



REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Vol. 13, N.º 2, pp. 73-144 — Lisboa, 1971



Capa: *O Estado Líquido*
Ilustração de
Luis Filipe de Abreu

índice

ALBERTO M. S. C. AMARAL

73 THE RESOLUTION OF A SPECTRUM WITH
OVERLAPPING BANDS INTO A SET OF
GAUSSIAN FUNCTIONS

B. J. HEROLD
H. M. NOVAIS
M. CELINA L. R. LAZANA
P. B. CORREIA

78 ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES
ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS
BY RADICAL - ANIONS
III — RADICALS DERIVED FROM
O-BENZOYLMESITOLYL BENZENE

M. EMÍLIA L. SARAIVA
VICTOR M. S. GIL

83 N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING
MOLECULES
III. THE CONFORMATION OF SALICYLALANILINES

A. A. S. C. MACHADO

88 TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS
I — ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO
E TRANSIÇÕES DE SPIN

ARMANDO TAVARES DA SILVA

102 ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO.
ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO
E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS DE AMINAS

Nomenclatura

134 CONVENÇÕES DE SINAIS DE FORÇAS
ELECTROMOTRIZES E DE TENSÕES
DE ELÉCTRODO DA I. U. P. A. C. (1953)

KURT JACOBSON

Actualidades

136 PRÉMIO NOBEL 1971

Noticiário e Informações

138 ORGANIZAÇÃO DO TRATADO DO ATLÂNTICO NORTE
139 REUNIÕES INTERNACIONAIS
143 PUBLICAÇÕES

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

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

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SIDERURGIA NACIONAL
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

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

Gravuras, composição e impressão

Gráfica Brás Monteiro - Lisboa

Capa e arranjo gráfico

Luís Filipe de Abreu

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

THE RESOLUTION OF A SPECTRUM WITH OVERLAPPING BANDS INTO A SET OF GAUSSIAN FUNCTIONS (*A DECOMPOSIÇÃO DE UM ESPECTRO DE BANDAS SOBREPOSTAS NUM CONJUNTO DE FUNÇÕES DE GAUSS*)

AMARAL, Alberto M. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 73 (1971) (em inglês)

Describe-se um programa em Fortran IV que permite decompor um espectro visível ou de UV, com bandas sobrepostas, num conjunto de funções de Gauss ajustadas por um método de mínimos quadrados. Os parâmetros que definem as funções de Gauss são em geral úteis em espectroscopia.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS BY RADICAL-ANIONS. III — RADICALS DERIVED FROM O-BENZOYLMESITOYLBENZENE

HEROLD, B. J., NOVAIS, H. M., LAZANA, M. Celina, CORREIA, P. B.
Rev. Port. de Quím., **13**, 78 (1971) (em inglês)

Os radicais obtidos por redução do o-benzoilmesitoilbenzeno com metais alcalinos são estudados através dos seus espectros de RPE. Estes espectros são comparados com os obtidos análogamente a partir do o-di-(pentametilbenzoil)-benzeno e do o-dimesitoilbenzeno. Interpretam-se qualitativamente as diferenças entre estes espectros.

N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES. III — THE CONFORMATION OF SALICYLALANILINES (*ESTUDO DE MOLÉCULAS CONTENDO AZOTO POR R. M. N. III — A CONFORMAÇÃO DAS SALICILALANILINAS*)

SARAIVA, M. Emília L., GIL, Victor M. S.
Rev. Port. Quím., **13**, 83 (1971) (em inglês)

Estudam-se os espectros de ressonância protónica de três salicilalanilinas substituídas, em vários solventes, em relação com as respectivas conformações. Em particular, verifica-se que, em solução em ciclohexano, uma forte ligação-hidrogénio OH.....N intramolecular estabiliza notoriamente o arranjo quase-planar do grupo fenilo-C com o plano nuclear H—C=N, em comparação com o que sucede nas benzalanilinas; há também indicações de que aquela ligação reduz o ângulo diedro médio efectivo entre o plano H—C=N e o anel fenilo-N, como resultado da redução da conjugação $n-\pi$. Mais se verifica que a força relativa da ligação-hidrogénio, medida pelo deslocamento químico do protão OH, depende apreciavelmente da natureza do grupo substituinte no anel fenilo-V.

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. I — ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO E TRANSIÇÕES DE SPIN

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **13**, 88 (1971) (em português)

Discute-se o conceito de energia média de emparelhamento e a sua relação com o fenómeno de transições de spin em complexos hexacoordenados. Conclui-se que as intensidades do campo do ligando dos complexos de spin alto e dos complexos de spin baixo de um dado catião são separadas por um intervalo neutro de alguns milhares de cm^{-1} . Dados experimentais para o catião ferro (II) confirmam este resultado. As transições de spin ocorrem quando a intensidade do campo do ligando se situa neste intervalo. Discute-se a variação deste intervalo com a descida de temperatura e o aumento de pressão.

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

SILVA, Armando Tavares da
Rev. Port. Quím., **13**, 102 (1971) (em português)

Verificou-se que a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida, desde que sejam satisfeitas certas condições, e determinaram-se coeficientes de difusão de sulfureto de hidrogénio e várias aminas na água. Absorveu-se sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação com o objectivo de verificar qual dos modelos mais correntemente utilizados para descrever o processo de absorção — o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície — é mais apropriado. Este sistema permite uma boa verificação devido aos coeficientes de difusão das aminas variarem apreciavelmente. Os resultados obtidos mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície é o modelo indicado para descrever o processo de absorção. Absorveu-se ainda dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num jacto laminar e verificou-se que o efeito das correntes de convecção que aparecem neste processo de absorção e que fazem com que a teoria da penetração não seja para ele seguida é tanto mais importante quanto maior for a concentração da amina e a pressão parcial do gás.

résumés

THE RESOLUTION OF A SPECTRUM WITH OVERLAPPING BANDS INTO A SET OF GAUSSIAN FUNCTIONS (SUR LA RESOLUTION D'UN SPECTRE DE BANDES SUPERPOSEES DANS UN ENSEMBLE DE FONCTIONS DE GAUSS)

AMARAL, Alberto M. S. C.

Rev. Port. Quim., 13, 73 (1971)

(en anglais)

On décrit un programme Fortran IV pour la décomposition d'un spectre visible ou de UV, avec des bandes superposées, dans un ensemble de fonctions de Gauss ajustées par une méthode de moindres carrés. Les paramètres qui définissent les fonctions de Gauss sont, généralement, utiles en spectroscopie.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS BY RADICAL-ANIONS. III—RADICALS DERIVED FROM O-BENZOYLMESITOLYLBENZENE

HEROLD., B. J., NOVAIS, H. M., LAZANA, M. Celina, CORREIA, P. B.

Rev. Port. Quim., 13, 78 (1971)

(en anglais)

Les radicaux obtenus par la réduction de l'*o*-benzoylmesitylbenzène avec des métaux alcalins sont étudiés à travers ses spectres RPE. Ces spectres sont comparés avec ceux obtenus de la même façon à partir du *o*-di-(pentaméthylbenzoyl)-benzène et du *o*-dimesitylbenzène. On interprète qualitativement les différences entre ces spectres.

N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES. III—THE CONFORMATION OF SALICYLALANILINES (ETUDE DE MOLECULES CONTENANT N PAR R. M. N. III—LA CONFORMATION DES SALICYLALANILINES)

SARAIVA, M. Emília L., GIL, Victor M. S.

Rev. Port. Quim., 13, 83 (1971)

(en anglais)

On étudie les spectres R. M. N. des protons de trois salicylanilines substituées, dans plusieurs solvants, par rapport aux respectives conformations. Particulièrement, on vérifie que, dans une solution en cyclohexane, une forte liaison-hydrogène OH...N intramoléculaire stabilise notablement l'arrangement quasi-planaire du groupe phényl-C avec le plan nucléaire H-C=N, par rapport aux benzalanilines; il y a aussi des indications que cette liaison-là réduit l'angle dièdre moyen effectif entre les plans H-C=N et de l'anneau phényl-N résultant de la réduction de la conjugaison $n - \pi$. On observe encore, que la force relative de la liaison-hydrogène, mesurée par le déplacement chimique du proton OH, dépend appréciablement à la nature du groupe substituant dans l'anneau phényl-N.

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. I—ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO E TRANSIÇÕES DE SPIN (TRANSIÇÕES DU SPIN EN COMPLEXES HEXACOORDONNES. I—L'ENERGIE CRITIQUE D'ACCOUPLLEMENT DU SPIN)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quim., 13, 88 (1971)

(en portugais)

On discute le concept d'énergie critique d'accouplement du spin et sa relation avec le phénomène de transitions de spin en complexes hexacoordonnés. Les intensités du champ de ligands des complexes à spin élevé et des complexes à faible spin par un certain cation sont séparées par un intervalle neutre de quelques milliers de cm^{-1} . Des données expérimentales obtenues pour le fer (II) confirment ce résultat. Les transitions de spin ont lieu dès que l'intensité du champ du ligand se situe dans cet intervalle. On discute la variation de cet intervalle avec la diminution de température et l'augmentation de pression.

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÊNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS (ETUDE D'ABSORPTION GAS-LIQUIDE. ABSORPTION DE SULPHURE D'HYDROGENE ET DE DI-OXIDE DE CARBONE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES)

SILVA, Armando Tavares da

Rev. Port. Quim., 13, 102 (1971)

(en portugais)

L'absorption de soufre d'hydrogène dans des solutions d'amines dans un jet peut être décrite par la théorie de la pénétration pour absorption avec réaction irréversible et «instantanée» dès que certaines conditions soient satisfaites; les coefficients de diffusion du soufre d'hydrogène et de quelques amines dans l'eau ont été déterminés. Soufre d'hydrogène a été absorbé dans des solutions d'amines dans une colonne à granissage et dans une cellule agitée avec le but de vérifier lequel des modèles est le plus approprié. Ce système permet une bonne vérification à cause de la variation des coefficients de diffusion des amines. Les résultats obtenus ont montré sans aucune doute que le modèle de renouvellement de surface est le modèle indiqué. On a aussi absorbé du di-oxyde de carbone dans des solutions d'amines dans un jet et on a vérifié que l'effet des courants de convection qui apparaissent dans ce processus d'absorption — et qui originent que la théorie de la pénétration ne soit pas suivi — est autant plus important que la concentration d'amine et la pression partielle du gaz soit élevée.

THE RESOLUTION OF A SPECTRUM WITH OVERLAPPING BANDS INTO A SET OF GAUSSIAN FUNCTIONS

AMARAL, Alberto M. S. C.

Rev. Port. Quím., **13**, 73 (1971) (in English)

A Fortran IV program has been prepared in order to decompose an experimental UV or visible spectrum with overlapping bands into a set of Gaussian functions which are adjusted by means of a least squares method. The parameters which define the Gaussian functions are in general required by spectroscopists.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS BY RADICAL-ANIONS. III — RADICALS DERIVED FROM O-BENZOYLMESITOLBENZENE

HEROLD, B. J., NOVAIS, H. M., LAZANA, M. Celina, CORREIA, P. B.

Rev. Port. Quím., **13**, 78 (1971) (in English)

The radicals obtained by alkali metal reduction of o-benzoylmesitylbenzene are studied through their EPR-spectra. These spectra are compared with those obtained analogously from o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene and o-dimesitylbenzene. The differences between these spectra are interpreted qualitatively.

N. M. R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES. III — THE CONFORMATION OF SALICYLALANILINES

SARAIVA, M. Emilia L., GIL, Victor M. S.

Rev. Port. Quím., **13**, 83 (1971) (in English)

The proton resonance spectra of these substituted salicylalanilines in several solvents are studied in relation to their conformations. In particular, it is found that, in cyclohexane solution, a strong intramolecular OH.....N hydrogen bond greatly stabilizes the quasi-planar arrangement of the C-phenyl ring plane and the H—C=N nuclear plane with respect to benzalanilines; there are indications that it also reduces the averaged effective dihedral angle between the H—C=N plane and the N-phenyl ring plane, because of a reduction of the $n - \pi$ conjugation. The relative strength of the hydrogen bond, as measured by the OH proton chemical shift, is shown to depend appreciably on the nature of the substituent on the phenyl ring.

TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS. I — ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO E TRANSIÇÕES DE SPIN (SPIN TRANSITIONS IN HEXA-CO-ORDINATE COMPLEXES. I — MEAN PAIRING ENERGY AND SPIN TRANSITIONS)

MACHADO, A. A. S. C.

Rev. Port. Quím., **13**, 88 (1971) (in Portuguese)

The mean pairing energy of hexa-co-ordinate complexes and its relationship with spin transitions are discussed. A survey of results of calculations of the mean pairing energy shows that the ligand field strengths of high-spin complexes of a cation and those of its low-spin ones are separated by a range of a few kK. Experimental data on Fe(II) complexes confirm these results. Such neutral range is comprised between 12.0 and ca. 17 kK for this cation. Spin transitions occur when the ligand field strength falls within this range. The variation of the latter with cooling or high pressures is discussed.

ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO. ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO E DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS (KINETICS OF GAS ABSORPTION. ABSORPTION OF HYDROGEN SULPHIDE AND CARBON DIOXIDE INTO AQUEOUS AMINE SOLUTIONS)

SILVA, Armando Tavares da

Rev. Port. Quím., **13**, 102 (1971) (in Portuguese)

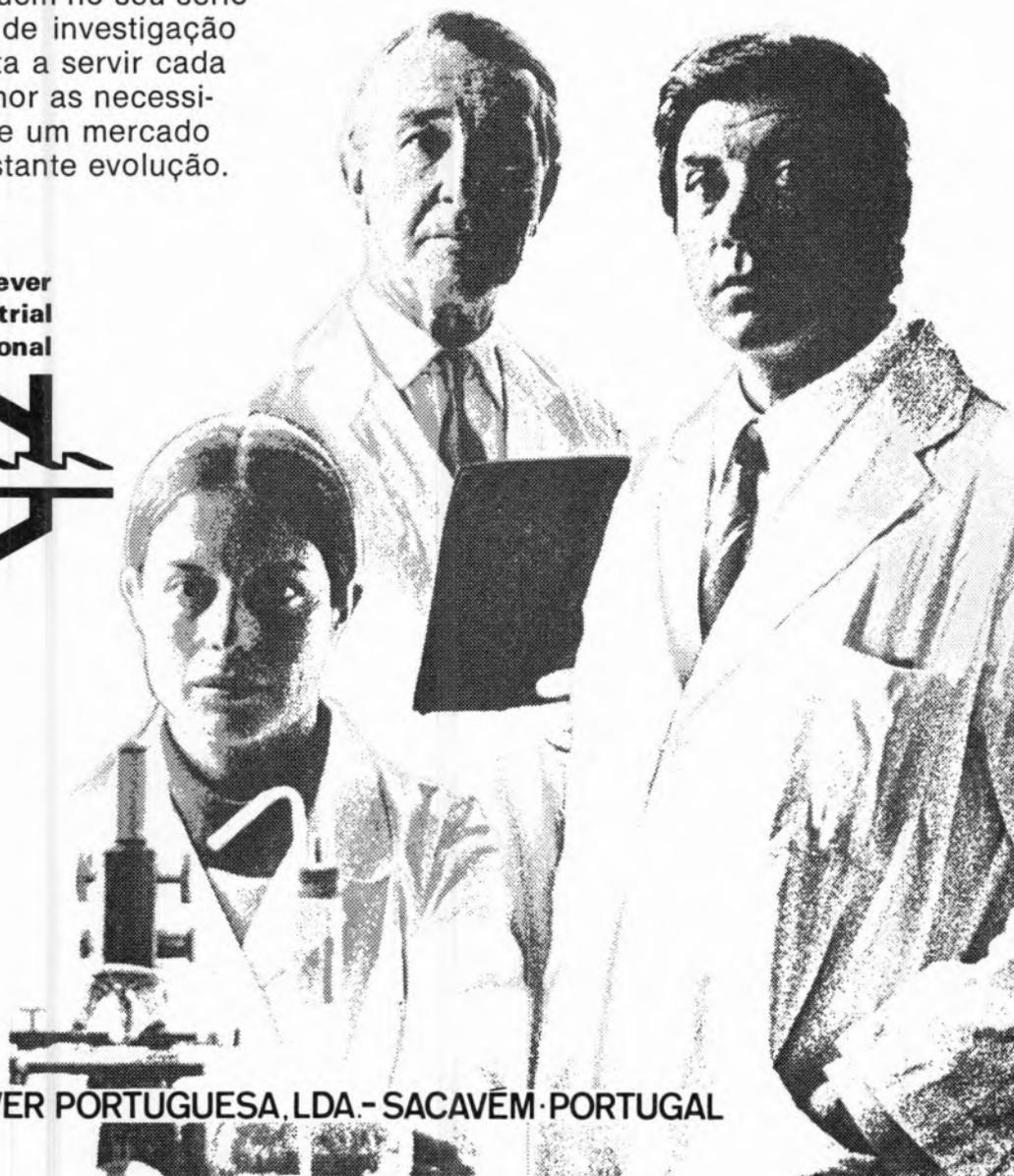
It was verified that under certain conditions the absorption of hydrogen sulphide into aqueous solutions of amines in a laminar jet may be described by the penetration theory for absorption accompanied by «instantaneous» irreversible reaction. The diffusivities of hydrogen sulphide and various amines in water were measured in the course of the work. Hydrogen sulphide was absorbed into aqueous solutions of amines in a packed column and in a stirred vessel in order to see whether the results could best be represented by the film model or the surface-renewal models. This system provides a good test because of the widely varying diffusivities of the amines. The results unequivocally support surface-renewal. Carbon dioxide was absorbed into aqueous solutions of amines in a laminar jet and it was verified that the absorption rate is substantially higher than that predicted by the penetration theory. This enhancement of the rate of absorption which appears to be due to convection currents set up during the process of absorption is greater at higher concentrations of amine and partial pressures of carbon dioxide.

DETERGENTES INDUSTRIAIS

HIGIENE E LIMPEZA

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

**Lever
Industrial
International**



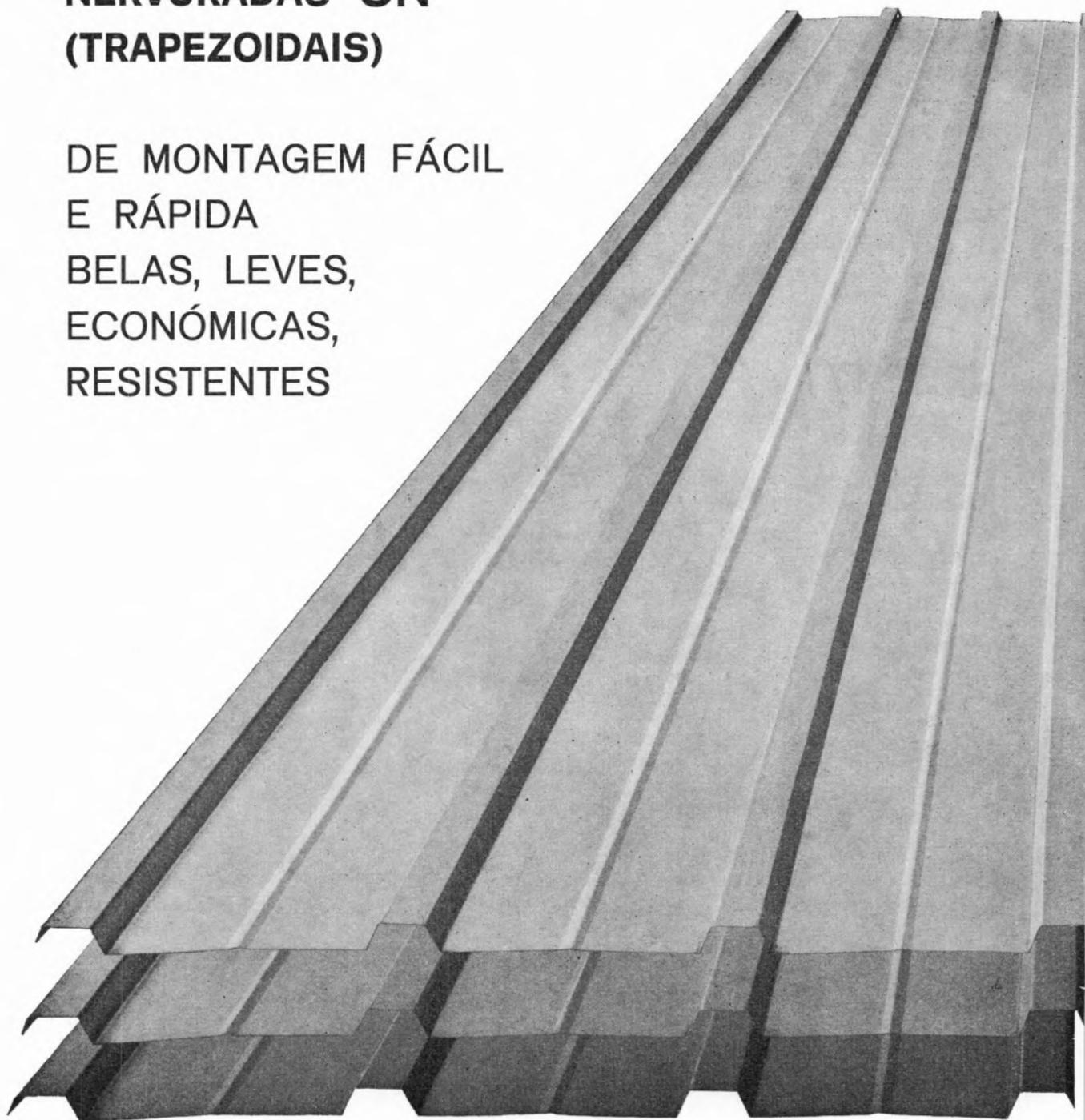
IND. LEVER PORTUGUESA, LDA. - SACA VEM · PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01

SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

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





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

INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO

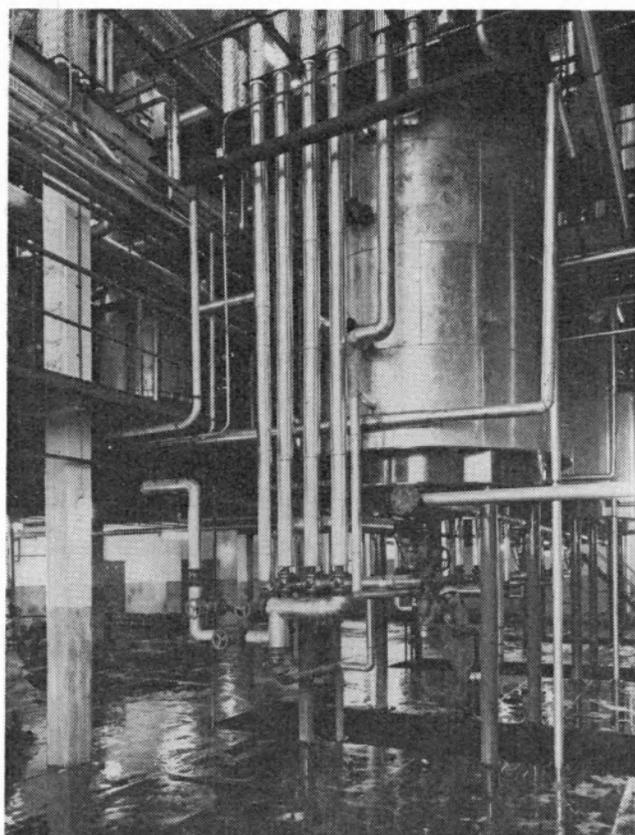
ATRAL - CIPAN

*PRESENTE NOS MERCADOS
NACIONAIS E ESTRANGEIROS*

ANTIBIÓTICOS (MATÉRIA-PRIMA)

ESPECIALIDADES
FARMACÊUTICAS

SUB-PRODUTOS PARA
ALIMENTAÇÃO ANIMAL



FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TELEFONE 91120/1

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

ENDEREÇO TELEGRÁFICO: CIPAN

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

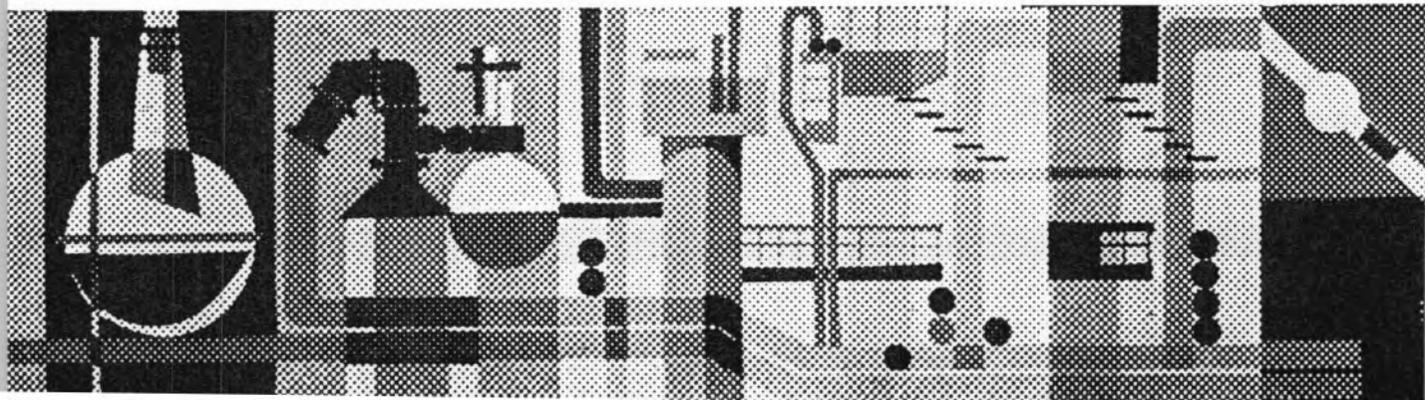
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

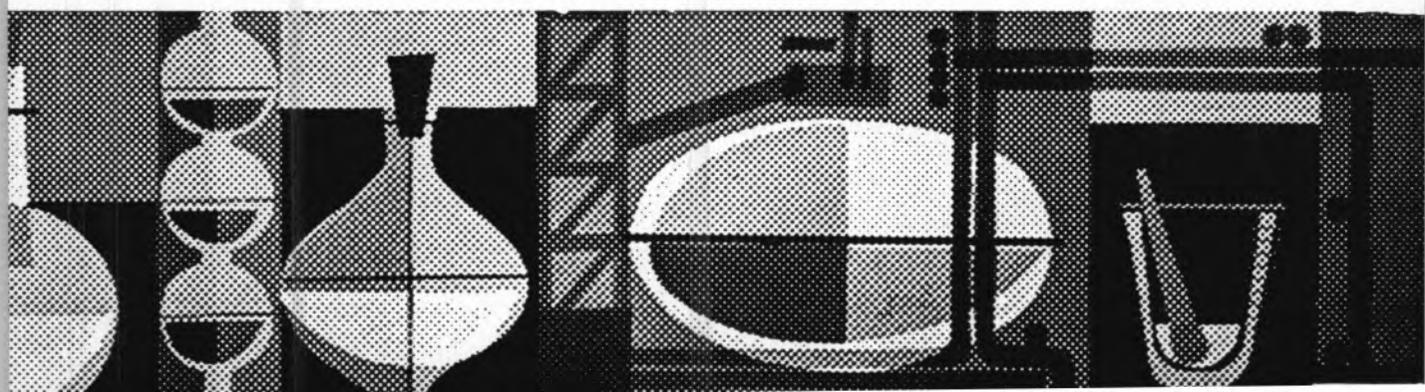
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31





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

$$y = k_3 \frac{dx}{dt} + k_2 x + k_1 \int x dt$$



MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

pábit

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

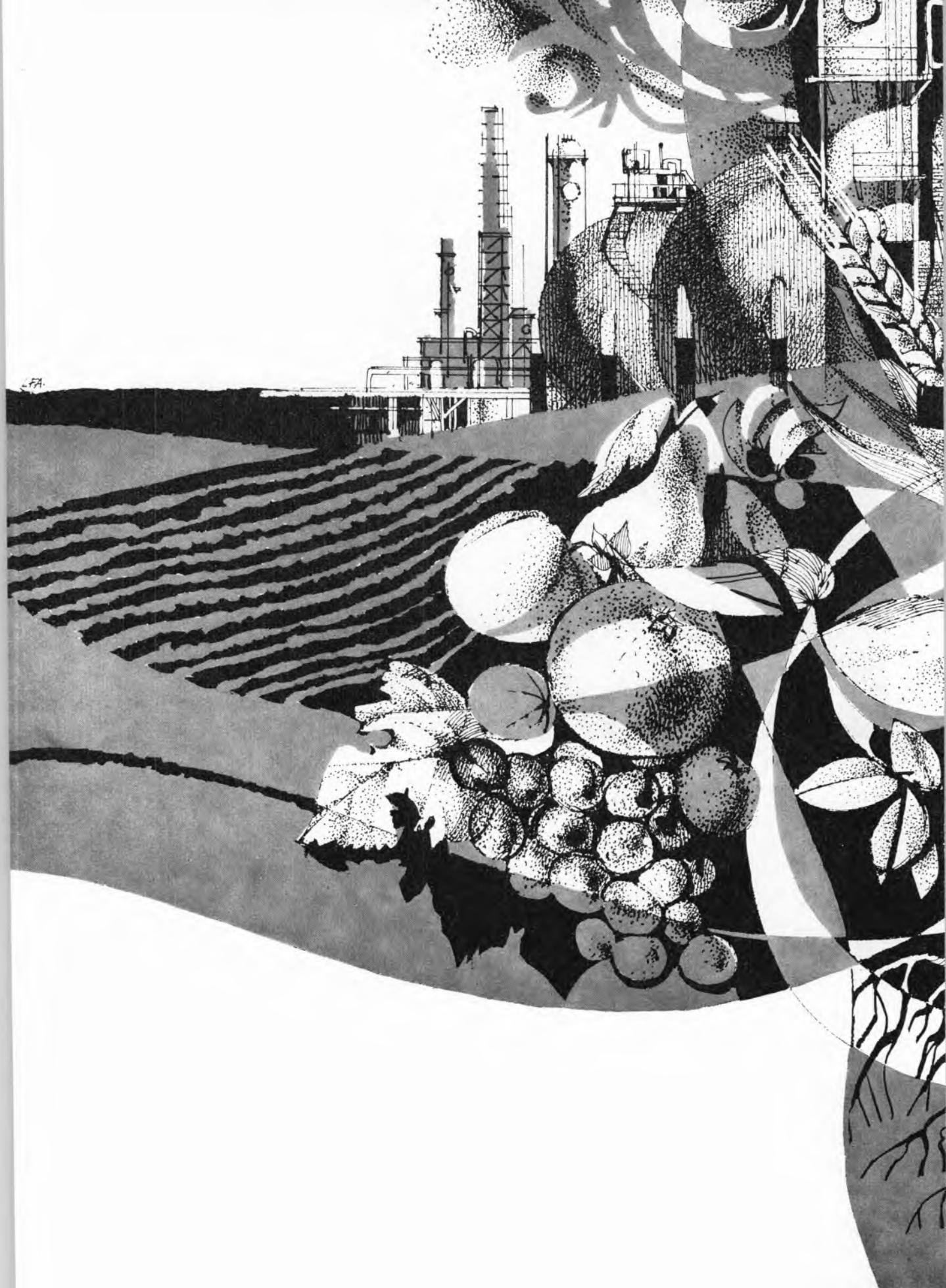
«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.



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

SULFATO DE AMÓNIO

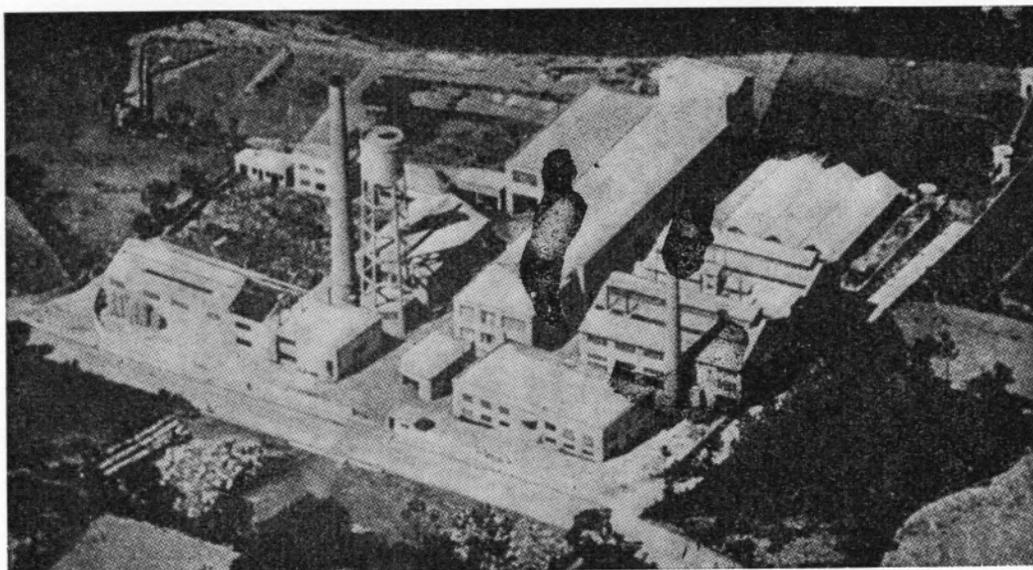
O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.





enxofre
produtos químicos

SACOR



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal

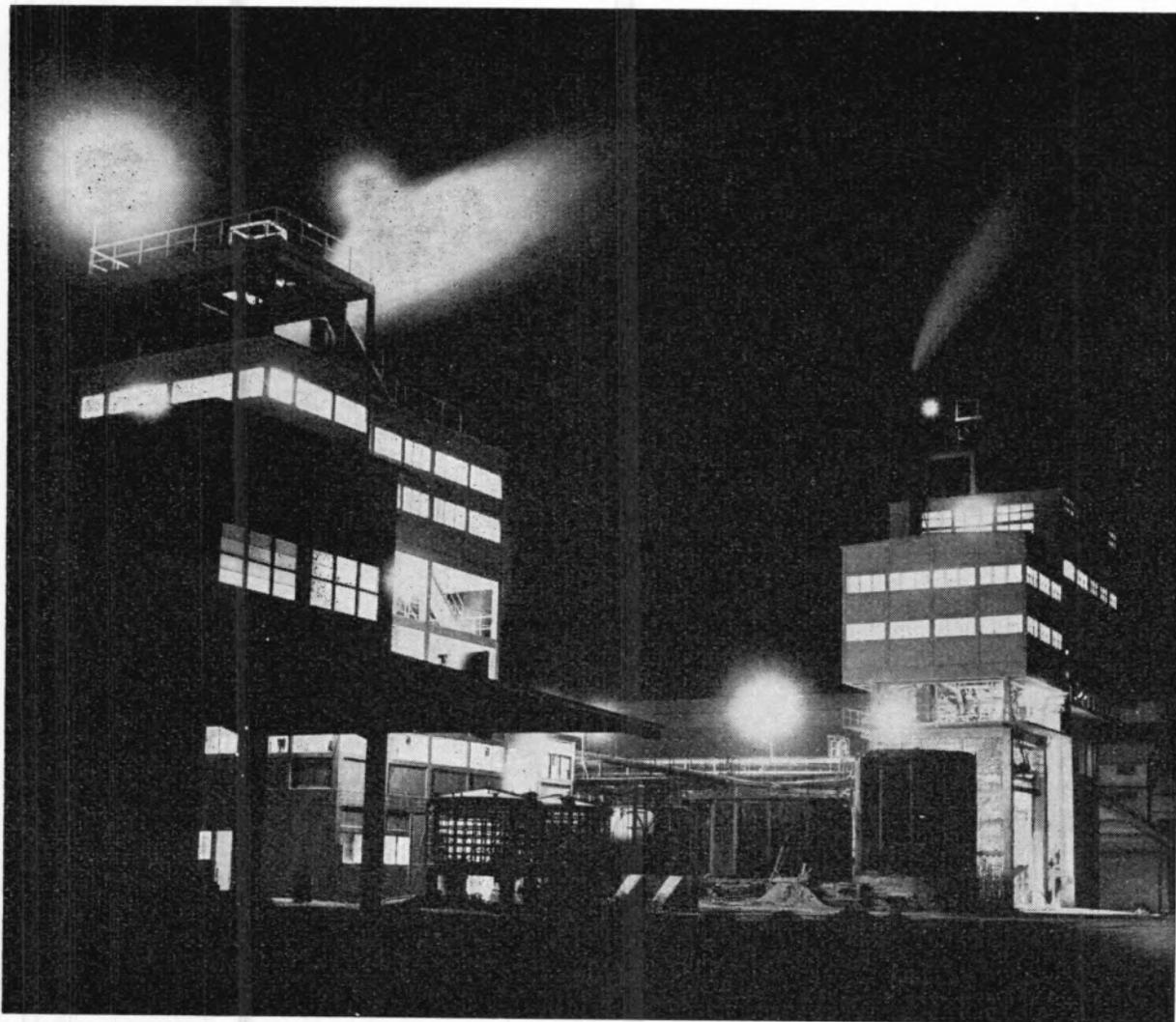


Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais

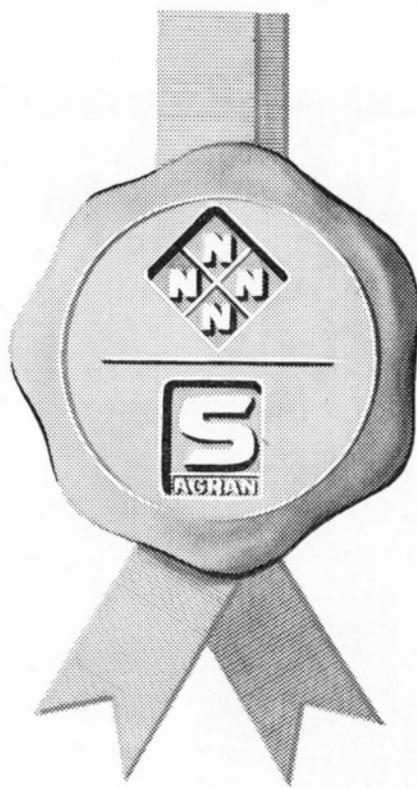


"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



A Garantia de
COLHEITA FARTA
COLHEITA SÃ



ADUBOS
NITROLUSAL
NITRATO DE CÁLCIO
NITRATRÊS
FOSFOLUSAL

ENXOFRES

Uma gama completa
na qual se incluem os
ENXOFRE - S
ENXOFRE - SS

 **NITRATOS**

 **AGRAN**

12

sōmente

Firestone

**consegue oferecer-lhe
5 tipos diferentes de
pneus radiais
para sua escolha**

**estes pneus satisfazem
todos os tipos de
automōveis do mundo**

ESTA CONFIANÇA FOI ADQUIRIDA ATRAVÉS DA
NOSSA EXPERIÊNCIA COM AS 47 FÁBRICAS
Firestone ESPALHADAS EM 29 PAÍSES.



