setembro de 1970, organizado pelo Royal Institute of Chemistry, 30 Russell Square, London WC1.

SIMPÓSIO IUPAC «CYCLOADDITION REACTIONS»

Munique, 7 a 10 de Setembro de 1970

No programa deste Simpósio estão incluídas as seguintes conferências plenárias:

- P. D. Bartlett, Harvard University (Cambridge, Estados Unidos da América)
«Some Borderline Cases in Cycloaddition»
- H. Bestian, Farbwerke Hoechst (Frankfort/Meno, Alemanha)
«Cycloadditionen mit Sulfonylisocyanaten»
- C. S. Foote, University of California (Los Angeles, Estados Unidos da América)
«Mechanisms of Addition of Singlet Oxygen to Olefins and Other Substrates»
- G. M. J. Schmidt, Weizman Institut (Rehovoth, Israel)
«Photodimerisationen im festen Zustand»
- P. S. Skell, Pennsylvania State University (University Park, Penn., Estados Unidos da América)
(Mais tarde dar-se-á o assunto)
- N. J. Turro, Columbia University (New York, Estados Unidos da América)
«Cycloaddition Reactions of Carbonyl Compounds Possessing High Energy Content»
- G. Wilke, Max-Planck — Institut für Kohleforschung (Mülheim/Ruhr, Alemanha)
«Cycloadditionen unter dem Einfluss von Übergangsmetallen»
- R. B. Woodward, Harvard University (Cambridge, Estados Unidos da América)
«Orbital Symmetry Correlations in Cycloadditions»

A Comissão Organizadora convida todos os interessados a apresentar curtos trabalhos (15 minutos sobre o assunto).

Secretaria: Gesellschaft Deutscher Chemiker
6 Frankfurt am Main 8, Postfach 119075 — Alemanha.

VI SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MICROQUÍMICA

Graz, Áustria, 7 a 11 de Setembro de 1970

Informamos que, em seguimento aos convites feitos a várias individualidades para colaborarem nas sessões plenárias deste Simpósio, de que já publicámos notícia pormenorizada, está já confirmada a colaboração das seguintes entidades com os assuntos indicados:

- N. E. Gelman (Rússia), «Organische Mikroanalyse»
- W. Simon (Suíça), «Moderne Methoden zur Strukturklärung Organischer Verbindungen».

- H. Flaschka (Estados Unidos da América), «Anorganische Mikroanalyse».
- T. S. West (Inglaterra), «Determination of very small amounts of materials by the techniques of atomic absorption and atomic fluorescence spectroscopy».

Secretaria: Sekretariat des VI. Internationalen Symposiums für Mikrochemie c/o INTERCONGRESS, Stadiongasse 6-8, A-1010 Viena, Áustria.

6.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE CIBERNÉTICA

Namur, 7 a 11 de Setembro de 1970

Este Congresso tem por fim promover relações organizadas entre cientistas cujo trabalho, em vários países, esteja relacionado com a Cibernética, assim como concorrer para o desenvolvimento desta ciência e suas aplicações técnicas.

Será organizado pela International Association for Cybernetics, que definiu os seguintes grupos de trabalho:

- 1 — Princípios e métodos
- 2 — Máquinas semânticas
- 3 — Automação
- 4 — A Cibernética e as ciências humanas
- 5 — A Cibernética e a Vida

O francês e o inglês serão as línguas oficiais.

Secretaria: Palais des Expositions, Place André Rijckmans, Namur — Bélgica.

III SIMPÓSIO INTERNACIONAL «ÁGUA DOCE A PARTIR DA ÁGUA DO MAR»

Dubrovnik, Jugoslávia, 13 a 17 de Setembro de 1970

Foi distribuída a segunda informação sobre este Simpósio na qual é alterada a data de início de 14 para 13 de Setembro de 1970.

São também introduzidas algumas modificações nos assuntos a tratar que se apresentam agora como segue:

Grupo 1 — *Propriedade da Água do Mar e Electrólitos*

Grupo 2 — *Processos de Destilação: Concepção de instalações. «Flash», Compressão de vapor e evaporadores de tubos verticais. Permuta de calor. Formação de incrustações e sua prevenção. Corrosão. Evaporação solar. Processos de humificação.*

Grupo 3 — *Processos Iónicos: Permuta de iões. Membranas para permuta de iões. Electrodialise.*

Piesodiálise. Osmose. Membranas para osmose invertida. Instalações de osmose invertida.

Grupo 4 — *Processos de congelação e hidratação.*

Grupo 5 — *Considerações Económicas: Água desalinizada e abastecimento de água. Centrais geradoras e desalinização. Considerações gerais. Fontes de energia não convencionais. Subprodutos.*

Secretaria: Working Party on Fresh Water from the Sea
POB 1199, OMONIA, ATENAS, Grécia

REUNIÃO EUROPEIA DE QUÍMICA TERAPÊUTICA

VI ENCONTRO DE QUÍMICA TERAPÊUTICA

Bruxelas, 14 a 17 de Setembro de 1970

Esta manifestação será organizada em conjunto pela Société Chimique de Belgique e Société Française de Chimie Therapeutique, com a participação de Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Kononklijke Nederlandse Chemische Vereniging, Societa Italiana di Scienze Farmaceutiche, Society for Drug Research e Vlaamse Chemische Vereniging.

