

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 15(2) 65-120 (1973)



índice

M. LUSA BARREIRA
M. ISABEL LAMPREIA

65 DENSIDADES E VOLUMES MOLARES
DE PICRATOS DE TETRA-ALQUILAMÓNIO
FUNDIDOS

A. D. C. BOTELHO

71 MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS
PELO ÁCIDO NITROSO.
I — DESAMINAÇÃO DA *trans-trans*-2-DECALILAMINA
EM ÁCIDO ACÉTICO
E EM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO COM ÁGUA

CARMEN ALVAREZ HERRERO
M. PILAR DE DIEGO FERNANDEZ

80 ESPECTROGRAFÍA DE EMISIÓN
APLICADA AL ANÁLISIS DE TRAZAS DE MANGANESO
EN ARCILLAS ESPAÑOLAS. III

ALÍRIO E. RODRIGUES

86 ÉCHANGE D'IONS
EN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT

M. LUCINDA PINTO
R. A. GUEDES DE CARVALHO

96 LANTHANUM THIOSULPHATE.
COMMENTS ON THE TECHNIQUE USED
IN ITS PREPARATION

CARLOS M. M. DA SILVA CORRÊA
MARIA AUGUSTA B. C. S. OLIVEIRA
MARIA DANIELA C. M. FLEMING
MARIA DO PILAR F. GONÇALVES

100 FENÓMENOS POLARES
EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS.
RADICAIS SULFONILO.
PARTE II

A. A. S. C. MACHADO

Nota
108 TRAÇADO RÁPIDO E PRECISO
DE DIAGRAMAS DE SOLUBILIDADE

KURT JACOBSONH

Actualidades
111 AS GORDURAS ENGORDAM? E O CORAÇÃO?

Noticiário e Informações
112 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
114 CENTER FOR APPLIED THERMODYNAMICS AND CORROSION
115 REUNIÕES INTERNACIONAIS
118 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
Subsidiada pelo Instituto de Alta Cultura

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

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

Delegado em Lourenço Marques

JORGE VEIGA

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu
Paulo Guilherme

Gravuras, composição e impressão

Capa e arranjo gráfico

Fotografia da capa

Publicação trimestral. Número avulso: 60\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 200\$00
outros países: U.S. \$12.00

resumos

DENSIDADES E VOLUMES MOLARES DE PICRATOS DE TETRA-ALQUILAMÓNIO FUNDIDOS

BARREIRA, M. Lusa, LAMPREIA, M. Isabel
Rev. Port. Quím., **15**, 65 (1973) (em português)

Determinaram-se, por um método de impulsão, as densidades de alguns picratos de tetra-alquilamónio fundidos, a várias temperaturas. Calcularam-se os volumes molares e estabeleceram-se as leis de variação da densidade e do volume molar com a temperatura. Igualmente se calcularam os coeficientes de dilatação.

MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO. I — DESAMINAÇÃO DA TRANS-TRANS-2-DECALILAMINA EM ÁCIDO ACÉTICO E EM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO COM ÁGUA

BOTELHO, A. D. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 71 (1973) (em português)

Fez-se o estudo da desaminação pelo ácido nitroso da trans-trans-2-decalilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com água, efectuando-se a análise das proporções relativas de produtos por cromatografia gasosa. Procurou-se tirar conclusões sobre os passos determinantes da formação de produtos nesta reacção.

ESPECTROGRAFÍA DE EMISIÓN APLICADA AL ANÁLISIS DE TRAZAS DE MANGANESO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS. III

HERRERO, Carmen Alvarez
FERNANDEZ, Maria del Pilar de Diego y
Rev. Port. Quím., **15**, 80 (1973) (em espanhol)

Se aplica el análisis espectroquímico de emisión para resolver posibles problemas que se plantean en la industria, ya que Mn, Cr y V, producen eczemas en la piel de los obreros que trabajan en plantas cementeras o en aquellas industrias donde se emplea la arcilla. A pesar de que el Mn es un elemento traza en este tipo de materiales, no ha sido necesaria la concentración previa, de acuerdo con la gran sensibilidad del espectrógrafo empleado. Las líneas analíticas estudiadas son: 2794,82 Å y 2801,08 Å. Se ha seleccionado el arco de corriente continua, y no contando con antecedentes bibliográficos, se han obtenido las curvas de «volatización selectiva», para seleccionar el tiempo de exposición y la intensidad de corriente más idóneos. Se ha aplicado el cálculo de errores, calculando la precisión y sensibilidad del método.