CAVALLINO
RADIAL



CAVALLINO
210
RADIAL



CAVALLINO
SPORT 200



CAVALLINO
WIDE OVAL



CAVALLINO
MONZA

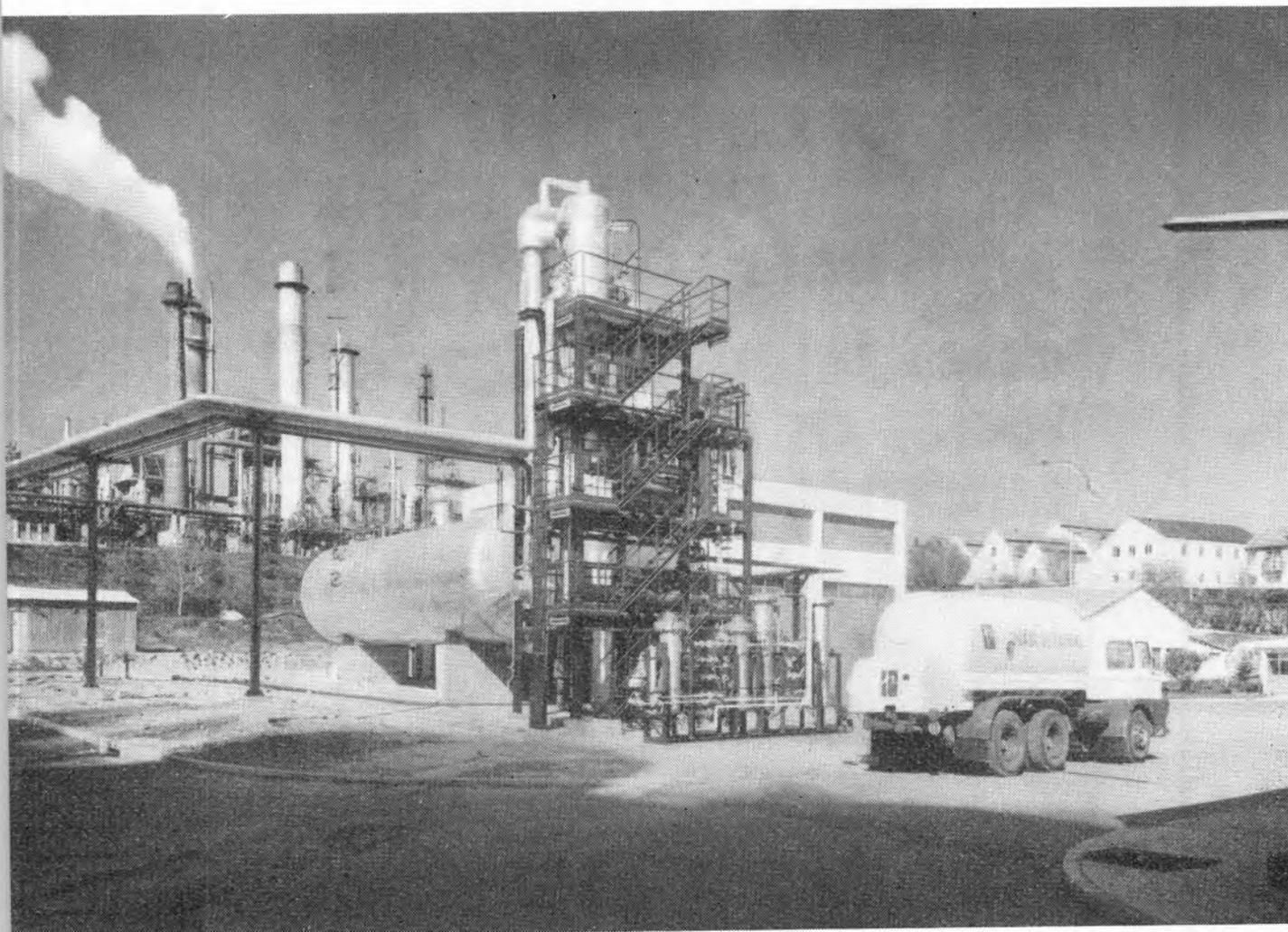
visite os nossos agentes

utilize o pneu próprio para o seu carro e tipo de condução

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Nova Instalação:
Produção de
Dióxido de Carbono Extra-puro*

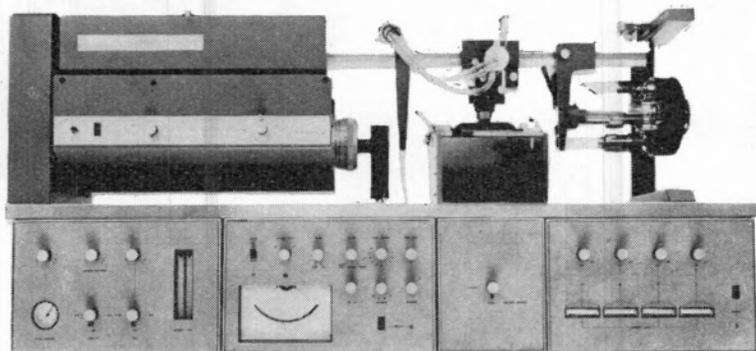
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para
a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE

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



varian
techtron

espectrofotómetros de absorção atómica



MODELO AA-5

construção modular,
186-1000 nm, correcção
automática da linha
base, leitura linear
directa, expansão da escala
variável até 10x.

MODELO 1000

construção compacta,
manejo extremamente fácil,
escala 189-900 nm, suporte
rotativo para 4 lâmpadas,
leitura linear directa,
correcção automática da linha
base.



Peça catálogos aos representantes

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

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

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

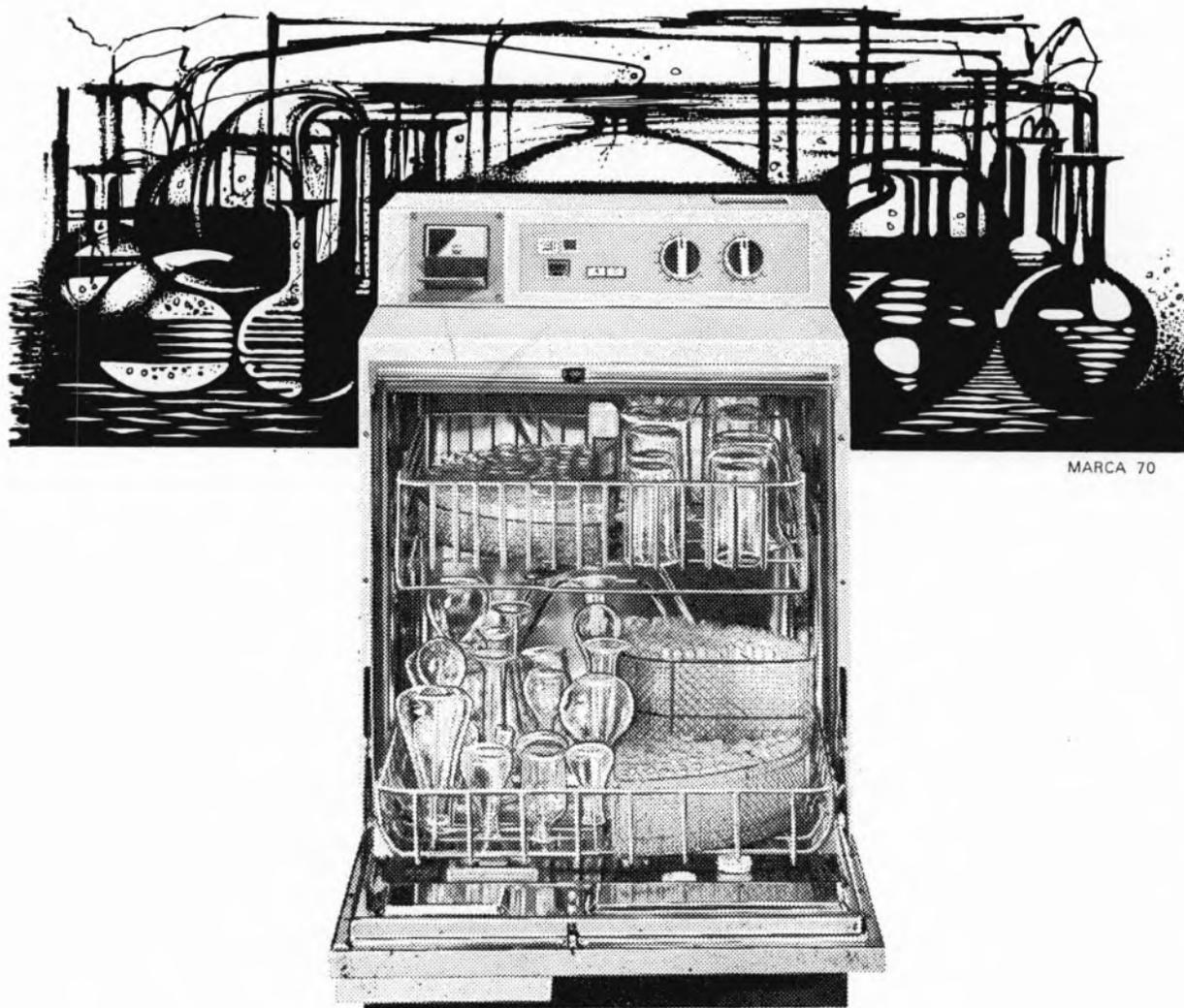
varian techtron



Associação de Indústrias

Miele®

máquinas especialmente concebidas para
laboratórios · hospitais



MARCA 70

Distribuidor
Exclusivo

**CON
CESS
SUS**

G 19 LABOR Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Absoluta eficácia para quaisquer utensílios.

G 19 Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, neutraliza e seca 87 biberões de cada vez.

G 18 TD Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas e hospitais.

G 18 OP Máquina automática para lavagem de instrumentos cirúrgicos.

CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Tel. 65 24 06/7 — LISBOA 1



THE RESOLUTION OF A SPECTRUM WITH OVERLAPPING BANDS INTO A SET OF GAUSSIAN FUNCTIONS

A Fortran IV program has been prepared in order to decompose an experimental UV or visible spectrum with overlapping bands into a set of Gaussian functions which are adjusted by means of a least squares method. The parameters which define the Gaussian functions are in general required by spectroscopists.

One of the usual problems that a spectroscopist has to face when working on U. V. or visible spectra is the determination of the characteristic parameters of every single absorption band, because these parameters cannot be measured directly from the experimental spectrum when there are two or more overlapping bands.

We may consider, for instance, two individual absorption bands which originate from electronic transitions $\phi_i \rightarrow \phi_j$ and $\phi_i \rightarrow \phi_k$ and which are represented in fig. 1-a and 1-b; the real spectrum is represented in fig. 2 and is the result of combining the two overlapping bands. It is evidently impossible to measure directly from fig. 2 such parameters as ν_{oi} (frequency of maximum absorption), ϵ_{oi} (molar absorptivity) and ω_{oi} (band width at half height) for the two original bands.

In this paper we describe a Fortran IV program which has been designed to decompose an experimental spectrum into the individual component bands which are assumed to be represented by Gaussian functions. The number of Gaussian components is determined by direct inspection of the experimental spectrum, as well as a first set of approximate parameters ν_{oi} , ϵ_{oi} and b_{oi} ($b_{oi} = \omega_{oi}/2.1n2$). Better parameters are then determined by an iterative procedure which tries to minimize the mean square deviation of the simulated curve relative to the experimental curve.

Of course this method can be used with other experimental curves of a similar form, such as an I. R. spectrum, an elution diagram for an ion exchange chromatogram, a gas-phase chromatogram, etc.; however, it may prove to be more convenient to represent the individual bands by a Lorentzian function or a Student function, instead of using a Gaussian function. In such cases, the general method of solving the problem remains the same and the program can still be used with some minor alterations.

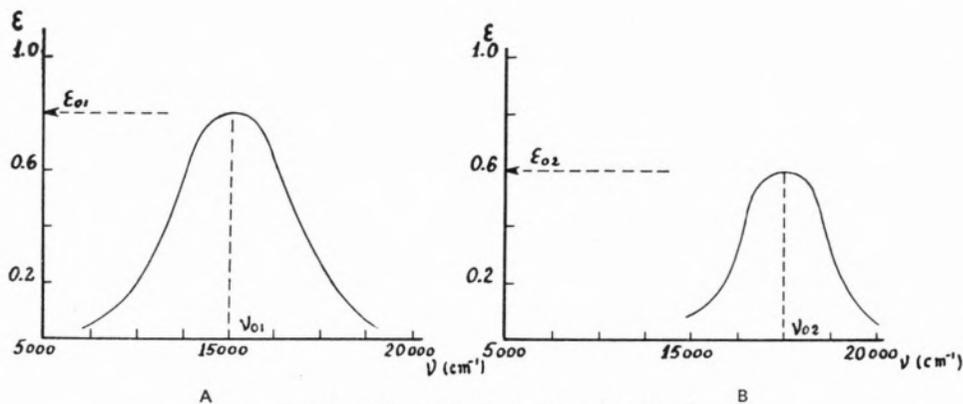


Fig. 1 — The individual absorption bands

2 — THE REPRESENTATION OF THE ABSORPTION BANDS AS GAUSSIAN FUNCTIONS

An experimental absorption spectrum $\epsilon = \epsilon(\nu)$ will be considered as a summation of individual absorption bands:

$$\epsilon(\nu) = \sum_{i=1}^k \epsilon_i(\nu) \quad (2.1)$$

where k is the number of component bands, each one represented by a Gaussian function:

$$\epsilon_i(\nu) = \epsilon_{oi} \cdot e^{-(\nu-\nu_{oi})^2/b_{oi}^2} \quad (2.2)$$

defined by three parameters:

$$\nu_{oi}, \epsilon_{oi} \text{ and } b_{oi} = \omega_{oi}/2\ln 2 \text{ (fig. 3).}$$

As a direct result we have:

$$\epsilon(\nu) = \sum_{i=1}^k \epsilon_{oi} \cdot e^{-(\nu-\nu_{oi})^2/b_{oi}^2} \quad (2.3)$$

As a first step in the calculation we have to find the number of Gaussian functions which must be used in order to reproduce the experimental spectrum, as well as the determination of approximate values for the parameters that are required to define all those Gaussian functions. The experimental data consists of a set of discrete points (ϵ_j^o, ν_j) where successive ν_j values differ by a fixed amount $\Delta\nu_j$.

An isolated Gaussian function (2.2) has a maximum

for $\nu = \nu_{oi}$ since the first derivative is zero and the second derivative is negative (and has a minimum):

$$\left(\frac{d\epsilon_i}{d\nu}\right)_{\nu=\nu_{oi}} = -\frac{2(\nu-\nu_{oi})}{b_{oi}^2} \epsilon_{oi} \cdot e^{-(\nu-\nu_{oi})^2/b_{oi}^2} = 0 \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{d^2\epsilon_i}{d\nu^2}\right)_{\nu=\nu_{oi}} = -\frac{2}{b_{oi}^2} \cdot \epsilon_{oi} \quad (2.5)$$

The number of Gaussian functions can be determined either by counting the number of zeros of the first derivative or by counting the number of minima of the second derivative.

However, the experimental data is formed by a set of discrete experimental points, (ϵ_i^o, ν_i) , and the first and second derivatives are evaluated as:

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\nu}\right)_{\nu_i} = \frac{\epsilon(\nu_i + \Delta\nu_i) - \epsilon(\nu_i - \Delta\nu_i)}{2 \cdot \Delta\nu_i} \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{d^2\epsilon}{d\nu^2}\right)_{\nu_i} = \frac{\epsilon(\nu_i + \Delta\nu_i) - 2 \cdot \epsilon(\nu_i) + \epsilon(\nu_i - \Delta\nu_i)}{\Delta\nu_i^2} \quad (2.7)$$

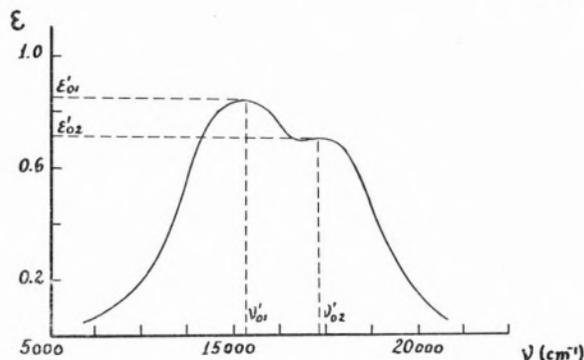


Fig. 2 — The combined absorption bands

where $\Delta\nu_i$ is the constant separation between the successive ν_i ; it follows that there is no guarantee of finding the exact ν_i values at which the first derivatives are zero (fig. 4). Then, it is easier to find the number of component bands from the number of minima of the second derivative. This procedure has also the advantage of giving better starting values for ν_{oi} than those determined from the zeros of the first derivative (1).

After the number of Gaussian components is known it is easy to get a first approximation to the parameters; $\nu_{oi}(1)$ is the ν_i value which corresponds to the i^{th} minimum of the second derivative and $\epsilon_{oi}(1)$ is the experimental value of ϵ for $\nu = \nu_{oi}$; $b_{oi}(1)$ is taken from (2.5) as:

$$b_{oi}(1) = \sqrt{\frac{-2 \cdot \epsilon_{oi}}{\left(\frac{d^2\epsilon}{d\nu^2}\right)_{\nu = \nu_{oi}}} \quad (2.8)$$

This method has given quite good results when used to decompose a spectrum simulated by adding known Gaussian functions, as there is no error in the $\epsilon(\nu_i)$ values; however, when a real spectrum is considered, there are always errors in the measurement of $\epsilon(\nu_i)$ and these may introduce fictitious minima of the second derivative, which results in too many Gaussian components being considered; the iterative procedure will not converge under these circumstances.

Because of this it was found more convenient to determine the number of Gaussian components by direct inspection of the experimental spectrum, as well as a first set of approximate values of the parameters.

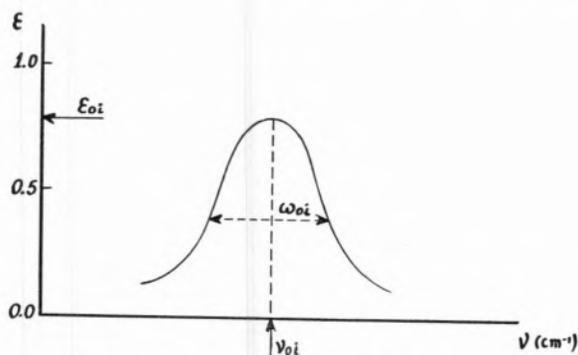


Fig. 3—The parameters of the Gaussian curves

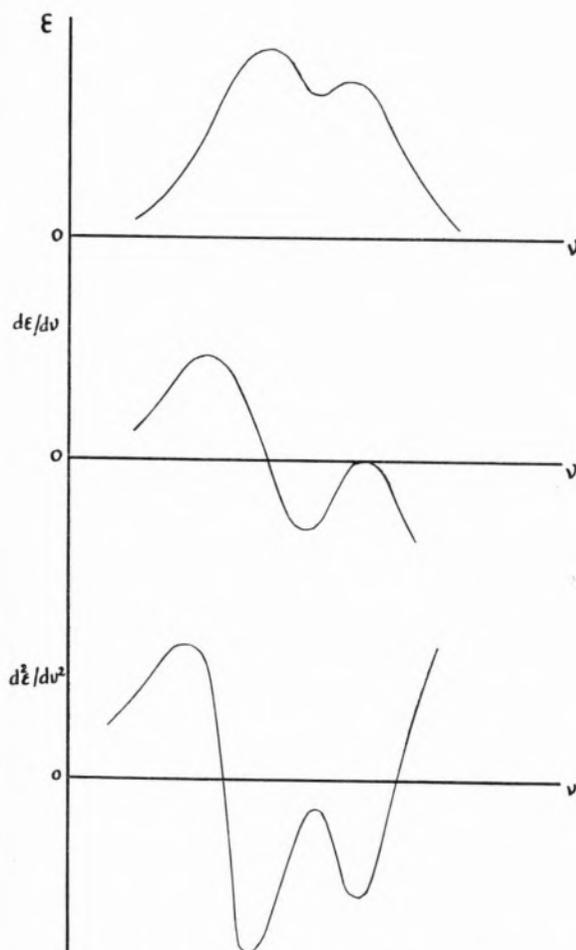


Fig. 4—Combined absorption bands, first and second derivatives

3—THE IMPROVEMENT OF THE GAUSSIAN FUNCTION PARAMETERS

The first approximation to the spectrum is given as the summation:

$$\epsilon^{(1)}(\nu_j) = \sum_{i=1}^k \epsilon_i(1)(\nu_j) = \sum_{i=0}^{k-1} p^{(1)}_{3i+2} \cdot e^{-\frac{(\nu_j - p^{(1)}_{3i+1})^2}{(p^{(1)}_{3i+3})^2}} \quad (3.1)$$

where $p_i^{(n)}$ represents the n^{th} approximation to the parameters:

$$\begin{aligned} p^{(1)}_{3i+1} &= \nu_{oi} \\ p^{(1)}_{3i+2} &= \epsilon_{oi} \\ p^{(1)}_{3i+3} &= b_{oi} \end{aligned} \quad i = 0, 1, 2, \dots, k-1$$

and $\epsilon^o(\nu_j)$ represents the experimental value of the absorptivity for $\nu = \nu_j$. The parameters must be

improved in order to minimize the mean square root deviation:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N \phi_j^2}{N}} \quad (3.2)$$

the ϕ_j being defined as the deviations between the experimental and the calculated values:

$$\phi_j(p_1, p_2, \dots, p_{3k}) = \varepsilon^o(\nu_j) - \varepsilon^{(1)}(\nu_j) \quad (3.3)$$

and N is the number of experimental points.

If

$$Q_{ji} = \left(\frac{\partial \phi_j}{\partial p_i} \right) \quad (3.4)$$

are the elements of a rectangular matrix $\{Q\}$ the condition of minimum for (3.2) can be written as a matrix equation:

$$\{\tilde{Q}\} \{\phi\} = 0 \quad (3.5)$$

where $\{\phi\}$ is a column vector with elements ϕ_j .

The matrix equation (3.5) can be solved if we start from the first approximation to the parameters and assume increments Δp_i such that the differences (3.3) are zero:

$$\phi_j(p_i + \Delta p_i) = 0 \quad (3.6)$$

and, provided that the increments Δp_i are small enough it is possible to make a linearization on the Δp_i , thus obtaining a matrix equation:

$$\{\tilde{Q}\} \{Q\} \{\Delta\} = \{\tilde{Q}\} \{\phi\} \quad (3.7)$$

where $\{\Delta\}$ is a column vector with elements Δp_i ; this equation can be solved for the Δp_i and a second better approximation to the parameters is obtained:

$$p_i^{(2)} = p_i^{(1)} + \Delta p_i \quad (3.8)$$

and these improved values are used to calculate new matrices $\{Q\}$ and $\{\phi\}$ the procedure being repeated over and over again until the iterations converge. In general, convergence is obtained after a few iterations giving an unique solution if the matrix $\{\tilde{Q}\} \cdot \{Q\}$ is not singular; in order to avoid these singularities it is convenient to use a large number of experimental points per absorption band (2).

4 — THE COMPUTER PROGRAM

The program will take the experimental data as a set of points (ε_i^o, ν_i) where the successive ν_i values are equally spaced. There is a limit of 101 to the

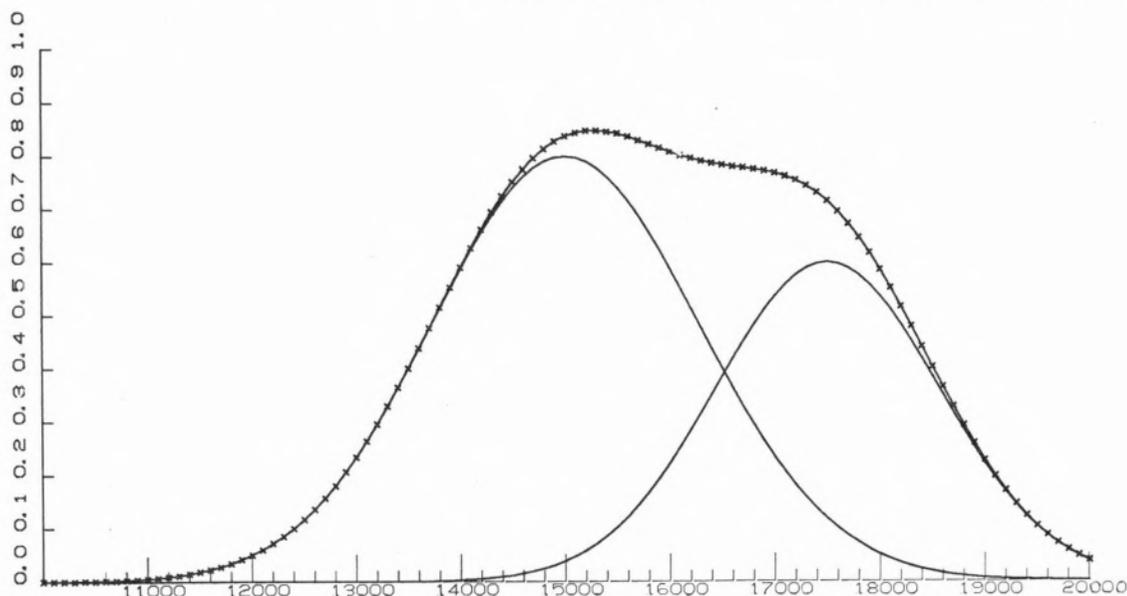


Fig. 5 — The simulated spectrum

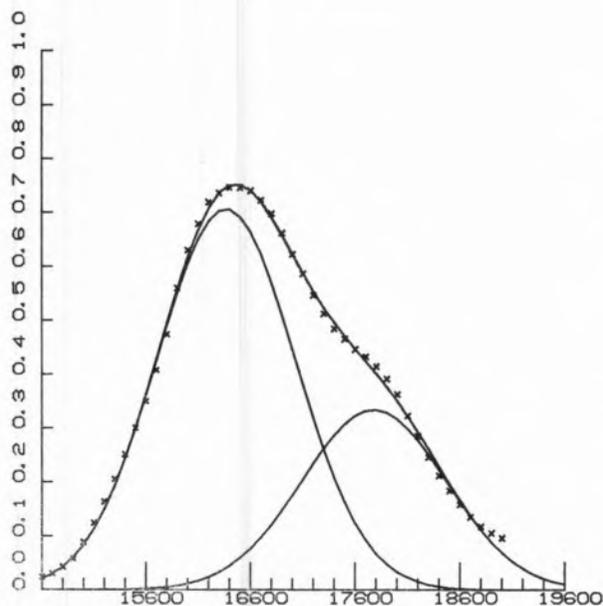


Fig. 6 — $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$
x experimental points

number of experimental points and a limit of 4 to the number of Gaussian components but these limits can be quite easily changed with minor alterations of the program dimension; conversely the spectrum can be divided in such a way that these limits are not exceeded.

After reading the data the program starts with the iterative procedure in order to improve the parameters up to the limit of convergence previously set. After each iteration its number is printed out, as well as the new values of the parameters and the increments Δp_i , in the order:

$$\nu_{oi}, \varepsilon_{oi}, b_{oi} \quad i = 1, 2, \dots k$$

starting with the Gaussian component which corresponds to the smallest ν_{oi} . If required a graphical representation will be obtained.

A listing of the program as well as punched tapes will be sent on request. (1)

5 — FINAL COMMENTS AND RESULTS

In order to test the program a simulated spectrum has been formed from two known Gaussian functions:

$$\varepsilon(\nu) = 0.8 \cdot e^{-(\nu-15000)^2/1800^2} + 0.6 e^{-(\nu-17500)^2/1500^2} \quad (5.1)$$

and the program was used to get back the parameters. After four iterations the parameters had converged to quite good values and after five iterations there was no further change of the parameters within five decimal places; the graphical representation of the curves as drawn by the computer is given in fig. 5.

The program was then tested with a real spectrum of $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$; the graphical representation is given in fig. 6. Convergence is again quite good but, of course not quite as good as for the simulated spectrum. In any case the results obtained seem to be very promising.

Sometimes we found that the iterations did not converge and in our opinion this was the result of using too large initial values for b_{oi} ; after these values being reduced the iterations did in fact converge.

ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to Prof. J. O. Cabral for having suggested the problem and for many helpful discussions and to Prof. Rogério Nunes for all the facilities in the use of the computer of the Laboratório de Cálculo Automático, Faculdade de Ciências do Porto.

We are also grateful to the Instituto de Alta Cultura for financial support through the Research Project DV-11 625,25.

REFERENCES

1. Derflinger, G. and Lischka, H., *Monatsh. Chem.*, **99**, 1951 (1968).
2. Roberts, S. M., Wilkinson, D. H. e Walker, L. R., *Anal. Chem.*, **42**, 886 (1970).

RESUMO

Descreve-se um programa em Fortran IV que permite decompor um espectro visível ou de UV, com bandas sobrepostas, num conjunto de funções de Gauss ajustadas por um método de mínimos quadrados. Os parâmetros que definem as funções de Gauss são em geral úteis em espectroscopia.

(1) Requests will be welcomed to the following address (cost: Escudos 50):

Editor — Revista Portuguesa de Química
Instituto Superior Técnico
Lisboa 1 — PORTUGAL.

B. J. HEROLD (1)

H. M. NOVAIS

M. CELINA L. R. LAZANA

P. B. CORREIA

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares, Sacavém
Instituto Superior Técnico, Lisboa



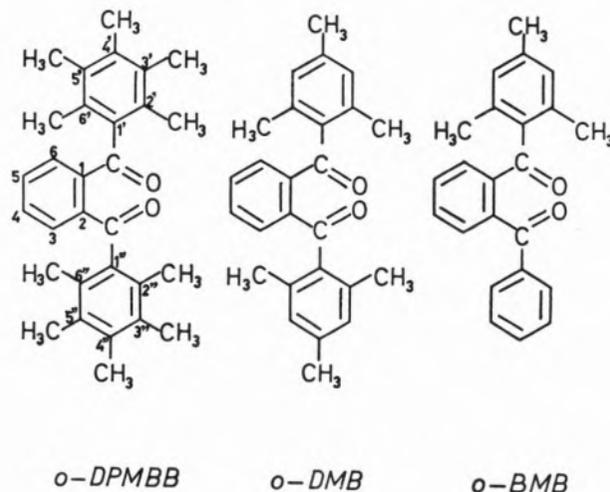
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES ON THE CHELATION OF ALKALI METAL CATIONS BY RADICAL-ANIONS (2)

III—Radicals derived from o-benzoylmesitylbenzene

The radicals obtained by alkali metal reduction of o-benzoylmesitylbenzene are studied through their EPR-spectra. These spectra are compared with those obtained analogously from o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene and o-dimesitylbenzene. The differences between these spectra are interpreted qualitatively.

1. INTRODUCTION

Previous studies of the ketyls produced by reaction of o-di-(pentamethylbenzoyl)-benzene (o-DPMBB) [1] and o-dimesitylbenzene (o-DMB) (1,2) with alkali metals have shown a rough linearity between the electron spin density at the metal nucleus and $r^{-1/2}$, r being the ionic radius of the metal. The electron spin density is given by a_M/a , where a_M is the observed metal splitting and a the hyperfine splitting constant for the free atom.



It was verified that the slope of a_M/a versus $r^{-1/2}$ was smaller for o-DPMBB than for o-DMB.

In order to investigate whether a diminution of the number of the methyl substituents in the aryl groups always causes the angular coefficient of the straight line to become larger, the EPR-spectra of the ketyls of o-benzoylmesitylbenzene (o-BMB) and o-dibenzoylbenzene were studied. The present paper only deals with the former case.

2. EXPERIMENTAL AND RESULTS

o-BMB was prepared according to Newman (3). The corresponding ketyls were obtained by reduction with alkali metals in the proportion of two atoms of metal to one molecule of the diketone (3), using

(1) Address: Laboratório de Química Orgânica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, Lisboa-1.

(2) Papers I and II of this series: ref. (2) and (1).

(3) The use of two equivalents of metal instead of one seems a paradox way to obtain a radical-anion. This question is being studied at present.

Table 1

Hyperfine coupling constants and spin densities for the radicals obtained by metal-reduction of *o*-BMB

Alkali Metal	r	$r^{-1/2}$	a	a_M	a_M/a	a_H
Li	0.78	1.132	143.5	4.6	0.0321	2.22
Na	0.98	1.010	316	7.44	0.0235	2.43
K	1.33	0.866	82.4	1.24	0.0150	2.95
^{85}Rb	1.48	0.824	360	4.5	0.0125	2.53
^{87}Rb	1.48	0.824	1240	15.2	0.0123	
Cs	1.65	0.781	820	7.8	0.0095	2.59

 r — Goldschmidt ionic radius of the cation a — atomic hyperfine coupling constants in Gauss a_M — hyperfine coupling constants to the cation in Gauss a_H — hyperfine coupling constants to protons.

tetrahydrofuran as a solvent (spectra fig. 2-6). The samples were prepared by well known techniques (2). Table 1 lists the hyperfine coupling constants of the metal nuclei and of the protons observed. It lists also the atomic hyperfine coupling constants of the respective metals, given in Gauss by the expression (4):

$$a = \frac{\Delta\nu}{2.8} \frac{2}{2I + 1}$$

where $\Delta\nu$ is the hyperfine structure separation in MHz in the atomic spectrum (Zeeman effect) and I is the nuclear spin of the metal.

The EPR spectrometer used was a Varian V-4502-04 equipped with a 12-in magnet.

3. DISCUSSION

In fig. 1 the electron spin densities a_M/a at the metal nuclei are plotted against $r^{-1/2}$, r being the ionic radius of the alkali metal.

Together with the plot for the radicals obtained by metal reduction of *o*-BMB the plots for the corresponding radicals of *o*-DMB and *o*-DPMBB are given.

The slope of the lines decreases with an increasing number of methyl groups attached to the two aryl groups of the diarylbenzene.

It has been proved (1,2) that the radicals obtained by alkali metal reduction of *o*-DPMBB and *o*-DMB are intimate ion pairs where, however, a certain degree of covalency of the oxygen metal bond can be considered to exist and increases as the ionic radius of the metal decreases.

Studies with Stuart models show that the differences between the behaviour of *o*-DPMBB and *o*-DMB (fig. 7) cannot be accounted for by a steric effect because the 3', 5', 3'' and 5'' methyl groups in *o*-DPMBB do not hinder the molecule from assuming the same geometry as *o*-DMB. The main intramolecular steric interactions in these molecules stem from the methyl groups of the 2', 6', 2'' and 6'' positions of the two aryl groups. Therefore it is also unnecessary to consider a steric effect to explain the analogous differences between *o*-DMB and *o*-BMB (fig. 8) because, being of the same order of magnitude and signal, they are most probably of the same nature.

The explanation must be sought therefore on the basis of the electron donating effect of the methyl

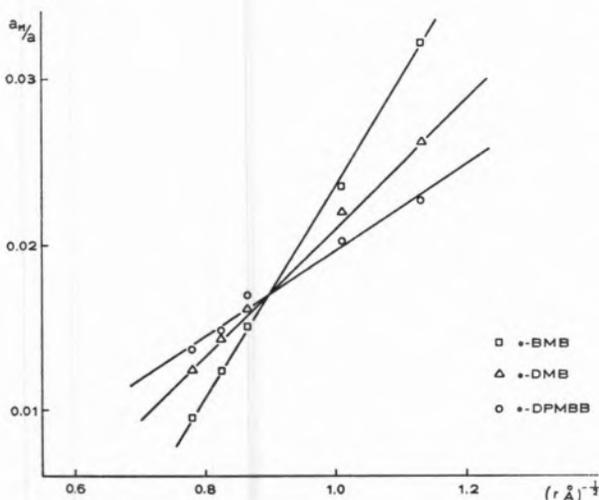


Fig. 1 — Plot of electron spin density a_M/a as a function of $r^{-1/2}$.

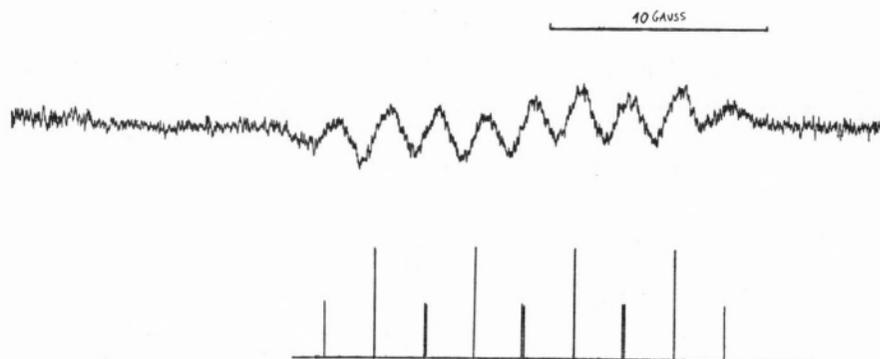


Fig. 2 — E. P. R. spectrum of the monolithium radical of *o*-BMB.

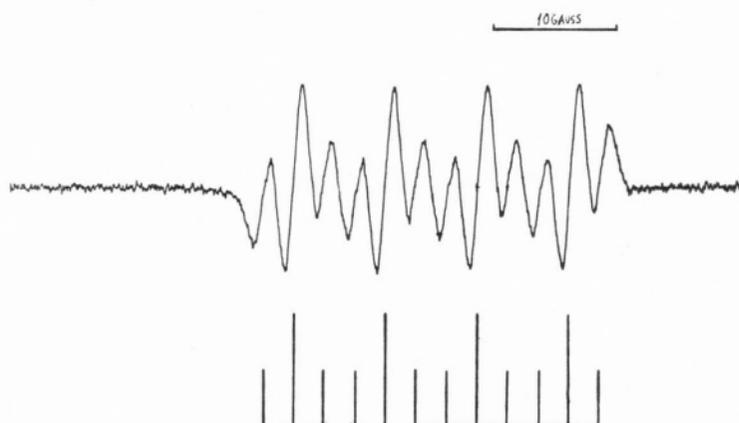


Fig. 3 — E. P. R. spectrum of the monosodium radical of *o*-BMB.

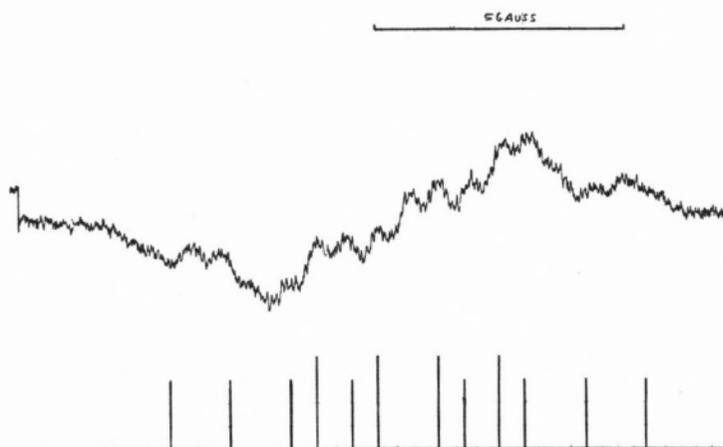


Fig. 4 — E. P. R. spectrum of the monopotassium radical of *o*-BMB.

groups. The analysis of the EPR-spectra of the radicals obtained by alkali metal reduction of *o*-DMB and *o*-DPMBB (1,2) shows, in accordance with molecular model studies, that the two aryl groups are almost perpendicular to the phenylene

group. Hence a resonance effect can be excluded and only inductive effects will be relevant.