A sessão inaugural incluirá uma conferência pelo Professor Christian de Duve, subordinada ao título «Perspectives Nouvelles de la Therapeutique».

Os temas da reunião serão:

- Investigação sobre as antibactérias e antivírus de síntese.
- Substâncias activas sobre a circulação cerebral e periférica.
- Derivados com ciclos hepta-atômicos ou superiores.
- Aplicação dos métodos químicos e físico-químicos modernos na resolução de problemas de química terapêutica.

Secretaria: Secretariat General du Symposium, Square Marie-Louise, 49, 1040 Bruxelles — Bélgica

2.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA ORGÂNICA DO ESTADO SÓLIDO

Rehovot, Israel, 14 a 18 de Setembro de 1970

Neste Simpósio serão estudados os seguintes temas:

- a) Reações simples nos sólidos orgânicos com características de relevo (estrutura, defeitos, aspectos fotoquímicos, etc.)

- b) Energia inter e intra-molecular nos processos de permuta, incluindo deactivação sem radiação (não circunscrita obrigatoriamente aos sólidos)
- c) Espectroscopia dos sólidos moleculares

A Comissão Organizadora convida todos os interessados a apresentarem os seus trabalhos, informando, desde já, que não tem a intenção de publicá-los.

Secretaria: Dr. M. D. Cohen, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.

MICRO 70

Imperial College, Londres, 14 a 18 de Setembro de 1970

Esta manifestação será dedicada à Microscopia Electrónica em Botânica, Histoquímica, Ciência de Materiais e últimos aperfeiçoamentos em Microscopia.

Simultaneamente com a MICRO 70 realizar-se-á uma exposição de fabricantes, que apresentará os mais recentes produtos sobre o assunto.

O programa será constituído pelos seguintes simpósios:

- Aspectos dinâmicos de microscopia electrónica nas plantas: Simpósio sobre técnicas.
- Micro-estrutura de materiais.
- Simpósio de Mucosubstâncias.

Serão efectuadas várias conferências especiais durante estes simpósios, entre as quais:

- A — Últimos aperfeiçoamentos em microscopia electrónica e óptica
- B — Assuntos importantes de Grenoble (Congresso Mundial de Microscopia Electrónica)
- C — Microscopia para professores de ciência (6th Form Science Masters).

Esta manifestação é organizada pela Royal Microscopical Society e promovida pelo The Times e Laboratory Practice.

Secretaria: R. Pennington Esq.
Executive Secretary, Royal Microscopical Society
Canterbury House, 393 Cowley Royal, Oxford, Inglaterra.

CONFERÊNCIA SOBRE PETROQUÍMICA E SUAS MATÉRIAS-PRIMAS NA EUROPA MERCADOS ACTUAIS E TENDÊNCIAS FUTURAS

Budapeste, 13 a 15 de Outubro de 1970

Nesta Conferência, organizada pela CHEMOLIMPEX — Hungarian Trading Company for Chemicals — e patrocinada por várias entidades europeias e húngaras, serão

apresentados os seguintes trabalhos, por eminentes especialistas:

1. Studies in Ethylene and Propylene (Production and Distribution)
 2. Problems of the constructions of the petrochemical industry in small countries and the significance of international cooperation
 3. Petrochemical cooperation possibilities in the countries of the Danube basin
 4. Aromatics and their processing in Europe
 5. Polyvinyl Chloride and Copolymers
 6. Polyolefins
 7. Stereospecific synthetic rubbers and their competition of the natural rubber and other types of elastomers
 8. How petrochemistry serves the future world of detergents
 9. Ethyleneoxide and Propylene oxide and their derivatives
 10. Phenol. New process and the cumene process with special respect of the marketing of acetone
 11. DMT and Terephthalic acid
 12. Caprolactam
1. Activated carbon black

Toda a correspondência relativa a esta reunião poderá ser endereçada a:

Organizing Committee of E.C.M.R.A. Conference
Mr. E. Gaál, c/ CHEMOLIMPEX
P.O.B. 121 — Budapest, 5 — Hungria

CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

Estocolmo, 2 a 6 de Novembro de 1970

Este Congresso dedicar-se-á, exclusivamente, à redução da poluição da água devida a resíduos industriais, por meios integrados nos processos de produção e por tratamentos das águas antes de atingirem os rios ou outros cursos de água.

O programa foi preparado para abranger a maior parte das indústrias com problemas de poluição de águas, que serão tratados em separado por um especialista que será, simultaneamente, o conferencista principal.

Além disso, serão apresentados trabalhos dos participantes para estudo e discussão.

Está previsto um dia do Congresso para estudos de medição de caudais e amostragem.

O programa terá três temas principais:

- Economia da eliminação da poluição de água na indústria.
- Técnicas e métodos de medição de caudais e amostragem em águas poluídas dentro das instalações.
- Medidas contra a poluição de água na indústria.

Este último tema será estudado, simultaneamente, nas cinco seguintes secções, com discussão.

- 1 — Indústrias Químicas
- 2 — Indústrias Alimentares
- 3 — Indústrias Metalúrgicas
- 4 — Indústrias da Polpa e do Papel
- 5 — Indústrias Várias

Secretaria: International Congress on Industrial Waste Water, Drottning Kristinas väg 47 D — S-11428
Stockholm — Suécia

XXIII CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Boston, Massachusetts, 25 a 31 de Julho de 1971

A National Academy of Sciences-National Research Council, dos Estados Unidos da América, organiza este Congresso que se realizará sob o patrocínio da União Internacional de Química Pura e Aplicada.