ÉCHANGE D'IONS EN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT (PERMUTA IÓNICA EM REACTORES AGITADOS)

RODRIGUES, Alírio E.
Rev. Port. Quím., **15**, 86 (1973) (em francês)

Apresenta-se um estudo teórico da permuta iónica em reactores agitados, verificado por resultados experimentais relativos à permuta Cl^-/OH^- acompanhada de neutralização. Em particular, no caso duma isotérmica linear enunciam-se as condições em que se estabelece o regime cíclico num reactor único.

LANTHANUM THIOSULPHATE (TIO-SULFATO DE LANTÂNIO)

PINTO, M. Lucinda, CARVALHO, R. A. Guedes de
Rev. Port. Quím., **15**, 96 (1973) (em inglês)

As técnicas descritas na literatura para obtenção de tio-sulfato de lantânio conduzem sempre a misturas de enxofre, sulfito e tio-sulfato de lantânio. A única evidência indicada pelos autores das citadas técnicas é a de que a relação La/S é idêntica à do composto $La_2(S_2O_3)_3$, facto que é meramente fortuito. Deste modo os trabalhos apresentados na literatura acerca dos espectros infravermelho e Raman, bem como da análise termogravimétrica dos tio-sulfatos de terras raras obtidos pelas técnicas indicadas, não devem corresponder aos resultados que seriam de obter com os verdadeiros tio-sulfatos.

FENÓMENOS POLARES EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS. RADICAIS SULFONILO. PARTE II

CORRÊA, Carlos M. M. da Silva, OLIVEIRA, Maria Augusta B. C. S., FLEMING, Maria Daniela C. M., GONÇALVES, Maria do Pilar F.
Rev. Port. Quím., **15**, 100 (1973) (em português)

Em continuação da Parte I em que se estudaram as reactividades relativas de vários estirenos substituídos no anel benzénico em relação ao radical p-toluenossulfonilo, estende-se agora o estudo então iniciado a outros radicais sulfonilo.

nota

TRAÇADO RÁPIDO E PRECISO DE DIAGRAMAS DE SOLUBILIDADE

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 108 (1963) (em português)

résumés

DENSIDADES E VOLUMES MOLARES DE PICRATOS DE TETRA-ALQUILAMÓNIO FUNDIDOS (*DENSITÉS ET VOLUMES MOLAIRES DE QUELQUES PICRATES DE TETRA-N-ALKYLAMONIUM FONDUS*)

BARREIRA, M. Lusa, LAMPREIA, M. Isabel
Rev. Port. Quím., **15**, 65 (1973) (en portugais)

On a déterminé les densités de quelques picrates de tetra-n-alkylamonium fondus, par une méthode d'impulsion, à différentes températures. On a calculé les volumes molaires, et on a établi les lois de la variation de la densité et du volume molaire, avec la température. On a calculé aussi les coefficients de dilatation.

MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO. I — DESAMINAÇÃO DA TRANS-TRANS-2-DECALILAMINA EM ÁCIDO ACÉTICO E EM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO COM ÁGUA (*MÉCANISME DE LA DÉSAMINATION NITREUSE DES AMINES ALIPHATIQUES. I — DÉSAMINATION DE LA DECALYLAMINE-2-TRANS-TRANS EN ACIDE ACÉTIQUE ET EN ACIDE ACÉTIQUE AVEC DE L'EAU*)

BOTELHO, A. D. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 71 (1973) (en portugais)

La désamination nitreuse de la decalylamine-2-trans-trans a été étudié. Les proportions relatives des produits formés en désaminations en acide acétique et en acide acétique avec de l'eau ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse. On a arrivé à quelques conclusions sur la manière de formation des produits.

ESPECTROGRAFÍA DE EMISIÓN APLICADA AL ANÁLISIS DE TRAZAS DE MANGANESO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS. III (*SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION APLIQUÉE À L'ANALYSE DE VESTIGES DE MANGANÈSE EN ARGILES ESPAGNOLES. III*)

HERRERO, Carmen Alvarez
FERNANDEZ, Maria del Pilar de Diego y
Rev. Port. Quím., **15**, 80 (1973) (en espagnol)

Le Mn, ainsi que le Cr et le V, produit d'eczéma chez les ouvriers des usines de ciment et où on emploie de l'argile. La grande sensibilité de l'équipement utilisé permet l'analyse sans concentration. On obtient des curves de volatilization sélective pour sélectionner le temps d'exposition et l'intensité de courant. Le calcul d'erreurs est appliqué à la détermination de la precision et de la sensibilité de la méthode

ÉCHANGE D'IONS EN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT

RODRIGUES, Alírio E.
Rev. Port. Quím., **15**, 86 (1973) (en français)

On développe une étude théorique de l'échange d'ions en réacteur agité ouvert supportée par des résultats expérimentaux relatifs à l'échange $Cl^-|OH^-$ accompagné de neutralisation. En particulier dans les cas d'une isotherme linéaire on présente les conditions pour lesquelles le régime cyclique est établi dans un réacteur agité unique.