The phenyl groups are known to have an electron attracting inductive ($-I$) effect (5, 6, 7). The higher the number of methyl groups attached to

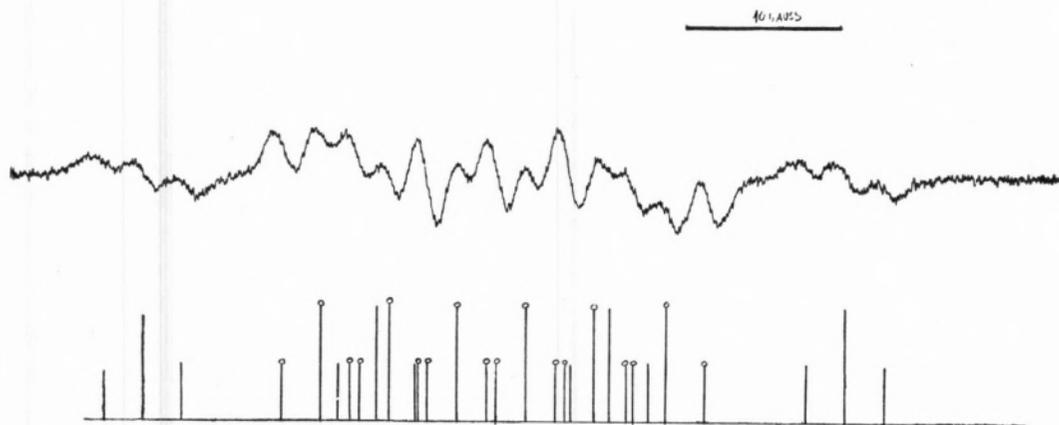


Fig. 5 — E. P. R. spectrum of the monorubidium radical of *o*-BMB.

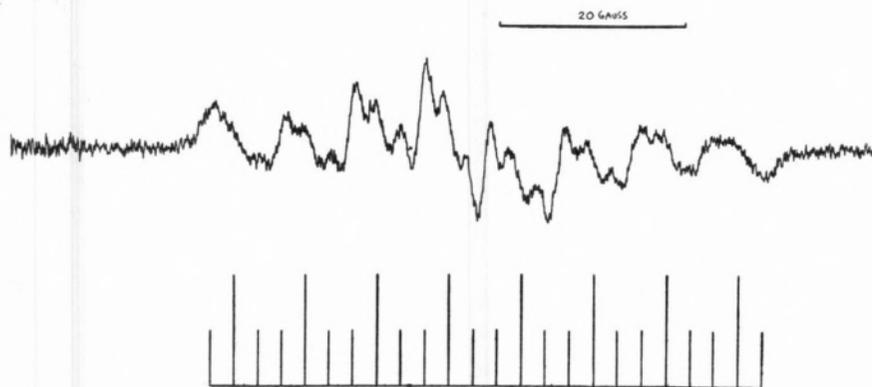


Fig. 6 — E. P. R. spectrum of the monocesidium radical of *o*-BMB.

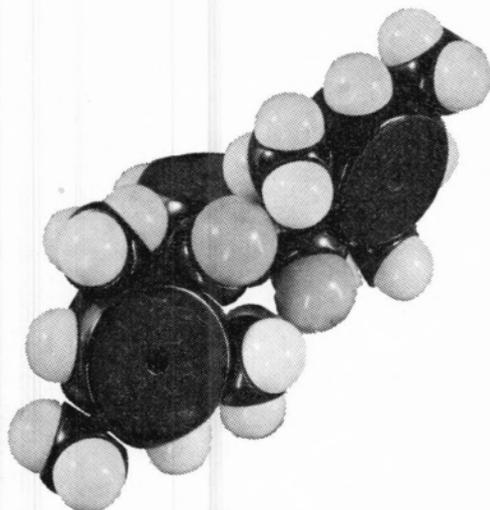


Fig. 7 — Stuart model of *o*-DMB.

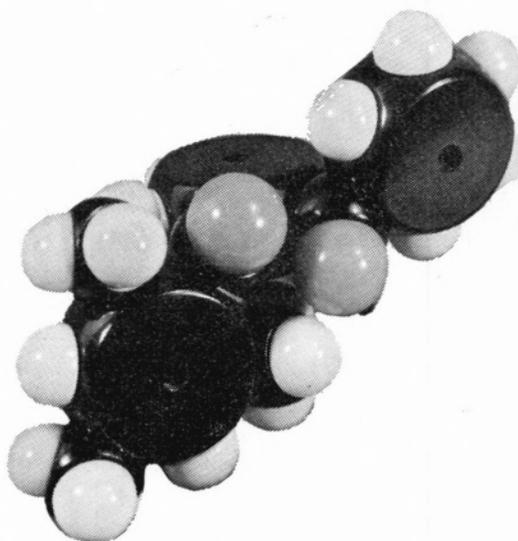
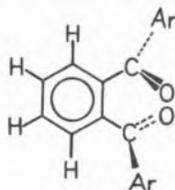


Fig. 8 — Stuart model of *o*-BMB.

the phenyl ring, the smaller is the electron attracting inductive ($-I$) effect of the aryl group.

The molecular models of the *o*-diarylbenzenes show also that the oxygen atoms of the carbonyl groups cannot be accommodated in the plane of the phenylene ring and most probably protrude into the opposite sides of this plane (I).



(I)

The same considerations apply also to the radical-anion since the larger negative charge density on the oxygen atoms will increase the repulsion between them.

This effect will be attenuated by the electron attracting properties of the two aryl groups. Hence it will increase in the following order:



Supposing that the metal ion is located in the vicinity and at equal distances from the oxygen atoms, the increase in the distance between the oxygen atoms will decrease the spin polarizing effect of the unpaired electron of the anion upon an internal *s* orbital of the metal cation (1).

This effect will certainly be more important with cations of comparatively small size like lithium and sodium and would account for the increase of the value of a_M/a in the radicals corresponding to these metals in the following order:



The influence of the cation upon the geometry of the CO groups and its polarizing effect upon the orbital of the single electron becomes less important with the increase in its ionic radius.

With potassium, rubidium and cesium the differen-

ces in the spin density a_M/a between the three di-arylbenzenes must be sought mainly in purely internal interactions of the radical-anion: The less electron-attracting the aryl groups are, the higher will be the spin density a_M/a at the metal nucleus, if one considers that this spin density in these radical-anions was verified to increase with the global electron density as is shown by the proportionality between a_M/a and $r^{-1/2}$.

Therefore the spin densities a_M/a will increase in the following order for potassium, rubidium and cesium as is verified in the plot of fig. 1:



ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are very indebted to Mr. Carlos Cacho, Director-General of the «Laboratório de Física e Engenharia Nucleares» and to Dr. J. M. Peixoto Cabral, Head of its Chemical Research Service for the interest showed during the course of this work. The authors are also indebted to Dr. R. A. Wiggins for his help in revising the manuscript.

B. J. H. and M. C. L. R. L. express their gratitude towards the «Instituto de Alta Cultura» and the NATO Scientific Affairs Division (Grant No. 361) for partial support of this work.

REFERENCES

1. Herold, B. J., Alcácer, L. J., Correia, A. J. F., Domingos, A. J. P., Lazana, M. C. R. and Veiga, J. S., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 188 (1969).
2. Herold, B. J., Correia, A. F. N. and Veiga, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2661 (1965).
3. Newman, M. S., *J. Org. Chem.*, **26**, 2630 (1961).
4. Ayscough, P. B., «Electron Spin Resonance in Chemistry», Methuen & Co. Ltd., London, 1967, p. 61.
5. Wepster, B. M., *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 1159, 1171 (1952).
6. Von der Krogt, S. M. H. and Wepster, B. M., *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 161 (1955).
7. Wittig, G. and Steinhoff, G., *Chem. Ber.* **95**, 203 (1962).
8. Warhurst, E. and Wilde, A. M., *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1413 (1969).

RESUMO

Os radicais obtidos por redução do *o*-benzoilmesitoilbenzeno com metais alcalinos são estudados através dos seus espectros de RPE. Estes espectros são comparados com os obtidos análogamente a partir do *o*-di-(pentametilbenzoil)-benzeno e do *o*-dimesitoilbenzeno. Interpretam-se qualitativamente as diferenças entre estes espectros.

(1) Recent work by E. WARHURST and A. MARGARET WILDE (8) shows that in the radicals obtained by alkali metal reduction of 1,2-naphthoquinone and acenaphthenequinone the metal hyperfine splitting constant is to be accounted for by an indirect spin polarization of the inner *s* electrons of the cation by the unpaired electron of the anion. It is assumed that in the case under investigation the mechanism is the same.

M. EMÍLIA L. SARAIVA

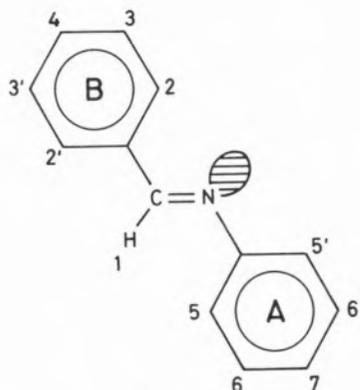
VICTOR M. S. GIL

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico
Universidade de Coimbra
Portugal



1 — INTRODUCTION

The conformation of the *trans* isomer of benzalaniline (I)



(I)

and its derivatives in solution has been the object of several papers in recent years (1-7). Various properties, especially electronic spectra, have been investigated and have led to the conclusion that, contrary to the traditionally accepted view, (I) is not planar. This is reasonable because, although π -electron delocalization would be maximum for a planar situation, steric considerations (involving H atoms 1 and 5, as in biphenyl) and the possibility of n - π conjugation (involving the N lone pair and the adjacent aromatic ring, as in aniline) would favour a perpendicular arrangement of the H-C=N nuclear plane and that of the N-phenyl ring. Values of 40° - 60° (5) and about 90° (6) (perpendicular situation) have been proposed for the dihedral angle φ_A between those planes, based on interpretations of electronic spectra.

The authors have recently applied nuclear magnetic resonance spectroscopy to this problem (7). Proton chemical shifts for benzalaniline and some *p*, *p'*-derivatives in dilute solutions in cyclohexane (where specific solvent effects are minimized) were obtained and compared with those for the corresponding parent benzaldehydes and anilines. These chemical shifts clearly showed that there is rapid rotation of the phenyl rings about the CC and CN bonds at room temperature. Therefore, instead of fixed angles, one should consider, at most, weighted average dihedral angles. In fact, properties such

(¹) Parts I and II, *Rev. Port. Quím.*, **11**, 214 e 219(1969).

N.M.R. STUDIES OF NITROGEN CONTAINING MOLECULES

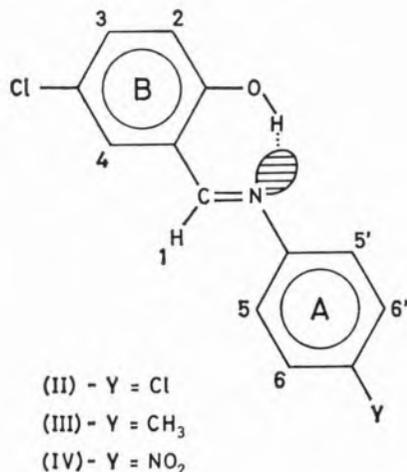
III. The conformation of salicylalanilines (¹)

The proton resonance spectra of three substituted salicylalanilines in several solvents are studied in relation to their conformations. In particular, it is found that, in cyclohexane solution, a strong intramolecular OH.....N hydrogen bond greatly stabilizes the quasi-planar arrangement of the C-phenyl ring plane and the H-C=N nuclear plane with respect to benzalanilines; there are indications that it also reduces the averaged effective dihedral angle between the H-C=N plane and the N-phenyl ring plane, because of a reduction of the n - π conjugation. The relative strength of the hydrogen bond, as measured by the OH proton chemical shift, is shown to depend appreciably on the nature of the substituent on the N-phenyl ring.

as changes of molar extinctions or N.M.R. shifts of the A-ring protons due to π - π and n - π conjugation are not linear functions of the dihedral angle φ_A , but are approximately proportional to $\cos^2 \varphi_A$, in so far as they can be explained in terms of the resonance or overlap integrals for the «directly bonded» atomic orbitals, i.e. the N non-bonding orbital and the nearest p_π orbital of ring A. Thus, rigorously, what one may get from studying those properties is a weighted average of $\cos^2 \varphi_A$, which, for convenience, may be taken equal to the squared cosine of an effective ($\varphi_{A \text{ eff.}}$) angle. The values found in the literature for the dihedral angle between the H-C=N plane and the N-phenyl ring (5,6) of (I) should, in fact, be taken as approximate ($\varphi_{A \text{ eff.}}$) values. Our previous work shows that the ($\varphi_{A \text{ eff.}}$) value from N.M.R. data is appreciably larger than 0° but does not exceed 45° , in reasonable agreement with the conclusions of reference (5).

As far as the effective angle φ_B between the H-C=N plane and the C-phenyl ring plane is concerned, this is expected to be small (5-7). We have also briefly investigated solvent effects, especially the effect of protonation, on the N.M.R. spectra, but have been unable to unambiguously correlate such changes with alterations of (φ)_{eff.} In particular, the protonation of the N lone pair would be expected to lead to a decrease of ($\varphi_{A \text{ eff.}}$) as the electronic spectra seem to show (6).

In this paper we present further N.M.R. work of benzalanilines, namely, substituted salicylalanilines (II-IV), where



the possibility of a OH...N hydrogen bond is expected to further stabilize the quasi-planar arrangement of the B-ring and the H-C=N planes, as well as make ($\varphi_{A \text{ eff.}}$) smaller, because of a reduction of the n - π conjugation.

2. EXPERIMENTAL AND RESULTS

The three substituted salicylalanilines were prepared in the usual way by refluxing equimolar amounts of 5-chloro-salicylaldehyde and the corresponding anilines in methanol (7), and recrystallizing from the same solvent.

The N.M.R. spectra were obtained on a Varian HA-100 spectrometer. Dilute solutions containing 5 mg/ml for the parent compounds and 10 mg/ml for the salicylalanilines were used throughout, except for compounds (II) and (III) in cyclohexane, in which cases the concentration was less because of low solubility. The extremely low solubility of IV in C₆H₁₂ did not allow the determination of the corresponding spectrum, even after an accumulation of 100 scans in a time averaging computer (CAT).

Table I shows τ -values for (II) and (III) in C₆H₁₂, as well as the differences Δ observed with respect to the corresponding parent compounds in similar conditions of solvent and concentration

Table I

τ -Values for Salicylalanilines (II) and (III) (in C₆H₁₂) and differences Δ relative to the corresponding salicylaldehydes and anilines

Molecule	Proton	τ -values	Δ (p.p.m.)
II	1	1.61	1.32
	2	3.15	-0.04
	3	2.86	0.16
	4	2.76	0.11
	5,5'	2.93	-0.68
	6,6'	2.70	-0.36
	OH	-2.41	-1.55
III	1	1.59	1.30
	2	3.18	-0.01
	3	2.86	0.16
	4	2.80	0.15
	5,5'	2.90	-0.73
	6,6'	2.90	-0.31
	OH	-2.71	-1.85

(positive Δ -values correspond to shifts to high field). Table 2 shows the τ -values for (II), (III) and (IV) in acetone, d-chloroform and trifluoroacetic (TFA) acid, and the differences Δ' observed with respect to the cyclohexane solutions. The spectra arising from the B-ring protons are of the ABX or AMX type; those corresponding to the A-ring are of the AA'BB', type, except of course for (III) because of coupling with the CH₃ protons. The τ -values quoted are thought to be accurate to ± 0.01 p.p.m.

3. DISCUSSION

a) Spectra in cyclohexane

The Δ -value for protons 2,3 and 4 essentially reflect the smaller π inductive effect of N as compared with O; this reduction should cause an increase in the τ -values of 3 and 4 with respect to the salicylaldehyde and only a slight change in τ for the *meta* proton 2, as observed.

The Δ -values for the A-ring are much more pronounced. They result primarily from changes in the π -electron density at the *ortho* and *meta* carbon atoms, on going from the p-Y-aniline to the salicylaniline. In turn, these changes arise essentially because of the π inductive effect of N (absent in the anilines) upon ring A, as well as alterations in the n- π conjugation due to variations in the angle φ_A distribution and to changes of the nature of the N lone-pair orbital. A detailed discussion of similar effects on some p, p'-substituted benzanilines in connection with $(\varphi_A)_{\text{eff}}$ values has already been given (7). From the Δ -values for those compounds and the presence of a comparatively strong electrodonating group in the B-ring (the OH group), less negative Δ -values than observed would be expected for protons 5,5' and 6,6' in II and III. This discrepancy can be explained by a reduction of the n- π conjugation due to the intramolecular hydrogen bond, as well as by a possible decrease of $(\varphi_A)_{\text{eff}}$. (see reference 7).

The Δ -values for proton 1 of II and III are appreciably (0.3 p.p.m.) less than the corresponding values for the p,p'-derivatives of benzaniline previously studied (7). Such a big difference can only be explained by an enhanced paramagnetic

effect of the π -electron ring currents of A or B, or both. This, in turn, requires, respectively, a smaller $(\varphi_A)_{\text{eff}}$ angle for II and III than it would be in the absence of OH...N hydrogen bonding, a decrease of $(\varphi_B)_{\text{eff}}$ on going from salicylaldehyde to II and III, or both. In order to understand the former effect it should be noted that reduction of the n- π conjugation destabilizes especially the large φ_A conformations. The decrease of $(\varphi_B)_{\text{eff}}$ would reflect a stronger hydrogen bond in salicylanilines (OH...N) than in salicylaldehyde (OH...O), which seems reasonable.

Finally, the Δ -values for the OH proton are quite large (negative in sign) and, surprisingly strongly dependent on the p-substituent group in the aniline ring. There are several factors that can lead to a shift of the OH proton signal to low field on going from salicylaldehyde to the imine: a) a ring-current effect due to the aniline fragment, b) differences between the electric field effect of >C=O and >C=N- groups, and c) differences between the magnetic anisotropy effects of those groups. Contribution a) is calculated (9) to be -0.4 p.p.m. at the maximum, corresponding to the extreme situation of the OH proton being in the nuclear plane of ring A. If we assume that b) and c) can be obtained by considering only the effect of a second lone-pair orbital in >C=O as compared to a N-C σ -bond in the imine, then approximate calculations similar to those previously done for pyridine (10) show that contribution b) to Δ is of the order of -0.3 p.p.m., whereas contribution c) is even smaller. These contributions are not, however, sufficient to explain the large magnitude of the Δ -values observed. This conclusion suggests again the existence of a stronger hydrogen bond in the imine compared to the aldehyde; a stronger hydrogen bond means a more marked lowfield shift, as observed.

The hypothesis that a large part of the Δ -value observed for the OH proton is due to a stronger hydrogen bond in the imine is consistent with the dependence of the corresponding τ -value upon the nature of the distant p-substituent group in the A-ring. Conjugation between these groups, (Cl in II, CH₃ in III) and the benzene ring increases the electron density on N to a different extent, this being greater for III than for II, as is shown by the τ -values of NH₂ in p-toluidine (6.87) and

Table 2

 τ -Values for Salicylanilines in various solvents and differences Δ' with respect to solutions in C_6H_{12}

Molecule	Proton	Acetone		CDCl ₃		TFA	
		τ	Δ'	τ	Δ'	τ	Δ'
II	1	1.11	-0.50	1.49	-0.12	1.03	-0.58
	2	3.04	-0.11	3.04	-0.11	2.76	-0.39
	3	2.66	-0.20	2.70	-0.16	2.26	-0.60
	4	2.41	-0.35	2.65	-0.11	2.22	-0.54
	5,5'	2.60	-0.33	2.81	-0.12	2.41	-0.52
	6,6'	2.60	-0.10	2.61	-0.09	2.41	-0.29
	OH	— (a)	—	-2.96	-0.55	— (b)	—
III	1	1.17	-0.42	1.47	-0.12	1.06	-0.53
	2	3.10	-0.08	3.05	-0.13	2.87	-0.31
	3	2.68	-0.18	2.74	-0.16	2.26	-0.60
	4	2.47	-0.33	2.69	-0.11	2.19	-0.61
	5,5'	2.76	-0.14	2.81	-0.09	2.51	-0.39
	6,6'	2.76	-0.14	2.81	-0.09	2.51	-0.39
	OH	— (a)	—	-3.31	-0.60	— (b)	—
IV	1	1.02	—	1.46	—	0.79	—
	2	3.00	—	3.00	—	2.67	—
	3	2.57	—	2.73	—	2.28	—
	4	2.33	—	2.61	—	2.12	—
	5,5'	2.37	—	2.66	—	2.03	—
	6,6'	1.68	—	1.71	—	1.49	—
	OH	— (a)	—	-2.50	—	— (b)	—

(a) Signal too broad to be observed.

(b) Signal not observed due to fast proton exchange with the solvent.

p-chloroaniline (6.69) (1). Therefore, the N...HO hydrogen bond will be stronger in III, thus leading to a more negative τ -value of OH. In compound IV, where the substituent is a nitro group, the hydrogen bond should be weaker than in II and III and, consequently, the corresponding τ_{OH} value should be larger; IV is not soluble in C_6H_{12} , but the τ -values for the three compounds in $CDCl_3$ (Table 2) corroborate this conclusion.

b) Solvent effects

Changing from cyclohexane to acetone and chloroform as solvents leads to low field shifts Δ' in a manner similar to that found for the parent compounds, mainly as a result of solute-solvent hydro-

gen bonding and solvent reaction field effects. Larger shifts to low field are observed in TFA solution due to protonation, especially of the N atom, as previously observed for p, p'-derivatives of benzaniline. However, the Δ' -values for proton 1 of II, III, and IV are appreciably smaller in magnitude than for those compounds (for which $\Delta' \approx -0.9$ p.p.m.). This suggests that the low field shift of proton 1 due to nitrogen protonation is partially cancelled by a simultaneous high field effect that is absent, or is less important, in the mentioned benzanilines. We propose that this effect results from an appreciable increase of $(\varphi_B)_{eff.}$ upon protonation, from a very small value in the neutral species to an appreciable value

(1) Solvent C_6H_{12} , concentration 15 mg/ml.

because of steric hindrance involving OH and NH^+ . In the absence of an OH group in an *ortho* position of ring B, not only is the neutral molecule less planar but also steric considerations for the protonated species are much less relevant; therefore changes in $(\varphi_B)_{\text{eff}}$ upon protonation are, in such cases, much smaller.

Received 27.4.71

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

1. Ismailski, V. A. and Smirnov, E. A., *Zh. Obsch. Khim.*, **26**, 342 (1956).
2. Ebara, N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 534 (1960).
Ebara, N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1151 (1961).
3. Brocklehurst, P., *Tetrahedron*, **18**, 299 (1962).
4. Smith, W. F., *Tetrahedron*, **19**, 445 (1963).
5. Minkin, V. I., Zhdanov, Y. A., Medyantzeva, E. A. and Ostrovmov, Y. A., *Tetrahedron*, **23**, 3651 (1967).
6. Haselbach, E. and Heilbronner, E., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 16 (1968).

7. Gil, V. M. S. and Saraiva, M. E. L., *Tetrahedron*, **27**, 1309 (1971).
8. «Organic Syntheses», Coll., Vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1941, p. 80.
9. Pople, J. A., Schneider, W. G. and Bernstein, H. J., «High-Resolution N.M.R.», Mc Graw-Hill, New York, 1959.
10. Gil, V. M. S. and Murrell, J. N., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 248 (1964).

Recebido 27.4.71

RESUMO

Estudam-se os espectros de ressonância protónica de três salicilalanilinas substituídas, em vários solventes, em relação com as respectivas conformações. Em particular, verifica-se que, em solução em ciclohexano, uma forte ligação-hidrogénio OH.....N intramolecular estabiliza notoriamente o arranjo quase-planar do grupo fenilo-C com o plano nuclear H-C=N, em comparação com o que sucede nas benzalanilinas; há também indicações de que aquela ligação reduz o ângulo diedro médio efectivo entre o plano H-C=N e o anel fenilo-N, como resultado da redução da conjugação $n-\pi$. Mais se verifica que a força relativa da ligação-hidrogénio, medida pelo deslocamento químico do protão OH, depende apreciavelmente da natureza do grupo substituinte no anel fenilo-N.



TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS

I — Energia média de emparelhamento e transições de spin (2)

Discute-se o conceito de energia média de emparelhamento e a sua relação com o fenómeno de transições de spin em complexos hexacoordenados. Conclui-se que as intensidades do campo do ligando dos complexos de spin alto e dos complexos de spin baixo de um dado catião são separadas por um intervalo neutro de alguns milhares de cm^{-1} . Dados experimentais para o catião ferro (II) confirmam este resultado. As transições de spin ocorrem quando a intensidade do campo do ligando se situa neste intervalo. Discute-se a variação deste intervalo com a descida de temperatura e o aumento de pressão.

I — INTRODUÇÃO

A teoria do campo do ligando prevê a existência de dois tipos de complexos octaédricos dos catiões dos elementos da primeira série de transição com cada uma das configurações d^4 , d^5 , d^6 e d^7 . Estes dois tipos são caracterizados por diferentes números de electrões não emparelhados, isto é, por diferentes números quânticos de spin total dos electrões. O momento magnético de um complexo depende principalmente do respectivo número quântico de spin total dos electrões. De acordo com a previsão, os momentos magnéticos experimentais da maioria dos complexos de cada um dos catiões com as referidas configurações situam-se em dois intervalos apertados, cujo valor médio e amplitude dependem da configuração (tabela 1). Os termos *complexos de spin alto* e *complexos de spin baixo* (2), são, em geral, usados para designar os complexos cujos momentos magnéticos se situam nos respectivos intervalos.

Quando se consideram complexos octaédricos de catiões de qualquer das citadas configurações com ligando variável, a versão mais simples da teoria prevê a existência de um valor (π) da intensidade do campo do ligando (Δ), chamado *energia média de emparelhamento*, que separa os ligandos de *campo fraco* ($\Delta < \pi$), que dão origem a complexos de spin alto, dos de *campo forte* ($\Delta > \pi$), que formam complexos de spin baixo. Quando a intensidade do campo do ligando tem um valor suficientemente afastado da energia média de emparelhamento, as propriedades magnéticas (bem como a sua variação com a temperatura) e certas propriedades espectrais são características do catião e do tipo de spin do complexo, e interpretáveis (com maior ou menor êxito, dependendo da complexidade da situação) pela teoria do campo do ligando.

Na tabela 1 apresenta-se um resumo dos valores das propriedades magnéticas de complexos nestas condições, juntamente com valores da energia média de emparelhamento para cada uma das referidas configurações (3-9).

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

(2) Adaptado, em parte, da tese de doutoramento do autor na Universidade de Londres.

Tabela I

Propriedades magnéticas típicas de complexos octaédricos de cátions de configuração $d^4 - d^7$ e respectivas energias médias de emparelhamento, à temperatura ambiente (a)

Configuração/ Catião	Spin alto				II (b)	Spin baixo			
	Propriedades magnéticas					Propriedades magnéticas			
	n	só de spin (c)		μ_{ef} (d) (exp)		n	só de spin (c)		μ_{ef} (d) (exp)
μ		χ	μ		χ				
Cr (II) d^4	4	4,90	10,0	4,8-5,0	23,5	2	2,83	3,3	3,2-3,3
Mn (III)				4,9-5,0					3,0-3,2
Mn (II) d^5	5	5,92	14,6	5,7-6,1	25,5	1	1,73	1,3	1,8-2,1
Fe (III)				5,7-6,0					2,0-2,5
Fe (II) d^6	4	4,90	10,0	5,1-5,7	17,6	0	0,00	0,0	$\geq 1,0$
Co (III)				5,0-5,6					$\geq 1,0$
Co (II) d^7	3	3,87	6,3	4,7-5,2	22,5	1	1,73	1,3	1,8-2,0
Ni (III)				?					1,8-2,0

(a) n é o número de electrões desemparelhados, Π a energia média de emparelhamento (em kK); os momentos magnéticos, μ , são expressos em magnetões de Bohr (M.B.) e as susceptibilidades magnéticas, χ , em 10^{-3} c. g. s./mole.

(b) Da ref. 3, veja-se o texto.

(c) Da ref. 4.

(d) Intervalo de valores de momentos magnéticos de complexos, obtidos experimentalmente, à temperatura ambiente. Excepto para o catião Cr(II), para cujos complexos se fez uma pesquisa bibliográfica completa de propriedades magnéticas, os valores são transcritos das refs. 3-9. No caso de complexos de spin baixo de Fe(II) e Co(III) é difícil avaliar qual é o verdadeiro magnetismo residual, devido a ser difícil preparar complexos completamente isentos de Fe(III) e Co(II), respectivamente, mas os valores dados parecem ser razoáveis.

Se a intensidade do campo do ligando tem um valor próximo da energia média de emparelhamento, $\Delta \simeq \pi$, a teoria prevê a existência de *isómeros electrónicos (ou de spin)*, isto é, de dois estados do complexo, um de spin alto, outro de spin baixo, aproximadamente com a mesma energia. O complexo terá, neste caso, propriedades magnéticas e espectrais anómalas, que variam acentuadamente com a temperatura. Mais precisamente, o momento magnético do complexo à temperatura ambiente terá um valor intermédio entre os típicos de complexos de spin alto e de complexos de spin baixo do mesmo catião (ocasionalmente, o momento poderá estar incluído no intervalo dos momentos

magnéticos experimentais dos complexos de um dos tipos). Além disso, o momento magnético variará apreciavelmente com a temperatura; se o arrefecimento ocasionar estabilização do isómero de spin baixo relativamente ao de spin alto, como geralmente sucede (1), o momento diminuirá com a descida de temperatura (eventualmente até um valor típico para complexos de spin baixo); e aumentará com a subida da mesma, a não ser que tenha, ou atinja, um valor típico para complexos de spin alto. A variação da temperatura provoca, portanto, um deslocamento do equilíbrio entre os isómeros. Os termos *equilíbrio de emparelhamento de spins* ou, simplesmente, *equilíbrio de spins* são,

em geral, usados para designar situações deste tipo (10-12). Como, porém, os fenómenos que ocorrem quando $\Delta \approx \pi$ são mais complexos que um simples equilíbrio térmico, a designação *transições de spin* é, talvez, mais apropriada (1). Quando ocorrem isómeros electrónicos, certas propriedades espectrais do complexo dependem, também, da temperatura. Em geral, coexistem bandas típicas de cada um dos estados de spin e a respectiva intensidade relativa depende da temperatura.

A energia média de emparelhamento tem sido investigada e definida, quer sob o aspecto teórico quer sob o aspecto experimental, como um parâmetro de natureza essencialmente espectral (13), que é uma fronteira de separação entre complexos de spin alto e complexos de spin baixo. No entanto, o conceito de energia média de emparelhamento e a ocorrência de transições de spin estão intimamente relacionados. Neste artigo, começa-se por se fazer um estudo crítico dos métodos usados para calcular e determinar experimentalmente a energia média de emparelhamento. A análise dos resultados evidenciará as limitações do conceito e conduzirá a uma definição mais geral, menos precisa, mas mais de acordo com a realidade. Finalmente analisar-se-ão as relações entre energia média de emparelhamento e a ocorrência de transições de spin.

2 — DETERMINAÇÃO DA ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO POR CÁLCULO

A determinação da energia média de emparelhamento pode ser feita semi-empiricamente por meio de cálculos, usando quer a aproximação do *campo forte* quer a aproximação do *campo fraco* (14) da teoria do campo do ligando.

2.1 — CÁLCULO PELA APROXIMAÇÃO DO CAMPO FORTE

O cálculo da energia média de emparelhamento pela aproximação do campo forte foi feita simultaneamente por GRIFFITH (3, 15, 16) e por ORGEL (17). Os resultados obtidos serão apresentados após um breve resumo do processo de cálculo.

Quando ocorre emparelhamento de spins na formação de um complexo octaédrico de spin baixo, um

certo número de electrões, p , passa de orbitais e_g para orbitais t_{2g} , cuja energia é mais baixa $\Delta \text{ cm}^{-1}$. Mas, por este facto, a energia total do sistema não decresce de $p \Delta$; de facto, na configuração emparelhada não só a energia de repulsão coulombiana é maior, visto os electrões estarem mais próximos, como também a estabilização proveniente da energia de permuta é menor, visto haver um menor número de pares de electrões com spins paralelos. Estes fenómenos provocam um acréscimo de energia, chamado *energia de emparelhamento*, P , que se opõe e se deve subtrair à diferença das energias de estabilização do campo do ligando, $p \Delta$. A energia média de emparelhamento é a intensidade de campo do ligando necessária e suficiente para proporcionar a energia média (coulombiana e de permuta) requerida para passar um electrão de uma orbital e_g para uma orbital t_{2g} (num complexo octaédrico). A energia de emparelhamento, P , foi obtida calculando a diferença entre as energias electrostáticas dos termos fundamentais das configurações emparelhada e livre do catião. A partir desta e da diferença de energias de estabilização do campo do ligando, $p \Delta$, obteve-se a energia média de emparelhamento, $\pi = P/p$, pela condição $-p\Delta + P < 0$, ou seja, $p\Delta > P$ (que define o limite inferior a que o emparelhamento deixa de ser energeticamente favorecido).

Na tabela II apresentam-se os resultados do cálculo, bem como os dados necessários para o executar (16). As energias estão expressas nos parâmetros de repulsão electrostática de RACAH. Os valores numéricos da energia média de emparelhamento apresentados na tabela I foram calculados pelas expressões dadas na tabela II, usando como valores experimentais para os parâmetros de RACAH os dos catiões livres (19). No caso dos catiões trivalentes alguns destes valores foram estimados, por não se dispor de valores experimentais (16).

O cálculo foi feito, em princípio, usando a teoria das orbitais moleculares (16), mas, como se usaram orbitais atómicas puras (orbitais d do catião) no cálculo das repulsões electrostáticas, a aplicação da teoria electrostática do campo do cristal dá o mesmo resultado. Em consequência, os coeficientes dos resultados aproximados finais (expressos exclusivamente em B) obtidos para a energia média de emparelhamento, são as abcissas dos respectivos diagramas de TANABE e SUGANO (20, 21) a que

Tabela II

Cálculo da energia média de emparelhamento em complexos octaédricos (aproximação do campo forte) (a).

Energias electrostáticas dos termos fundamentais						
Spin alto			Spin baixo			
Configuração	Termo	Energia	Configuração	Termo	Energia	
d^4	$t^3_{2g} e_g$	5E_g	$6A - 21B$	t^4_{2g}	$^3T_{1g}$	$6A - 15B + 5C$
d^5	$t^3_{2g} e^2_g$	$^6A_{1g}$	$10A - 35B$	t^5_{2g}	$^2T_{2g}$	$10A - 20B + 10C$
d^6	$t^4_{2g} e^2_g$	$^5T_{2g}$	$15A - 35B + 7C$	t^6_{2g}	$^1A_{1g}$	$15A - 30B + 15C$
d^7	$t^5_{2g} e^2_g$	$^4T_{1g}$	$21A - 40B + 14C$	$t^6_{2g} e_g$	2E_g	$21A - 36B + 18C$

	P, energia de emparelhamento	$p\Delta$, energia de estabilização	II, energia média de emparelhamento (b)
d^4	$6B + 5C$	Δ	$6B + 5C \approx 26B$
d^5	$15B + 10C$	2Δ	$7 \frac{1}{2}B + 5C \approx 27 \frac{1}{2}B$
d^6	$5B + 8C$	2Δ	$2 \frac{1}{2}B + 4C \approx 18 \frac{1}{2}B$
d^7	$7B + 4C$	Δ	$7B + 4C \approx 23B$

(a) Os resultados estão expressos nos parâmetros de Racah (16). Em (17) apresentam-se os cálculos nos parâmetros F_1 de Slater-Condon. A conversão dos resultados finais pode ser feita facilmente atendendo a que $B = F_2 - 5F_4 \approx 0,64 F_2$ (pois $F_4 \approx 0,072 F_2$) (17).

(b) Usou-se a expressão aproximada (18) $C \approx 4B$ na obtenção dos valores finais.

ocorre mudança de termo fundamental; mais precisamente, as ordenadas dos pontos de cruzamento (22) dos termos fundamentais.

Pode parecer estranho que a fórmula que dá a energia média de emparelhamento (tabela II) varie com a configuração d^n , já que em qualquer dos casos o processo de emparelhamento é do mesmo tipo: um electrão passa de uma orbital de maior energia, onde estava isolado, para outra de menor energia, onde fica emparelhado com outro electrão. As diferenças devem-se ao facto de a variação da energia de permuta com o emparelhamento depender da configuração d^n ; é possível exprimir (3) a energia média de emparelhamento na soma de duas parcelas, uma referente à energia coulombiana, a outra à de permuta: a primeira, π_c , é aproximadamente constante ($\pi_c \approx 2C$), e a segunda, π_e , é proporcional à diminuição média do número de pares de electrões com spins paralelos que acompanha o emparelhamento, N_e ($\pi_e \approx (2B + C)N_e$). N_e tem os valores 3, 3, 2 e 2, respectivamente, para as configurações $d^4 - d^7$.

Dos valores obtidos conclui-se que a intensidade de campo do ligando necessária para promover o emparelhamento cresce na ordem $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$, ou seja, $Fe(II) < Co(II) < Cr(II) < Mn(II)$ e $Co(III) < Mn(III) < Fe(III)$. Quer GRIFFITH (3) quer ORGEL (17) usam evidência experimental (23) para provar que estas conclusões teóricas são verificadas na prática, mas ambos reconhecem que os resultados foram obtidos por meio de cálculos baseados em simplificações muito drásticas. O primeiro faz notar (3) que os valores obtidos para π não são precisos, pelo que só no caso de ser $|\Delta - \pi| \lesssim 2000 \text{ cm}^{-1}$ se poderá garantir que o complexo é de spin alto ($\Delta < \pi$) ou de spin baixo ($\Delta > \pi$); ORGEL (17), por sua vez, vinca que os resultados são obtidos com um erro por excesso, pois que, tendo sido obtidos pela aproximação do campo forte, só serão rigorosos para complexos de ligandos que produzam campos fortes, isto é, complexos de spin baixo.

Há, de facto, evidência experimental em desacordo com os resultados anteriores. Na série de complexos

de fórmula $[M(\text{dipy})_3]^{2+}$, os complexos de Fe (II) e Cr (II) têm spin baixo, mas o de Co (II), assim como o de Mn (II), têm spin alto (24). As propriedades magnéticas dos complexos de Co (II) e Cr (II) não estão de acordo, portanto, com a ordem prevista para a energia média de emparelhamento das diversas configurações. Outra anomalia ocorre nos complexos de catiões trivalentes com ditiocarbamatos: como os complexos de Fe (III) contêm isómeros electrónicos (10, 11) seria de esperar que os de Mn (III) fossem de spin baixo, mas verificou-se recentemente que são de spin alto (25). Estas anomalias observadas nos catiões de configuração d^4 podem ser provocadas pelo efeito de Jahn-Teller. A configuração de spin alto $t_{2g}^3 e_g$ será necessariamente distorcida e o emparelhamento em ambos os casos pode ter sido provocado por estas distorções. As distorções podem ter grande influência no estado de spin do catião no complexo se a intensidade do campo do ligando for próxima da energia média de emparelhamento. É de notar que o ajustamento de expressões teóricas do momento magnético aos valores experimentais obtidos para compostos contendo o complexo $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{2+}$, num largo intervalo de temperaturas (de 300 K até 80 K (26, 27) ou 20 K (28)) exige uma distorção apreciável e tem conduzido a valores contraditórios e exagerados (baixos (27) ou altos (28), conforme a expressão usada) do parâmetro k de deslocalização orbital.