O programa científico, em preparação, subordinar-se-á aos interesses das divisões de Química Orgânica e Macromoléculas, da IUPAC.

Está planeada a realização de simpósios subordinados aos seguintes temas:

Química Orgânica

1. Applications of Theory and Quantum Mechanics, L. Salem (Presidente), Faculty of Science, Orsay, França.
2. Spectroscopy in Structure Determination, K. Nakamishi (Presidente), Columbia University, New York, Estados Unidos da América.
3. General Methods of Synthesis, P. Yates (Presidente), University of Toronto, Canadá.
4. New Natural Product Syntheses, M. M. Shemyakin (Presidente), Institute for the Chemistry of Natural Products, Academy of Sciences, Moscow, Rússia.
5. Intramolecular Rearrangements and Valence Isomerization, J. Berson (Presidente), Yale University, New Haven, Estados Unidos da América.
6. Small Rings, E. Schmitz (Presidente), Academy of Sciences, Berlin-Adlershof, Alemanha Ocidental.
7. Organo-transition Metal Chemistry, Sir Ronald Nyholm (Presidente), University College, London, Inglaterra.
8. Short-lived Intermediates: Carbenoids, Singlet Oxygen, Arynes, Carbynes, P. Skell (Presidente), Pennsylvania State University, Estados Unidos da América.
9. Free Radicals and Homolytic Mechanisms, M. Julia (Presidente), University of Paris, França.

10. Photochemistry, E. Havinga (Presidente), Leyden University, Holanda.
11. Medicinal Chemistry, B. M. Bloom (Presidente), Chas. Pfizer & Co., Groton, Estados Unidos da América.

Macromoléculas

- A. Biopolymers and synthetic models for biopolymers, including oligomeric analogs.
- B. Synthetic polymer chemistry, with emphasis on polymerization mechanisms and on new synthetic methods.
- C. New applications of polymers.
- D. Advances in polymer technology.
- E. Structure, conformation, and stereochemistry of polymer chains.
- F. Dynamic and thermodynamic properties of polymers and their solutions.
- G. Chemical reactions of macromolecules, including mechanisms of enzyme action.

Simpósios em conjunto

Além dos já mencionados, serão efectuados simpósios em conjunto, com os seguintes tópicos:

1. Homogeneous Catalysis, G. Wilke (Presidente) Max Planck Institute für Kohlenforschung, Mühlheim-Ruhr, Alemanha.
2. Biocatalysis, D. E. Koshland (Presidente), University of California at Berkeley, Estados Unidos da América.
3. Synthesis of Biopolymers and Biooligomers.
4. Advances in Conformational Analysis.
5. Ion-Pair Processes, M. Szwarc (Presidente), State University College of Forestry at Syracuse, Estados Unidos da América.

Foi escolhido o inglês para língua oficial do Congresso. No entanto, os trabalhos podem ser apresentados em qualquer língua, embora seja recomendado o uso das línguas mais divulgadas, visto não estar prevista a tradução simultânea. Os resumos dos trabalhos podem ser apresentados em inglês, francês ou alemão e serão publicados na língua em que forem apresentados.

Haverá intérpretes para assistir aos participantes.

Está prevista uma Exposição Internacional de Equipamento Químico, Instrumentos e Publicações, com a participação de fabricantes e representantes.

Espera-se que em Julho de 1970 sejam fornecidas instruções mais pormenorizadas deste Congresso mas, entretanto, poderão pedir-se quaisquer informações a:

XXIII Congress of Pure and Applied Chemistry
A.T. Winstead, Director
c/ American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N.W.
Washington, D.C. 20036, United States of America
Cable Address: AmChemSo, Washington, D.C.

PUBLICAÇÕES

NEW PROJECT FOR CRUSHING AND GRINDING

A Institution of Chemical Engineers iniciou um projecto de dois anos para a preparação de um suplemento da publicação «A Bibliography of Crushing and Grinding», de W.H. Bickle HMSO, Londres 1958. O trabalho será realizado em cooperação com BCURA Industrial Laboratories e com o patrocínio do Ministério da Tecnologia inglês.

Espera-se que o suplemento inclua cerca de 6000 referências novas devido ao desenvolvimento desta técnica industrial e ao rápido incremento da literatura sobre o assunto desde 1958.

Solicita-se a colaboração de todos os interessados que possuam informações ou referências, que deverão ser dirigidas a:

Miss B. M. Parish B.Sc.

BCURA Industrial Laboratories, Leatherhead, Surrey, Inglaterra.

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC COMPOUNDS — VOLUME 1

Data da Publicação: 1969

Faz parte dos relatórios periódicos especializados de que a Chemical Society iniciou a publicação, destinados a servir de referência a investigadores que se dedicam aos assuntos nele tratados.

Constitui, em especial, uma revista da mais recente literatura sobre o assunto.

É apresentado com o formato 216 × 140 mm, com XII + 393 páginas. Está escrito em inglês.

Editor: The Chemical Society

Publicado por: The Publications Sales Officer, The Chemical Society, Blackhorse Road, Letchworth, Herts, Inglaterra.