LANTHANUM THIOSULPHATE (*THIOSULFATE DE LANTANE*)

PINTO, M. Lucinda, CARVALHO, R. A. Guedes de
Rev. Port. Quím., **15**, 96 (1973) (en anglais)

Les techniques indiquées par la littérature sur l'obtention des thiosulfates de lantane conduisent toujours à des mélanges de soufre, sulfite et thiosulfate de lantane. La seule évidence présentée par les auteurs des susdites techniques c'est que le rapport $La|S$ est identique à celui du composé $La_2(S_2O_3)_3$, ce qui est simplement accidentel. Par conséquent les travaux présentés dans la littérature soit sur les spectres infrarouge et Raman, soit sur l'analyse thermogravimétrique des thiosulfates des terres rares obtenus par les techniques indiquées, ne doivent pas correspondre aux résultats que devraient être obtenus avec les vrais thiosulfates.

FENÓMENOS POLARES EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS. RADICAIS SULFONILO. PARTE II (*EFFECTS POLAIRES DANS LES RÉACTIONS HOMOLYTIQUES. RADICAUX SULFONYLE. PARTE II*)

CORRÊA, Carlos M. M. da Silva, OLIVEIRA, Maria Augusta B. C. S., FLEMING, Maria Daniela C. M., GONÇALVES, Maria do Pilar F.
Rev. Port. Quím., **15**, 100 (1973) (en portugais)

Après un premier étude de la réactivité relative de réaction des radicaux *p*-toluène-sulfonyle avec styrhènes portant substituants, on présente maintenant le comportement d'autres radicaux sulphonyle. On a constaté que des substituants donneurs d'électrons présents dans la molécule de le styrolène accélèrent la réaction et que des substituants attracteurs d'électrons présents dans le radical arenesulfonyle diminuent la sélectivité du radical. Ces résultats sont expliqués par la participation des états de transition polarisés.

note

TRAÇADO RÁPIDO E PRECISO DE DIAGRAMAS DE SOLUBILIDADE (*TRACÉ RAPIDE ET PRÉCIS DES DIAGRAMMES DE SOLUBILITÉ*)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 108 (1973) (en portugais)

abstracts

DENSIDADES E VOLUMES MOLARES DE PICRATOS DE TETRA-ALQUILAMÓNIO FUNDIDOS (*DENSITIES AND MOLAR VOLUMES OF MOLTEN TETRA-N-ALKYLAMONIUM PICRATES*)

BARREIRA, M. Lusa, LAMPREIA, M. Isabel
Rev. Port. Quím., **15**, 65 (1973) (in Portuguese)

The densities of some molten tetra-n-alkylamonium picrates at different temperatures were obtained by a buoyancy method. The molar volumes were calculated. The best fit for the temperature variation of both quantities was obtained. The thermal expansion coefficient was derived from the experimental results.

MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO. I — DESAMINAÇÃO DA TRANS-TRANS-2-DECALILAMINA EM ÁCIDO ACÉTICO E EM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO COM ÁGUA (*MECHANISM OF NITROUS ACID DEAMINATION OF ALIPHATIC AMINES. I — DEAMINATION OF TRANS-TRANS-2-DECALYLAMINE IN ACETIC ACID AND ACETIC ACID-WATER MIXTURES*)

BOTELHO, A. D. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 71 (1973) (In Portuguese)

Research was done on the deamination by nitrous acid of trans-trans-2-decalylamine in acetic acid and in mixtures of acetic acid and water. The relative proportions of the products were determined by gas chromatography. Some conclusions were reached about the product determining steps in this reaction.