Um outro resultado obtido simultaneamente por GRIFFITH (16), baseado em cálculos semelhantes aos anteriores — e implícito, também, nos resultados de TANABE e SUGANO (20, 21) — foi o seguinte: complexos octaédricos de catiões d^5 e d^6 com spin intermédio (isto é, configurações $t_{2g}^4 e_g$ e $t_{2g}^5 e_g$ e termos fundamentais ${}^4T_{1g}$ e ${}^3T_{1g}$, respectivamente) não podem existir, por serem energeticamente desfavorecidos relativamente quer aos de spin baixo quer aos de spin alto. Na verdade, para cada uma daquelas configurações, a energia do respectivo termo é sempre alguns milhares de cm^{-1} superior à dos termos fundamentais de spin alto e de spin baixo, mesmo na vizinhança do ponto de cruzamento. Estes resultados também foram contrariados experimentalmente: certos quelatos hexacoordenados de Fe (II) com ligandos mixtos, de fórmula $[\text{FeQ}_2\text{Q}']$, em que Q = dipy, phen ou 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina e Q' = oxalato ou malonato,

têm spin intermédio (29, 30). Conhecem-se outros complexos com spin intermédio quer de Fe (III) (31-34) quer de Fe (II) (35-39, 93), mas não são hexacoordenados.

2.2 — CÁLCULO PELA APROXIMAÇÃO DO CAMPO FRACO

O cálculo da energia média de emparelhamento de complexos octaédricos pela aproximação do campo fraco foi feito por JORGENSEN (39), a partir do parâmetro D da energia de emparelhamento da subcamada d de electrões dos catiões livres.

Num catião livre de configuração I^n , a energia de repulsão electrostática do centro de gravidade dos termos com spin total S é dada por (40-43):

$$n(n-1)(A_1/2) + [\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)] D \quad (1)$$

em que $\langle S(S+1) \rangle$ é o valor médio de $S(S+1)$ na configuração, dado por

$$\langle S(S+1) \rangle = (n/2)(n+2)/2 - [(2l+2)/(4l+1)] [n(n-1)/2] \quad (2)$$

e A_1 e D são independentes de n . No cálculo do centro de gravidade a energia de cada termo é pesada pelo respectivo factor de degenerescência, $(2L+1)(2S+1)$. Para configurações d^n , $A_1 = A - (14/9)B + (7/9)C$ e $D = (7/6)[(5/2)B + C]$ (41). A_1 é o valor médio global da energia de repulsão interelectrónica entre cada par de electrões l ; a segunda parcela da expressão (1), que aumenta quando S diminui, é o acréscimo de energia electrostática que provém do emparelhamento de electrões, isto é, a energia de emparelhamento (no átomo livre).

Na tabela III apresentam-se as energias de emparelhamento, $[\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)]$, para cada uma das configurações $d^4 - d^7$ e cada um dos respectivos termos com spins iguais aos dos fundamentais em complexos de spin alto e de spin baixo; bem como a respectiva diferença, P , e a energia média de emparelhamento, π , calculada a partir de P pelo mesmo processo da aproximação anterior. Embora as intensidades de campo de ligando necessárias para promover o emparelhamento sigam

Tabela III

Cálculo da energia média de emparelhamento de complexos octaédricos, em função do parâmetro D da energia de emparelhamento (aproximação do campo fraco)

	[<S(S + 1)> - S(S + 1)] D		P, energia de emparelhamento	II, energia média de emparelhamento (a), (b)
	Spin alto	Spin baixo		
d^4	0	-4 D	4 D	4 D = (14/3) (5/2 B + C) \approx 28 B
d^5	+ (4/3) D	-(20/3) D	8 D	»
d^6	+ 2 D	-4 D	6 D	3 D = (7/2) (5/2 B + C) \approx 21 B
d^7	+ D	-2 D	3 D	»

(a) Na obtenção dos valores aproximados finais usou-se a aproximação $D \approx 7B$ (44), que, aliás, contém a aproximação $C \approx 4B$ (18).

(b) Usando os mesmos parâmetros B e C que no cálculo anterior, obtidos da ref. (19), chega-se aos seguintes valores para a energia média de emparelhamento dos cátions bivalentes: Cr (II) 27,4; Mn (II) 28,0; Fe (II) 21,7; e Co (II) 22,4 (em kK).

ainda a mesma ordem que na aproximação anterior, $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$, os valores obtidos nesta aproximação são bastante maiores (10 a 20 %), excepto para a configuração d^7 , caso em que o valor é ligeiramente inferior. Como o cálculo foi feito numa aproximação de campo fraco (que só é rigorosa se Δ for muito menor que π) seria de esperar que os resultados obtidos fossem inferiores aos reais (17) e, portanto, aos anteriores. Tal não sucede por o cálculo ser baseado na energia média de todos os termos com a multiplicidade de spin dos fundamentais e não, exclusivamente, na energia dos termos fundamentais. Os resultados obtidos são,

portanto, menos exactos que os anteriores, como o próprio JORGENSEN reconhece (45).

Para comparação, fez-se o cálculo das energias médias de emparelhamento, numa aproximação de campo fraco, mas usando apenas os termos de energia mais baixa dos cátions livres com as multiplicidades de spin dos dos complexos de spin alto e de spin baixo. Na tabela IV apresentam-se as energias dos últimos (46), bem como as energias médias de emparelhamento, calculadas a partir das respectivas diferenças, P, pelo processo usado nos casos anteriores. A ordem das intensidades do campo do ligando necessárias para promover o empare-

Tabela IV

Cálculo da energia média de emparelhamento de complexos octaédricos (aproximação do campo fraco)

	Spin alto		Spin baixo		II, energia média de emparelhamento (a), (b)
	Termo	Energia	Termo	Energia	
d^4	5D	6 A - 21 B	3H	6 A - 17 B + 4 C	4 B + 4 C \approx 20 B
d^5	6S	10 A - 35 B	2I	10 A - 24 B + 8 C	5 1/2 B + 4 C \approx 21 1/2 B
d^6	5D	6 A - 21 B	1I	6 A - 15 B + 6 C	3 B + 3 C \approx 15 B
d^7	4F	3 A - 15 B	2G	3 A - 11 B + 3 C	4 B + 3 C \approx 16 B

(a) Usou-se $C \approx 4B$ (18), como nos cálculos anteriores.

(b) Usando os mesmos valores para os parâmetros B e C que nos casos anteriores (19), obtêm-se os seguintes valores numéricos: Cr (II) 18,1; Mn (II) 19,9; Fe (II) 13,3; e Co (II) 15,6 (em kK).

lhamento é ainda a mesma, mas os valores obtidos são menores (20 a 30 %) do que no caso da aproximação do campo forte, como era de esperar.

2.3 — LIMITAÇÕES E REFINAMENTO DOS CÁLCULOS

Nos cálculos anteriores, além das aproximações contidas nos próprios processos de cálculo, há várias outras causas de erro, resultantes de se ter usado um modelo muito mais simples que a realidade: ignorou-se covalência (ligações σ e, por maioria de razão, ligações π), assim como distorções do octaedro e o acoplamento spin-orbital. A covalência pode ser incluída no modelo usando valores reduzidos para os parâmetros de RACAH, da ordem dos 75 a 95 % dos dos catiões livres, para compensar o efeito nefelauxético, o que arrastará uma redução da mesma ordem de grandeza nos valores das energias médias de emparelhamento. Esta é, porém, variável de caso para caso e impossível de prever rigorosamente. A energia média de emparelhamento é, portanto, em rigor, *uma característica do complexo* (tal como a intensidade do campo do ligando), não do catião (ou da configuração d^n). Quando se fala da energia média de emparelhamento de um catião (o que é útil no aspecto prático), significa-se, em rigor, o *intervalo* onde os valores das energias médias de emparelhamento dos seus complexos se situam. Valores teóricos aproximados dos limites do intervalo para cada configuração podem ser obtidos a partir dos resultados dos cálculos anteriores: a aproximação do campo fraco, que dá resultados inferiores aos valores reais, permite obter o limite inferior do intervalo; a do campo forte, que dá resultados altos, fornece o limite superior. Na tabela V apresentam-se os valores de tais limites para catiões bivalentes. Note-se que embora os limites, quer os inferiores quer os superiores, variem na referida ordem $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$, há uma sobreposição apreciável dos intervalos, muito principalmente no caso de Co (II) e Cr (II), o que pode explicar a anomalia das propriedades magnéticas dos complexos da série $[M(\text{dipy})_3]^{2+}$, referida previamente (24).

O cálculo da energia média de emparelhamento de um dado complexo pode ser feito com mais rigor, se se conhecerem os parâmetros espectrais

do catião no mesmo; como a energia média de emparelhamento é a intensidade do campo do ligando a que os termos reais, não os fundamentais, se intersectam (47), resultados mais rigorosos exigirão refinamento das fórmulas anteriores. Os cálculos da energia média de emparelhamento dos complexos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (ambos os catiões têm configuração d^6) foram refinados, respectivamente, por GRIFFITH (47) e KONIG e SCHLAFFER (48), que corrigiram os resultados obtidos pela aproximação do campo forte, entrando em linha de conta com perturbações de segunda ordem e com o efeito de polarização — ver, por

Tabela V

Intervalos das energias médias de emparelhamento de catiões bivalentes (a)

Catião	II, energia média de emparelhamento (kK)
Cr (II)	16,3-21,2
Mn (II)	17,9-23,0
Fe (II)	12,0-15,8
Co (II)	14,0-20,2

(a) Supõe-se que os parâmetros de Racah nos complexos são 90 % dos dos catiões livres; os limites inferiores foram obtidos das expressões dadas na Tabela IV, os superiores das de Griffith, dadas na tabela II.

exemplo, ref. (49) —, que introduz uma correcção empírica. Estas correcções conduziram à fórmula (válida apenas para a configuração d^6).

$$\pi = (5/2) B + 4 C + 9 \alpha - f(B, C, \alpha)$$

em que a primeira parcela correctiva provém da correcção empírica e a segunda das perturbações de segunda ordem. α é uma constante característica do catião livre — 67 cm^{-1} para Fe(II) (50) — e $f(B, C, \alpha)$ dependerá dos parâmetros espectrais do complexo. No caso de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ o refinamento do cálculo conduz a um valor de π ligeiramente mais rigoroso ($9\alpha - f = -0,9 \text{ kK}$); no caso de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ o resultado obtido não tem significado, pois os parâmetros de RACAH foram obtidos de uma interpretação errada das bandas do espectro

electrónico (51). Note-se, finalmente, que as duas parcelas correctivas têm sinal contrário e a mesma ordem de grandeza (centenas de números de onda), pelo que este refinamento não parece valer muito a pena (12).

Um outro refinamento que o cálculo da energia média de emparelhamento deveria incluir são as distorções do octaedro. Cálculos da variação do parâmetro Δ com estas (num modelo electrostático) (52) provam que o valor deste parâmetro se pode afastar consideravelmente do valor para o octaedro não distorcido, mesmo para distorções tão pequenas como as encontradas experimentalmente em complexos hexacoordenados. Em consequência, é de esperar que a energia média de emparelhamento varie com as distorções; a variação dependerá não só da extensão como também do tipo destas. Recentemente, HARRIS (53, 54) estudou o efeito de distorções tetragonais no estado fundamental de spin de complexos octaédricos de Fe (III), tendo, de facto, encontrado uma variação apreciável da energia média de emparelhamento com o parâmetro de distorção (cf. fig. 4 da ref. 53). No entanto, também este refinamento não parece valer muito a pena, quer porque as correcções que introduz são pequenas quando comparadas com a imprecisão da determinação experimental da energia média de emparelhamento (ver a seguir), quer porque o comportamento na vizinhança do ponto de cruzamento é muito complexo (1, 12, 55).

3 — DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO

Um método óbvio de determinar experimentalmente a energia média de emparelhamento de um catião é preparar uma série de complexos dele, com intensidade do campo do ligando variável num intervalo que inclua o ponto de cruzamento e, a partir dos respectivos espectros electrónicos de transições $d-d$, determinar as respectivas intensidades do campo do ligando. A energia média de emparelhamento será o intervalo compreendido entre o máximo de intensidade do campo do ligando em complexos de spin alto e o mínimo do mesmo parâmetro em

complexos de spin baixo. Este método é, porém, muito limitado, quer porque é impossível variar continuamente a intensidade do campo do ligando, quer porque, em certos casos, é difícil, ou mesmo impossível, interpretar convenientemente os espectros de modo a obter valores seguros para o mesmo parâmetro.

No entanto, o conhecimento experimental que se tem actualmente de complexos de Fe (II) permite aplicar o método a este catião. O facto deve-se a que a energia média de emparelhamento do catião, que a teoria prevê ser menor que a de qualquer outro catião bivalente, é proporcionada por seis átomos coordenados de azoto de ligandos polidentados. Como o azoto coordena facilmente com o catião e se preparou já um grande número de complexos dele com ligandos azotados, pode-se obter valores experimentais bastante exactos para a energia média de emparelhamento do catião Fe (II). Isto não sucede ainda com os outros catiões. Na tabela VI apresentam-se alguns ligandos de azoto, cujos complexos hexacoordenados (supostos muito aproximadamente octaédricos) de Fe (II), Ni (II) e Co (II) foram isolados, bem como as seguintes propriedades destes: intensidades do campo do ligando dos complexos de Fe (II) e Ni (II), obtidos dos espectros electrónicos, e tipos de spin dos complexos de Fe (II) e Co (II), obtidos das respectivas propriedades magnéticas. Os valores da intensidade do campo do ligando dos complexos de Ni (II) foram obtidos da posição do centro da banda do espectro $d-d$ correspondente à transição ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (em O_h) (56). Os valores correspondentes dos complexos de Fe (II) de spin alto, da posição do centro da banda correspondente à transição ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ (em O_h) (56). Contudo, como a degenerescência de 5E_g é, em geral, destruída por distorções, esta banda é assimétrica ou formada por duas componentes, sendo impossível obter o parâmetro Δ muito precisamente. No caso de complexos de Fe (II) de spin baixo a intensidade do campo do ligando não é dada directamente pela posição de nenhuma das bandas permitidas pela regra de selecção da multiplicidade de spin, dependendo da posição quer de bandas permitidas quer de bandas proibidas pela mesma (51); em consequência, a sua determinação exige uma interpretação completa do espectro de transição $d-d$. Esta é, em geral, difícil, por haver bandas de trans-

ferência de carga sobrepostas às de transições $d-d$. No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$, que se situa um pouco além do ponto de cruzamento (17), uma indicação aproximada do valor de Δ (16,5–19,0 kK) foi, porém, obtida no estudo de espectros de cristais com luz polarizada (51).

Na tabela VI os ligandos estão ordenados por ordem crescente da intensidade do campo do ligando nos respectivos complexos de Fe (II), e, em caso de igualdade desta, por ordem crescente do mesmo

parâmetro nos correspondentes complexos de Ni (II). A tabela mostra que, se Δ é maior que cerca de 12,0 kK, os complexos de Fe (II) existem como isómeros de spin. Este valor é um limite inferior para a energia média de emparelhamento e está razoavelmente de acordo com o valor obtido por cálculo (tabela v). Por outro lado, o intervalo de valores em que a intensidade do campo do ligando de $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$ se situa, sugere um valor alguns kK acima de 12,0 kK para o limite superior da energia

Tabela VI

Intensidades do campo do ligando e propriedades magnéticas de complexos hexacoordenados de Fe (II), Ni (II) e Co (II). (1)

Ligando	Δ , kK (2)		Propriedades magnéticas (3)		$\Delta_{\text{Fe}}/\Delta_{\text{Ni}}$
	Fe (II)	Ni (II)	Fe (II)	Co (II)	
im (6)	11,0 ⁶⁰	10,0 ⁶¹	SA ⁶⁰	SA ⁶¹	1,04
NH ₃ (6)	11,15 ⁽⁵⁾	10,8 ⁽⁴⁾	SA ⁽⁵⁾	SA ⁷	1,03 ⁽⁵⁾
MeDPMA (2)	10,8 ⁽⁶⁾	10,5 ⁽⁶⁾	SA ⁽⁶⁾		1,03
en (3)	11,4 ⁽⁵⁾	11,2 ⁽⁴⁾	SA ⁽⁵⁾	SA ⁷	1,02 ⁽⁵⁾
Pdmh (3)	11,6 ⁽⁵⁾	10,4 ⁽⁴⁾	SA ⁽⁵⁾	SA ⁶²	1,11 ⁽⁵⁾
pyi (3)	11,9 ^{1,63}	11,4 ¹	IS ^{1,63,64}		1,04
pyim (3)	11,9 ¹	11,5 ^{1,65}	IS ^{1,66}	SA ^{1,65}	1,04
pyb (3)	12,0 ¹	11,5 ^{1,65}	IS ¹	SA ^{1,65}	1,04
dpva (3)	12,0 ^{67,68}	11,1 ⁶⁸⁻⁷⁰	SA ^{67,68}	SA ⁷¹	1,08
pythiaz (2)	12,3 ⁷²	— ⁷³	IS ⁷²	SA ⁷³	
B(pz) ₃ ⁻ (2)	12,5 ⁷⁴	11,8(d), ⁷⁵	IS ^{74,76}	SA ⁷⁵	1,06
pic (3)	— ⁷⁷	11,6 ⁽⁵⁾	IS ⁷⁷	SA ⁷⁸	
papth (2)	— ⁷⁹	— ⁷³	IS ⁷⁹	SA ⁷³	
Mephen (3)	— ⁸⁰	— ⁸¹	IS ⁸⁰		
PPA	? ⁹⁴	11,7 ⁽⁵⁾	IS ⁹⁴		
DPMA (2)	? ⁽⁶⁾	12,55 ⁽⁶⁾	SB ⁽⁶⁾		
dipy (3)	16,5-19,0 ⁵¹	12,7 ⁽⁶⁾	SB ⁽⁶⁾	SA ²⁴	1,30-1,49
phen (3)	? ⁽⁶⁾	12,7 ⁽⁶⁾	SB ⁽⁶⁾	SA ²⁴	
PMAP (2)	? ⁽⁶⁾		SB ⁽⁶⁾	IS ^{82,82}	
tpya (2)	? ⁶⁸	12,8 ⁸⁴⁻⁸⁷	SB	IS ⁸⁸	

(1) Os ligandos são designados pelas respectivas abreviaturas; os nomes, correspondentes a estas, que lhes foram dados pelos respectivos autores, são dados em apêndice. Entre parênteses, após cada ligando, indica-se o número de ligandos coordenados ao cátion nos complexos.

(2) Significa que o complexo foi preparado, mas o respectivo espectro de transições $d-d$ não foi obtido; ? significa que o parâmetro Δ não pôde ser obtido do espectro (ver texto).

(3) SA, spin alto; SB, spin baixo; IS, isomerismo de spins.

(4) Espectro de *tris*-(1-pirazolil)borato.

(5) Dados da ref. 58.

(6) Dados da ref. 59.

média de emparelhamento, o que está, também, em razoável acordo com o valor obtido por cálculo na aproximação do campo forte (tabela v).

Os resultados experimentais acumulados sugerem, portanto, a existência de um intervalo *neutro* de valores da intensidade do campo do ligando entre os de complexos de spin alto e os de complexos de spin baixo, no qual se situa a energia média de emparelhamento. A ocorrência deste intervalo neutro é previsível pela teoria do campo do ligando: nos complexos de spin baixo, as distâncias do catião central aos átomos coordenadores do ligando são menores e, em consequência, a intensidade do campo do ligando será maior (supondo constantes todos os outros factores). GRIFFITH (3) previu que um complexo só será tipicamente de spin alto ou de spin baixo se for $|\Delta - \pi| \gtrsim 2$ kK, o que conduz a uma largura de alguns kK para o intervalo neutro, de acordo com o que os resultados experimentais mostram. Um valor da mesma ordem de grandeza é, também, esperado de uma estimativa de ORGEL, segundo a qual ocorre um aumento de cerca de 20 % no parâmetro Δ quando cada dois electrões emparelham (57).

A determinação experimental da energia média de emparelhamento foi feita por um processo diferente por ROBINSON e colaboradores (58) e NELSON e RODGERS (59). Estes autores usaram a intensidade do campo do ligando de complexos de Ni (II) para comparação e referência, o que é uma boa ideia porque aquele parâmetro se situa numa escala contínua, ao passo que o dos correspondentes complexos de Fe (II) se situam numa escala com uma descontinuidade no ponto de cruzamento. Na tabela vi apresentam-se, também, as intensidades do campo do ligando dos complexos de Ni (II), bem como a razão destas para as dos correspondentes complexos de Fe (II). É de notar que, como a ordem dos ligandos pela qual a intensidade do campo do ligando dos complexos de Fe (II) aumenta não é exactamente a ordem pela qual a dos complexos de Ni (II) aumenta, é impossível determinar um valor de Δ para complexos de Ni (II) ao qual corresponda emparelhamento dos complexos de Fe (II). NELSON e RODGERS (59), baseados em dados mais limitados, obtiveram o valor 11,6-11,7 kK para tal limite. Por outro lado, a razão dos parâmetros Δ Fe/ Δ Ni não decresce uniformemente quando Δ aumenta (e tende para o

ponto de cruzamento) como os dados mais limitados recolhidos por ROBINSON e colaboradores (58) sugeriram. O respectivo valor varia ao acaso, perto de 1,1, para ligandos perto do ponto de cruzamento (que formem complexos de Fe (II) de spin alto). Ambas estas variações são de esperar, se se atender a que os valores de Δ determinados experimentalmente não são muito preciosos e a que as diferenças de covalência e distorções entre complexos de Fe (II) e complexos de Ni (II) variam de ligando para ligando. Os dados sugerem, porém, que é de esperar isomerismo de spins num complexo de Fe (II) se a intensidade do campo do ligando do correspondente complexo de Ni (II) se situar no intervalo 11,5-12,0 kK.

Os dados sobre as propriedades magnéticas de complexos de Co (II) apresentados na tabela vi mostram que, para os ligandos cujos complexos de Fe (II) existem sob a forma de isómeros de spin, os correspondentes complexos de Co (II) são ainda de spin alto; isto é, verifica-se a relação $\pi(d^7) > \pi(d^6)$, obtida nos cálculos. O isomerismo de spins em complexos de Co (II) ocorre com ligandos que proporcionam uma intensidade de campo de ligando ligeiramente superior — acima de cerca de 12,5 kK nos correspondentes complexos de Ni (II).

4 — ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO E TRANSIÇÕES DE SPIN

Quando se passa de um complexo tipicamente de spin alto (com Δ máximo) para um complexo tipicamente de spin baixo (com Δ mínimo) há um aumento brusco da intensidade do campo do ligando, que passa do limite inferior ao limite superior do intervalo da energia média de emparelhamento. A relação seguinte é uma consequência da discussão anterior:

$$\Delta (\text{spin alto}) < \pi < \Delta (\text{spin baixo}) \quad (3)$$

Quando a intensidade do campo do ligando se situa no intervalo compreendido entre os limites da energia média de emparelhamento, ocorre isome-

risimo de spins e há, portanto, dois parâmetros Δ , um referente à forma de spin alto, outro referente à forma de spin baixo, os quais são justamente os referidos limites. A relação (3) é também válida neste caso; esta mesma relação foi obtida, previamente, para este caso particular, a partir das curvas de energia molecular total para as formas de spin alto e de spin baixo (11).

Note-se, porém, que os limites calculados ou obtidos experimentalmente para o intervalo das energias médias de emparelhamento, isto é, para as zonas onde ocorre isomerismo de spins, não são absolutos. Os primeiros dependem dos valores dos parâmetros espectrais, que são fixados arbitrariamente para cada catião (90 % dos dos catiões livres, no caso dos valores numéricos da tabela v), mas variam, de facto, de complexo para complexo. Os limites experimentais variam, também, por exemplo com a natureza dos átomos coordenadores e com as distorções, só sendo constantes se estas características se mantiverem também constantes. Não é de surpreender, portanto, que um complexo com intensidade do campo do ligando dentro do intervalo das energias médias de emparelhamento tenha eventualmente comportamento típico de spin alto ou de spin baixo. Ou que, pelo contrário, o fenómeno de isomerismo de spins ocorra, por vezes, quando seria de esperar comportamento normal, isto é, quando a intensidade do campo do ligando tem um valor fora (mas não muito afastado) do referido intervalo. O fenómeno ocorre, por exemplo, no complexo $[\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2]$, que tem $\Delta = 11,2$ kK (à temperatura ambiente) (89), inferior ao limite 12,0 kK, encontrado atrás, o que se deve, provavelmente, a uma distorção apreciável da estrutura octaédrica.

5 — VARIACÃO DA ENERGIA MÉDIA DE EMPARELHAMENTO COM A TEMPERATURA E A PRESSÃO

Embora as propriedades magnéticas de complexos com $\Delta \approx \pi$ à temperatura ambiente (e à pressão normal) possam ter valores anómalos, as anomalias só são apreciadas em toda a sua extensão quando as referidas propriedades são medidas a temperatura, ou pressão, variáveis. Em consequência, é pertinente discutir o modo como uma descida

de temperatura ou um grande aumento de pressão afectam os resultados anteriores, em particular a validade da expressão (3).

O estudo experimental de espectros de transição $d-d$ de complexos de spin alto a temperatura variável mostrou que o parâmetro Δ aumenta com o arrefecimento (cerca de 1 % por 100 K) (90). Isto sugere que a um arrefecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura de ebulição do azoto líquido corresponde um deslocamento do limite inferior do intervalo das energias médias de emparelhamento de algumas centenas de números de onda, no sentido das energias mais altas. Esta translação é pequena mas pode ser relativamente importante na vizinhança do ponto de cruzamento. Além disso, é difícil separar a verdadeira variação de Δ com a temperatura (devida a variação da separação dos termos) de efeitos vibracionais, pois que estes são afectados pela temperatura.

Semelhantemente, o estudo experimental de espectros a pressões elevadas mostrou que Δ aumenta com o aumento de pressão (90), o que sugere a ocorrência de uma translação do limite inferior do intervalo das energias de emparelhamento, no sentido das energias mais elevadas, quando a pressão aumenta. Há, aliás, confirmação experimental desta translação: quando o complexo $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)]\text{SiF}_6$ é sujeito à pressão de 120 kbars, Δ aumenta de 10,5 kK (à pressão normal) para 12,5 kK, já dentro do intervalo onde é de esperar que ocorra isomerismo de spins. No entanto, não se notou qualquer sinal de desaparecimento da banda correspondente à transição ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ (em O_h) ou de aparecimento de outras bandas (91).

É de esperar que o limite superior das energias médias de emparelhamento se desloque do mesmo modo que o inferior, quando a pressão aumenta ou a temperatura diminui. No entanto, as translações são, provavelmente, mais pequenas, já que as ligações metal-ligando são mais curtas no caso dos complexos de spin baixo.

Em conclusão, parece provável que a zona neutra entre complexos de spin alto e complexos de spin baixo se desloque para energias ligeiramente mais altas com o arrefecimento ou o aumento de pressão. No entanto, a relação (3) é ainda válida para as transições de spin, isto é, a temperatura ou pressão variável. De facto, em todas as transições de spin até agora estudadas, o momento magnético decresce

com o arrefecimento ou com o aumento de pressão (1). Quer dizer, a forma de spin alto é mais estável a temperaturas mais elevadas ou a pressões mais baixas, enquanto a de spin baixo é mais estável a temperaturas mais baixas ou pressões mais altas. Em consequência, na expressão (3), Δ (spin alto) refere-se à forma de spin alto a temperaturas mais altas (ou pressões mais baixas), enquanto que Δ (spin baixo) se refere à forma de spin baixo a baixas temperaturas (ou pressões mais elevadas). Quer dizer, os parâmetros são, respectivamente, o valor mais baixo de Δ (spin alto) e o valor mais alto de Δ (spin baixo), pelo que a expressão (3) é ainda válida no caso de transição de spin. Note-se que a desigualdade da direita da referida expressão nunca foi verificada directamente por via experimental; no entanto, cálculos aproximados baseados em dados referentes a transições de spin em complexos de Fe (III) (11) e Fe (II) (92) suportam a validade da mesma.

6 — CONCLUSÕES

Em resumo, os resultados de cálculos da energia média de emparelhamento e os dados experimentais reunidos neste artigo permitem tirar as conclusões que se seguem:

A energia média de emparelhamento de um catião não é um simples valor numérico do parâmetro Δ , ao qual ocorre mudança do tipo de spin nos complexos do catião. Pelo contrário, há um intervalo de alguns kK entre o valor máximo de Δ em complexos de spin alto e o valor mínimo do parâmetro em complexos de spin baixo de um dado catião. Cálculos dos limites deste intervalo para o catião Fe (II), confirmados por dados experimentais obtidos no estudo de um grande número de complexos, permitiram concluir que o mesmo está compreendido entre 12,0 kK e cerca de 17 kK. Para os outros catiões dispõe-se apenas de valores calculados (tabela v), os quais carecem de confirmação experimental.

Quando a intensidade do campo do ligando de um complexo se situa no referido intervalo, o parâmetro Δ não é bem definido: há dois isómeros de spins do complexo, cada um com seu parâmetro Δ ; os dois parâmetros Δ são os extremos do intervalo que separa os complexos de spin alto dos de spin

baixo. É por esta razão que os diagramas de Tanabe e Sugano, embora mostrem a mudança de tipo de spin dos complexos no ponto de cruzamento dos termos fundamentais, não podem ser usados para interpretar o comportamento de complexos na vizinhança deste (11, 12).

Finalmente, quando o isomerismo de spins é estudado a temperatura variável (transição de spin) verifica-se a expressão (3).

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Fundação Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de bolsas de estudo, e ao Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, dispensa de serviço lectivo. Agradece-se ao Doutor D. M. L. Goodgame, do Imperial College of Science and Technology, Londres, numerosas trocas de impressões sobre o assunto.

APENDICE

Abreviaturas dos nomes de ligandos

dipy	— 2,2'-dipiridil
B(pz) ₃ ⁻	— tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
DPMA	— di(2-piridilmetil)amina
dpya	— di(2-piridil)amina
en	— etilenodiamina
im	— imidazola
MeDPMA	— di(2-piridilmetil)metilamina
Mephen	— 2-metil-1,10-fenantrolina
papth	— 2-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)tiázola
Pdmh	— 2-piridinaldimetil-hidrazona
phen	— 1,10-fenantrolina
pic	— 2-aminometilpiridina
PMAP	— 2-(2'-piridilmetilenoaminometil)piridina
PPA	— N'-(2-piridilmetil)picolinamidina
pyb	— 2-(2'-piridil)benzimidazola
pyi	— 2-(2'-piridil)imidazola
pym	— 2-(2'-piridil)imidazolina
pythiaz	— 2-(2-piridil)-4-(2-piridil)tiázola
tpya	— tri-(2-piridil)amina

BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», University of London, 1971
2. Griffith, J. S. e Orgel, L. E., *Quart. Rev. (London)*, **11**, 381 (1957).
3. Griffith, J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 229 (1956).
4. Figgis, B. N., «Introduction to Ligand Fields», Interscience, New York, 1966, p. 258.

5. Figgis, B. N. e Lewis, J., «The Magnetochemistry of Complex Compounds», in «Modern Coordination Chemistry», ed. J. Lewis e R. G. Wilkins, Interscience, New York, 1960, p. 406.
6. Earnshaw, A., «Introduction to Magnetochemistry», Academic Press, New York, 1968, p. 34.
7. Figgis, B. N. e Lewis, J., *Progr. Inorg. Chem.* (ed. F. A. Cotton), **6**, 37 (1964).
8. Figgis, B. N. e Lewis, J., *Tech. Inorg. Chem.* (ed. X. Jonassem e Y. Weissner), **4**, 137 (1964).
9. Barefield, E. K., Busch, D. H. e Nelson, S. M., *Quart. Rev. (London)*, **22**, 457 (1968).
10. White, A. H., Roper, R., Kotot, E., Waterman, H. e Martin, R. L., *Australian J. Chem.*, **17**, 294 (1964).
11. Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. e White, A. H., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **280**, 235 (1964).
12. Martin, R. L. e White, A. H., *Trans. Metal Chem.*, (ed. R. L. Carlin), **4**, 113 (1968).
13. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 75.
14. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 191.
15. Griffith, J. S., *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 676 (1956).
16. Griffith, J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 1 (1956).
17. Orgel, L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1819 (1955).
18. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1961, p. 111.
19. Catalan, M. A., Rohrlich, F. e Shenstone, A. G., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **221**, 421 (1954).
20. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
21. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).
22. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 237.
23. Orgel, L. E., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004 (1955).
24. Burstall, F. H. e Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 3570 (1952).
25. Golding, R. M., Healy, P., Newman, P., Sinn, E., Tennant, W. C. e White, A. H., *J. Chem. Phys.*, **52**, 3105 (1970).
26. Earnshaw, A., Larkworthy, L. F., Patel, K. C., Patel, K. S., Carlin, R. L. e Terezakis, E. G., *J. Chem. Soc., A*, 511 (1966).
27. Terezakis, E. G. e Carlin, R. L., *Inorg. Chem.*, **6**, 2125 (1967).
28. Lutz, P. M., Long, G. J. e Baker, W. A., *Inorg. Chem.*, **8**, 2529 (1969).
29. Konig, E. e Madeja, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4528 (1966).
30. Konig, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **7**, 1848 (1968).
31. Griffith, J. S., *Discussions Faraday Soc.*, **26**, 81 (1959).
32. Hoskins, B. F., Martin, R. L. e White, A. H., *Nature*, **211**, 627 (1966).
33. Martin, R. L. e White, A. H., *Inorg. Chem.*, **6**, 712 (1967).
34. Wickmann, H. H. e Trozzolo, A. M., *Inorg. Chem.*, **7**, 63 (1968).
35. Jones, J. G. e Twigg, M. V., *Inorg. Chem.*, **8**, 2018 (1969).
36. Lever, A. B. P., *J. Chem. Soc.*, 285 (1961).
37. Chatt, J. e Shaw, B. L., *J. Chem. Soc.*, 285 (1961).
38. Earnshaw, A., King, E. A. e Larkworthy, L. F., *J. Chem. Soc., A*, 2459 (1969).
39. Jorgensen, C. K., *Advan. Chem. Phys.*, (ed. G. Pirogine), **7**, 47 (1965).
40. Jorgensen, C. K., *Solid State Phys.*, **13**, 375 (1962).
41. Jorgensen, C. K., «Orbitals in Atoms and Molecules», Pergamon Press, London, 1962, p. 22.
42. Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **2**, 309 (1959).
43. Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **5**, 271 (1962).
44. Jorgensen, C. K., *Mol. Phys.*, **6**, 43 (1963).
45. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 51.
46. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 86.
47. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 132.
48. Konig, E. e Schlafer, H. L., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **34**, 355 (1962).
49. Griffith, J. S., «The Theory of Transition Metal Ions», University Press, Cambridge, 1961, p. 83.
50. Trees, R. E., *Phys. Rev.*, **85**, 382 (1952).
51. Palmer, R. A. e Piper, T. S., *Inorg. Chem.*, **5**, 865 (1966).
52. Machado, A. A. S. C., Resultados não publicados.
53. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 119 (1968).
54. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 155 (1968).
55. Machado, A. A. S. C., A submeter.
56. Lever, A. B. P., «The Crystal Field Splitting Parameter Dq: Calculation and Significance», in «Werner Centennial», *Advan. Chem. Ser.* (ed. Gould), **62**, 430 (1967).
57. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 128.
58. Robinson, M. A., Curry, J. D. e Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, **2**, 1178 (1963).
59. Nelson, S. M. e Rodgers, J., *J. Chem. Soc., A*, 272 (1968).
60. Burbridge, C. D. e Goodgame, D. M. L., *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 231 (1970).
61. Eilbeck, W. J., Holmes, F. e Underhill, A. E., *J. Chem. Soc., A*, 757 (1967).
62. Robinson, M. A. e Busch, D. H., *Inorg. Chém.*, **2**, 1171 (1963).
63. Dosser, R. J., Eilbeck, W. J., Underhill, A. E., Edwards, P. R. e Johnson, C. E., *J. Chem. Soc. A*, 810 (1969).
64. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *Inorg. Chem.*, **8**, 2031 (1969).
65. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *Inorg. Chim. Acta.*, no prelo.
66. Goodgame, D. M. L. e Machado, A. A. S. C., *J. Chem. Soc., D*, 1420 (1969).
67. Burbridge, C. D. e Goodgame, D. M. L., *J. Chem. Soc., A*, 694 (1967).

68. McWhinnie, W. R., Poller, R. C. e Thevarasa, M., *J. Chem. Soc., A*, 1671 (1967).
69. Burbridge, C. D. e Goodgame, D. M. L., *J. Chem. Soc., A*, 237 (1968).
70. Burley, T. J. e Robinson, M. A., *Inorg. Chem.*, 7, 33 (1968).
71. Goodgame, M., *J. Chem. Soc., A*, 63, (1966).
72. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, 21, 2881 (1968).
73. Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, 17, 1366 (1964).
74. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3158 (1967).
75. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3148 (1967).
76. Jesson, J. P., Weiher, J. F. e Trofimenko, S., *J. Chem. Phys.*, 48, 2058 (1968).
77. Renovitch, G. A. e Baker, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6377 (1967).
78. Sutton, G. J., *Australian J. Chem.*, 13, 472 (1960).
79. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, 20, 479 (1967).
80. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, 21, 83 (1968).
81. Ainscough, E. W. e Plowman, R. A., *Australian J. Chem.*, 23, 699 (1970).
82. Lions, F. e Martin, K. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2733 (1957).
83. Stoufer, C., Smith, D. W., Clevenger, E. A. e Norris, T. E., *Inorg. Chem.*, 5, 1167 (1966).
84. McWhinnie, W. R., Kulasingam, G. C. e Draper, J. C., *J. Chem. Soc., A*, 1199 (1966).
85. Kulasingam, G. C. e McWhinnie, W. R., *J. Chem. Soc., A*, 1253 (1967).
86. Kulasingam, G. C., Lancaster, J. C., McWhinnie, W. R. e Watts, X., *Spectrochim. Acta.*, 26 A, 835 (1970).
87. Kulasingam, G. C. e McWhinnie, W. R., *J. Chem. Soc., A*, 254 (1968).
88. Barnard, F. B. P., Chamberlain, A. T., Kulasingam, G. C., McWhinnie, . e Dosser, R. J., *J. Chem. Soc., D*, 520 (1970).
89. Konig, E., Madeja, K. e Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1146 (1968).
90. Jorgensen, C. K., «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 145 e referências.
91. Stephens, D. R. e Drickamer, H. G., *J. Chem. Phys.*, 35, 424 (1961).
92. Konig, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, 6, 48 (1967).
93. Halpenny, M. T., Hartley, J. C. e Venanzi, L. M., *J. Chem. Soc., A*, 627 (1967).
94. Boylan, M. J., Nelson S. M. e Deeney, F. A., *J. Chem. Soc., A*, 976 (1971).