ANNUAL REPORTS ON THE PROGRESS OF CHEMISTRY FOR 1967

Volume 64 — Em duas secções, encadernadas separadamente.

Data da publicação: 1969

Faz parte dos relatórios periódicos especializados de que a Chemical Society iniciou a publicação, destinados a servir de referência a investigadores dedicados aos assuntos tratados.

Na sequência dos volumes publicados desde 1904, abrange os campos principais da química pura.

Está escrito em inglês e é apresentado no formato 216 × 140 mm, com 418 páginas na Secção A e 572 páginas na Secção B.

Custo: £ 7.10.0.

Editor: The Chemical Society

Publicado por: The Publications Sales Officer, The Chemical Society, Blackhorse Road, Letchworth, Herts, Inglaterra.

BIOGRAFIAS DOS MEMBROS DA THE ROYAL SOCIETY

Foi agora publicado o 15.º Volume desta obra, cujo preço é de £ 2.10.0 e que pode ser pedido a:

The Royal Society

6 Carlton House Terrace

London, S.W.1 — Inglaterra

RELATÓRIO ANUAL DE 1968, DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Acaba de ser publicado o relatório sobre as actividades da Federação Europeia de Engenharia Química, em 1968, incluindo informações sobre conferências e publicações.

É um importante documento sobre as actividades da Engenharia Química na Europa.

O relatório, que é apresentado em alemão, inglês e francês, tem 390 páginas, DIN A4 e custa DM 35 para os membros e DM 55 para os não membros, podendo ser adquirido através do Secretário Geral da Federação, Bureau de Frankfurt, c/o DECHEMA, D-6 Frankfurt (M) 97, Postfach 970146, Alemanha.

ANUÁRIO ACHEMA 1968/1970

Com uma tiragem de 12 000 exemplares, foi agora publicado este Anuário, que se compõe de três volumes, com um total de 2400 páginas.

Tomo I: «Recherche et enseignement européens en génie chimique» (964 páginas)

Tomo II: «Développements techniques en appareillage chimique» (686 páginas)

Tomo III: «Guide de l'appareillage chimique en Europe» (754 páginas).

O Anuário é enviado a todos os participantes inscritos na Reunião Europeia das Artes Químicas, que se realizará durante o Congresso-Exposição ACHEMA 1970, permitindo-lhes uma cuidadosa preparação da sua visita com os elementos que lhes são fornecidos.

Esta obra prestará valiosos serviços como fonte de referências e informações para o período entre a ACHEMA 1970 e a ACHEMA 1973, não estando prevista a sua venda ao público. Poderão, no entanto, ser fornecidos, a pedido, os exemplares que fiquem disponíveis após a DECHEMA.

Destacamos os seguintes pormenores do Anuário:

Tomo I: Este tomo contém as duas primeiras partes do total de sete que constituem o Anuário. A primeira, de carácter geral, contém relatórios de organizações científicas alemãs e grupos internacionais. A segunda parte, intitulada *Institutos de Investigação*, contém 300 relatórios de Institutos científicos de 20 países. Numerosas indicações bibliográficas e um índice de assuntos completam este volume.

Tomo II: Este tomo é consagrado, fundamentalmente, à prática. Contém, na introdução, uma lista classificada dos participantes da 3.ª parte do Anuário intitulada *Realizações da Técnica*. Nesta parte encontram-se relatórios sobre 315 inovações no campo da técnica, estudadas por 301 firmas especializadas. Numerosas ilustrações completam os relatórios. A 4.ª parte é dedicada a *Anúncios*. Tomo III: A 5.ª parte do Anuário é um repertório dos participantes, com endereços, domínios de actividade, sociedades, institutos e firmas. A 6.ª parte, *Repertório das patentes*, fornece uma lista com explicações pormenorizadas sobre patentes. A 7.ª parte, que contém numerosas informações, intitula-se *Quem nos informará?*

Nela estão contidos 6000 títulos, classificados segundo cinco grandes secções especializadas: técnicas de exploração, técnicas de laboratório, técnicas de medidas, regulação e automação, tecnologia dos materiais e ciências e técnica nucleares. Por aqui se poderão apreciar as possibilidades de aquisição de mais de 6000 aparelhos, máquinas, instalações, instrumentos de medida e regulação, materiais e produtos auxiliares para a ciência e técnica. Um léxico em cinco línguas completam este volume.

DESALINATION ABSTRACTS

Esta obra é compilada e editada pelo Prof. A. Delyannis e Dr. Ing. E. Delyannis, tendo sido iniciada em Janeiro de 1970, prevendo-se a publicação de seis edições por Incluirá informações completas sobre a literatura dedicada ao assunto e campos afins.

O custo da assinatura anual é US \$30.00, incluindo despesas de correio normal, devendo a inscrição ser feita a Mrs. E. Delyannis, P.O. Box 1199, Atenas, Grécia.

ACTAS DO 3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE TECNOLOGIA DA ALTA TEMPERATURA

Asilomar, Califórnia, 17 a 20 de Setembro de 1967

Foi agora publicado o volume com as Actas deste Simpósio, organizado e dirigido pelo Stanford Research Institute.

Os assuntos tratados neste volume referem-se a reacções, dissociação electrolítica, propriedades (espectro, condutividade, características de vaporização, etc.) e formação de cristais de vários compostos a elevada temperatura.