ESPECTROGRAFÍA DE EMISIÓN APLICADA AL ANÁLISIS DE TRAZAS DE MANGANESO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS. III (*EMISSION SPECTROGRAPHY APPLIED TO THE ANALYSIS OF MANGANESE TRACES IN SPANISH CLAYS. III*)

HERRERO, Carmen Alvarez
FERNANDEZ, Maria del Pilar de Diego y
Rev. Port. Quím., **15**, 80 (1973) (In Spanish)

Emission spectrochemical analysis is applied in order to solve possible problems which arise under industrial circumstances since Mn, like Cr and V, gives rise to skin eczema to the workers in cement plants or other industries where clay is employed. Previous concentration of Mn has not been necessary, due to the high sensitivity of the spectrograph used. The analytic lines studied are: 2794,82 Å and 2801,08 Å. A continuous current arc has been selected, and, there not being any bibliography, the «selective volatilization» curves have been obtained in order to select the most idoneous exposure time and current intensity. Error calculation has been applied, calculating the accuracy and sensitivity of the method, which proves that it is perfectly adequate for the problem.

ÉCHANGE D'IONS EN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT (*ION EXCHANGE IN AGITATED BEDS*)

RODRIGUES, Alírio E.
Rev. Port. Quím., **15**, 86 (1973) (In French)

A theoretical study of exchange operation in a stirred reactor and the experimental results for the Cl^-/OH^- exchange accompanied by neutralization is presented. In the particular case of linear isotherm conditions for the establishment of the cyclic regime in a stirred reactor are presented.

LANTHANUM THIOSULPHATE

PINTO, M. Lucinda, CARVALHO, R. A. Guedes de
Rev. Port. Quím., **15**, 96 (1973) (in English)

Using the techniques described in the literature it is not possible to obtain pure lanthanum thiosulphate, but a mixture of sulphur, and lanthanum sulphite and thiosulphate. The only evidence indicated by those authors is that the ratio La/S is the same as in $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, which is merely fortuitous. Consequently, the results presented in the literature about infrared and Raman spectra and thermogravimetry of rare earth thiosulphates obtained by those techniques, cannot be the same which would be obtained if true rare earth thiosulphates were used.

FENÓMENOS POLARES EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS. RADICAIS SULFONILO. PARTE II (*POLAR EFFECTS IN HOMOLYTIC REACTIONS. SULFONYL RADICALS. PART II*)

CORRÊA, Carlos M. M. da Silva, OLIVEIRA, Maria Augusta B. C. S., FLEMING, Maria Daniela C. M., GONÇALVES, Maria do Pilar F.
Rev. Port. Quím., **15**, 100 (1973) (in Portuguese)

Following a previous study of the relative rates of addition of the p-toluenesulphonyl radical to substituted styrenes, we have studied now the behaviour of other sulphonyl radicals towards some substituted styrenes. It was found that electron-donating substituents present in the styrene molecule increase the rate of reaction of all the sulphonyl radicals and that electron-donating substituents present in the sulphonyl radical decrease the selectivity of the radical. An attempt, based on polar transition states, to explain these results is made.

note

TRAÇADO RÁPIDO E PRECISO DE DIAGRAMAS DE SOLUBILIDADE (*A QUICK AND ACCURATE PROCEDURE FOR THE PLOTTING OF SOLUBILITY DIAGRAMS*)

MACHADO, A. A. S. C.
Rev. Port. Quím., **15**, 108 (1973) (in Portuguese)