ABSTRACT

The mean pairing energy of hexa-co-ordinate complexes and its relationship with spin transitions are discussed. A survey of results of calculations of the mean pairing energy shows that the ligand field strengths of high-spin complexes of a cation and those of its low-spin ones are separated by a range of a few kK. Experimental data on Fe (II) complexes confirm these results. Such neutral range is comprised between 12.0 and ca. 17 kK for this cation. Spin transitions occur when the ligand field strength falls within this range. The variation of the latter with cooling or high pressures is discussed.



ESTUDOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO (1)

Absorção de sulfureto de hidrogénio e de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas

Verificou-se que a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida, desde que sejam satisfeitas certas condições, e determinaram-se coeficientes de difusão de sulfureto de hidrogénio e várias aminas na água. Absorveu-se sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas num modelo laboratorial de coluna de enchimento e num vaso de agitação com o objectivo de verificar qual dos modelos mais correntemente utilizados para descrever o processo de absorção — o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície — é mais apropriado. Este sistema permite uma boa verificação devido aos coeficientes de difusão das aminas variarem apreciavelmente. Os resultados obtidos mostraram inequivocamente que o modelo de renovação de superfície é o modelo indicado para descrever o processo de absorção. Absorveu-se ainda dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num jacto laminar e verificou-se que o efeito das correntes de convecção que aparecem neste processo de absorção e que fazem com que a teoria da penetração não seja para ele seguida é tanto mais importante quanto maior for a concentração da amina e a pressão parcial do gás.

1 — INTRODUÇÃO

Pode dizer-se, sem exagero, que o processo de absorção de gases em líquidos é tão antigo como a própria indústria química. Cerca de 1830, por exemplo, William Gossage encheu um moinho de vento abandonado com pequenos cavacos de madeira sobre os quais fez correr água, para nesta absorver ácido clorídrico. Possivelmente, este facto marca a invenção da primeira torre de absorção, tendo o princípio sido protegido por uma patente britânica de 1836. Por esta altura, Gay Lussac introduziu o uso de colunas de enchimento para proceder à absorção dos óxidos de azoto que se formam na fabricação de ácido sulfúrico, pelo processo das câmaras de chumbo. Na moderna indústria química existe um grande número de situações em que um gás deve ser absorvido por um líquido. Uma destas situações, que maior importância tem, surge no problema da eliminação do dióxido de carbono das misturas gasosas que vão ser utilizadas na síntese do amoníaco.

O projecto das primitivas torres de absorção era inteiramente baseado na experiência. Os primeiros estudos teóricos datam de 1923 e 1924, quando WHITMAN e LEWIS propuseram a chamada *teoria da camada de transição* (34, 62). Durante muitos anos os métodos de projecto de colunas de absorção foram baseados neste conceito, muito embora a teoria nunca tivesse sido verificada experimentalmente. A partir de 1951, quando a ideia de *renovação de superfície*, introduzida por HIGBIE em 1935 (23), foi retomada e desenvolvida por DANCKWERTS (7), deu-se um ressurgimento dos estudos teóricos e experimentais sobre o problema da absorção de gases em líquidos. Isto deveu-se principalmente ao facto de os chamados *modelos de renovação de superfície*, então propostos, admitirem que o mecanismo de transferência consistia numa sucessão de fenómenos do género dos descritos pela chamada *teoria da penetração*, conhecida desde há muito, e que não é mais que a solução transiente da equação de continuidade para

(1) Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente neste número da Revista, continuando nos dois próximos. Para maior facilidade de consulta, fornece-se já a lista de bibliografia (vd. pág. 132).

líquidos em repouso quando existe transporte por difusão. Através de determinações experimentais de velocidades de absorção de gases em líquidos em repouso, seria possível utilizar os modelos de Higbie e Danckwerts para prever velocidades de absorção em colunas de enchimento, sem necessidade de se conhecerem explicitamente quaisquer quantidades físico-químicas, como solubilidades, coeficientes de difusão e outras. Os primeiros trabalhos neste sentido foram realizados por DANCKWERTS e KENNEDY em 1954 (13), e desde então outros se lhes seguiram. Estes trabalhos, além de terem permitido concluir que nas circunstâncias usuais não existe qualquer *resistência superficial* na absorção de gás, e de terem permitido determinar certas grandezas físico-químicas de interesse, mostraram que a *teoria da penetração* é aplicável num certo número de situações simples. Os modelos laboratoriais que mais largamente foram utilizados nestes estudos foram o aparelho de jacto laminar e a coluna de *parede molhada*. Os estudos de absorção gás-líquido recentemente realizados e que mais larga aplicação poderão vir a ter devem-se a DANCKWERTS e GILLHAM (12), que procuraram o uso de um modelo laboratorial, tal como um vaso simplesmente agitado, para simular o comportamento de aparelhagem industrial de absorção.

Aos modelos de Whitman e de Higbie-Danckwerts seguiram-se outros elaborados a partir destes, mas nos quais a concordância com resultados experimentais foi conseguida à custa de um aumento de complexidade.

O trabalho que se relata nesta dissertação constitui uma contribuição tendente a esclarecer qual dos modelos que se revelaram de maior utilidade para descrever a absorção de gases em líquidos se verifica em algumas situações de interesse. Devido à importância que — como é natural — para a completa formulação destes modelos, têm as equações de definição do coeficiente de difusão (1.ª lei de Fick), e a equação de continuidade (ou de conservação de massa), parece-nos conveniente, por uma questão de sistematização, começar por apresentar com algum pormenor estas equações. Isto terá ainda a vantagem de nos permitir salientar mais facilmente as hipóteses implicadas nas equações utilizadas na formulação destes modelos e qual a sua natureza.

1.1 — DIFUSÃO

Sendo a absorção gás-líquido um processo em que ocorre transferência de massa, os fenómenos de difusão tendem necessariamente a assumir grande relevo. Vamos passar a considerá-los nos casos de interesse para o presente estudo.

1.1.1 — Difusão em gases

A teoria cinética dos gases explica satisfatoriamente o fenómeno de difusão nos gases. Suponhamos que temos um tubo dividido em duas partes por uma membrana. Uma das metades do tubo contém um gás A e a outra um gás B, ambos à mesma pressão. Se a membrana for retirada, o gás A começa, progressivamente, a diluir-se no seio de B, e vice-versa, até que a composição da mistura gasosa seja uniforme. Esta difusão mútua dos dois gases é devida à agitação térmica de natureza estatística das moléculas dos dois gases.

De acordo com a teoria cinética dos gases, se a pressão e a temperatura forem uniformes e desprezando a acção da gravidade, o número de moles de A, N_A , que atravessa na unidade de tempo uma secção de área unitária normal à direcção do eixo dos xx (1), no sentido das concentrações decrescentes de A, é

$$N_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (1)$$

em que D_{AB} é o coeficiente de difusão de A em B, e c_A a concentração de A (moles por unidade de volume). Como a pressão do sistema se mantém constante, e o componente B se difunde em sentido oposto ao do componente A, tem-se (2)

$$N_A = -N_B = +D_{BA} \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Neste caso a densidade de corrente de difusão de A [expressa em mol/(cm² s)] é definida por

$$\vec{N}_A = -D_{AB} \text{grad } c_A, \quad (2)$$

equação que é conhecida por primeira lei de Fick.

(1) Coincidente com o eixo do tubo.

(2) Como $c_A + c_B = P/RT$, tem-se $\partial c_A / \partial x = -\partial c_B / \partial x$ o que mostra que $D_{AB} = D_{BA}$.

O fluxo do vector \vec{N}_A através de um elemento de área dS , cuja seminormal é \vec{n} , é dado por

$$(\vec{N}_A, \vec{n}) dS$$

que representa o número de moles de A que atravessam dS na unidade de tempo.

Se, no tubo anterior contendo os gases A e B, ao processo de difusão se sobrepuer um movimento sensível das moléculas de A, as equações (1) e (2) deixam de ser aplicáveis. É o que sucede se for criado um sistema em regime permanente, no qual a pressão parcial de A em cada uma das extremidades do tubo seja mantida em dois valores diferentes mas constantes, e de tal modo que a pressão total seja uniforme. Nestas condições, A é transferido por difusão a ritmo constante de uma para outra extremidade do tubo, e o número de moles de A que atravessam na unidade de tempo uma secção de área unitária normal ao eixo dos xx será

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} + N_A y_A \quad (3)$$

em que y_A é a fracção molar de A. Integrando esta equação entre as extremidades do tubo, de coordenadas x_1 e x_2 , onde a fracção molar de A é respectivamente y_{A_1} e y_{A_2} , obtém-se

$$N_A = \frac{D_{AB}P}{RT(x_2 - x_1)} \ln \left(\frac{1 - y_{A_2}}{1 - y_{A_1}} \right)$$

ou seja

$$N_A = \frac{D_{AB}P}{RT(x_2 - x_1)} \frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{p_{B_{lm}}}$$

em que P é a pressão total, p_{A_1} e p_{A_2} são as pressões parciais de A em cada uma das extremidades do tubo, e $p_{B_{lm}}$ é a média logarítmica das pressões parciais de B em cada uma destas extremidades. No caso de a fracção molar de A ser muito

pequena, esta equação pode escrever-se com suficiente aproximação

$$N_A = \frac{D_{AB}P}{RT(x_2 - x_1)} (y_{A_1} - y_{A_2})$$

que é, evidentemente, solução da equação (1). É esta a equação geralmente utilizada nos estudos de transferência de massa por difusão, em regime permanente, através de camadas de transição.

No caso de existir tanto transferência de A como de B, tem-se

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} + (N_A + N_B)y_A \quad (4)$$

sendo o vector densidade de corrente de difusão de A definido por

$$\vec{N}_A = -D_{AB} \text{grad } c_A + (\vec{N}_A + \vec{N}_B)y_A \quad (5)$$

Por integração da equação (4) obtém-se

$$N_A + N_B = \frac{D_{AB}P}{RT(x_2 - x_1)} \ln \frac{1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) \frac{p_{A_2}}{P}}{1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) \frac{p_{A_1}}{P}}$$

Para que se possa aplicar esta expressão torna-se necessário conhecer a relação entre N_A e N_B , a qual dependerá das características do sistema em estudo.

A equação (4) pode ser obtida a partir das equações estabelecidas por Stefan e Maxwell para a difusão em misturas gasosas de dois componentes. Como se sabe, estas equações exprimem que a resistência à difusão de um gás é proporcional ao número de moléculas desse gás que se difundem, e ao número de moléculas do gás através do qual a difusão tem lugar. Esta resistência é ainda proporcional à diferença entre a velocidade do gás que se difunde e a velocidade do segundo gás.

A extensão das equações de Stefan e Maxwell a sistemas gasosos de mais de dois componentes foi discutida por WILKE (63). No caso de apenas um dos componentes da mistura sofrer transporte por

difusão, é possível escrever uma equação análoga à equação (3),

$$N_A = -D'_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + N_A y_A \quad (6)$$

em que o coeficiente de difusão D'_A depende das fracções molares de todos os componentes e dos coeficientes de difusão para as misturas binárias de A com os outros componentes (63), tendo-se:

$$\frac{1 - y_A}{D'_A} = \sum_{i \neq A} \frac{y_i}{D_{Ai}}$$

No caso geral em que existe difusão de dois ou mais componentes, a análise do problema é mais complicada. Este tem, em geral, de ser resolvido por métodos aproximados. WILKE (63) apresenta dois destes métodos. No entanto, sempre que a concentração das componentes que se difundem for muito pequena em relação à de um outro componente (que estará praticamente no estado puro), cujo fluxo é aproximadamente nulo, o coeficiente de difusão D'_A é independente da composição (e, portanto, das coordenadas).

Nestas condições é possível escrever para cada um dos componentes que se difundem, com suficiente aproximação, uma equação idêntica à equação (6).

1.1.2 — Difusão em líquidos

Dado que a teoria da difusão em líquidos não está tão desenvolvida como a teoria cinética dos gases, admite-se, por razões de analogia, que o estudo da difusão em líquidos pode ser feito com base nas equações aplicáveis para a difusão em gases. Além disto, despreza-se o movimento sensível das moléculas, que existe sempre que haja transferência de um dado componente de uma para outra região da massa fluida (1). Então, o número de moles de A que, por difusão, atravessam uma secção de área unitária normal ao eixo dos xx, na unidade de tempo, será simplesmente

$$N_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Consequentemente — e como se verá mais adiante — no caso de regime não-permanente, sempre que o todo da massa fluida não esteja animado de movimento e o sistema não seja sede de reacções químicas, a variação do número de moles de A por unidade de volume na unidade de tempo é dada por

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}$$

equação esta que pressupõe a incompressibilidade do fluido.

1.2 — EQUAÇÃO DE CONTINUIDADE

O estudo dos fenómenos de transferência de massa faz-se com base nas chamadas equações de continuidade. Estas equações podem dizer respeito à totalidade de fluido, ou apenas a um determinado componente.

Suponhamos que se considera apenas um determinado componente A. Seja S uma superfície fechada fixa no espaço que limita o volume V inteiramente ocupado pelo fluido. Se for ρ_A a massa de A por unidade de volume do fluido, a massa de A contida no volume V é

$$\int \rho_A dV$$

O componente A é transportado através de S por convecção (efeito devido ao todo da massa fluida estar animado de uma determinada velocidade) e por difusão. Se for \vec{u} a velocidade (macroscópica) de um elemento de fluido (2), a diminuição

(1) Isto corresponde a desprezar o termo $N_A y_A$ na equação (3), o que é possível no caso de difusão de gases em líquidos — que é o caso de interesse no presente estudo — uma vez que a concentração do gás no líquido é, em qualquer ponto, muito pequena.

(2) Esta velocidade seria a velocidade medida por um tubo de Pitot.

da quantidade de A contida em V durante o tempo dt, por convecção, é (1)

$$dt \int (\rho_A \vec{u}, \vec{n}) dS = dt \int \operatorname{div} (\rho_A \vec{u}) dV$$

em que \vec{n} é a seminormal à superfície dirigida para o exterior de V. Durante o mesmo tempo dt, a diminuição da quantidade de A contida em V, por difusão, é

$$dt \int (\vec{j}_A, \vec{n}) dS = dt \int \operatorname{div} \vec{j}_A dV$$

em que \vec{j}_A é a densidade de corrente de difusão de A [expressa em g/(cm² s)], medida em relação a \vec{u} (2).

Se, no interior de V, o componente A for produzido por reacção química a uma velocidade r_A (3) o aumento da quantidade de A contida em V no tempo dt é

$$dt \int r_A dV$$

Então, a equação que exprime o balanço mássico para o componente A no tempo dt é

$$dt \frac{\partial}{\partial t} \int \rho_A dV = - dt \int \operatorname{div} (\rho_A \vec{u}) dV - dt \int \operatorname{div} \vec{j}_A dV + dt \int r_A dV,$$

ou seja

$$\int \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_A \vec{u} \right) dV = - \int (\operatorname{div} \vec{j}_A - r_A) dV$$

Esta equação deve ser válida qualquer que seja o volume V, desde que esteja inteiramente contido no fluido; por isso, se a integranda for uma função contínua das coordenadas, tem-se

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho_A \vec{u}) = - \operatorname{div} \vec{j}_A + r_A$$

Atendendo ao teorema da divergência, esta equação pode escrever-se

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\vec{u}, \operatorname{grad} \rho_A) + \rho_A \operatorname{div} \vec{u} = - \operatorname{div} \vec{j}_A + r_A$$

A soma dos dois primeiros termos desta equação representa, numa descrição de Euler (4), a taxa de variação no tempo da propriedade ρ_A do elemento de fluido que no instante t se encontra no ponto (x,y,z). Utilizando a notação (ver Apêndice A)

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{u}, \operatorname{grad})$$

tem-se

$$\frac{D \rho_A}{Dt} + \rho_A \operatorname{div} \vec{u} = - \operatorname{div} \vec{j}_A + r_A \quad (7)$$

(1) A igualdade é válida em virtude do teorema de Ostrogradski.

(2) Se for \vec{u}_A a velocidade do componente A em relação a um sistema de eixos fixo, tem-se $\vec{j}_A = \rho_A (\vec{u}_A - \vec{u})$.

(3) A velocidade da reacção química definida em relação ao componente A é a quantidade de A (em grama ou mole) que é produzida (ou consumida) na unidade de volume do sistema na unidade de tempo [g/(cm³ s) ou mol/(cm³ s)].

(4) A descrição do estado de um fluido em movimento pode fazer-se por dois processos. O primeiro, a descrição de Euler, consiste na caracterização do sistema através do conhecimento da distribuição no espaço, a cada instante, das propriedades do fluido (velocidade, massa específica, etc.), durante o movimento. O segundo, a descrição de Lagrange, consiste na caracterização do sistema por intermédio do conhecimento da evolução ao longo do tempo das propriedades de um determinado elemento de fluido que, em dada altura, foi individualizado. Este elemento deve ser suficientemente pequeno para que as suas dimensões lineares não estejam envolvidas, mesmo em instantes posteriores, quando, devido ao movimento do fluido, esse elemento sofreu deformações. A descrição de Euler é a usada aqui por ser a mais adequada.

Esta equação é válida para qualquer dos componentes do sistema. Dado que $\sum \vec{j}_i = 0$ (1) e que $\sum r_i = 0$, se se somarem as equações referentes a todos os componentes, obtém-se (2)

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} \vec{u} = 0$$

em que $\rho = \sum \rho_i$ é a massa específica do fluido. Nos sistemas em que ρ é constante — como sucede tratando-se de soluções líquidas diluídas a temperatura e pressão constantes, ou gases a temperatura e pressão constantes — tem-se, então,

$$\operatorname{div} \vec{u} = 0.$$

Dividindo a equação (7) por M_A , massa molecular de A, obtém-se

$$\frac{Dc_A}{Dt} + c_A \operatorname{div} \vec{u} = -\operatorname{div} \vec{N}_A + R_A \quad (8)$$

em que c_A é a concentração de A, expressa em moles por unidade de volume, \vec{N}_A é a densidade de corrente de difusão de A, expressa em mol/(cm²s), e R_A é a velocidade de reacção, em mol/(cm³s). No caso em que ρ se mantém constante — que é o caso de interesse no presente estudo — a equação (8) reduz-se a

$$\frac{Dc_A}{Dt} = -\operatorname{div} \vec{N}_A + R_A \quad (9)$$

Se não houver movimento da massa fluida, $\vec{u} = 0$ e a equação anterior escreve-se

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{N}_A + R_A.$$

Como já vimos, de acordo com a teoria cinética dos gases, no caso de a pressão ser constante e desprezando a acção do campo da gravidade, tratando-se de gases, a densidade de corrente de difusão

de A, \vec{N}_A , é dada, com suficiente aproximação, por:

$$\vec{N}_A = -D_A \operatorname{grad} c_A.$$

No caso de difusão em líquidos admite-se que esta equação continua a ser válida e, por isso, a partir de (9) podemos escrever que, tanto no caso de gases como de líquidos, e quando ρ se mantém constante

$$\frac{Dc_A}{Dt} = -\operatorname{div} (D_A \operatorname{grad} c_A) + R_A.$$

Se D_A for independente da posição, tem-se

$$\frac{Dc_A}{Dt} = D_A \operatorname{lap} c_A + R_A$$

ou seja

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\vec{u}, \operatorname{grad} c_A) = D_A \operatorname{lap} c_A + R_A.$$

No caso de o todo da massa fluida não estar em movimento ($\vec{u} = 0$), esta equação reduz-se a

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \operatorname{lap} c_A + R_A \quad (10)$$

Se o sistema não for sede de reacções químicas, $R_A = 0$, e então

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \operatorname{lap} c_A,$$

equação que é conhecida por segunda lei de Fick.

(1) Devido à definição de \vec{j}_i , tem-se $\sum \vec{j}_i = \sum \rho_i \vec{u}_i - \vec{u} \sum \rho_i$ que, em virtude da própria definição de \vec{u} , é igual a zero.

(2) Esta equação é idêntica a:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho \vec{u}) = 0$$

1.3 — *MODELOS PARA A ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO*

Não obstante a absorção gás-líquido ser uma das operações mais importantes da indústria química, os métodos usados para o projecto do equipamento industrial necessário para a sua realização são métodos geralmente empíricos e de aplicação restrita. Em geral estes métodos baseiam-se na análise dimensional, que, embora constitua um instrumento útil para a generalização de dados experimentais, não permite, em princípio, a extrapolação desses dados, em virtude de não tomar em consideração o mecanismo do processo de transferência.

Como vimos, a lei de conservação da massa e a definição de coeficiente de difusão permitem estabelecer as equações diferenciais para o transporte de matéria. A solução destas equações — válidas tanto para movimento laminar como para movimento turbulento — permite conhecer a variação de concentração com as coordenadas, a partir da qual é possível calcular a quantidade de matéria transferida por unidade de área e unidade de tempo. No entanto, estas soluções só são conhecidas para um determinado número de situações em que o movimento do fluido é laminar. No caso de o movimento ser turbulento surgem dificuldades de carácter teórico. É o que se passa com um líquido que se move sobre elementos de um material de enchimento ou que é, simplesmente, agitado num vaso. A hidrodinâmica destes sistemas não é inteiramente conhecida, não se sabendo, em particular, se a turbulência criada no seio do líquido atinge a superfície livre, ou se, pelo contrário, ela é amortecida junto da superfície.

LYNN *e col.* (36) e DAVIDSON *e col.* (17) investigaram a hidrodinâmica de um líquido escorrendo sobre uma coluna constituída por esferas justapostas, cuja superfície apresenta descontinuidades semelhantes às existentes numa coluna com enchimento. A velocidade de absorção⁽¹⁾ de um gás dependerá da turbulência ou mistura que o líquido possa sofrer ao passar na zona de descontinuidade da junção de duas esferas consecutivas. Esta turbulência pode dar lugar à criação de novas superfícies de contacto entre o gás e o líquido, o que fará aumentar a velocidade de absorção. Os primeiros autores, absorvendo gás em água, verifi-

caram que a velocidade de absorção do gás se aproximava mais da que teoricamente se deveria esperar na hipótese de não haver turbulência do que daquela que se verificaria se uma camada superficial de líquido completamente nova — isto é, com uma concentração de gás igual à inicialmente existente no conjunto da massa líquida — fosse criada na zona de descontinuidade. Por outro lado, os resultados experimentais de Davidson e colaboradores parecem sugerir que o líquido em contacto com o gás é completamente renovado na junção entre as esferas. No entanto, esta conclusão não é definitiva devido à existência, nestas experiências, de pequena ondulação no líquido (a qual, de resto, tende a aparecer em todas as experiências em que uma fina camada de líquido em movimento laminar desce ao longo de uma superfície, sendo em parte suprimida pela presença de um agente tenso-activo).

Quantitativamente desconhece-se o efeito desta ondulação na velocidade de absorção do gás, embora se possa dizer que ela dá origem a um aumento de velocidade de absorção, devido ao aumento da superfície de contacto e, possivelmente, devido também à existência de turbulência junto da superfície, ou mesmo de renovação do líquido em contacto com o gás. A situação existente nas operações que envolvem transferência através de uma superfície de separação gás-líquido é, por conseguinte, diferente da existente quando a transferência se dá através de uma superfície sólido-fluido. Neste caso existe uma camada fina contínua de fluido junto do sólido, na qual está localizada a resistência à transferência de massa. No entanto, um estudo relatado por KRAMERS e BEEK (29) mostrou ser extremamente difícil promover a renovação da superfície de um líquido, agitando-o por meio de pás nele imersas. Porém, DANCKWERTS e GILLHAM (12), usando um agitador de pás tocando a superfície do líquido, mostraram ser possível obter valores mais altos para o coeficiente de transferência de massa — o que poderia corresponder, portanto, a uma renovação mais rápida da superfície do líquido.

(1) Designaremos por velocidade de absorção a quantidade de gás (em grama ou mole) absorvida pelo líquido na unidade de tempo.

Numa coluna de enchimento o líquido corre sobre os elementos do material de enchimento numa camada cuja espessura, velocidade e inclinação em relação à vertical variam de ponto para ponto. O líquido está sujeito a agitação e mistura, devido ou à existência de turbulência em camadas mais rápidas e de maior espessura, ou ao facto de correr sobre descontinuidades, ou a ambos os factores, não se conhecendo, porém, com precisão qual a natureza deste processo de mistura.

Devido ao desconhecimento da hidrodinâmica, junto à superfície de contacto com uma fase gasosa, de um líquido em estado de agitação, não tem sido possível especificar o mecanismo da absorção, quer numa coluna industrial, quer num simples modelo laboratorial. Nestas condições qualquer teoria da absorção gás-líquido tem de ser baseada num certo número de suposições. Os modelos que com maior frequência têm sido usados são discutidos a seguir.

1.3.1 — Modelo de camada de transição

Na sua forma mais geral, o modelo de *camada de transição* (1) de WHITMAN e LEWIS (34, 62) postula a existência de duas finas camadas de fluido em repouso, adjacentes a cada um dos lados da superfície de separação gás-líquido, nas quais está localizada toda a resistência à absorção do gás. Neste trabalho, vamos apenas debruçar-nos sobre os processos que ocorrem no líquido durante esta absorção. Assim, em relação a estes processos, este modelo admite a existência de uma fina e contínua camada de transição de líquido em repouso, junto à superfície de separação, e considera que a turbulência criada no interior da massa líquida, quando esta corre sobre o material de enchimento, não atinge a sua superfície livre. O gás que é absorvido — e que fica dissolvido no líquido — é transportado através desta camada líquida apenas por difusão molecular. Devido a agitação o líquido subjacente a esta camada é mantido num alto grau de turbulência e com composição uniforme. Supõe-se ainda que a espessura desta camada líquida é suficientemente pequena para que o processo de transferência se possa considerar um processo permanente.

1.3.2 — Modelos de renovação de superfície

Na formulação dos vários modelos que caem dentro desta designação geral, supõe-se que, devido à agitação e turbulência, há porções da superfície do líquido que são, no decorrer do tempo, substituídas por novo líquido vindo do interior da massa fluida. A porção de líquido que atinge a superfície fica em contacto com o gás e vai absorvendo durante um intervalo de tempo finito, antes de ser substituída por novo líquido. A concentração do gás neste líquido é a concentração média *local* do gás no conjunto da massa líquida. Supõe-se que, antes de ser substituído, cada elemento da superfície absorve o gás a uma velocidade igual à dada pela chamada *teoria da penetração*, o que consiste simplesmente em admitir que para cada elemento da superfície é válida a solução transiente da equação de continuidade para um fluido em repouso de extensão «semi-infinita». Assim, como se verá adiante, a velocidade de absorção é função do tempo de exposição e diminui com este. Se designarmos por *idade* de um elemento da superfície o intervalo de tempo durante o qual esse elemento esteve exposto ao gás, de acordo com estes modelos, o conjunto da superfície do líquido será — a cada instante — constituído por vários elementos de diferentes idades, e, portanto, absorvendo o gás a diferentes velocidades. Define-se uma função de distribuição de idades dos elementos da superfície, $\psi(t)$, tal que a fracção da superfície que esteve exposta durante o intervalo de tempo compreendido entre t e $t+dt$ é $\psi(t) dt$ (2). Se for $F(t)$ a velocidade de absorção do gás por unidade de área, num elemento da superfície que esteve exposto durante o tempo t , então a velocidade média de absorção por unidade de área da superfície do líquido é

$$R = \int_0^{\infty} F(t) \psi(t) dt. \quad (11)$$

(1) Em literatura inglesa este modelo designa-se por «film model».

(2) $\psi(t)$ pode considerar-se como a função densidade de probabilidade de vida dos elementos da superfície; a probabilidade de que a idade de um pequeno elemento da superfície esteja compreendida entre t e $t+dt$ é $\psi(t) dt$.

Claro que $\int_0^{\infty} \psi(t) dt = 1$.

No modelo de *renovação de superfície* devido a HIGBIE (23) considera-se que antes de ser destruído, cada elemento da superfície está exposto ao gás durante o mesmo intervalo de tempo θ . Então $\psi(t) = 1/\theta$ para $0 < t \leq \theta$, e $\psi(t) = 0$ para $t > \theta$. R é, neste caso, simplesmente o quociente entre a quantidade total de gás absorvido durante o tempo de exposição θ por unidade de área da superfície, $Q(\theta)$ (1), e o tempo de exposição:

$$R = \frac{Q(\theta)}{\theta} \quad (12)$$

No modelo devido a DANCKWERTS (7), admite-se que a possibilidade de um elemento da superfície vir a ser substituído num dado instante é independente da sua idade. Isto conduz a uma função de distribuição de idades da forma

$$\psi(t) = se^{-st} \quad (13)$$

em que s é um parâmetro (independente de t) que caracteriza a frequência média com que os elementos da superfície são substituídos; s , que é comparável a $1/\theta$ e se designa por *taxa de renovação de superfície*, é constante desde que se mantenham os factores de que depende a hidrodinâmica do sistema (2).

DAVIDSON (16) propôs dois modelos estatísticos para descrever a absorção de um gás por um líquido correndo sobre o material de um enchimento a granel. Supõe-se existir nestes modelos um grande número de superfícies planas de inclinação variável em relação à horizontal; a probabilidade de ocorrência de um dado ângulo de inclinação é a mesma, qualquer que seja o valor do ângulo. O líquido corre sobre estas superfícies em movimento laminar até encontrar uma descontinuidade, onde a agitação provocada é suficiente para criar uma mistura completa. No primeiro destes modelos supõe-se que todas as superfícies têm o mesmo comprimento, d , na direcção do movimento. No segundo modelo supõe-se que há uma probabilidade sempre igual de se encontrarem superfícies com qualquer comprimento inferior a um certo valor máximo, d . O comprimento d é identificado com a dimensão característica do elemento do material de enchimento, por exemplo,

o diâmetro de um anel de Raschig. Estes modelos, que conduzem a dois resultados distintos, permitem calcular o *coeficiente de transferência de massa* da fase líquida em função da área efectiva da superfície de contacto gás-líquido, da dimensão característica, d , e dos números de Reynolds, Schmidt e Grashof. Segundo estes modelos o coeficiente de transferência de massa da fase líquida é proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão do gás no líquido. A concordância entre as previsões e os resultados experimentais pode considerar-se boa, especialmente para o modelo em que as superfícies têm inclinações e comprimentos variáveis. No entanto, para números de Reynolds baixos, os valores dos coeficientes de transferência de massa previstos por estes modelos são demasiado altos, o que se pode explicar pela existência de uma mistura imperfeita entre os elementos do material de enchimento. Para números de Reynolds mais elevados os valores previstos para os coeficientes de transferência de massa são demasiado baixos, o que pode ser ocasionado pela existência de pequena *ondulação* na superfície do líquido.

Em contraste com os outros modelos de renovação de superfície, em que a hidrodinâmica dos sistemas é caracterizada por um único parâmetro (θ ou s), os modelos de Davidson fazem intervir mais de um parâmetro e exigem o conhecimento da área efectiva de contacto. Daqui o interesse prático dos modelos de Higbie e Danckwerts.

1.3.3. — Outros modelos

Um outro modelo para a absorção gás-líquido, que se designou por modelo de *rejuvenescimento da superfície*, foi discutido por ANDREW (1) e DANCKWERTS (8). Neste modelo admite-se que o líquido corre sobre o material de enchimento de uma torre em movimento laminar e que, ao encontrar uma descontinuidade, há uma camada superficial do líquido

$$(1) \quad Q(\theta) = \int_0^\theta F(t) dt.$$

(2) Numa coluna de enchimento, s dependerá das propriedades físicas e caudal do líquido, e da geometria e tamanho do material de enchimento (supõe-se, neste trabalho, que o movimento do gás não exerce uma força apreciável sobre o líquido).

que continua o seu movimento sem sofrer qualquer perturbação, enquanto que o líquido subjacente a esta camada é sujeito a agitação e mistura. A espessura desta camada superficial dependerá do caudal de líquido. Antes de atingir a zona de descontinuidade, o líquido vai absorvendo gás a velocidade decrescente; o gás difunde-se no interior do líquido, podendo dizer-se que fica confinado a uma zona junto à superfície, cuja espessura aumenta com o tempo e se designa por *profundidade de penetração* (1). Se antes de atingir as regiões de descontinuidade onde tem lugar a agitação, o líquido tiver sido exposto (2) ao gás durante um intervalo de tempo suficientemente longo para que a profundidade de penetração do gás seja maior que a espessura da camada superficial que não sofre perturbação, então, imediatamente a seguir a ter deixado a região de descontinuidade, o perfil de concentração do gás nesta camada superficial mantém-se inalterado, enquanto que no líquido subjacente a concentração do gás é uniforme. Nos instantes posteriores o gás sofre uma redistribuição em todo o líquido devido a difusão, fazendo aumentar o gradiente de concentração junto à superfície. Nestas condições, a velocidade de absorção depois de o líquido ter ultrapassado a descontinuidade será superior à que existiria se o líquido se tivesse mantido em movimento laminar. No entanto, esta velocidade de absorção não é tão elevada como a que resultaria se a agitação criada pela descontinuidade fosse completa, isto é, se a turbulência atingisse a superfície do líquido.

Este modelo apresenta dois casos limites que correspondem aos modelos de camada de transição e de renovação de superfície. Se a espessura da camada superficial de líquido que não sofre perturbação for bastante mais pequena que a profundidade de penetração do gás, o processo de mistura provocado pelas descontinuidades pode, para fins práticos, considerar-se completo, e a situação aproxima-se da descrita pelo modelo de renovação de superfície. Se, pelo contrário, a espessura da camada superficial de líquido for muito superior à profundidade de penetração do gás, a situação é semelhante à descrita pelo modelo de camada de transição.

Uma vez que a espessura da camada superficial de líquido que não sofre perturbação diminui à medida que aumenta o caudal de líquido na coluna,

o modelo de rejuvenescimento da superfície estabelece que o coeficiente médio de transferência de massa (3) é proporcional ao coeficiente de difusão do gás para baixos caudais de líquido, e proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão do gás para caudais de líquido elevados. Para caudais de líquido intermédios o coeficiente médio de transferência de massa é proporcional ao coeficiente de difusão do gás elevado a um expoente entre $\frac{1}{2}$ e a unidade.

TOOR e MARCHELLO (57) propuseram um outro modelo no qual se admite que, para além de uma determinada distância finita a contar da superfície livre do líquido, a concentração do gás dissolvido se mantém contante (4), e que a superfície do líquido é substituída por pequenas porções de líquido onde a concentração é a concentração média local. Neste modelo, o processo de transferência do gás para os elementos da superfície que estiveram expostos durante um pequeno intervalo de tempo é descrito pela teoria da penetração, enquanto que para os elementos que estiveram expostos durante largo intervalo de tempo o processo de transferência é descrito pelo modelo de camada de transição. O coeficiente médio de transferência de massa será proporcional ao coeficiente de difusão do gás elevado a um expoente que variará entre $\frac{1}{2}$ e a unidade, consoante a distribuição de idades dos elementos da superfície.

KISHINEVSKII e PAMFILOV (27) admitem que a superfície do líquido em contacto com o gás é constantemente renovada por pequenas porções de líquido, mas que, quando a agitação e a turbulência

(1) A *profundidade de penetração* pode definir-se como a espessura da zona junto à superfície do líquido onde as concentrações diferem apreciavelmente das existentes no interior da massa líquida.

(2) O *tempo de exposição* será o intervalo de tempo compreendido entre duas agitações consecutivas sofridas pelo líquido ao passar sobre as descontinuidades do enchimento. Durante este intervalo de tempo a quantidade de gás absorvida é dada pela teoria da penetração.

(3) Este coeficiente médio é definido em relação a uma altura finita de coluna de enchimento.

(4) A existência desta distância finita para além da qual a concentração do gás se mantém constante (e que irá depender da hidrodinâmica do sistema) marca a diferença entre este modelo e a teoria da penetração e permite que seja atingido um estado estacionário.

são intensas, a velocidade de absorção é praticamente independente do coeficiente de difusão. Nesta teoria supõe-se que uma porção de líquido ao ser posta em contacto com o gás fica instantaneamente saturada, sendo depois transportada para o interior do conjunto da massa líquida.

Recentemente, KING (26) apresentou um modelo para descrever a absorção de gás por líquidos em regime turbulento, o qual faz intervir os conceitos de coeficiente de difusão (molecular), de *difusividade turbulenta* (1) e de renovação de superfície. Este modelo é mais complexo que os modelos de camada de transição e de renovação de superfície de Higbie e Danckwerts, e faz intervir três parâmetros. Para a sua aplicação requer — tal como os modelos de Davidson — o conhecimento independente da área efectiva de contacto entre o gás e o líquido.

Segundo este modelo o coeficiente de transferência de massa é proporcional ao coeficiente de difusão elevado a um expoente que pode variar entre zero e a unidade.

Neste trabalho consideram-se de reduzido interesse prático em relação aos modelos de camada de transição e de renovação de superfície de Higbie e de Danckwerts, os modelos de Davidson, de Toor e Marchello e de King. Além da sua relativa complexidade e de fazerem intervir um número de parâmetros superior ao necessário para a descrição dos outros modelos mais simples, no estado actual do seu desenvolvimento estes modelos não permitem, em geral, o cálculo da velocidade de absorção do gás quando esta é acompanhada por reacção química (caso de grande importância na prática). Além disto, estes modelos são construídos com base nas equações gerais e nos conceitos que serviram para a formulação dos modelos mais simples e por isso perdem qualquer carácter apriorístico.

1.4 — ABSORÇÃO FÍSICA

A expressão da velocidade de absorção do gás, que se obtém ao admitir que um determinado modelo é representativo do processo de absorção, depende do tipo de absorção que tem lugar.

Consideremos, antes de mais, a absorção física, isto é, a absorção de um gás num líquido com

o qual não sofre qualquer reacção química; por exemplo, a absorção de dióxido de carbono ou sulfureto de hidrogénio em água. A pressão parcial do gás junto da superfície do líquido é tal que a sua solubilidade é c^* ; supõe-se (e isto é uma hipótese válida) que o gás e o líquido estão em equilíbrio na superfície, de modo que a concentração do gás dissolvido no líquido na superfície de separação é c^* . Se a concentração do gás no interior da massa líquida for c_L , o modelo de camada de transição prevê que a velocidade de absorção por unidade de área de superfície efectiva de líquido é

$$R = \frac{D}{x_L} (c^* - c_L) \quad ,$$

em que D é o coeficiente de difusão do gás no líquido, e x_L a espessura da camada de transição. A concentração do gás varia linearmente com a distância através desta camada.