O livro apresenta-se com óptimo aspecto e contém muitas micrografias, fotografias e desenhos a ilustrá-lo (751 páginas e 435 ilustrações), sendo o seu custo £ 16.

Pode ser adquirido através de :

Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.

88 Kingsway, London, W.C.2 (Post Orders)

4-5 Bell Yard Temple Bar, W.C.2 (Personal Callers)

HANDBOOK OF SALINE WATER CONVERSION BIBLIOGRAPHY

Está prestes a ser publicado o volume 8 deste manual, cujo interesse é manifesto pois é uma obra de referência exhaustiva abrangendo todos os campos da desalinização, directa ou indirectamente.

Esta obra só é vendida aos assinantes, pelo que todos os interessados deverão pedir a sua inscrição para a receberem.

É apresentado em seguida um resumo dos volumes anteriores:

Volume	Período abrangido	Referências	Patentes	Preço
1	até 1940	1600	338	US. \$8.-
2	1941-1950	1161	214	US. \$7.-
3	1951-1954	1483	163	US. \$8.-
4	1955-1956	1058	174	US. \$7.-
5	1957-1958	1534	274	US. \$8.-
6	1959-1960	1394	245	US. \$8.-
7	1961-1962	1725	231	US. \$8.-
8	1963-1964			Em impressão
9	1965-1966	Será publicado em 1970		
10	1967-1968	Será publicado em 1970		

Para inscrição e pagamento dirigir-se a:

Mrs. E. Delyannis

P. O. Box 1199, Athens, Grécia

A DISCUSSION ON THE STRUCTURES AND FUNCTIONS OF PROTEOLYTIC ENZYMES

Foi publicado com este título no Philosophical Transactions of the Royal Society, Series B, Volume 257, Part number 813, um trabalho de grande interesse, com a contribuição de vários autores especializados, que revela novas formas da natureza.

O trabalho consta de grandes capítulos, com os seguintes títulos:

I — Serine Proteinases

II — Acid Proteinases

III — Carboxypeptidase

IV — Cysteine Proteinases

Esta publicação custa £ 6.15.0, (2s.6d para despesas de correio), e pode ser adquirida por intermédio de

The Royal Society

6 Carlton House Terrace

London, S.W.1. — Inglaterra

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE METHODEN DER KORROSIONSPRÜFUNG

Ano de publicação: 1969

Descrição: É o volume 21 da edição especial da série «Corrosão» e corresponde ao relatório completo das Jornadas de Corrosão, de 1968, que se realizaram com este mesmo tema, em Abril de 1968, em Francfort (Meno), organizadas pela Arbeitsgemeinschaft Korrosion. É a 34.ª manifestação da Federação Europeia da Corrosão. Estão incluídas no texto numerosas gravuras e tabelas.

Formato: 192 páginas

Custo: DM 48

Língua: Todas as conferências são publicadas em alemão com resumos em francês e em alemão.

Editor: Prof. Dr. H. J. Engell, Stuttgart.

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA GRUPO DE TRABALHO SOBRE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A Institution of Chemical Engineers publicou, para a Federação Europeia de Engenharia Química, o relatório final do Grupo de Trabalho sobre Poluição Atmosférica que inclui, além de trabalhos preparados por especialistas, as conclusões sobre a posição actual do problema. Vem ainda incluída na mesma publicação uma lista de estabelecimentos europeus interessados em estudos sobre poluição do ar, nos seguintes países: Alemanha, Áustria, Bélgica, Finlândia, França, Holanda, Inglaterra, Irlanda, Itália, Noruega, Suécia, Suíça.

Este relatório pode ser pedido directamente a: The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S. W. 1, ao preço de 30s. (20s. para os membros da F. E. E. Q.)

HANDBOOK OF SALINE WATER CONVERSION BIBLIOGRAPHY

Está prestes a ser publicado o volume 7 deste manual cujo interesse é manifesto, pois é uma obra de referência exhaustiva abrangendo todos os campos da dessalinização, directa ou indirectamente.

Esta obra só é vendida aos assinantes, pelo que todos os interessados deverão pedir a sua inscrição para a receberem.

É apresentado em seguida um resumo dos volumes anteriores:

Volume	Período abrangido	Referências	Patentes	Preço
1	até 1940	1600	338	US. \$ 8.—
2	1941-1950	1161	214	US. \$ 7.—
3	1951-1954	1483	163	US. \$ 8.—
4	1955-1956	1058	174	US. \$ 7.—
5	1957-1958	1534	274	US. \$ 8.—
6	1959-1960	1394	245	US. \$ 8.—
7	1961-1962			Em impressão

Para inscrição e pagamento dirigir-se a:
Mrs. E. Piperoglou, P. O. B. 1199, Athens, Grécia

SPECIALIST PERIODICAL REPORTS

Estes relatórios são editados pela The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN, Inglaterra, e formam uma série de nível muito elevado. Cada Relatório será feito numa sequência de volumes, em geral anualmente, e apresentará uma descrição em profundidade dos progressos realizados numa área especializada e limitada da química.

Os Relatórios escritos por grupos de especialistas são tão claros quanto possíveis, em literatura deste tipo.

Estão já à venda os seguintes Relatórios:

Carbohydrate Chemistry, Volumes 1 e 2.

Preço por Volume: Membros da The Chemical Society — £ 2.0.0. Não membros — £ 3.10.0.

Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds

Preço por Volume: Membros da The Chemical Society — £ 3.10.0. Não membros — £ 5.0.0.

Amino-acids, Peptides, and Proteins

Preço por Volume: Membros da The Chemical Society — £ 3.0.0. Não membros — £ 4.10.0.

Estão em preparação os seguintes Relatórios:

Photochemistry, Volume 1

Organophosphorus Chemistry, Volume 1

REVISTA CYBERNETICA

Esta Revista publica-se quatro vezes por ano e é dedicada aos vários aspectos da Cibernética.

Editada pela International Association for Cybernetica, desde 1958, tem mantido sempre um nível de muito interesse para quem se dedica ao estudo desta ciência.

Morada do Editor: Palais des Expositions, Place André Rijckmans, Namur, Bélgica.

ACTA PHYSICA

A Academia das Ciências Húngara publica esta revista dedicada a trabalhos relacionados com o campo teórico e experimental da física, tais como mecânica e química quântica, mecânica termodinâmica e estatística, partículas elementares, espectroscopia, luminescência, física dos cristais, física nuclear e das partículas elementares.

Os trabalhos são publicados em inglês, francês, alemão ou russo, havendo oito edições anuais, que formam dois volumes de cerca de 400 páginas, com 17×25 cm.

Custo por volume: \$16.00

NOVOS PRODUTOS

REACTOR TÉRMICO PARA ESCAPES DE AUTOMÓVEIS

Foi apresentado num colóquio sobre poluição atmosférica, nos Estados Unidos, um automóvel de série, modelo 1970, equipado com dispositivo que elimina em grande parte os elementos nocivos dos gases de escape.

Este «reactor térmico» permitirá a produção de veículos de acordo com as normas de emissão de gases de hidrocarbonetos e de óxido de carbono, propostas para os Estados Unidos até 1980.

O reactor, denominado em inglês «thermal exhaust manifold reactor», é montado, sem modificações especiais, no motor do carro, em vez do sistema de escape tradicional. Instalado nos motores usados actualmente, reduz as emissões de gases queimados, incluindo aquelas provenientes da gasolina à base de tetraetilo de chumbo. Não é necessário modificar a composição do combustível nem os processos de refinação.

O vice-presidente da firma Du Pont de Nemours, descreveu o novo sistema no decorrer de um colóquio, na Universidade de Princeton, com o título «A ecologia, a política e a crise do meio na América». Sublinhou que a sua Empresa considerava que este dispositivo, aperfeiçoado nos seus laboratórios, pertencia ao domínio público e acrescentou: «Pomos a tecnologia, sobre que é fundamentada esta invenção, à disposição da colectividade, sem compensação financeira».

O reactor, utilizado num sistema integrado de eliminação de gases de combustão, para o qual tanto a tecnologia como os materiais actuais estão preparados, reduzirá consideravelmente a quantidade de hidrocarboneto e de óxido de azoto contido nos gases de escape, que são considerados os principais responsáveis da poluição atmosférica.

Este dispositivo deve poder ser produzido em grandes quantidades, a preço razoável para ser montado em viaturas novas, e já funcionou mais de 160 000 km em carros de série, sem conservação e sem acréscimo assinalável de consumo de combustível.

Como o aparelho não utiliza catalizadores químicos, não é necessário fazer as suas habituais substituições periódicas.

cas. Vários fabricantes de automóveis e companhias petrolíferas procedem aos seus próprios ensaios com o novo sistema.

MÁQUINA AUTOMÁTICA DE POLIMENTO DE MOLDES E PEÇAS POR ELECTROQUÍMICA UTILIZANDO OS ELÉCTRODOS QUE SERVIRAM PARA FABRICAÇÃO POR ELECTRO-IMPULSO

A fabricação completa de uma peça por processo electroquímico exige instalações eléctricas muito importantes, de onde surgiu a ideia de procurar uma solução que permita obter um resultado idêntico, mais económico em relação aos investimentos e, em geral, às instalações eléctricas existentes.

Esta solução foi encontrada por uma Sociedade francesa com a aliança dos processos de erosão e electroquímica.

A fabricação por erosão utiliza eléctrodos de grafite ou de cobre, cujo desgaste é desprezável. As operações de acabamento são mais demoradas e o desgaste dos eléctrodos já é importante, pelo que as peças trabalhadas exigiam então um polimento manual ou semi-mecânico acentuado.

Utilizando o eléctrodo que executou o molde por erosão numa máquina de polimento electroquímico denominada ANODION P, a operação de polimento total, que exigia, por exemplo, 15 horas, fica reduzida a 2 horas, enquanto a operação de polimento electroquímico é da ordem de um minuto.

A máquina ANODION P compreende essencialmente:

Um gerador de corrente contínua que pode fornecer 2000 a 5000 ampères, valor determinado pelo tipo de peças a serem polidas por electroquímica, sob uma tensão regulável e ajustável de 6 a 16 volts.

Uma parte mecânica, que se apresenta sob a forma de uma pequena prensa muito possante, incluindo uma chapa fixa mantendo quatro colunas de grandes dimensões e uma chapa móvel, animada de um movimento de descida vertical, com um curso de 250 mm e uma altura livre entre chapas de 350 mm. A parte superior compreende os dispositivos de avanço lento e rápido e uma embraagem permite a mudança para comando manual. Entre as duas chapas ajustáveis monta-se uma caixa de pressão onde estão o eléctrodo e a peça a ser polida.