Para os modelos de renovação de superfície a velocidade de absorção do gás por unidade de área calcula-se a partir da equação (11), sendo a expressão de $F(t)$ que nela figura dada pela teoria da penetração. Assim, no caso de absorção física, se for x a distância medida a partir da superfície para o interior do líquido, a concentração de gás dissolvido no líquido, c (que se supõe muito pequena em relação à concentração do solvente), é dada pela solução da equação

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 0 < x < \infty$$

(1) A *difusividade turbulenta* (do inglês, «eddy diffusivity») é uma grandeza que é utilizada para descrever o transporte de matéria associado à turbulência do fluido, em resultado da qual cada elemento (macroscópico) de fluido vai apresentar uma certa velocidade, variável no tempo. Formalmente supõe-se que a *difusividade turbulenta* se adiciona ao coeficiente de difusão (molecular), na ausência de informação mais completa sobre o efeito simultâneo das duas difusividades.

obedecendo às seguintes condições nos limites:

$$\begin{cases} t=0 & x > 0 & c = c_L \\ t \geq 0 & x = 0 & c = c^* \\ t \geq 0 & x = \infty & c = c_L \end{cases}$$

A partir dessa solução, que é

$$\frac{c - c_L}{c^* - c_L} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

é possível calcular a quantidade de gás que no instante t atravessa o plano $x=0$ (1):

$$F(t) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = (c^* - c_L) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (14)$$

Então, para o modelo de renovação de superfície devido a Higbie, a velocidade média de absorção do gás por unidade de área é dada por

$$R = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \theta}} (c^* - c_L)$$

em que θ é o tempo durante o qual o líquido esteve exposto ao gás.

Para o modelo de renovação de superfície devido a Danckwerts tem-se

$$\begin{aligned} R &= (c^* - c_L) s \int_0^{\infty} e^{-st} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt \\ &= \sqrt{Ds} (c^* - c_L) \end{aligned}$$

em que s é a taxa de renovação de superfície.

Todos estes modelos prevêem que a velocidade de absorção é proporcional à diferença de concentrações ($c^* - c_L$), isto é, que (2)

$$R = k_L (c^* - c_L),$$

em que k_L é o chamado coeficiente de transferência de massa da fase líquida. Este coeficiente de-

pende do coeficiente de difusão D e da hidrodinâmica do sistema (esta dependerá, por exemplo, do caudal de líquido e das dimensões do material de enchimento). A diferença principal entre estes modelos reside no facto de k_L ser proporcional a D para o modelo de camada de transição, enquanto que para os modelos de renovação de superfície ele é proporcional a $D^{1/2}$.

1.5 — ABSORÇÃO COM REACÇÃO QUÍMICA

Muitas vezes a absorção de gases em líquidos é acompanhada por reacção química. Nalguns casos é o próprio produto da reacção que se pretende obter; noutros, o fim em vista consiste simplesmente em remover um constituinte de uma mistura de gases. Nestes casos a existência da reacção química faz aumentar a velocidade do processo de absorção, podendo o líquido absorver maior quantidade de gás.

O efeito da reacção química sobre a velocidade de absorção do gás pode ser calculado no caso dos modelos mais simples quando a cinética da reacção é relativamente pouco complexa. Suponhamos, por exemplo, que o gás que se dissolve no líquido sofre com um reagente (não-volátil) nele existente uma reacção irreversível de primeira ordem (cuja constante de velocidade é k_1); em cada ponto da solução o gás é consumido a uma velocidade proporcional à sua concentração local. Ao mesmo tempo o gás difunde-se a partir da superfície, onde a sua concentração é máxima, para o interior da massa líquida, onde suporemos que a sua concentração é nula ($c_L = 0$). O coeficiente de difusão do gás no líquido é D . A utilização da equação de continuidade (equação (10)) em conjunto com as hipóteses de cada um dos três modelos mais simples, já mencionados, permite calcular o aumento da velocidade de absorção devido à reacção química. No caso do modelo de camada de transição, a velocidade de absorção

(1) Estas equações foram já utilizadas por von Wroblewski em 1877 (61) para a determinação do coeficiente de difusão do dióxido de carbono na água.

(2) Esta equação pode tomar-se simplesmente como a equação de definição de k_L .

por unidade de área de superfície efectiva de líquido é dada por (22)

$$R = c^*k_L \frac{\sqrt{Dk_1/k_L}}{\operatorname{tgh} \left(\sqrt{Dk_1/k_L} \right)} \quad (15)$$

em que k_L é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, para as mesmas condições hidrodinâmicas.

No caso do modelo de renovação de superfície devido a Higbie obtém-se

$$R = c^*k_L \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\left(\zeta + \frac{1}{2\zeta} \right) \operatorname{erf} \zeta + \frac{e^{-\zeta^2}}{\sqrt{\pi}} \right] \quad (16)$$

em que

$$\zeta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dk_1}}{k_L}$$

Para o modelo devido a Danckwerts tem-se

$$R = c^*k_L \sqrt{1 + \frac{Dk_1}{k_L^2}} \quad (17)$$

Embora estas expressões pareçam muito diferentes, os seus valores, para um dado valor de ζ , estão muito próximos uns dos outros; de facto, a máxima discrepância entre os modelos é de 7,5 %, para todo o intervalo de $\zeta = 0$ até $\zeta = \infty$ (13). Portanto, no caso deste tipo de reacção, obtém-se praticamente o mesmo resultado qualquer que seja o modelo usado para prever a velocidade de absorção.

Um outro tipo vulgar de reacção é uma reacção irreversível de segunda ordem entre o gás que se dissolve no líquido e uma outra espécie reagente existente inicialmente no líquido. A concentração deste reagente tem o seu valor mais elevado no interior da massa líquida, e o seu valor mais baixo junto da superfície, no sentido da qual ele se difunde, enquanto o gás se difunde em sentido inverso. Ambos reagem em cada ponto a uma velocidade proporcional ao produto das suas concentrações. Neste caso, as equações de continui-

dade têm de ser resolvidas por métodos numéricos, o que foi feito para os modelos de camada de transição e de Higbie. Verificou-se (4) que desde que os coeficientes de difusão das duas espécies químicas reagentes não sejam muito diferentes um do outro, os dois modelos prevêm praticamente o mesmo efeito da reacção química. Para qualquer dos três modelos, a reacção do gás dissolvido no líquido é uma reacção de pseudo-primeira ordem (isto é, a sua velocidade de reacção é em qualquer ponto proporcional à sua concentração) se for satisfeita a condição

$$1 \ll \ll \sqrt{Dk_2C'} \leq \frac{1}{2} k_L \left(1 + \frac{C'}{zc^*} \right) \quad (18)$$

onde C' é a concentração no interior da massa líquida da espécie reagente inicialmente lá existente, k_2 é a constante de velocidade para a reacção de segunda ordem, e z o número de moles da espécie química existente no líquido que reagem com uma mole de gás. Isto implica que a concentração da espécie reagente existente na solução absorvente não diminui apreciavelmente junto da superfície, mas se mantém praticamente uniforme. Nestas circunstâncias as expressões (15), (16) e (17) podem ser utilizadas, desde que nelas se substitua k_1 por k_2C' .

Quando, para qualquer dos três modelos considerados, se verificar a condição

$$\sqrt{Dk_2C'} \geq 10k_L \left(1 + \frac{C'}{zc^*} \right) \quad (19)$$

a reacção entre o gás dissolvido e a espécie reagente existente no líquido pode considerar-se «instantânea». Neste caso existe uma zona subjacente à superfície do líquido que contém apenas gás dissolvido e onde a espécie reagente inicialmente existente no líquido reagiu completamente; esta zona é limitada por um plano onde são nulas as concentrações do gás e desta espécie reagente. Para além deste plano a concentração da espécie reagente aumenta até atingir o valor existente no conjunto da massa líquida. A velocidade de absorção depende das velocidades com que o gás e a espécie reagente existente no líquido se difundem até ao plano onde se dá a reacção.

O modelo de camada de transição conduz ao seguinte valor da velocidade de absorção do gás (52):

$$R = k_L \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{zc^*} \right) c^* \quad (20)$$

em que D' é o coeficiente de difusão da espécie reagente existente inicialmente em solução.

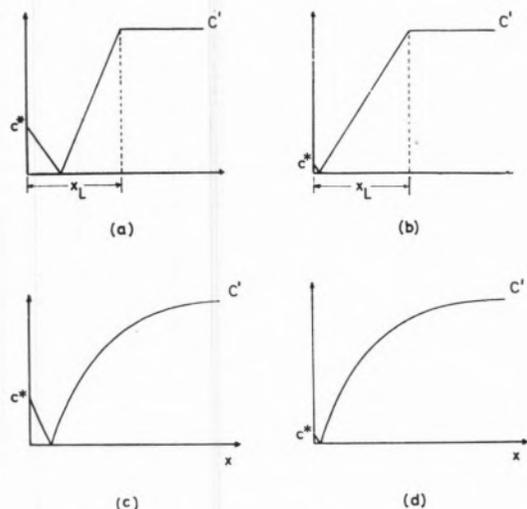


Fig. 1 — Absorção acompanhada por reação química irreversível «instantânea». Perfil de concentrações do gás dissolvido e da espécie reagente inicialmente existente em solução.

(a) e (b): Modelo de camada de transição. (c) e (d): Modelos de renovação de superfície.

(b) e (d) referem-se a casos em que $c^* \ll C'$.

Para ambos os modelos de renovação de superfície a velocidade de absorção do gás é dada por

$$R = k_L \alpha c^* \quad (21)$$

em que $k_L = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \theta}}$ para o modelo de HIGBIE (23)

e $k_L = \sqrt{Ds}$ para o modelo de DANCKWERTS (7) e onde

$$\alpha = \frac{1}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})} \quad (22)$$

sendo β definido pela equação

$$zc^* \sqrt{D} \exp(\beta^2/D') \operatorname{erfc}(\beta/\sqrt{D'}) = C' \sqrt{D'} \exp(\beta^2/D) \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) \quad (23)$$

A fig. 1 mostra o perfil de concentrações do gás dissolvido e da espécie reagente inicialmente existente em solução na zona adjacente à superfície de separação gás-líquido, para os modelos de camada de transição e de renovação de superfície.

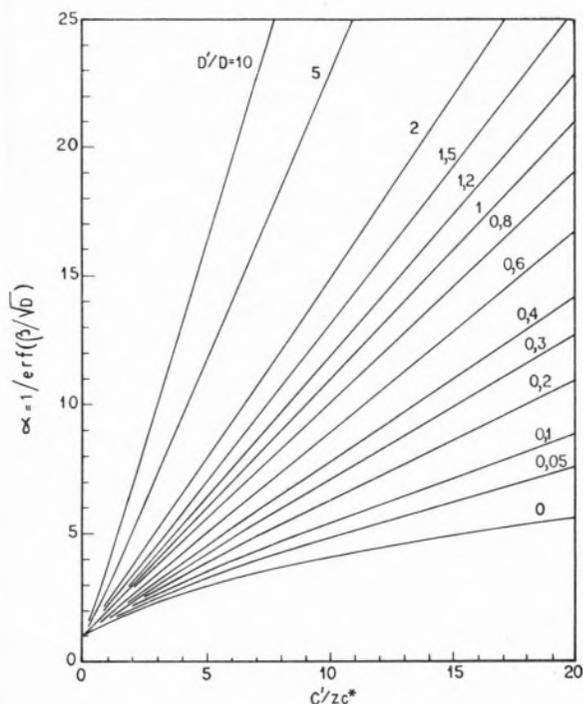


Fig. 2 — Absorção com reação química irreversível «instantânea» — teoria da penetração.

Se os coeficientes de difusão de ambas as espécies reagentes forem iguais (o que será aproximadamente verdade muitas vezes), então

$$\alpha = 1 + \frac{C'}{zc^*},$$

e a velocidade de absorção do gás será dada, para qualquer dos três modelos, por

$$R = k_L \left(1 + \frac{C'}{zc^*} \right) c^*$$

Se os coeficientes de difusão não forem iguais, a equação (23) pode ser resolvida numéricamente para valores particulares de C'/zc^* e D'/D . A fig. 2 mostra $\alpha = 1/\text{erf}(\beta/\sqrt{D})$ em função destes dois parâmetros (1).

Tem interesse comparar para o modelo de camada de transição e os modelos de renovação de superfície o efeito da existência de uma reacção química «instantânea» sobre a velocidade de absorção do gás, ou seja, o aumento que sofre a velocidade de absorção do gás em relação à que existiria se a absorção fosse puramente física. Esta comparação é feita nas figs. 3 e 4, onde se mostra a diferença entre os aumentos da velocidade de absorção que se obtêm para os modelos de camada de transição e de renovação de superfície, expressa em percentagem do aumento para este último modelo.

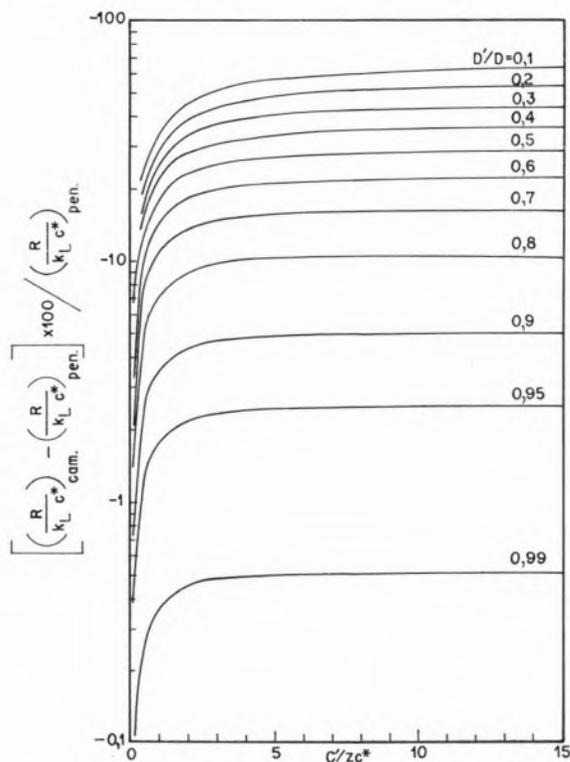


Fig. 3 — Absorção com reacção química irreversível «instantânea». Comparação entre os efeitos da reacção química sobre a velocidade de absorção, previstos pelos modelos de camada de transição e de renovação de superfície. Caso em que $D'/D < 1,0$.

O modelo de camada de transição prevê um aumento superior ao previsto pelo modelo de renovação de superfície quando $D'/D > 1$, e inferior

quando $D'/D < 1$. A diferença entre os valores previstos pelos dois modelos é tanto maior quanto mais D'/D diferir da unidade.

Para os casos em que os coeficientes de difusão não são iguais, tem sido possível obter expressões aproximadas para α . Assim, para valores elevados de

$$\sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{zc^*}, \quad \frac{D'}{D} > 1,$$

ou de

$$\left(\frac{D'}{D}\right)^{3/2} \frac{C'}{zc^*}, \quad \frac{D'}{D} < 1,$$

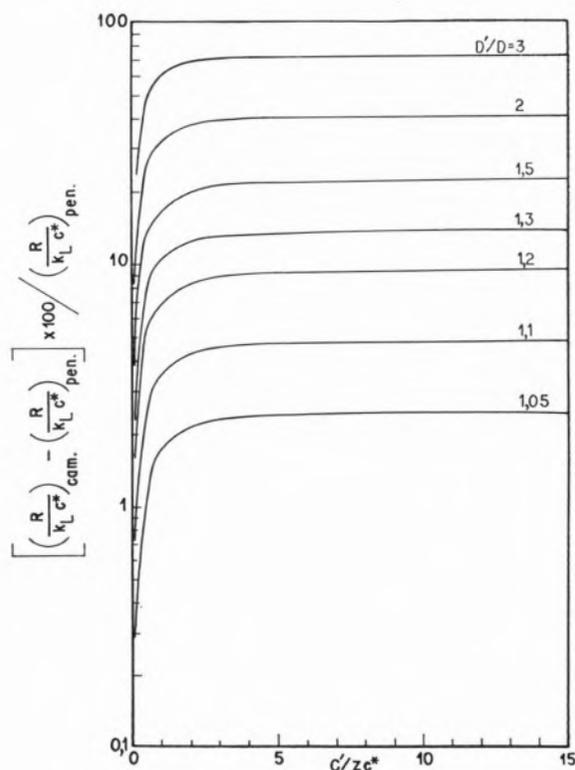


Fig. 4 — Absorção com reacção química irreversível «instantânea». Comparação entre os efeitos da reacção química sobre a velocidade de absorção, previstos pelos modelos de camada de transição e de renovação de superfície. Caso em que $D'/D > 1,0$.

(1) Os valores numéricos necessários ao traçado desta figura foram obtidos num computador electrónico digital, por intermédio de um «programa» especialmente escrito para o efeito.

é válida a seguinte aproximação devida a PEARSON (42):

$$1/\text{erf}(\beta/\sqrt{D}) \approx \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{zc^*} \left[1 + \frac{D}{D'} \frac{zc^*}{C'} + \frac{\pi}{6} \frac{(D'/D) - 1}{\left(\frac{D'}{D} \frac{C'}{zc^*}\right)^2} \right]$$

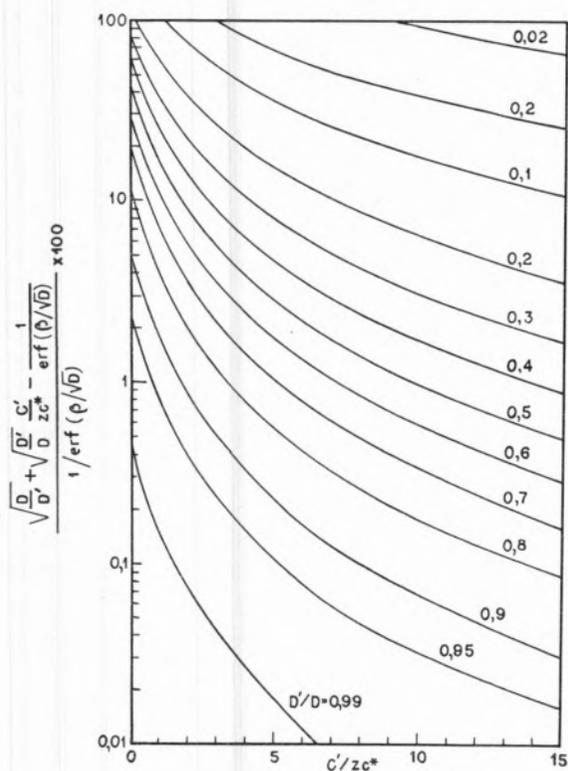


Fig. 5 — Absorção com reacção química irreversível «instantânea». Erro da aproximação 24, quando $D'/D < 1,0$.

Nestas condições, o último termo que figura no interior do parêntesis recto é muito pequeno em comparação com os dois primeiros termos; desprezando-o, obtém-se a seguinte expressão apresentada por DANCKWERTS e KENNEDY (14):

$$1/\text{erf}(\beta/\sqrt{D}) \approx \sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{zc^*} \quad (24)$$

O erro que se comete ao supor que esta aproximação é válida foi calculado, e os resultados que se obtiveram para esse erro, expressos em percentagem do verdadeiro valor de $1/\text{erf}(\beta/\sqrt{D})$, são apresentados nas figs. 5 e 6, em função dos parâmetros D'/D e C'/zc^* . A aproximação expressa pela equação (24) conduz a valores superiores ao verdadeiro valor, se $D'/D < 1$ e inferiores ao verdadeiro valor, se $D'/D > 1$.

Se C'/zc^* for suficientemente elevado

$$\alpha \approx \frac{C'}{zc^*} \sqrt{\frac{D'}{D}} \quad (25)$$

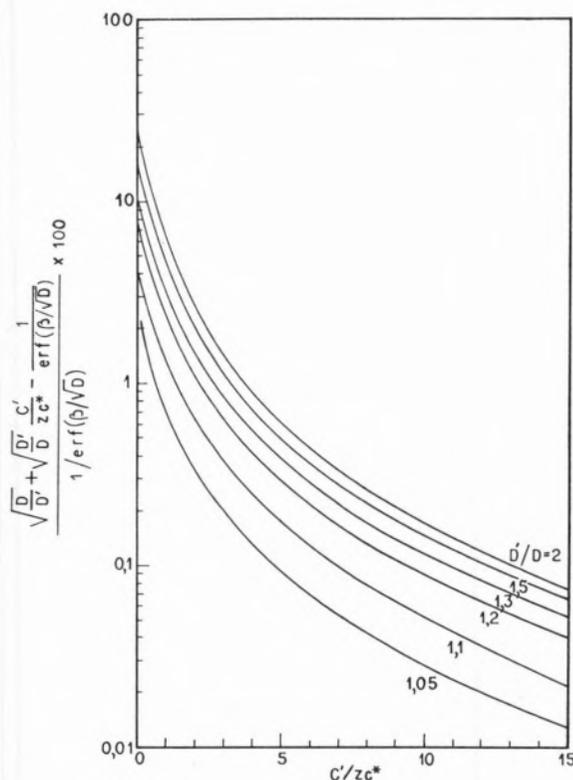


Fig. 6 — Absorção com reacção química irreversível «instantânea». Erro da aproximação 24, quando $D'/D > 1,0$.

Então, para o modelo de renovação de superfície devido a Higbie

$$R = 2 \frac{C'}{z} \sqrt{\frac{D'}{\pi\theta}} \quad (26)$$

e para o modelo devido a Danckwerts,

$$R = \frac{C'}{z} \sqrt{D's} \quad (27)$$

Para o modelo de camada de transição

$$R = \frac{D'}{x_L} \frac{C'}{z} \quad (28)$$

Nestas condições, a velocidade de absorção do gás depende apenas da velocidade com que a espécie reagente existente no líquido se difunde até à superfície, e é independente de c^* , isto é, da pressão parcial e da solubilidade do gás que está sendo absorvido. A fig. 1 (b) e (d) mostra o perfil de concentrações para o modelo de camada de transição e para os modelos de renovação de superfície referentes a este caso.

1.6 — ÂMBITO DA PRESENTE INVESTIGAÇÃO

O trabalho que aqui se relata foi iniciado com vista a definir a aplicabilidade dos modelos de absorção gás-líquido em determinados casos concretos de interesse prático.

Em relação aos três modelos de absorção gás-líquido mais usuais, a sua validade (ou não validade) pode, em princípio, ser estabelecida através de resultados de experiências de absorção puramente física de gases com diferentes coeficientes de difusão. Como vimos, para este tipo de absorção o modelo de camada de transição prevê que a velocidade de absorção seja proporcional ao coeficiente de difusão, enquanto que os modelos de renovação de superfície prevêem que ela seja proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão. No entanto, esta dependência entre a velocidade de absorção e o coeficiente de difusão não foi ainda estabelecida de maneira convincente, por os valores do coeficiente de difusão não cobrirem um intervalo suficientemente largo e por serem difíceis de medir com precisão.

SHERWOOD e HOLLOWAY (51) ao estudarem a libertação no seio de ar de dióxido de carbono, oxigénio e hidrogénio inicialmente dissolvidos em água verificaram que os resultados experimentais que obtiveram podiam ser correlacionados por inter-

médio de uma expressão na qual o número de Nusselt variava com a raiz quadrada do número de Schmidt. Isto indicava que o produto k_{La} (em que a é a área efectiva de contacto entre o gás e o líquido por unidade de volume) era proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão. Contudo, no seu trabalho, grande parte da variação obtida para o número de Schmidt foi devida a variação de temperatura do líquido e, por isso, a conclusão anterior tem de ser considerada de reduzido valor. VIVIAN e KING (60) realizaram experiências análogas com cinco gases ligeiramente solúveis na água e encontraram a mesma dependência entre k_{La} e o coeficiente de difusão. No entanto, devido às dificuldades existentes para obter valores precisos do coeficiente de difusão e discrepâncias entre estes valores (59) os resultados de Vivian e King não são suficientemente concludentes. KOSINSKI e KING (28), utilizando um vaso de agitação, estudaram a libertação no seio de azoto de cinco gases que inicialmente se encontravam dissolvidos em água. Estes autores verificaram que para baixas velocidades de agitação o coeficiente de transferência de massa era proporcional ao coeficiente de difusão elevado a um expoente que variava entre 0,5 e 0,6. Para velocidades de agitação mais elevadas havia *rompimento* da superfície de separação entre o gás e o líquido e arrastamento de bolhas gasosas para o seio do líquido. Este facto tornou difícil a análise dos resultados experimentais e necessário o emprego de correcções.

DANCKWERTS e KENNEDY (13) mostraram que, no caso de a absorção de gás ser acompanhada por reacção química, os modelos de camada de transição e de renovação de superfície conduzem, em grande número de circunstâncias, a resultados semelhantes no que respeita ao efeito da reacção química sobre a velocidade de absorção, em particular (tal como já se fez notar), quando a reacção é de primeira ordem, e em geral quando os coeficientes de difusão das duas espécies reagentes não são muito diferentes um do outro (o que se verifica num grande número de casos). Para estes casos, e do ponto de vista prático, é indiferente a escolha do modelo a usar quando se pretende prever o efeito da reacção química sobre a velocidade de absorção. No entanto, existem outros casos em que a escolha de um modelo apropriado

é importante: é o que sucede quando a absorção do gás é acompanhada por uma reacção irreversível «infinitamente» rápida e nos casos em que o quociente entre os coeficientes de difusão das duas espécies reagentes, D'/D , é apreciavelmente diferente da unidade. Nestes casos o efeito da reacção química sobre a velocidade de absorção previsto pelo modelo de camada de transição difere substancialmente do efeito previsto pelos modelos de renovação de superfície. Por exemplo, quando $D'/D = 0,2$, o modelo de camada de transição prevê que este efeito é cerca de metade do efeito previsto pelos modelos de renovação de superfície. Tais circunstâncias verificam-se, por exemplo, na absorção de dióxido de carbono e de sulfureto de hidrogénio por soluções de aminas. Para efeitos de projecto é importante conhecer, em casos como estes, qual dos modelos conduz com maior precisão ao valor da velocidade de absorção que na realidade se encontra numa peça de equipamento industrial, por exemplo, numa coluna de enchimento de anéis de Raschig. Este conhecimento poderá ter ainda a vantagem de nos permitir compreender o mecanismo físico pelo qual se dá a absorção, e a hidrodinâmica do movimento do líquido.

Como mostram as equações (20), (21), (22) e (23), quando o gás absorvido no líquido reage com uma espécie química inicialmente em solução de uma maneira irreversível e «instantânea», a velocidade de absorção depende dos coeficientes de difusão destas duas espécies reagentes. A natureza da dependência prevista pelo modelo de camada de transição é diferente da prevista pelo modelo de renovação de superfície. Uma maneira particularmente simples de estabelecer a dependência entre a velocidade de absorção e o coeficiente de difusão da espécie reagente inicialmente em solução seria por intermédio dos resultados de experiências realizadas em condições tais que a equação (25) fosse verificada. Se a concentração do soluto e a solubilidade do gás na superfície livre do líquido fossem tais que a velocidade de absorção fosse apenas controlada pela difusão da espécie reagente inicialmente em solução, seria fácil estabelecer se o coeficiente de transferência de massa (da fase líquida) é proporcional à primeira potência do coeficiente de difusão desta espécie reagente, como previsto pelo modelo de camada de transição

(equação (28)), ou proporcional à sua raiz quadrada, como previsto pelos modelos de renovação de superfície (equações (26) e (27)). O emprego deste método para estabelecer a aplicabilidade de um ou outro dos modelos para a absorção gás-líquido teria vantagem sobre o emprego do método baseado na absorção puramente física de gases com diferentes coeficientes de difusão, pois não seria necessário conhecer nem a solubilidade nem o coeficiente de difusão do gás. Estas grandezas não podem ser objecto de medição directa quando existe inicialmente dissolvida no líquido uma espécie reagente. Além disto, existe considerável incerteza sobre os valores dessas grandezas se a solução é suficientemente concentrada de modo a torná-los nitidamente diferentes dos valores que teriam na água.

No estudo que se relata nesta dissertação escolheu-se a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas e de amoníaco para estabelecer qual dos modelos para a absorção gás-líquido representa com maior rigor o comportamento de aparelhagem de absorção. O facto da escolha ter recaído sobre estes sistemas resulta da dissociação do sulfureto de hidrogénio ser uma reacção rápida (18) e da sua reacção com aminas (que envolve apenas a transferência de um protão) poder ser considerada do ponto de vista da absorção gás-líquido uma reacção «instantânea» (desde que o tempo de contacto entre o gás e o líquido não seja excessivamente pequeno para que a desigualdade (19) possa ser verificada). Além disto, estes sistemas oferecem a possibilidade de fazer variar o quociente D'/D num intervalo relativamente largo, o que é necessário para se poder discriminar entre os dois tipos de modelos.

As experiências com estes sistemas foram realizadas em três tipos de aparelhos, que constituem modelos laboratoriais simples para estudos de absorção gás-líquido: o aparelho de *jacto laminar*, a coluna de enchimento de anéis de Raschig e o vaso de agitação. Estes aparelhos são os geralmente utilizados para estudos laboratoriais de absorção gás-líquido. A importância do aparelho de *jacto laminar* reside no facto de a ele ser aplicável a teoria da penetração, desde que o *jacto* tenha determinadas características hidrodinâmicas: diâmetro constante e velocidade uniforme em toda a sua largura e em qualquer secção (*jacto perfeito*).

Nestas condições, o aparelho de jacto laminar comporta-se como um autêntico modelo de Higbie (1), e este facto possibilita a determinação de coeficientes de difusão de gases (ligeiramente solúveis) e de constantes de velocidade de reacção em certos casos em que a absorção do gás é acompanhada por reacção química—dados que são fundamentais para interpretar o processo de absorção em qualquer aparelho laboratorial ou industrial. A coluna laboratorial de enchimento de anéis de Raschig foi usada neste trabalho por se supor que ela constituiria um modelo apropriado para simular o comportamento de uma coluna de enchimento industrial. O vaso de agitação é um aparelho laboratorial particularmente simples que tem sido usado para estudos de absorção gás-líquido; DANCKWERTS e GILLHAM (12) mostraram que um vaso de agitação podia ser usado para prever os efeitos de certas reacções químicas sobre as velocidades de absorção em colunas de enchimento. SHARMA (48) sugeriu que os valores dos coeficientes de difusão das aminas, que são necessários para o presente estudo, se poderiam obter directamente através dos resultados de experiências de absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas realizadas num aparelho de jacto laminar em condições tais que a velocidade de absorção fosse controlada apenas pela difusão da espécie reagente inicialmente em solução (equação (26)). Ora, uma das condições para que a teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química «instantânea» irreversível possa efectivamente ser aplicável num jacto laminar é que, nas condições de realização das experiências, a hidrodinâmica do jacto seja bem definida (isto é, o jacto se possa considerar *perfeito*). Por isso, um dos objectivos do presente trabalho consistirá em verificar se a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas num jacto laminar pode ser descrita pela teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção irreversível «infinitamente» rápida.

O estudo que se apresenta a seguir mostrou isso ser possível, desde que fossem satisfeitas certas condições. No entanto, por razões que serão ex-

postas adiante, não foi possível trabalhar com valores suficientemente elevados de C'/zc^* para que—tal como foi sugerido por Sharma—se pudesse utilizar a equação (25). Por este motivo, houve necessidade de se conhecer tanto a solubilidade como o coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio na água—o qual foi determinado neste trabalho—para que os coeficientes de difusão do amoníaco e de algumas aminas pudessem ser determinados com o auxílio das equações (21), (22) e (23).

A absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas é muitas vezes utilizada na prática industrial. BRIAN *e col.* (5) verificaram que quando dióxido de carbono é absorvido em soluções de 2-aminoetanol, a teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química de segunda ordem não é seguida em casos em que se sabe ela ser válida para absorção puramente física. Este facto foi durante muito tempo desconhecido, supondo-se que é devido ao aparecimento de correntes de convecção durante o processo de absorção. Com vista ao esclarecimento das razões deste fenómeno, e ao estudo da influência da pressão parcial do gás e da concentração de amina sobre estas correntes de convecção e sobre o coeficiente de transferência de massa, realizaram-se durante a presente investigação experiências de absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de uma amina (1-aminopropanol-(2)) no aparelho de jacto laminar. Os resultados obtidos não contradizem a possível explicação para a origem e formação dessas correntes de convecção (5, 15).

A formação destas correntes durante a absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num jacto laminar, resultando daí não ser aplicável a teoria da penetração, mostra a importância da verificação da validade da teoria da penetração para a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas num jacto laminar.

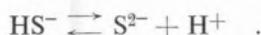
(1) O tempo de contacto entre o gás e o líquido varia normalmente entre 0,005 s e 0,1 s.

2 — ABSORÇÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

2.1 — ABSORÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

2.1.1 — Estequiometria da reacção

A reacção do sulfureto de hidrogénio com soluções aquosas de aminas (ou amoníaco) é uma simples reacção ácido-base. No entanto, devido à presença do meio aquoso, o estudo da absorção do sulfureto de hidrogénio por estas soluções envolve a consideração de vários equilíbrios. Ao dissolver-se na água o sulfureto de hidrogénio dissocia-se de acordo com as seguintes equações (1):



A primeira e a segunda constantes de dissociação serão respectivamente (2):

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

e

$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} \quad (29)$$

A 25°C os seus valores são $K_1 = 10^{-7,00}$ ião-grama/dm³ e $K_2 = 10^{-13,90}$ ião-grama/dm³ (38).

Numa solução aquosa de uma amina, R_2NH (que é uma base fraca), estabelece-se o seguinte equilíbrio:



A constante de dissociação básica da amina é

$$K_b = \frac{[\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_2\text{NH}]}$$

e a constante de dissociação ácida da amina é

$$K_a = \frac{[\text{R}_2\text{NH}][\text{H}^+]}{[\text{R}_2\text{NH}_2^+]} \quad (31)$$

Se o produto iónico da água for

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$$

tem-se

$$K_a K_b = K_w$$

A 25°C $K_w = 10^{-14,0}$ (ião-grama/dm³)².

Na tabela 1 apresentam-se os valores das constantes de dissociação ácidas do amoníaco, do 2-aminoetanol (monoetanolamina-MEA), do 2,2'-iminodietanol (dietanolamina-DEA), do 2,2',2''-nitrilotrietanol (trietanolamina-TEA), do 1,1'-iminodipropanol-(2,2') e da per-hidroazepina (hexametilenimina-HMI).

Quando sulfureto de hidrogénio é absorvido numa solução aquosa de amina dão-se as seguintes duas reacções:



O sulfureto de hidrogénio reage ainda com os iões hidróxido presentes em solução de acordo com as equações:



Para que a teoria da absorção acompanhada por uma reacção irreversível «infinitamente» rápida possa ser aplicada à absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas, e à deter-

(1) O ião hidrogénio existe em solução aquosa sob forma hidratada.

(2) Rigorosamente as constantes de dissociação devem ser expressas em função das «actividades». Tratando-se de soluções diluídas — como é o caso do presente estudo — elas podem ser expressas com suficiente aproximação em termos das concentrações.

minação dos coeficientes de difusão dessas aminas, é necessário, por um lado, que as condições sejam tais que a reacção se possa considerar irreversível e com estequiometria bem definida, e por outro lado, que a quantidade de sulfureto de hidrogénio que reage com os iões hidróxido seja pequena em comparação com a que reage com amina — por exemplo, inferior a 5%. Isto exige que

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{R}_2\text{NH}]} \leq 0,05$$

Tabela 1

Constantes de Dissociação das Aminas a Diluição Infinita (25°C)

Espécie Química	K_a (mol/dm ³)	pK _a	Referência
Amoníaco	$5,37 \times 10^{-10}$	9,27	Hall e Sprinkle(21)
2-aminoetanol	$3,63 \times 10^{-10}$	9,44	Hall e Sprinkle(21)
2,2'-iminodietanol	$1,318 \times 10^{-9}$	8,88	Hall e Sprinkle(21)
2,2',2''-nitrilotri-etanol	$1,698 \times 10^{-8}$	7,77	Hall e Sprinkle(21)
1,1'-iminodiprop- anol-(2,2')	$3,16 \times 10^{-1}$	9,5	Referido por Sharma(48)
per-hidroazepina	$9,55 \times 10^{-12}$	11,1	Searles e col.(47)

Ora, no interior da massa líquida, onde a concentração do ião hidrogeno-sulfureto é absolutamente desprezável e a concentração do ião hidróxido é máxima, tem-se — uma vez que as aminas são bases fracas:

$$[\text{R}_2\text{NH}_2^+] \simeq [\text{OH}^-] \ll C'$$

em que

$$C' = [\text{R}_2\text{NH}] + [\text{R}_2\text{NH}_2^+]$$

é a concentração de amina *total*.

Dado que

$$\frac{[\text{R}_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_2\text{NH}]} = \frac{K_w}{K_a}$$

tem-se

$$\frac{[\text{R}_2\text{NH}_2^+]^2}{C' - [\text{R}_2\text{NH}_2^+]} = \frac{K_w}{K_a} \simeq \frac{[\text{R}_2\text{NH}_2^+]}{C'}$$

e portanto

$$\frac{[\text{R}_2\text{NH}_2^+]}{[\text{R}_2\text{NH}]} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_a C'}} \quad (34)$$

Então

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{R}_2\text{NH}]} \simeq \frac{[\text{R}_2\text{NH}_2^+]}{[\text{R}_2\text{NH}]} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_a C'}} \leq 0,05$$

o que (a 25°C) exige que

$$K_a C' \geq 4 \times 10^{-12}$$

A menor concentração de amina nas soluções que foram usadas neste trabalho foi aproximadamente 0,02 mol/dm³. Então, basta que K_a seja superior a 2×10^{-10} ião-grama/dm³ para que esta condição se verifique. Como se pode ver na tabela 1 tal é o caso para todas as aminas indicadas excepto a per-hidroazepina (HMI).

As concentrações de equilíbrio de todas as espécies químicas existentes em várias soluções aquosas de aminas e sulfureto de hidrogénio foram calculadas numéricamente por meio do método de Newton-Raphson utilizando um computador digital IBM 1620. Nestes cálculos admitiu-se que K_a não variava com a força iónica da solução, o que é aproximadamente válido para soluções diluídas. Na tabela 2 apresentam-se valores obtidos para o quociente entre a concentração de amina não hidrolisada e a do ião hidróxido, para várias soluções isentas de sulfureto de hidrogénio em que a concentração de amina *total* é inferior a 0,1 mol/dm³. Esta tabela mostra-nos que, com efeito, nos casos apresentados relativos a soluções de NH₃, MEA,

DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2') a concentração do ião hidróxido é apenas cerca de 4 % da concentração de amina. Em soluções de HMI a concentração do ião hidróxido pode atingir 20 % da concentração de amina *total*. Por isso, estas soluções não podem servir para a determinação do coeficiente de difusão da HMI pelo método em estudo — o que foi por nós confirmado experimentalmente no presente trabalho.