A bomba de alimentação, que assegura a chegada do líquido electrolítico.

A PROTECÇÃO INDIVIDUAL CONTRA O FOGO. TRÊS REALIZAÇÕES INTERESSANTES DE UM CONSTRUTOR FRANCÊS

I — Fato anti-incêndio de penetração.

O modelo denominado «Defesa Nacional» foi estudado especialmente para as administrações militares francesas e adoptado pelas mesmas, permitindo permanência cons-

tante nas chamas, a temperaturas extremamente elevadas durante um lapso de tempo importante.

Isolado com várias camadas de produtos incombustíveis, forrado de tecido ignifugado e estanque aos gases e



vapores, este fato é constituído por duas peças principais: o capote com capuz ligado, e a calça com suspensórios reguláveis, botas ligadas e luvas separadas.

Cada fato é fornecido numa caixa metálica individual, com um par de luvas suplementares, dois pares de luvas de lã e couro destinadas a serem usadas no interior das luvas isolantes para permitir descalçá-las, e uma pilha de vidros de reserva.

II — Fato de aproximação ao fogo.

Protecção anti-irradiação.

Concebido especialmente para permanecer na periferia de um incêndio, mesmo muito importante sem limite de tempo, o modelo tipo «petroleiro» é o único no seu género em eficiência, ligeireza e facilidade de utilização, podendo ser vestido em menos de trinta segundos, mesmo para um leigo, incluindo o retirar da caixa.

Este fato é constituído de um tecido incombustível metalizado e inclui um blusão com capuz ligado, uma calça separada, um par de botas com cobertura e um par de luvas.

O capuz do blusão tem um capacete anti-choque com cinta auto-ajustável, ambos intermutáveis. Tem também uma janela rectangular em aço inoxidável com vidro de segurança, folheado por calandragem, tratado com ouro puro para protecção contra a irradiação calorífica; esta janela resiste às temperaturas elevadas e é intermutável, tendo 150 mm de largura e 100 mm de altura.

O fato é fornecido numa caixa metálica individual, fácil de transportar por uma pessoa e concebida especialmente para ser aberta rapidamente e apresentar o fato pronto a vestir. Com efeito, o blusão, a calça e as botas, sendo intermutáveis, reúnem-se para constituir uma só peça, o que permite ao utilizador, mesmo não experimentado, um vestir rápido, num tempo que pode ser reduzido a uma quinzena de segundos, depois de dois ou três ensaios.

III — Cobertura contra o fogo

Estas coberturas especiais foram estudadas para permitir o salvamento, nas melhores condições de rapidez, de pessoas cujos fatos se tenham inflamado.

São constituídas quer por amianto anti-fogo, quer por amianto aluminizado contra irradiação, ou em tecido de lã pura ou lã pura ignifugada.



Existem dois tipos: um denominado «cobertura suspensa» para utilização directa pelo sinistrado em alguns segundos; outro denominado «dobragem acordeão» e utilizada por um terceiro.

UM DEBITÓMETRO ELECTROMAGNÉTICO DE TIPO NOVO

Uma firma francesa aperfeiçoou um debitómetro electro-magnético que permite obter indicações instantâneas a distância e a totalização ou registo do caudal de todos os líquidos (poluídos, agressivos, pastosos, polposos, quentes ou frios, com partículas em suspensão, etc.) cuja resistividade seja inferior a $1 \text{ M}\Omega/\text{cm}$.

O aparelho é constituído por um captador e por um sistema electrónico de medida.

O captador apresenta-se sob forma de uma manga tubular curta, em aço inoxidável, equipada com tampa de protecção, na qual está montado um preamplificador. Podem ser fornecidos com diâmetros entre 32 mm e 800 mm (ou superiores, a pedido).

O sistema electrónico de medida inclui um indicador de caudal instantâneo e pode também, incluir um totalizador. Este aparelho é apresentado em três versões: industrial estanque, antideflagrante, ou para montagem em «rack» normal de 19".

As suas principais vantagens são:

O captador ocupa pouco espaço, não introduz perda de carga nem redução de área de passagem e pode ser instalado em qualquer parte de uma tubagem.

A medição é totalmente independente das características físicas do líquido.

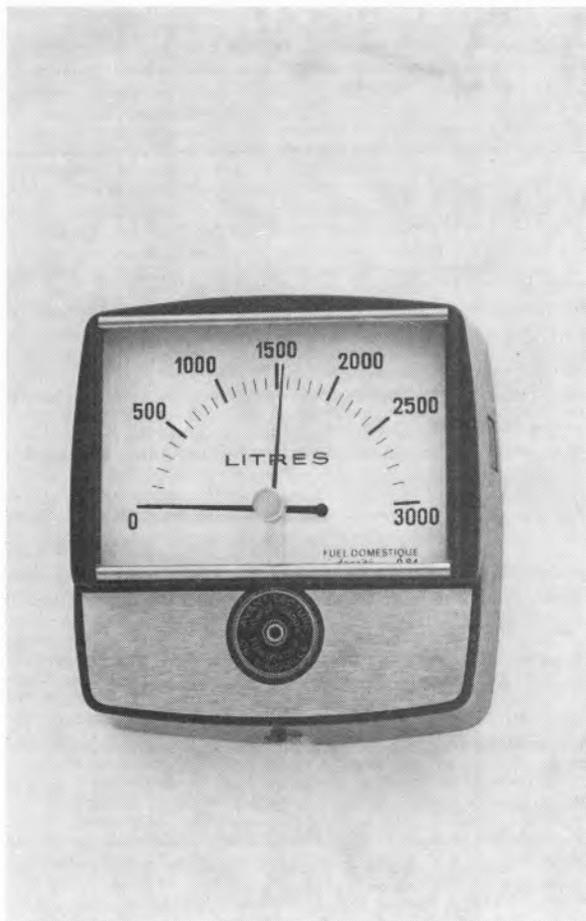
O sistema electrónico pode ser colocado a grande distância do captador (preamplificador incorporado no captador).