Tabela 2

Hidrólise em soluções aquosas de aminas
(25°C)

Espécie Química	$[R_2NH] / [OH^-]$		
	Concentração, C' (mol/dm ³)		
	0,02	0,05	0,10
Amoníaco	32,3	51,3	72,9
MEA	26,4	42,3	59,8
DEA	50,8	80,9	114,3
1,1'-iminodipropanol-(2,2')	24,6	39,4	55,7
HMI	3,9	6,4	9,3

O número de moles de amina que reagem com uma mole de sulfureto de hidrogénio, z , depende das concentrações relativas dos iões hidrogeno-sulfureto e sulfureto existentes na zona em que tem lugar a reacção. Ora, no interior da massa líquida, combinando as equações (29) e (31) e atendendo a (34), obtém-se

$$\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \approx K_2 \sqrt{\frac{C'}{K_w K_a}} \quad (35)$$

Se estipularmos que a concentração do ião sulfureto não deve ultrapassar cerca de 3 % da concentração do ião hidrogeno-sulfureto, a condição a verificar é

$$K_2 \sqrt{\frac{C'}{K_w K_a}} \leq 10^{-1,5} \quad ,$$

que (a 25°C) se reduz a

$$\frac{K_a}{C'} \geq 10^{-10,8} \quad (36)$$

Junto da superfície de separação e da zona em que tem lugar a reacção, onde a concentração do ião hidrogeno-sulfureto não é absolutamente desprezável, o quociente $[S^{2-}] / [HS^-]$ é inferior ao dado pela equação (35) e decresce com a diminuição da concentração de amina *total*. Nestas circunstâncias, se a desigualdade (36) for verificada, o número de moles de amina que reagem com cada mole de sulfureto de hidrogénio pode considerar-se igual à unidade ($z = 1$).

Para soluções de aminas com concentração igual a 0,05 mol/dm³ (que foi aproximadamente a concentração mais elevada usada neste trabalho) a desigualdade (36) é verificada se K_a for superior a $7,9 \times 10^{-13}$ mol/dm³, o que sucede para todas as aminas indicadas na tabela 1.

2.1.2 — Efeito da reversibilidade da reacção

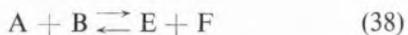
A reacção entre o sulfureto de hidrogénio e aminas não é uma reacção totalmente irreversível. Os produtos da reacção encontram-se sempre em equilíbrio com sulfureto de hidrogénio e amina que não reagiram. Nas condições em que se pode desprezar a hidrólise de amina e a formação do ião sulfureto — as que interessam para o presente estudo — as concentrações das espécies existentes em solução dependerão do valor da constante de equilíbrio da reacção (32):

$$K = \frac{K_1}{K_a} = \frac{[HS^-][R_2NH_2^+]}{[H_2S][R_2NH]} \quad (37)$$

Quanto mais elevado for o valor de K , mais a velocidade de absorção se aproxima do valor previsto para o caso de reacção irreversível.

Em termos genéricos pode dizer-se que estamos em presença de um caso em que o gás depois de absorvido reage com uma espécie química (não volátil) inicialmente existente em solução, estabe-

lecendo-se em cada ponto do sistema o equilíbrio (1)



onde A representa o gás dissolvido, B a espécie química existente em solução e E e F os produtos da reacção. Ora, não é conhecida nenhuma solução geral para regime não-permanente da teoria de absorção acompanhada por uma reacção química deste tipo. No entanto, é possível obter-se essa solução quando os coeficientes de difusão de todas as espécies químicas que intervêm na reacção são iguais (11, 49). Nestas condições verifica-se que esta teoria prevê que o aumento de velocidade de absorção devido à existência da reacção química (38), em relação à do processo puramente físico, é o mesmo que o aumento previsto pela teoria da camada de transição (41). Comparando qualquer destas soluções com a obtida no caso em que a reacção se pode considerar irreversível, é possível prever o efeito que a reversibilidade da reacção (38) irá causar na velocidade de absorção.

Quando os coeficientes de difusão das várias espécies químicas que intervêm na reacção não são iguais (caso de maior interesse no presente estudo), existem razões para pensar que o efeito da existência da reacção reversível (38) sobre a velocidade de absorção é o mesmo, quer ele seja previsto pela teoria da camada de transição, quer seja previsto pela teoria da penetração. Os motivos pelos quais esta hipótese é razoável filiam-se no facto de o efeito da reversibilidade da reacção ser o mesmo para ambas as teorias quando são iguais os coeficientes de difusão de todas as espécies químicas, e ainda nas circunstâncias que se seguem.

Admitindo que para a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas é válida a teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química «instantânea» irreversível, a distribuição de sulfureto de hidrogénio (2) dissolvido (que não reagiu) é dada por

$$\begin{cases} \frac{c}{c^*} = \frac{\operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) - \operatorname{erfc}(\beta/\sqrt{D})}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D})}, & x < 2\beta\sqrt{t} \\ \frac{c}{c^*} = 0, & x > 2\beta\sqrt{t} \end{cases}$$

onde $c = [H_2S]$ e D é o coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio. x é a distância na direcção do líquido medida perpendicularmente a partir da superfície de separação gás-líquido, e é definido pela equação (23).

Nestas condições, desde que o coeficiente de difusão da amina, D' , não seja muito diferente de D , nos casos em que $C' \gg c^*$ é possível escrever-se a seguinte relação aproximada:

$$1/\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) \approx \sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*}} \quad (39)$$

fazendo $z=1$ na equação (24). Sendo assim $\beta/\sqrt{D} \ll 1$ e, por isso (3),

$$\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D}) \approx \frac{2\beta}{\sqrt{\pi D}} \ll 1$$

ou seja (4)

$$\frac{\beta}{\sqrt{D}} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2 \left(\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*}} \right)}$$

(1) Para que o equilíbrio se possa considerar existente em todos os pontos do sistema, as velocidades das reacções directa e inversa devem ser suficientemente elevadas; nestas condições a velocidade de absorção é controlada pelo processo de difusão.

(2) Por distribuição de sulfureto de hidrogénio (ou de amina) entende-se a variação da concentração de sulfureto de hidrogénio (ou de amina) com a distância contada perpendicularmente à superfície de separação para o interior da massa líquida.

(3) A função erf pode expandir-se na seguinte série:

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(y - \frac{y^3}{3.1!} + \frac{y^5}{5.2!} - \frac{y^7}{7.3!} + \dots \right)$$

(4) O erro relativo desta aproximação é

$$\sim \frac{1}{3} \left(\frac{\beta}{\sqrt{D}} \right)^2$$

A *fortiori* pode escrever-se, para $x/\sqrt{\pi Dt} < \beta/\sqrt{D}$,

$$\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \approx \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}}$$

Então a distribuição de sulfureto de hidrogénio dissolvido é dada por

$$\frac{c}{c^*} \approx 1 - \left(\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*} \right) \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}},$$

para $x < 2\beta\sqrt{t}$, ou seja para

$$x < \sqrt{\pi Dt} / \left(\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*} \right).$$

Esta equação mostra que a concentração de sulfureto de hidrogénio varia linearmente com x na camada líquida de espessura $2\beta\sqrt{t}$. Esta situação é a mesma que a existente no modelo de camada de transição.

De acordo com a teoria de penetração, a distribuição de amina é dada por (6):

$$\begin{cases} \frac{b}{C'} = \frac{\operatorname{erf}(x/2\sqrt{D't}) - \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D'})}{\operatorname{erfc}(\beta/\sqrt{D'})}, & x > 2\beta\sqrt{t} \\ \frac{b}{C'} = 0, & x < 2\beta\sqrt{t} \end{cases}$$

onde $b = [R_2NH]$. Anàlogamente ao que se passa com o sulfureto de hidrogénio a concentração de amina varia linearmente com x , sendo dada por

$$\begin{aligned} \frac{b}{C'} &\approx \frac{x}{\sqrt{\pi D't}} \frac{\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*}}{\sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*}} - \\ &- \frac{\sqrt{\frac{D}{D'}}}{\sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*}} = \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*} \right) \frac{x}{\sqrt{\pi D't}} - \\ &- \frac{D}{D'} \frac{C'}{c^*} \end{aligned} \quad (40)$$

na região compreendida entre o ponto $x = 2\beta\sqrt{t}$ e o ponto (ver fig. 7)

$$\begin{aligned} x = 2\beta\sqrt{t} + x''_{L_i} &= 2\beta\sqrt{t} + (\sqrt{\pi D't} - \\ - 2\beta\sqrt{t}) \frac{c^*}{C'} &= \frac{\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}}}{\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*}} \sqrt{\pi D't} \end{aligned}$$

desde que

$$\frac{\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}}}{\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*}} \ll 1,$$

ou seja $C'/c^* \gg 1$. Se na equação (40) fizermos $x = \sqrt{\pi D't}$, vem $b = C'$.

Ora, para o modelo de camada de transição, se a absorção é acompanhada por reacção química «instantânea» irreversível, as concentrações de todas as espécies químicas são funções lineares da distância e a velocidade de absorção é dada por ($c_L = 0$)

$$R = \frac{c^*D}{x_L} \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*} \right),$$

e para a teoria da penetração a velocidade de absorção instantânea é dada por

$$\begin{aligned} R' &= c^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(\sqrt{\frac{D}{D'}} + \sqrt{\frac{D'}{D}} \frac{C'}{c^*} \right) = \\ &= \frac{c^*D}{\sqrt{\pi D't}} \left(1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*} \right) \end{aligned}$$

Nestas condições, desde que $C'/c^* \gg 1$ e a aproximação (39) seja utilizável, a distribuição momentânea de sulfureto de hidrogénio e amina na região de interesse é a mesma que a existente para o modelo de camada de transição se substituirmos neste modelo x_L por $\sqrt{\pi D't}$ (pode facilmente verificar-se que o mesmo é válido para a distribuição dos produtos da reacção — HS^- e $R_2NH_2^+$ — que, para

a teoria da penetração, foi determinada pelo autor e se apresenta no Apêndice B).

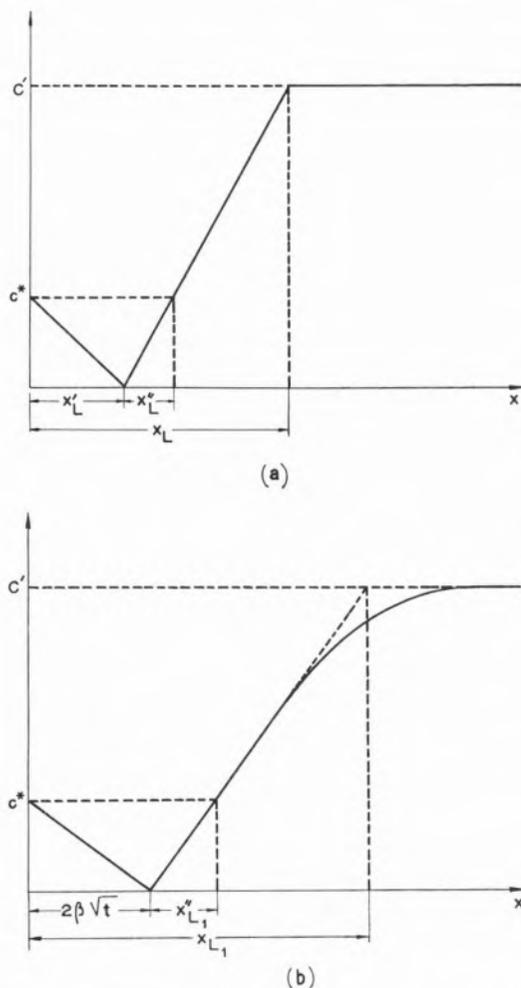


Fig. 7 — Absorção com reacção química irreversível «instantânea». Perfil de concentrações do gás dissolvido e do reagente inicialmente existente em solução.
(a) Modelo de camada de transição.
(b) Modelo de renovação de superfície.

O que acabou de se analisar é o que se verifica quando a reacção é irreversível, mas é plausível admitir-se que para a reacção reversível existe a mesma equivalência entre a distribuição das espécies químicas que intervêm na reacção para o modelo de camada de transição e a teoria da penetração (sobretudo se os desvios em relação ao caso da reacção irreversível devidos à existência de reacção inversa não forem apreciáveis) — a distribuição momentânea de concentração na região de inte-

resse para a teoria da penetração será idêntica à do modelo de camada de transição se fizermos $x_L = \sqrt{\pi D' t}$.

Uma vez que a variação das concentrações com a distância é a mesma no modelo de camada de transição e na teoria da penetração, o efeito da reacção inversa sobre a velocidade de absorção no instante t, qualquer, depois do líquido e do gás terem sido postos em contacto, previsto pela teoria da penetração, é igual ao efeito que a reacção inversa tem sobre a velocidade de absorção — constante no tempo — previsto pelo modelo de camada de transição. Como, além disto, a velocidade média de absorção (em relação ao tempo de contacto, t, entre o gás e o líquido) é duas vezes a velocidade de absorção existente no instante t, o efeito da reacção inversa sobre a velocidade média de absorção (em relação ao tempo) para a teoria da penetração é ainda o mesmo que o previsto pelo modelo de camada de transição.

Ora, de acordo com este modelo, a velocidade de absorção de um gás que reage com uma espécie química inicialmente existente no líquido segundo a reacção reversível (38) é dada por (41)

$$R = \left(\frac{D}{x_L} \right) (c^* - c_L) \left[1 + \frac{D_E}{D} \frac{\Phi}{c^* - c_L} \right]$$

em que

$$\Phi = e_i - \sqrt{K c_L c'}$$

e e_i , a concentração de E na superfície de separação gás-líquido, é a raiz (positiva) da equação:

$$\begin{aligned} & \left[\left(1 - \frac{D_E}{D_F} \right) \sqrt{K c_L c'} \frac{D'}{K c^*} + D_E \right] e_i + \\ & + \frac{D_E D'}{K c^* D_F} e_i^2 + (D_F - D_E) \sqrt{K c_L c'} = \\ & = D' c' + D_F \sqrt{K c_L c'} \end{aligned}$$

x_L é a espessura da camada de transição, c_L a concentração de gás no interior da massa líquida, D_E e D_F os coeficientes de difusão de E e F res-

pectivamente, e K a constante de equilíbrio da reacção (38). No caso em estudo [reacção (32)] K é dado pela equação (37).

Se $c_L = 0$, tem-se

$$R = k_L c^* \left[1 + \frac{D_E}{D} \frac{\Phi}{c^*} \right] \quad (41)$$

e $e_i = \Phi$ é agora a raiz (positiva) da equação

$$\frac{D_E}{D_F} \frac{D'}{Kc^*} e_i^2 + D_E e_i - D' C' = 0 \quad ,$$

isto é,

$$e_i = \Phi = \frac{1}{2} \frac{D_F}{D'} Kc^* \left[\sqrt{1 + 4 \frac{(D'/D_E)C'}{(D_F/D')Kc^*}} - 1 \right]$$

que, aproximadamente, se pode escrever ⁽¹⁾

$$e_i = \Phi \approx \frac{D'}{D_E} C' \left[1 - \frac{(D'/D_E)C'}{(D_F/D')Kc^*} \right] \quad (42)$$

Ora, no caso de reacção irreversível, a velocidade de absorção segundo o modelo de camada de transição é dada por

$$R = k_L c^* \left[1 + \frac{D'}{D} \frac{C'}{c^*} \right] \quad (43)$$

Comparando esta equação com a equação (41) vê-se que o caso em que existe reversibilidade se aproxima do caso irreversível quando $D_E \Phi$ tender para $D' C'$, ou seja quando

$$\Phi \approx \frac{D'}{D_E} C' \quad .$$

Então, a equação (42) mostra que isto tem lugar quando

$$\frac{(D'/D_E)C'}{(D_F/D')Kc^*} \lll 1 \quad \sim 2 \left(\frac{(D'/D_E)C'}{(D_F/D')Kc^*} \right)^2$$

ou seja

$$\frac{(D')^2}{D_E D_F} \frac{C'}{Kc^*} \lll 1 \quad . \quad (44)$$

No caso em que os coeficientes de difusão de todas as espécies químicas não são muito diferentes uns dos outros, o erro relativo que se comete ao supor que existe irreversibilidade é aproximadamente de 100 (C'/Kc^*) por cento. Se os coeficientes de difusão D_E ou D_F tenderem para infinito, a situação aproxima-se do caso em que existe irreversibilidade, como seria de esperar.

Na tabela 3 mostra-se o efeito que a reacção inversa tem na velocidade de absorção do gás relativamente ao previsto quando a reacção é irreversível, para várias aminas e valores típicos de C' e c^* , e admitindo que os coeficientes de difusão de todas as espécies químicas são iguais (modelo de camada de transição). A diminuição que sofre a velocidade de absorção do gás por efeito da reversibilidade da reacção é apresentada como percentagem da velocidade de absorção prevista para o caso em que a reacção é irreversível. No caso da TEA, C'/Kc^* não é muito mais pequeno que a unidade e, por isso, a aproximação (42) não é válida, e o efeito da reacção inversa não é desprezável. Nestas condições, não é possível determinar-se o coeficiente de difusão desta amina pelo método descrito neste trabalho. Nos casos de NH_3 , MEA, DEA e 1,1'-iminodipropanol-(2,2'), o erro que resulta de se supor que a reacção com o sulfureto de hidrogénio é irreversível é da ordem do erro experimental. Por isso, nestes casos, é possível aplicar a teoria da absorção acompanhada por reacção irreversível «instantânea» para a determinação dos coeficientes de difusão destas espécies químicas.

Em relação ao que ficou exposto há a acrescentar algumas considerações devidas à circunstância de as espécies químicas resultantes da reacção entre o sulfureto de hidrogénio e as aminas (HS^- e $R_2NH_2^+$) possuírem cargas eléctricas. Como estas

(1) O erro relativo desta aproximação é

cargas são iguais e de sinais opostos, a neutralidade eléctrica da solução exige que o número de cada um dos iões que atravessam uma determinada secção por unidade de tempo, devido a difusão, sejam iguais, desde que as concentrações das outras espécies químicas com cargas eléctricas (H^+ e OH^-) se possam desprezar — caso que geralmente se encontra. Nestas condições, o coeficiente de difusão efectivo para cada um dos iões é dado por (39)

$$\frac{2 (D_{HS^-}) (D_{R_2NH_2^+})}{(D_{HS^-}) + (D_{R_2NH_2^+})}$$

Tabela 3

Efeito da Reacção Inversa sobre a Velocidade de Absorção. Modelo de camada de transição, ($c^*=0,005 \text{ mol/dm}^3$; $25^\circ C$)

Espécie Química	K	C' mol/dm ³	Diminuição da velocidade de absorção (percentagem)
NH ₃	186	0,02	2,2
		0,05	5,4
MEA	275	0,02	1,45
		0,05	3,64
DEA	75,9	0,02	5,3
		0,05	13,2
1,1'-iminodipropanol-(2,2')	317	0,02	1,27
		0,05	3,16
TEA	5,9	0,02	(67,8)*
		0,05	(170,0)*

(*) A aproximação (42) não é verificada.

Os coeficientes de difusão dos iões HS^- e $R_2NH_2^+$ não devem ser muito diferentes dos coeficientes de difusão de H_2S e R_2NH , respectivamente. Como, além disto, os coeficientes de difusão de todas as espécies químicas utilizadas neste trabalho — excepto o amoníaco — são inferiores ao coeficiente de difusão do sulfureto de hidrogénio, o coeficiente de difusão efectivo das espécies iónicas HS^- e $R_2NH_2^+$ é inferior ao coeficiente de difusão da amina. Nestas condições o factor $(D')^2/D_E D_F$ que figura na desigualdade (44) é inferior à unidade,

e, por isso, a diminuição da velocidade de absorção originada pela reacção inversa, que se apresentou na tabela 3, e que foi calculada admitindo coeficientes de difusão iguais para todas as espécies químicas, deve ser superior à real.

2.1.3 — Efeito da Hidrólise da amina

Como se viu, para que a teoria da absorção acompanhada por reacção química irreversível «instantânea» possa ser aplicada à absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas e à determinação dos coeficientes de difusão destas, é necessário que a presença dos iões OH^- devida à hidrólise da amina, segundo a reacção (30), seja desprezável. Nos casos em que tal não sucede, é necessário atender ao facto de o sulfureto de hidrogénio reagir não só com a amina, mas também com o OH^- (cuja concentração aumenta à medida que nos afastamos da superfície de separação gás-líquido). Embora no interior do líquido a soma das concentrações de R_2NH e de OH^- seja praticamente igual à concentração de amina total (igual à que existiria se não houvesse hidrólise), o facto de o coeficiente de difusão de OH^- ser superior ao coeficiente de difusão da amina tem como consequência que a hidrólise aumente a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio em relação à que existiria se a amina não estivesse hidrolisada.

Além disto, o ião OH^- , tal como o ião H^+ , que existe sempre em solução, e os iões HS^- e $R_2NH_2^+$ resultantes da reacção, possuem carga eléctrica. Por este facto existe uma interdependência entre o transporte por difusão de um ião e o de cada um dos outros iões.

A neutralidade eléctrica da solução requer que em cada elemento desta, a concentração de iões com carga eléctrica positiva seja igual à concentração de iões com carga eléctrica negativa; além disto, o fluxo de iões positivos deve ser igual ao fluxo de iões negativos. Estas circunstâncias, aliadas ao facto de as concentrações de todas as espécies iónicas e não-iónicas estarem ligadas pelas várias constantes de equilíbrio, impõem uma relação entre as suas concentrações em cada ponto e os seus gradientes de concentração e, portanto, entre as quantidades transportadas por difusão.

A difusão de OH^- , do interior da massa líquida para a zona onde tem lugar a reacção, tem de ser acompanhada pelo transporte de iões HS^- em sentido oposto. Uma vez que a mobilidade dos iões OH^- é superior à dos iões HS^- , o coeficiente de difusão efectivo do OH^- é reduzido a um valor inferior ao seu coeficiente de self-difusão, ao mesmo tempo que aumenta o fluxo de iões HS^- que são transportados por difusão na direcção do interior da massa líquida. A difusão dos iões OH^- opõe-se, pelo contrário, ao movimento dos iões R_2NH_2^+ na direcção do interior da massa líquida, uma vez que a mobilidade destes iões é inferior à dos iões OH^- . Como resultado, criar-se-á perto da zona de reacção uma região na qual a soma das concentrações de R_2NH e de R_2NH_2^+ é superior à existente no interior da massa líquida, e onde a concentração de HS^- (e por consequência a concentração de sulfureto de hidrogénio) tenderá a ser inferior à que existiria se não houvesse hidrólise da amina. Este aumento do gradiente da concentração do sulfureto de hidrogénio irá contribuir para aumentar a sua velocidade de absorção. A fig. 8 mostra como, num determinado instante, poderão estar distribuídas as várias espécies químicas na vizinhança da superfície de separação gás-líquido.

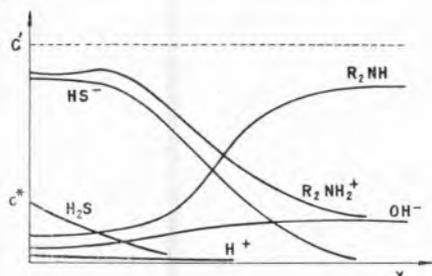


Fig. 8 — Perfil de concentrações das várias espécies químicas existentes em solução durante a absorção de sulfureto de hidrogénio em soluções aquosas de aminas.

Devido à complexidade dos fenómenos descritos, seria difícil estabelecer uma expressão que desse a velocidade de absorção do gás e que tivesse em conta estes mesmos fenómenos. A grandeza destes efeitos dependerá dos coeficientes de difusão e das mobilidades das várias espécies químicas, e também dos seus gradientes de concentração que, por sua vez, dependem da velocidade de absorção do

gás. No entanto, em virtude da grande mobilidade dos iões OH^- e do papel por eles desempenhado, o seu efeito traduzir-se-á num aumento da velocidade de absorção do gás. O efeito da presença dos iões OH^- irá, por isso, contrabalançar o efeito devido à reacção inversa. Se ambos estes efeitos não forem apreciáveis, os desvios que se irão verificar em relação às equações para absorção com reacção «instantânea» irreversível não serão superiores aos erros experimentais.

2.1.4 — O uso de sulfureto de hidrogénio a pressão reduzida

A solubilidade do sulfureto de hidrogénio na água — que, como se verá adiante, será praticamente igual à sua solubilidade em soluções de aminas não muito concentradas — é $H_w = 0,115 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ atm})$ a 20°C . Por isso, se as experiências de absorção do sulfureto de hidrogénio em soluções de aminas, quer no aparelho de jacto laminar, quer na coluna de enchimento e no vaso de agitação, fossem conduzidas com gás à pressão atmosférica, o quociente C'/c^* não seria razoavelmente superior à unidade, a não ser que as concentrações das soluções de aminas fossem aproximadamente 0,5 M. Se as soluções de aminas fossem mais diluídas e C'/c^* tivesse um valor próximo da unidade, a velocidade de absorção não seria muito afectada pela existência da reacção química, isto é, α não seria muito superior à unidade e seria insensível a variações do coeficiente de difusão das aminas. Por outro lado, há conveniência em que as soluções de aminas sejam relativamente diluídas (aproximadamente 1/20 M), para que os valores de c^* e D se possam supor iguais aos valores referentes à água (como se verá adiante) e ainda para que o efeito da reacção inversa não seja apreciável. Além disto, todas as soluções terão aproximadamente a mesma densidade e viscosidade, originando sistemas de características hidrodinâmicas semelhantes, o que é importante nos estudos a realizar na coluna de enchimento e no vaso de agitação. Nestas condições, para determinar coeficientes de difusão de aminas utilizando o aparelho de jacto laminar e empregando soluções com concentrações aproximadamente 1/20 M, torna-se necessário trabalhar com pressões parciais de sulfureto de hidrogénio na região 1/20 — 1/10 atm.

Para que o coeficiente de difusão das aminas pudesse ser determinado em condições tais que a velocidade de absorção do sulfureto de hidrogénio dependesse apenas da velocidade de difusão da amina [equações (26), (27) e (28)], seria necessário que o valor do quociente C'/c^* fosse pelo menos igual a 20. Isto não é possível, porque nestas condições (excepto para a per-hidroazepina), o efeito da reacção inversa sobre a velocidade de absorção seria importante.

2.2 — ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

O dióxido de carbono reage com aminas primárias e secundárias, dando origem a um ácido carbâmico (19), que reage instantaneamente com outra molécula de amina (devido à ausência de um átomo de hidrogénio ligado ao azoto, as aminas terciárias não reagem com o dióxido de carbono para formarem carbamatos; actuam simplesmente como bases originando bicarbonatos):



A reacção é de segunda ordem, sendo a velocidade de reacção proporcional às concentrações de dióxido de carbono e de amina.

O dióxido de carbono reage ainda com água e com o ião hidróxido. No entanto, nas experiências aqui efectuadas, a contribuição destas reacções para a velocidade de absorção do dióxido de carbono é desprezável (1).

BRIAN *e col.* (5) discutiram alguns resultados aparentemente inesperados obtidos em experiências de absorção de dióxido de carbono por soluções aquosas de MEA. Estas experiências mostravam que, em casos em que para absorção puramente física se sabe ser válida a teoria da penetração, os valores obtidos para a velocidade de absorção de dióxido de carbono em soluções de MEA eram superiores aos que deveriam existir, se fosse válida a teoria da penetração para absorção acompanhada por reacção química de segunda ordem. Estes resultados sugeriam que a velocidade com que a amina atingia a superfície do líquido era

superior à que existiria se uma simples difusão molecular fosse inteiramente responsável pelo fenómeno de transporte.

BRIAN *e col.* (5) realizaram experiências de absorção de dióxido de carbono em soluções de MEA contendo inicialmente dissolvido um gás inerte (propileno). Deste modo, estes autores verificaram que o coeficiente de transferência de massa para o processo de libertação do propileno aumentava substancialmente quando esta libertação era acompanhada pela absorção de dióxido de carbono.

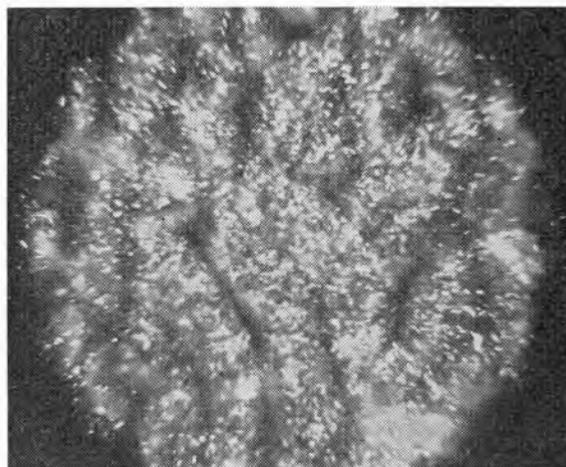


Fig. 9 — Células de convecção com diâmetro aproximadamente de 0,25 mm originadas durante a absorção de dióxido de carbono à pressão atmosférica numa solução aquosa de MEA 1 M.

Este facto era, possivelmente, devido à existência de correntes de convecção que se formavam no líquido como consequência do processo de absorção, e que aumentavam a velocidade de libertação do gás inerte. Essas correntes de convecção foram por nós observadas directamente através de um microscópio (ver fig. 9), numa gota de solução de MEA 1 M com partículas muito finas em suspensão, e sobre a qual se fez passar uma corrente de dióxido de carbono puro (15).

(1) A 25°C a constante de velocidade para a reacção entre o dióxido de carbono e a água é $0,026 \text{ s}^{-1}$ e a 20°C a constante de velocidade para a reacção entre o dióxido de carbono e o ião hidróxido (a diluição infinita) é $5900 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$ (44).

A tensão superficial de uma solução de MEA 1 M saturada de dióxido de carbono é cerca de 2% mais elevada que a tensão superficial de uma solução desta amina que não tenha absorvido dióxido de carbono. Qualitativamente, a instabilidade da superfície líquida pode ser explicada por um aumento de tensão superficial ao dar-se a absorção de dióxido de carbono; a formação de correntes de convecção seria um exemplo de instabilidade do tipo Marangoni (54). As correntes de convecção teriam origem nas diferenças de tensão superficial existentes num determinado instante entre regiões da superfície do líquido que estiveram em contacto com o gás durante um certo intervalo de tempo, e regiões constituídas por líquido que, vindo do interior, tenha atingido naquele momento a superfície.

O aumento da tensão superficial do líquido que se verifica quando se dá a absorção do dióxido de carbono é, provavelmente, devido à presença das espécies iónicas que se formam quando este gás reage com a amina. Como é sabido, ao atingir-se o equilíbrio, a concentração na vizinhança da superfície, de um solvado, que aumente a tensão superficial do solvente, é inferior à concentração desse solvado no interior da massa líquida. No entanto, quando o dióxido de carbono está a ser absorvido pela solução de amina, o sistema não está em *equilíbrio*, e a concentração das espécies iónicas é mais elevada junto da superfície que no interior da solução para onde elas se estão difundindo.

No caso mais vulgar em que a concentração de amina se mantém praticamente constante e a velocidade de reacção entre o dióxido de carbono e a amina é proporcional à concentração de dióxido de carbono, é possível calcular a concentração dos produtos da reacção na superfície do líquido (10). Para uma solução de MEA 1 M e dióxido de carbono a 1 atm, a concentração de cada um dos iões na superfície é aproximadamente $4\sqrt{t}$ mol/dm³ a 25°C, em que t é o tempo de contacto em segundos (para tempos de contacto superiores a 10⁻³ s). Este resultado mostra que durante a absorção, para tempos de contacto iguais ou superiores a 10⁻² s, a concentração de iões na superfície do líquido é bastante apreciável. Por isso, é possível que, durante a absorção, a tensão superficial do líquido seja bastante mais elevada que a tensão superficial de uma solução em equilíbrio na qual parte da amina tenha reagido com dióxido de carbono. A verificação desta hipótese foi por nós tentada, medindo, por meio do método do «jacto oscilante» de RAYLEIGH (45), a tensão superficial de uma solução de amina ao mesmo tempo que esta absorvia dióxido de carbono. No entanto, os resultados obtidos não permitiram tirar qualquer conclusão a este respeito (15).

Durante este trabalho realizaram-se experiências de absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas num aparelho de jacto laminar. Estas experiências foram conduzidas com gás a diferentes pressões (inferiores à pressão atmosférica), confirmando o comportamento observado por BRIAN *e col.* (5).

LISTA DE ABREVIATURAS E PRINCIPAIS SÍMBOLOS

a	área efectiva de contacto entre o gás e o líquido por unidade de volume de enchimento
A	área do jacto laminar, área da secção recta da coluna ou área da superfície do líquido no vaso de agitação
b	concentração da espécie química reagente inicialmente existente em solução
c	concentração do gás dissolvido no líquido
c*	concentração do gás na superfície de separação
c _L	concentração do gás no interior da massa líquida
C'	concentração no interior da massa líquida da espécie reagente inicialmente lá existente

D	coeficiente de difusão do gás dissolvido
D'	coeficiente de difusão da espécie reagente inicialmente existente em solução
e	concentração de produto de reacção
F(t)	velocidade de absorção por unidade de área de um elemento de superfície que esteve exposto durante o tempo t .
h	altura de enchimento em contacto com o gás
H	solubilidade do gás na solução
H _w	solubilidade do gás na água
I	força iónica
\vec{j}_A	vector densidade de corrente de difusão de A [g/(cm ² s)]
k ₁	constante de velocidade para uma reacção de 1.ª ordem

k_2	constante de velocidade para uma reacção de 2. ^a ordem
k_L	coeficiente de transferência de massa da fase líquida
K	constante de equilíbrio da reacção (32)
K_1	primeira constante de dissociação do sulfureto de hidrogénio
K_2	segunda constante de dissociação do sulfureto de hidrogénio
K_a	constante de dissociação ácida da amina
K_b	constante de dissociação básica da amina
K_w	produto iónico da água
l	comprimento do jacto laminar
L	caudal de líquido
M	velocidade média total de absorção
N_A	número de moles de A que na unidade de tempo atravessam uma secção de área unitária normal à direcção do eixo dos xx
$\rightarrow N_A$	vector densidade de corrente de difusão de A [mol/(cm ² s)]
p	pressão parcial
P	pressão total
pK_a	$-\log K_a$
r_A	velocidade de reacção definida em relação a A [g/(cm ³ s)]
R_A	velocidade de reacção definida em relação a A [mol/(cm ² s)]
R	constante dos gases perfeitos
R	velocidade de absorção média por unidade de área de superfície efectiva de líquido
s	taxa de renovação de superfície
t	tempo
T	temperatura absoluta
$\rightarrow u$	velocidade (macroscópica) de um elemento de fluido
x	distância medida perpendicularmente da superfície de separação para o interior da massa líquida
x_L	espessura da camada de transição
y_A	fracção molar de A
z	número de moles da espécie química existente no líquido que reagem com uma mole de gás
α	quantidade definida pela equação (22)
β	quantidade definida pela equação (23)
θ	tempo de contacto entre o gás e o líquido
μ	viscosidade da solução
ρ	massa específica da solução
ρ_A	massa de A por unidade de volume
$\psi(t)$	função de distribuição de idades dos elementos da superfície
MEA	2-aminoetanol (monoetanolamina)
DEA	2,2'-iminodietanol (dietetanolamina)
TEA	2,2',2''-nitritotrietanol (trietanolamina)
HMI	per-hidroazepina (hexametilenoimina)

$$\operatorname{erf}(y) = 1 - \operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\frac{\xi^2}{y^2}} d\xi$$

$$\exp(y) = e^y$$

BIBLIOGRAFIA

- Andrew, S. P. S., «Alta Tecnologia Chimica, Processi di Scambi», Academia Nazionale dei Lincei, Roma, 1961, p. 153.
- Arnold, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3937 (1930).
- Bichowsky, F. R. e Rossini, F. D., «The Thermochemistry of the Chemical Substances», Reinhold, New York, 1936.
- Brian, P. L. T., Hurley, J. F. e Hasseltine, E. H., *A. I. Ch. E. J.*, **7**, 226 (1961).
- Brian, P. L. T., Vivian, J. E. e Matiatos, D. C., *A. I. Ch. E. J.*, **13**, 28 (1967).
- Danckwerts, P. V., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 701 (1950).
- Danckwerts, P. V., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1460 (1951).
- Danckwerts, P. V., *A. I. Ch. E. J.*, **1**, 456 (1955).
- Danckwerts, P. V., Comunicação pessoal.
- Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 472 (1967).
- Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1045 (1968).
- Danckwerts, P. V. e Gillham, A. J., *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **44**, T42 (1966).
- Danckwerts, P. V. e Kennedy, A. M., *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **32**, S49 (1954).
- Danckwerts, P. V. e Kennedy, A. M., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 201 (1958).
- Danckwerts, P. V. e Silva, A. T. da, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1513 (1967).
- Davidson, J. F., *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **37**, 131 (1959).
- Davidson, J. F., Cullen, E. J., Hanson, D. e Roberts, D., *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **37**, 122 (1959).
- Eigen, M. e Kustin, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5952 (1960).
- Faurholt, C., *J. Chim. Phys.*, **22**, 1 (1925).
- Gillham, A. J., «Ph. D. Thesis», Univ. Cambridge, 1965.
- Hall, N. F. e Sprinkle, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3469 (1932).
- Hatta, S., *Technol. Rept. Tohoku Univ.*, **10**, 119 (1932).
- Higbie, R., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365 (1935).
- «International Critical Tables», Vol. 5, 1.^a ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1929, p. 64.
- Kennedy, A. M., «Ph. D. Thesis», Univ. Cambridge, 1954.
- King, C. J., *Ind. Eng. Chem., (Fund.)*, **5**, 1 (1966).
- Kishinevskii, M. Kh. e Pamfilov, A. V., *Zh. Prikl. Khim.*, **22**, 1173 (1949).
- Kozinski, A. A. e King, C. J., *A. I. Ch. E. J.*, **21**, 109 (1966).
- Kramers, H. e Beek, W. J., «Alta Tecnologia Chimica, Processi di Scambi», Academia Nazionale dei Lincei, Roma, 1961, p. 25.
- Kramers, H., Blind, M. P. P. e Snoeck, E., *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 115 (1961).

31. Kramers, H. e Westerterp, K. R., «Elements of Chemical Reactor Design and Operation», Chapman & Hall, London, 1963.
32. Levenspiel, O., «Chemical Reaction Engineering», John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
33. Lewis, G. N. e Randall, M., «Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances», 1.^a ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1923, p. 543.
34. Lewis, W. K. e Whitman, W. G., *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215 (1924).
35. Linke, W. F. e Seidell, A., «Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds», vol. 1, D. van Nostrand, New York, 1958.
36. Lynn, S., Straatemeier, J. R. e Kramers, H., *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 63 (1955).
37. Mannford Doble, M. G., «Ph. D. Thesis», Univ. Cambridge, 1966.
38. Maronny, G., *Electrochim. Acta*, **1**, 58 (1959).
39. Nernst, W., *Z. Physik. Chem.*, **2**, 613 (1888).
40. Nijssing, R. A. T. O., Hendriksz, R. H. e Kramers, H., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 88 (1959).
41. Olander, D. R., *A. I. Ch. E. J.*, **6**, 233 (1960).
42. Pearson, J. R. A., *Appl. Sci. Res.*, **11A**, 321 (1963).
43. Perry, R. H., Chilton, C. H. e Kirkpatrick, S. D., «Perry's Chemical Engineer's Handbook», 4.^a ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1963.
44. Pinsent, B. R. W., Pearson, L. e Roughton, F. J. W., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512 (1956).
45. Rayleigh, J. W. S., *Proc. Roy. Soc.*, **29**, 71 (1879).
46. Roberts, D., «Ph. D. Thesis», Imperial College of Science and Technology, London, 1961.
47. Searles, S., Tamres, M., Block, T. e Quaternam, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4917 (1956).
48. Sharma, M. M., «Ph. D. Thesis», Univ. Cambridge, 1964.
49. Silva, A. T. da, «Ph. D. Thesis», Univ. Cambridge, 1967.
50. Silva, A. T. da e Danckwerts, P. V., Comunicação apresentada à «Tripartite Chemical Engineering Conference», Montreal, 1968.
51. Sherwood, T. K. e Holloway, F. A. L., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **36**, 39 (1940).
52. Sherwood, T. K. e Pigford, R. L., «Absorption and Extraction», 2.^a ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1952.
53. Stemerding, S., *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 209 (1961).
54. Sternling, C. V. e Scriven, L. E., *A. I. Ch. E. J.*, **5**, 514 (1959).
55. Tammann, G. e Jessen, V., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **179**, 125 (1929).
56. Thomas, W. J. e Fruzer, I. A., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 115 (1962).
57. Toor, H. L. e Marchello, J. M., *A. I. Ch. E. J.*, **4**, 97 (1958).
58. van Krevelen, D. W. e Hoftyzyer, P. J., «Chimie et Industrie», (Número Spéciale du XXI^e Congrès International de Chimie Industrielle), Bruxelles, 1948, p. 168.
59. Vivian, J. E. e King, C. J., *A. I. Ch. E. J.*, **10**, 220 (1964).
60. Vivian, J. E. e King, C. J., *A. I. Ch. E. J.*, **10**, 221 (1964).
61. von Wroblewski, S., *Ann., Phys. Chem.*, **2**, 481 (1877).
62. Whitman, W. G., *Chem. Met. Eng.*, **29**, 147 (1923).
63. Wilke, C. R., *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 95 (1950).
64. Wilke, C. R. e Chang, P., *A. I. Ch. E. J.*, **1**, 264 (1955).
65. Wright, R. W. e Maass, O., *Can. J. Res.*, **6**, 94 (1932).

ABSTRACT

It was verified that under certain conditions the absorption of hydrogen sulphide into aqueous solutions of amines in a laminar jet may be described by the penetration theory for absorption accompanied by «instantaneous» irreversible reaction. The diffusivities of hydrogen sulphide and various amines in water were measured in the course of the work. Hydrogen sulphide was absorbed into aqueous solutions of amines in a packed column and in a stirred vessel in order to see whether the results could best be represented by the film model or the surface-renewal models. This system provides a good test because of the widely varying diffusivities of the amines. The results unequivocally support surface-renewal. Carbon dioxide was absorbed into aqueous solutions of amines in a laminar jet and it was verified that the absorption rate is substantially higher than that predicted by the penetration theory. This enhancement of the rate of absorption which appears to be due to convection currents set up during the process of absorption is greater at higher concentrations of amine and partial pressures of carbon dioxide.

NOMENCLATURA

CONVENÇÕES DE SINAIS DE FORÇAS ELECTROMOTRIZES E DE TENSÕES DE ELÉCTRODO DA I.U.P.A.C. (1953)

Este trabalho sobre «Terminologia e Sinais de Tensões em Electroquímica» constituiu a primeira actividade do Grupo de Trabalho «Electroquímica e Corrosão» da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

Contribuiu para a elaboração deste artigo uma série de discussões feitas no Subgrupo «Bases Teóricas» do Instituto Nacional de Investigação Industrial.

Da redacção deste documento encarregaram-se os Srs. Eng. Carlos Eduardo Borges Florêncio e Dr. António José Rebelo Bustorff, membros do citado Grupo de Trabalho.

1 — INTRODUÇÃO

Na XVII Conferência da União Internacional de Química Pura e Aplicada, realizada em Estocolmo em 1953, a Comissão de Símbolos e Terminologia de Química-Física e a Comissão de Electroquímica estabeleceram um completo acordo sobre as convenções de sinais a serem recomendadas com a finalidade de evitarem confusões graves que têm existido neste domínio, especialmente no respeitante aos chamados «potenciais de eléctrodo».

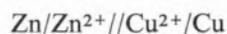
A partir do texto apresentado pelas duas Comissões acima citadas, com algumas modificações propostas pela Comissão de Electroquímica, J. A. CHRISTIANSEN, Presidente das duas Comissões, publicou no N.º 21, Vol. 82 de 9/11/60 do «Journal of American Chemical Society» a versão inglesa dessas convenções.

Com base nesta publicação apresenta-se seguidamente uma versão portuguesa das convenções de sinais de forças electromotrizes e de tensões de eléctrodo, actualmente aprovadas pela I.U.P.A.C.

2 — FORÇA ELECTROMOTRIZ DE UMA CÉLULA GALVÂNICA

A Convenção Europeia da I.U.P.A.C. toma como ponto de partida a seguinte relação clássica: $\Delta G = -ZFE$; portanto a força electromotriz de uma célula galvânica e a energia livre de Gibbs (ou entalpia livre) têm variações de sinais contrários. Concretizemos com um exemplo:

Seja o caso de uma célula galvânica ou pilha representada pelo seguinte diagrama:



Por definição a força electromotriz de uma célula é igual em grandeza e sinal, ao potencial eléctrico do terminal metálico condutor da direita quando o terminal similar da esquerda é tomado igual a zero, estando a célula em circuito aberto.

Dada a convenção adoptada para a tensão de eléctrodo a força electromotriz da célula representada é positiva e esta é atravessada por cargas eléctricas positivas da esquerda para a direita enquanto no circuito exterior a corrente electrónica também flui da esquerda para a direita.

A reacção da célula tomada como exemplo será:



Portanto o facto da força electromotriz da célula ser positiva significa que é espontânea a realização da reacção indicada pelo respectivo diagrama e a célula Zn/Cu deve ser assim representada.

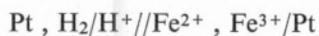
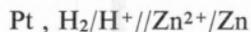
Se contudo a reacção for escrita deste modo:



há imediata implicação do diagrama $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // // \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ e a força electromotriz da célula assim especificada será negativa e a reacção não é espontânea.

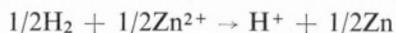
3 — TENSÃO DE ELÉCTRODO

Designam-se por tensões ou potenciais relativos dos eléctrodos representados por Zn^{2+}/Zn ; $\text{Cl}^- / \text{Cl}_2$; Pt ; $\text{Cl}^- / \text{AgCl}$, Ag e Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$ as forças electromotrices das células

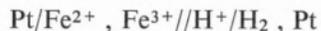
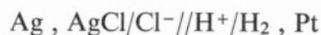
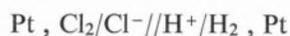


onde o eléctrodo da esquerda é o eléctrodo padrão

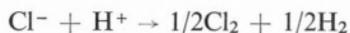
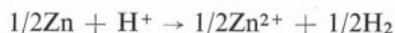
de hidrogénio e que implicam, respectivamente, as seguintes equações:



Quando se escreve Zn/Zn^{2+} , Pt , Cl_2/Cl^- , Ag , AgCl/Cl^- , Pt/Fe^{2+} , Fe^{3+} , referimo-nos às forças electromotrices das células



onde o eléctrodo da direita é o eléctrodo padrão de hidrogénio e que implicam respectivamente as seguintes equações:

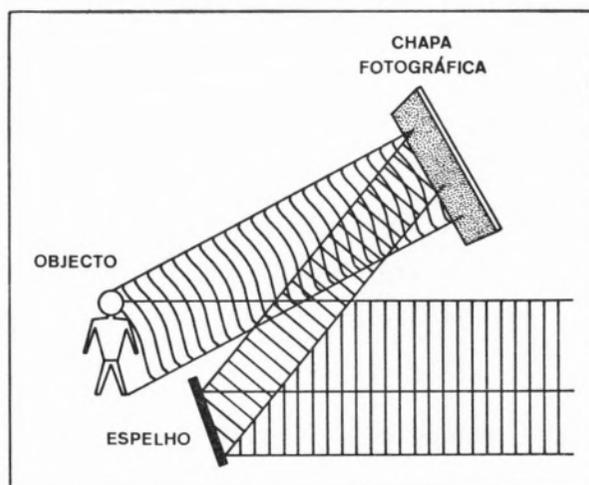


Estas forças electromotrices não devem ser chamadas tensões de eléctrodo na convenção europeia.

ACTUALIDADES

O prémio de Química foi atribuído ao Prof. GERHARD HERZBERG que nasceu na Alemanha, tendo trabalhado no Canadá para onde emigrou. Tem-se ocupado, nomeadamente, dos aspectos electrónicos de moléculas bi e poliatómicas. Logo após a génese da mecânica quântica, a espectrografia electrónica tornou-se um dos mais poderosos meios para a análise da estrutura das moléculas, da sua dinâmica interior e vice-versa. A primeira medição dum espectro rotatório molecular, realizada por M. CZERNY, foi demonstrativa dos conceitos da mecânica quântica moderna, sendo a teoria dos espectros electrónicos das moléculas bi-atómicas devida a F. HUND. Foi mérito de HERZBERG ter investigado e analisado sistematicamente e por via experimental os espectros electrónicos de moléculas bi e poliatómicas, o que fez

PRÉMIOS NOBEL 1971



Dispositivo esquemático dum holograma: O raio laser é dividido de modo que um raio parcial incida no espelho e seja reflectido directamente sobre a chapa fotográfica. O outro feixe ilumina o objecto e por interferência do feixe luminoso emitido pelo objecto com o do laser directo (feixe de referencia), forma-se o holograma na chapa.

com que determinadas bandas nos espectros do óxido de carbono e de oxigénio fossem denominadas bandas de HERZBERG.

O mesmo investigador dedicou-se sobretudo à investigação e interpretação da pre-dissociação. Assim este novo Prémio Nobel procurou recentemente averiguar, por via espectroscópica, se a estrutura do radical metilo é plana ou não. Os

seus livros são consultados nos laboratórios do mundo inteiro sempre que se trate de espectros moleculares sucedendo assim à obra de H. SPONER, com uma contribuição decisiva para a análise da estrutura molecular e ultrapassando os processos clássicos.

O seu colega da Física, mais idoso, o inglês DENNIS GABOR, nascido na Hungria, foi premiado por um feito extraordinário no domínio da óptica: a holografia. Já em 1947, previu esta técnica, sem contudo ter tido a possibilidade de a aplicar experimentalmente pela falta duma fonte de luz coerente. Só em 1960 o *laser* — além das suas outras aplicações — tornou possível a holografia. Na fotografia vulgar, o objecto iluminado por um feixe de luz provoca a reflexão difusa da luz e, mediante uma objectiva, a imagem do objecto pode ser fixada numa chapa fotográfica. Porém, nessa imagem, não se encontram todas as informações possíveis, mas apenas determinados aspectos do objecto. GABOR pretendia obter todas as características

mesmo as de qualquer plano cortando o campo de irradiação. Com este intuito, deviam fixar-se não só a intensidade, mas também a fase do campo da radiação, em cada ponto do plano. Tudo isto só foi possível graças à holografia: é preciso iluminar o objecto com um feixe parcial da luz incidente que deve ser coerente sem oscilações estatísticas de fase, e o restante feixe incidente (raio de referência) vai interferir com o feixe, reflectido a partir do objecto. A imagem de interferência com plena informação das fases é fixada a seguir numa chapa fotográfica, não sendo já necessário objectiva. Quando se ilumina aquela imagem (em que nada já se identifica directamente com o objecto) com um feixe de luz coerente da mesma «espécie» do inicial, é reproduzido completamente o campo luminoso original do objecto. Pode, observar-se nele o objecto de vários lados, isto é, nas três dimensões. A fotografia espacial, mediante o *laser*, originou assim a holografia, que tem muitas outras aplicações.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

ORGANIZAÇÃO DO TRATADO DO ATLÂNTICO NORTE

PROGRAMA DE CURSOS DE VERÃO — 1972.

Como tem sucedido nos anos anteriores, vai agora iniciar-se uma nova série de Cursos de Verão da OTAN, que é, sem dúvida, um dos empreendimentos de maior vulto do Comité Científico da Organização do Tratado do Atlântico Norte. Trata-se, como tem sido divulgado, de Cursos de Verão inteiramente organizados por Institutos Científicos de reputação comprovada e cuja realização só é possível mediante a concessão de subsídios pelo citado Comité Científico. No corrente ano, o Programa compreende os Cursos de Verão especificados num documento que pode ser solicitado à comissão permanente INVOTAN.

Os interessados em participar nos referidos Cursos deverão entrar em contacto, directamente, com os respectivos organizadores, como únicos responsáveis pela selecção e admissão dos participantes. Solicita-se, porém, que os próprios interessados ou os Serviços de que dependem dêem conhecimento a esta Comissão das diligências efectuadas e dos resultados obtidos, para o que devem enviar cópias ou fotocópias da correspondência trocada. No entanto, sempre que necessário, os interessados podem recorrer a esta Comissão para a solução de dificuldades que surjam ou para a realização de quaisquer diligências junto da Divisão dos Assuntos Científicos ou dos membros do Comité Científico da OTAN.

Quaisquer esclarecimentos complementares poderão ser solicitados ao secretariado da Comissão Permanente INVOTAN — R. Barata Salgueiro, 28-2.º (tels. 561061/2/3/4).

BOLSAS DE ESTUDO DA OTAN

1. Em Julho de 1972 terá início mais um ano do programa de Bolsas de Estudos Científicos, estabelecido em 1958 pela Organização do Tratado do Atlântico Norte com o objectivo de aumentar o potencial científico dos países-membros da Aliança e de, simultaneamente, estimular o intercâmbio dos jovens licenciados com interesse pela investigação científica.
2. A administração do programa, a selecção dos bolseiros e a determinação do montante de cada bolsa competem, em cada país-membro da OTAN, a um organismo apropriado. Entre nós, essas atribuições estão confiadas à COMISSÃO PERMANENTE INVOTAN da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica.
3. Os pedidos de bolsas, a formular em impresso próprio (Mod. 2), deverão ser apresentados ou enviados ao Secretário da Comissão (R. Barata Salgueiro, 28-2.º, Lisboa) até ao dia 15 de Fevereiro de 1972, considerando-se confidenciais todas as informações prestadas pelos candidatos.
4. São admitidos pedidos de bolsas nos seguintes ramos da Ciência e da Tecnologia: Matemática, Análise Operacional, Economia, Física, Química, Electroquímica, Engenharia, Mecânica, Metalurgia, Ciência dos Materiais, Electrónica, Biologia, Bioquímica, Genética, Botânica, Zoologia, Astronomia, Astrofísica, Meteorologia, Geologia, Geografia Física, Ciências Médicas e Oceanografia.
5. Sempre que sejam pedidas bolsas de estudo para utilização em instituições fora da Europa, deverão os candidatos indicar as razões da escolha e fazer prova da inexistência de instituições europeias onde possam efectuar os estudos ou trabalhos que têm em vista.
6. A COMISSÃO poderá verificar qualquer das informações prestadas pelos candidatos, designadamente as que respeitam aos seus conhecimentos da língua do país onde pretendem utilizar a bolsa.
7. As informações a prestar pelos abonadores a indicar no § 29 do questionário (Mod. 2), que deverão ser individualidades de reconhecida capacidade científica ou técnica, serão apresentadas directamente pelos candidatos.
8. Apreciados todos os pedidos de bolsas e tomada a decisão final, dela será dado conhecimento imediato a todos os candidatos.
9. As bolsas concedidas deverão ter início durante o período compreendido entre 1 de Julho de 1972 e 30 de Junho de 1973.
10. As remunerações e abonos concedidos aos bolseiros serão estabelecidos pela COMISSÃO, que se orientará pela tabela em vigor e terá em atenção o caso específico de cada candidato.
11. Após a conclusão da bolsa, poderá a COMISSÃO promover a realização de palestras sobre os estudos ou trabalhos realizados pelos bolseiros.

Quaisquer informações complementares podem ser solicitadas ao Secretariado da COMISSÃO, pessoalmente, por escrito, ou pelos telefones 56 10 61/2/3/4.

**COMITÉ DOS DESAFIOS
DA SOCIEDADE MODERNA DA OTAN**

PROGRAMA DE BOLSAS

Política oficial em assuntos de ambiente natural e social

Finalidade do Programa

O programa de bolsas do Comité dos Desafios da Sociedade Moderna da OTAN (CDSM) tem a finalidade de encorajar o estudo profundo dos problemas relacionados com a política oficial em assuntos de ambiente natural e social.

A atribuição das bolsas deverá contribuir para o aumento do número de indivíduos qualificados para exercerem funções de carácter nacional e internacional em actividades pertinentes para a actualização da política oficial, em relação aos problemas que a sociedade moderna terá de enfrentar. As bolsas destinam-se a investigadores e funcionários que desejem aumentar a sua competência e capacidade neste domínio. Além disso, os conhecimentos adquiridos graças a estas bolsas poderão ser aplicados de maneira rentável (no quadro dos trabalhos a empreender neste domínio). Dar-se-á prioridade aos projectos de estudo com interesse multi-nacional. Os trabalhos considerados deverão tratar de estudos ou de investigações originais, podendo revestir um carácter comparativo e levar, sempre que possível ou desejável, à formulação de recomendações tendentes a melhorar os programas ou as instituições relacionadas com o domínio considerado.

Qualificações Necessárias

As bolsas poderão ser atribuídas por concurso aberto a todos os naturais de países membros da OTAN ou residentes permanentes nesses países.

Duma maneira geral, os candidatos deverão possuir um diploma equivalente ao primeiro grau universitário. Em princípio as bolsas serão concedidas aos indivíduos que possam apresentar trabalhos pós-universitários, mas esta condição não será essencial para os candidatos excepcionalmente qualificados. Os candidatos apresentarão, por escrito, o seu pedido, que incluirá, aparte o seu curriculum vitae, uma exposição sobre o assunto do estudo que se propõe realizar. Deverão ser igualmente descritos os objectivos e os métodos de trabalho considerados bem como as fontes de documentação disponíveis.

Condições de Atribuição

As bolsas serão consideradas por períodos de, pelo menos seis meses.

Os bolsеiros poderão aceitar qualquer outro auxílio financeiro, desde que compatível com os fins e estipulações do presente programa. Todo o auxílio suplementar desta natureza deverá ser aprovado pelo Presidente do CDSM.

Os bolsеiros submeterão no fim do período um relatório sobre os trabalhos efectuados ao abrigo da bolsa concedida. O relatório será redigido numa das línguas oficiais da OTAN (inglês ou francês) e apresentado, na medida do possível

em forma que permita a sua publicação. Deverá neste caso ser acompanhado dum resumo breve mas completo sob uma forma que permita igualmente a sua publicação, por exemplo, numa revista. Se os trabalhos dos bolsеiros forem publicados a título privado mencionar-se-á que foram efectuados sob o patrocínio do CDSM e que as opiniões nele expressas são da responsabilidade exclusiva do autor não reflectindo, necessariamente, os pontos de vista do CDSM ou dos países membros da OTAN.

A OTAN reserva-se o direito de publicar ulteriormente, no todo ou em parte, os resultados destes estudos. Os bolsеiros informarão o Presidente da sua intenção de publicar os seus trabalhos a título privado.

Os bolsеiros terão uma independência total na execução dos trabalhos e no enunciado das conclusões. Não aceitarão instruções de nenhuma organização para o estabelecimento dessas conclusões das quais assumem plena responsabilidade. O montante das bolsas será entre trezentos a seiscentos dólares americanos por mês. Poderão ser concedidos, além disso, subsídios de viagem.

As candidaturas serão apresentadas em conformidade com os princípios acima enunciados e as informações dadas para cada um dos pontos mencionados no formulário, serão examinadas por um Comité de selecção de alto nível que se reunirá em Abril de 1972.

As candidaturas serão remetidas à sede da OTAN até ao dia 1 de Março de 1972 para as bolsas a atribuir em 1972.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

**3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SOBRE FEIXES MOLECULARES**

Cannes, 29 de Junho a 2 de Julho de 1971

Patrocinadores: Laboratoire de Physique Moléculaire des Hautes Energies.

Secretaria:

Dr. F. H. Devienne,
Laboratoire de Physique Moléculaire des
Hautes Energies,

B. P. 2

06, Peymeinade, França

**COLÓQUIO INTERNACIONAL
SOBRE TERMOQUÍMICA**

Marselha, 30 de Junho a 2 de Julho de 1971

Patrocinadores: Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochemie.

Secretaria:

Prof. Marc Laffitte,
Centre de Recherches de Microcalorimétrie
et de Thermochemie

26, rue du 14 le R. I. A.,
Marseille 3.º — França

**CONFERÊNCIA INTERNACIONAL
SOBRE PARTÍCULAS ELEMENTARES**

Amsterdan, 30 de Junho a 6 de Julho de 1971

Temas: Dinâmica de hadron de alta energia; dinâmica de hadron de média energia; física de hadron de baixa energia; modelos para física de hadron de baixa energia; desenvolvimentos teóricos recentes; interações electromagnéticas; interações fracas.

Patrocinadores: European Organization for Nuclear Research.

Secretaria:

Miss E. W. D. Steel
Scientific Conf. Secretariat, CERN
1211 Geneva 23, Suíça

8th INTERNATIONAL SHOCK TUBE SYMPOSIUM

Londres, 5 a 8 de Julho de 1971

Patrocinadores: Imperial College of Science and Technology.

Secretário:

Mr. J. L. Stollery
8th Int. Shock Tube Symposium
Dept. of Aeronautics
Imperial College
Prince Consort Rd. — London S. W. 7 — Inglaterra

**SIMPÓSIO SOBRE ONDAS E RESSONÂNCIAS
EM PLASMAS**

St. Johns, Terra Nova, 5 a 9 de Julho de 1971

Patrocinadores: International Union of Radio Science; Plasma Physics Commission, International e Union of Pure and Applied Physics.

Secretaria:

Prof. K. Rawer, Chairman
URSI Commission 111,
Arbeitsgruppe für physikalische
Weltraumforschung
Kronenstr. 13,
78 Freiburg i, Br. — Alemanha

**SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE MÉTODOS
RÁPIDOS PARA MEDIDA DE RADIOACTIVIDADE
NO MEIO AMBIENTE**

Neuherberg, perto de Munique, 5 a 9 de Julho de 1971

Tópicos: Considerações básicas; métodos laboratoriais; métodos de campo; vigilância automática; métodos rápidos

para análise de materiais não-radioactivos; desenvolvimentos futuros.

Patrocinadores: International Atomic Energy Agency; Government of the Federal Republic of Germany; Gesellschaft für Strahlenforschung mbH.

Secretaria:

Dr. Bruno Sansoni
Institut für Strahlenschutz,
Ingolstädter Landstr. 1
8042 Neuherberg b/München — Alemanha.

**MAJOR LOSS PREVENTION
IN THE PROCESS INDUSTRIES**

Universidade de Newcastle-upon-Tyne, 6 a 9 de Julho de 1971

Tratou-se de um Simpósio organizado a favor da «The Institution of Chemical Engineers» pelo Departamento do Norte da mesma Instituição, sendo ao mesmo tempo a 106.^a manifestação da Federação Europeia da Engenharia Química. O programa esteve dividido em diversas sessões de trabalho e o tema de cada uma delas foi o seguinte:

Sessão 1 — Loss Prevention — The problem and its implications

Sessão 2 — Design for loss prevention. A: The Process B: The Plant

Sessão 3 — Protection. A: Protection against fire and explosion. B: The handling of hazardous fluids and gaseous emissions.

Sessão 4 — Software and training.

Todas as informações podem ser pedidas a:
The Institution of Chemical Engineers
16 Belgrave Square, London S. W. 1, Inglaterra

**3.^a CONFERÊNCIA ANUAL
DA DIVISÃO ATOMIC SPECTROSCOPY**

Reading, 6 a 9 de Julho de 1971

Patrocinadores: European Physical Society

Secretaria:

Mr. C. W. Series,
J. J. Thomson Physical Lab.,
Whiteknights,
Reading RG6 2AF, Berks — Inglaterra

**RUTHERFORD CENTENNIAL SYMPOSIUM
ON THE STRUCTURE OF MATTER**

Christchurch, 7 a 9 de Julho de 1971

Tópicos: Classificação e interpretações de partículas elementares; estrutura de hadrons; simetria e teorias do assunto; novas aproximações para correlacionar problemas ligados

à estrutura atômica, nuclear e molecular; novas técnicas experimentais relevantes para os estudos estruturais.

Patrocinadores: The Physics Department, University of Canterbury

Secretaria:

Prof. B. G. Wybourne

Physics Dept.

Univ. of Canterbury

Christchurch — Nova Zelândia

CONFERÊNCIA SOBRE INTERACÇÕES FONÃO-FOTÃO

York, 9 de Julho de 1971

Patrocinadores: The Acoustics and Optical Groups, The Institute of Physics and the Physical Society.

Secretaria:

The Meetings Officer

The Institute of Physics and the Physical Society

47 Belgrave Sq.

London S. W. 1 — Inglaterra

16.ª REUNIÃO ANUAL DA HEALTH PHYSICS SOCIETY

New York, 12 a 16 de Julho de 1971

Secretaria:

Mr. Lee Gemmill,

Health Physics Div.,

Brookhaven, National Lab.,

Upton, N. Y. 11 973 — Estados Unidos da América

3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY

Salford, 12 a 16 de Julho de 1971

Patrocinadores: The University of Salford, The Bendix Corporation e Field Tech. Ltd.

Secretaria:

Dr. D. Price,

Dept. of Chemistry and Applied Chemistry

Cockcroft Bldg.,

The University of Salford

Salford M5 4WT — Inglaterra

INTERNATIONAL SUMMER INSTITUTE IN QUANTUM CHEMISTRY SOLID-STATE PHYSICS AND QUANTUM BIOLOGY

Uppsala, 25 de Julho a 26 de Agosto de 1971

Este Curso proporcionou aos participantes, em cinco semanas, a possibilidade de passar do nível elementar ao nível corrente da investigação, com uma série de cerca de 200 conferências.

As lições foram muito concisas, com grande volume de conhecimentos, ministrado em cada hora, pelo que o Curso foi muito intenso e exigiu bastante aplicação da parte dos participantes.

Foi dedicado, essencialmente, a estudantes qualificados e investigadores em física e química teórica e campos experimentais afins; no entanto, contou também com a presença de cientistas de nível avançado.

A ferramenta principal do curso foi, portanto, a teoria dos conjuntos e, particularmente, a parte das matemáticas modernas onde se utiliza a teoria dos conjuntos e a álgebra linear para estudar as propriedades dos espaços lineares e as suas representações (operacionais e funcionais) por meio de análise vectorial e tensorial, cálculo matricial e técnico de projecção operacional.

O Curso deu um panorama geral do desenvolvimento da teoria quântica da matéria — química quântica e física do estado sólido — tendo ainda sido tratadas algumas aplicações da biologia molecular. Como muitas aplicações modernas estudaram-se, também, os princípios da computação numérica. Em resumo, este Curso foi organizado para dar aos participantes uma melhor compreensão dos modernos métodos de computação e das matemáticas modernas, de forma a obter uma apreciação mais profunda da estrutura concepcional da teoria quântica da matéria e as suas aplicações aos problemas da química e física. Foi dividido em duas partes, com a segunda dependente inteiramente da primeira. A parte I foi ministrada na Universidade de Uppsala, e subordinada aos seguintes tópicos:

- Introdução à mecânica quântica.
- Mecânica quântica fundamental.
- A teoria dos grupos e a mecânica quântica.
- Mecânica quântica de sistemas de electrões múltiplos.
- Física elementar do estado sólido.
- Movimento nuclear.
- Mecânica quântica relativista.
- Métodos orbitais moleculares aproximados.

A parte II foi ministrada em Beitostolen, Noruega e subordinada aos seguintes tópicos:

- Momentos angulares.
- Sistemas conjugados.
- Órbitas diferentes para rotações diferentes.
- Teoria quântica dependente do tempo.
- Teoria quântica independente do tempo.
- Problemas de correlação na teoria dos electrões múltiplos.

- Técnica das funções Green.
- Teoria dos campos ligantes.
- Propriedades coesivas dos sólidos e grandes moléculas.
- Métodos computacionais de química quântica.
- Biologia quântica.

Secretaria:
The Director,
Summer Institute, Quantum Chemistry Group,
Box 518, S-751 20, Uppsala 1, — Suécia

SYMPOSIUM ON THE POLLUTION OF GROUND-WATER

Moscovo, 10 de Agosto de 1971

Patrocinadores: Commission on Ground-Water, International Association of Scientific Hydrology; International Association of Meteorology and Atmospheric Physics; International Association of Physical Sciences of the Ocean.

Secretaria:
Prof. H. J. Schoeller,
Centre d'Hydrogéologie de la Faculté des Sciences,
Bâtiment de Géologie, Université de Bordeaux,
Avenue des Facultés,
33 — Talence — França

INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS DA NATO SOBRE «FROHLICH POLARONS AND ELECTRON- PHON INTERACTION IN POLAR CRYSTALS»

Antuerpia, 16 a 28 de Agosto de 1971

Este Instituto teve por fim fazer uma revisão crítica da situação presente do problema do «continuum polaron» e, na generalidade, da interacção do electrão-fonão nos cristais iónicos e semicondutores polares, com particular ênfase em relação ao progresso teórico e experimental realizado desde 1962.

Secretaria:
Drs. A. Babenco, Institute Secretary
University of Antwerp
Institute for Applied Mathematics
Middelheimlaan 1
B — 2000 Antwerp, — Bélgica

4.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Rehovot e Jerusalém, 24 a 31 de Agosto de 1971

Tópicos: Ressonância giratória de electrão, ressonância de quadripolo, ressonância de ciclotrão, ressonância ferromagnética, ressonância magnética acústica.

Patrocinadores: International Society of Magnetic Resonance; International Union of Pure and Applied Chemistry; The Israel Academy of Sciences and Humanities; The Weizmann Institute of Science, Rehovot; The Hebrew University, Jerusalem.

Secretaria:
Organizing Committee, 4th Int. Symposium on
Magnetic Resonance,
c/ o Weizmann Institute of Science,
P. O. B. 26, Rehovot — Israel

8.º MICRO-SIMPÓSIO DA I. U. P. A. C. SOBRE MORFOLOGIA DE POLÍMEROS

Praga, 30 de Agosto de 1971

- Principais assuntos focados neste Micro-simpósio:
- Formação de Estruturas Supermoleculares em Soluções, Fundação e Sistemas de Polimerização.
 - Morfologia de Cristais Simples, Esferolitos e Polímeros Cristalizados Orientados.
 - Morfologia de Homopolímeros Amorfos, Copolímeros e Misturas Poliméricas.
 - Mudanças Morfológicas Causadas pelo Tratamento Físico e Químico.
 - Efeito da Morfologia sobre as Propriedades Físicas de Polímeros.

Sobre estes temas foram proferidas conferências por cientistas internacionalmente conhecidos.

Secretaria:
P. M. M. Secretariat
c/o Institute of Macromolecular Chemistry
1888 Petriny
Prague 6, — Checoslovaquia

INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL ANALYSIS BY CHARGED PARTICLE BOMBARDMENT

Namur, 6 a 8 de Setembro de 1971

Assuntos a tratar nesta Reunião:

- Electron microprobes, recent developments rendered possible by Si-Li detectors, secondary electron emission;
- Proton and ion probes with detection of X-rays and prompt γ -rays;
- Proton and ion probes with detection of ions following nuclear reactions or sputtering of the target.
- Activation analysis with charged particles.

Patrocinadores: Facultés Universitaires de Namur.

Secretaria:
 Prof. G. Deconninck
 Laboratoire d'Analyse par Réactions Nucléaires
 Facultés Universitaires de Namur
 rue Muzet, 22
 B-5000 Namur — Bélgica

 **Foire Suisse
 Bâle
 15-25 avril
 1972**



A Feira Suíça de Amostras, que se realiza em Basileia de 15 a 25 de Abril de 1972, situa-se, cronologicamente e geograficamente, na série das feiras europeias de Primavera, entre as feiras de Milão e de Hanover.

A Feira de Basileia oferece um conjunto variado de produtos suíços, repartido por 27 grupos que ocupam

170 000 m² de exposição. É de notar, entre as mais importantes indústrias suíças de exportação, a relojoaria, cuja área de exposição foi uma vez mais aumentada para se fixar, em 1972, em 20 000 m². Presentes também, entre outras, as indústrias das máquinas-ferramentas, da electrotécnica, dos têxteis e do vestuário — com suas atraentes demonstrações — e a química de Basileia com seus bem concebidos stands de informação.

Feira de carácter nacional bem marcado, a Feira Suíça de Amostras de 1972 coloca-se sob o signo da abertura para o grande mercado europeu: além da Feira Suíça da Relojoaria, com mais de 30 000 modelos diferentes, as indústrias relojoeiras da Alemanha, da França, da Grã-Bretanha e da Itália apresentar-se-ão pela primeira vez em Basileia num pavilhão que lhes foi especialmente reservado, com seus stands de informação e de exposição. Os stands de firmas suíças vão oferecer igualmente produtos estrangeiros que representam, nos sectores da construção, dos brinquedos e do campismo.

Informações pormenorizadas, prospectos, cartões de legitimação e catálogos encontram-se à disposição nas embaixadas, consulados, câmaras de comércio e centros de turismo suíços no estrangeiro.

PUBLICAÇÕES

PERMUTA DE EXPERIÊNCIA DECHEMA. NOTÍCIAS SOBRE SEDIMENTAÇÃO

Esta nova série de notícias é dedicado ao prático industrial, ao cientista e ao estudante e refere-se à sedimentação, tendo como sub-títulos «aparelhos de decantação», «instalações

de classificação», «espessadores» e «bacias de clarificação por floculação».

São 70 notícias com 47 ilustrações, 4 quadros e 78 listas de literatura especializada, tudo incluído num classificador. O custo desta série de notícias é de DM 26,60 para os membros da DECHEMA e de DM 33,25 para os não membros. Não está incluído neste preço o porte.

São descritos nestas notícias os processos de sedimentação, de coagulação e floculação e indicados os métodos de cálculo para o dimensionamento das bacias de decantação e espessadores. Também é analisada a separação prévia dos sólidos de grande granulometria que se encontram nas suspensões; são ainda descritas, em pormenor, as aparelhagens que funcionam totalmente em contínuo.

Um estudo comparativo dos dispositivos de alimentação dos vários géneros, assim como dos dispositivos de evacuação das lamas espessas, considerações teóricas sobre a velocidade de deposição das partículas e cálculo das instalações de clarificação e espessadores, são secções de grande interesse destas notícias que fornecem novas ideias e sugestões a um grande número de interessados.

DECHEMA, 6 000 Frankfurt (Main) 97
 Postfach 970146 — Alemanha

ÁGUA — GÁS DE ESCAPE — RESÍDUOS

Foi publicado com este título o tomo 64 das DECHEMA-MONOGRAPHIEN, que tem 348 páginas formato DIN A5 (149 × 210 mm).

O volume é dedicado aos vários campos de depuração da água e gases de escape, despoeiramento e eliminação de resíduos, assim como a problemas especiais de medidas e contém numerosas ilustrações e tabelas.

A edição é da Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstrasse, sendo o seu preço de 48,45 DM para os membros da DECHEMA e associações membros da Federação Europeia de Engenharia Química e 60,55 DM para os não membros.

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMODYNAMICS

Foram agora publicadas as actas da Conferência organizada em 1970 pela International Union of Pure and Applied Chemistry, em colaboração com a International Union of Pure and Applied Physics e Institute of Physics and the Physical Society e dedicada à termodinâmica. Os assuntos principais tratados estão agrupados nos seguintes capítulos:

- Fundamentos;
- Fases, Superfícies e Limite Termodinâmico;

- Termo-Mecânica;
- Irreversibilidade e Mecânica Quântica;
- Termodinâmica Estatística em Astrofísica e Relatividade;
- Trabalhos Pedagógicos;
- Relatórios das Discussões.

O volume é vendido ao preço de £9.00 (7s para despesas do correio) por Butterworth & Co. Ltd., 88 Kingsway, London WC2B 6AB (Post Orders)
4-5 Bell Yard, Temple Bar, London WC2

ON THE THEORY OF MULTICOMPONENT CHROMATOGRAPHY

Por Hyun-Ku Rhee, R. Aris e N. R. Amundson
Acaba de sair o volume 267, A. 1182, das Philosophical Transactions of the Royal Society, Series A, que inclui o artigo em epígrafe e cujo índice é o seguinte:

1. Fundamental differential equation;
2. Langmuir adsorption isotherm;
3. Riemann invariants and characteristic parameters;
4. Characteristics and simple waves;
5. Shock waves;
6. Entropy change across a shock
7. Construction of solution;
8. Stepwise data and patterns of interaction;
9. Interaction analysis;
10. Chromatographic cycle;
11. Extension of theory.

O pedido pode ser feito a:

The Royal Society

6 Carlton House Terrace

London, S. W. 1. — Inglaterra

ao preço de £1, mais 5 p. para embalagem e correio ou U.S. \$2.60 mais 15 cêntimos para embalagem e correio.

THE IMPACT OF THE NATURAL SCIENCES ON ARCHAEOLOGY

Simpósio organizado em conjunto por The Royal Society e The British Academy.

Autores: T. E. Allibone, F. R. S., Sir Mortimer Wheeler, F. R. S., F. B. A., I. E. S. Edwards, F. B. A., E. T. Hall e A. E. A. Werner.

(Discussão efectuada em 11 e 12 de Dezembro de 1969). Os assuntos tratados neste Simpósio foram publicados em artigos para «The British Academy», pela Oxford University Press, como livro, e pela «The Royal Society» no Philoso-

phical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Volume 269, Part number 1193.

Cada trabalho tem o seu autor e a seguir se indicam os respectivos títulos:

- Preface;
- Radiocarbon dating;
- Absolute dating from Egyptian records and comparison with carbon-14 dating;
- Absolute dating from Mesopotamian records;
- Ancient Egyptian radiocarbon chronology;
- Critical assessment of radiocarbon dating;
- Evidence for changes in the Earth's magnetic field intensity;
- The contribution of radiocarbon dating to archaeology in Britain;
- Dating by archaeomagnetic and thermoluminescent methods;
- Techniques used in archaeological field surveys;
- Magnetic methods of archaeological prospecting — advances in instrumentation and evaluation techniques;
- Survey techniques in underwater archaeology;
- A mathematical approach to seriation;
- Lead and oxygen isotopes in ancient objects;
- Neutron activation analysis of archaeological artefacts;
- Analysis of pottery from the Mycenaean period;
- Analysis of ancient metals.

Os pedidos podem ser feitos a:

The Royal Society

6 Carlton House Terrace

London, S. W. 1. — Inglaterra

Preço do livro: £6

Preço do Phil. Trans. A 1193: £5.

CORROSION IN REFUSE INCINERATION PLANTS

Com este título a VGB publicou um volume especial, de 88 páginas, contendo os textos originais (em alemão ou inglês) e gravuras das 14 comunicações apresentadas à Conferência de Corrosão, de 1970, da Arbeitsgemeinschaft Korrosion. Esta Conferência foi organizada, como 52.ª manifestação da Federação Europeia da Corrosão, pela Vereinigung der Grobkesselbetreiber, de Essen, em Dusseldorf, de 7 a 8 de Abril de 1970.

Os pedidos podem ser feitos a:

VGB-Dampftechnik

Klinkenstr. 29/31, (VGB Building)

D-43 — Essen

Preço: DM 27.

Preço especial para os membros da Federação Europeia de Corrosão e Arbeitsgemeinschaft Korrosion: DM 18.