Potência eléctrica pequena, necessária à alimentação do conjunto: 50 VA para qualquer diâmetro do captador. Insensibilidade aos parasitas industriais.

Possibilidade de utilização com pressões até 500 bárias. Pela sua construção (não há nenhum órgão móvel susceptível de encravamento ou deterioração) e ausência total de conservação, este aparelho é muito robusto e preciso, perfeitamente adaptado aos problemas industriais. Uma vasta série de revestimentos isolantes permite resolver praticamente todos os problemas encontrados em sectores variados, tais como: açúcar, papel, cimento, química, siderurgia, adução de água, dragas aspirantes, desalinização de água do mar, tratamento geral de águas, etc.

INDICADOR DE NIVEL PNEUMÁTICO PARA RESERVATÓRIOS DE ARMAZENAGEM DE PRODUTOS LÍQUIDOS

Este indicador de nível destina-se especialmente às indústrias de aquecimento, sendo referenciado com o símbolo J69, e foi estudado por uma firma francesa para permitir



a regulação a distância, do nível de todos os líquidos contidos em reservatórios à pressão atmosférica.

Está equipado com uma bomba, que é acionada para execução da medição. Pode ser fornecido, a pedido, com compressor eléctrico, se desejar uma leitura permanente. O elemento de medida deste nível é constituído por uma membrana em neoprene com tela de nylon, associada a uma mola cujo deslocamento, para além do seu curso útil, é limitado por uma espera.

O aparelho não é, portanto, desregulável e é insensível a sobrepressões exageradas (sistema patenteado).

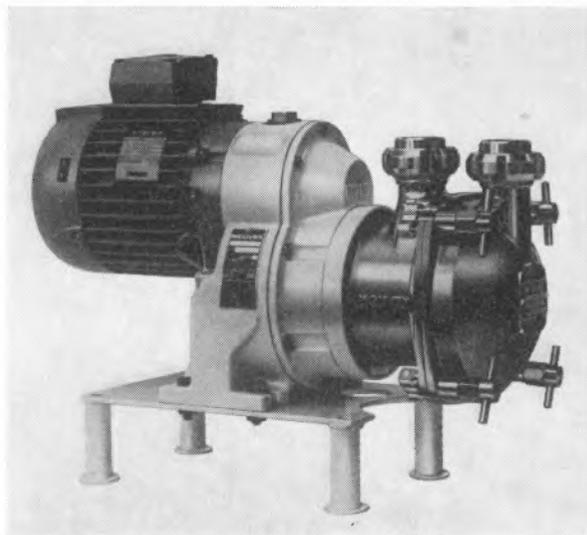
Não foi utilizado o sistema de cápsula metálica devido à sua fragilidade e sensibilidade às baixas sobrepressões. A possibilidade de resistência às sobrepressões permite utilizar uma bomba que, pela sua concepção e posição, pode criar uma pressão importante na tubagem que liga o aparelho ao fundo do reservatório. Isto permite provocar o desentupimento da tubagem e proceder à medição mesmo em reservatório com depósitos sólidos no fundo. É também possível a medição com combustíveis líquidos pesados.

Em conclusão, acrescenta-se que uma válvula mantém, após a medição, uma certa pressão na tubagem, o que evita o risco de sifonagem.

BOMBA SEM JUNTAS NEM EMPANQUES ESPECIAL PARA PRODUTOS ALIMENTARES E PRODUTOS QUÍMICOS DELICADOS

Esta nova bomba, produzida por uma sociedade francesa, é de concepção muito original, apresentando uma excepcional facilidade de limpeza, graças à eliminação de juntas ou empanques e supressão sistemática de recantos. Fabricada em aço inoxidável polido de alta qualidade, oferece uma neutralidade absoluta em relação a produtos alimentares e a grande número de produtos químicos. A sua concepção subordinou-se à preocupação de eliminar todos os pontos de acesso difícil para limpeza onde se podem manifestar a poluição ou contaminação microbianas.

Por outro lado, não é possível o depósito de produtos e é oferecida uma estanqueidade perfeita, o que é uma garantia quando se manipulam produtos químicos caros. A bomba é do tipo volumétrico auto-ferrante e está provida de um dispositivo de desmontagem instantânea. Está assegurado um débito regular, sem agitação, proporcional à velocidade de rotação e com uma grande capacidade de aspiração.



Funciona com motor eléctrico, podendo o movimento ser transmitido por um redutor de velocidade ou um variador. A implantação é muito fácil, sendo a aspiração e a compressão orientáveis em quatro direcções.