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**



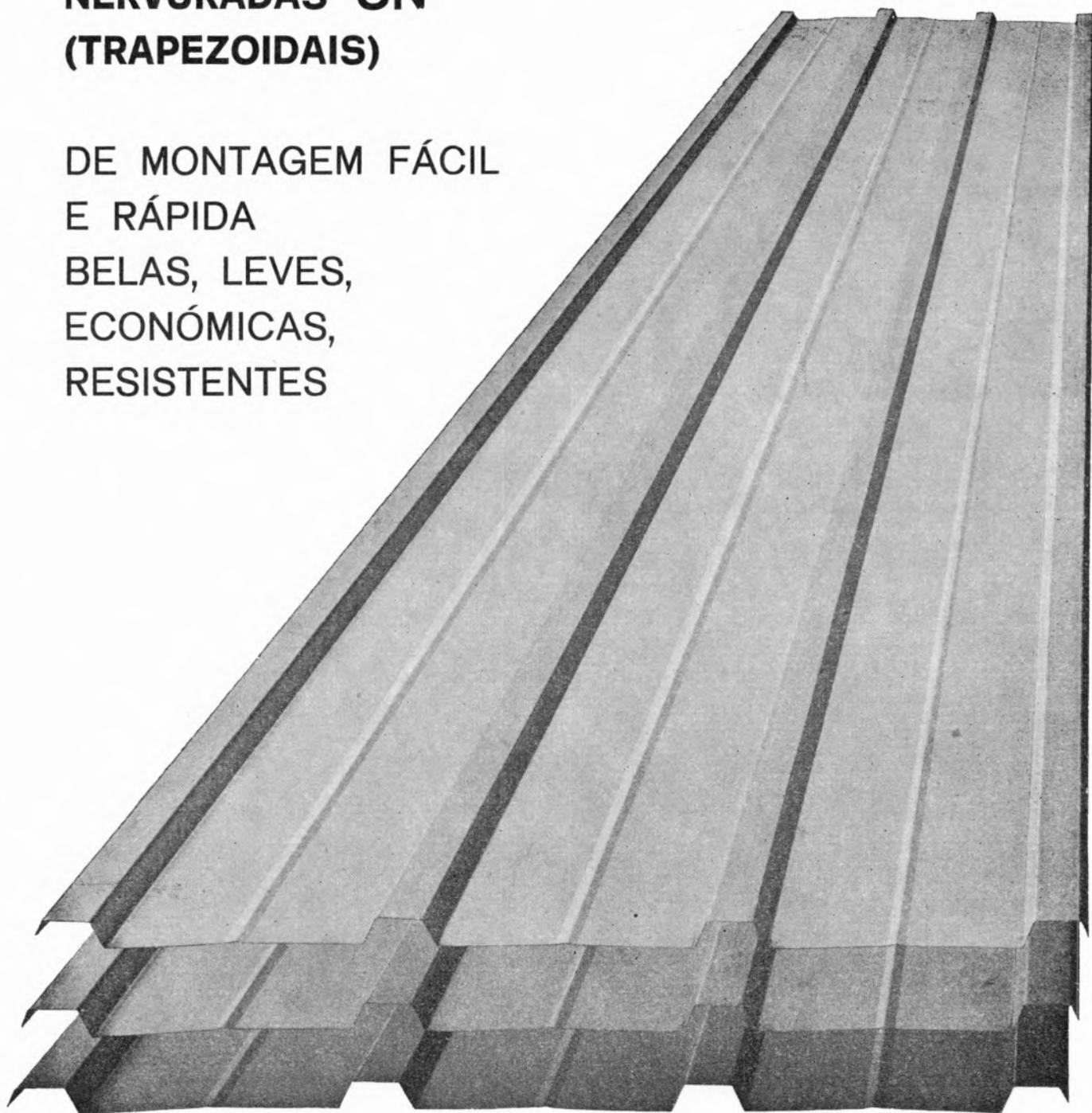
IND. LEVER PORTUGUESA, LDA. - SACA VEM · PORTUGAL

LINTAS 71-IDT-01

SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

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



MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

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

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

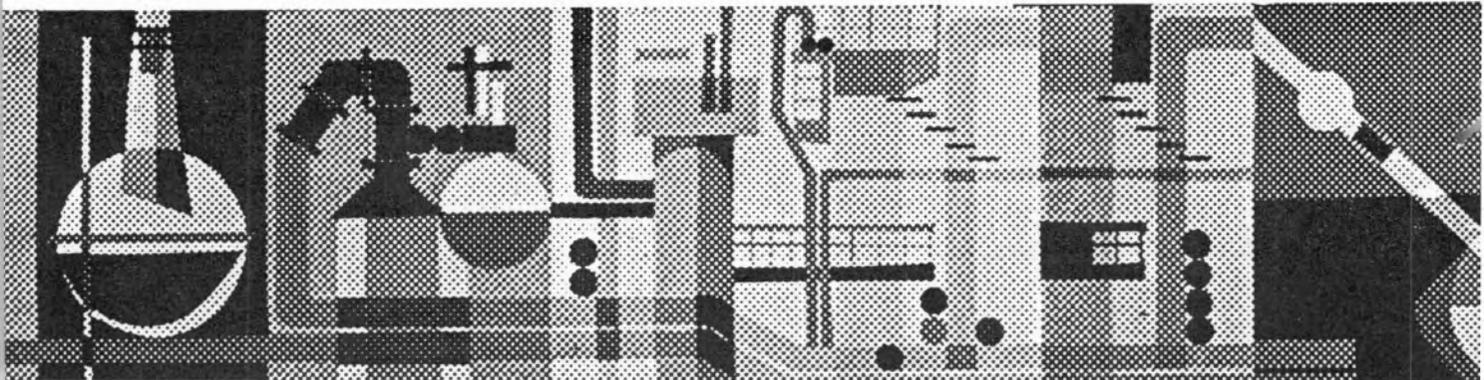
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

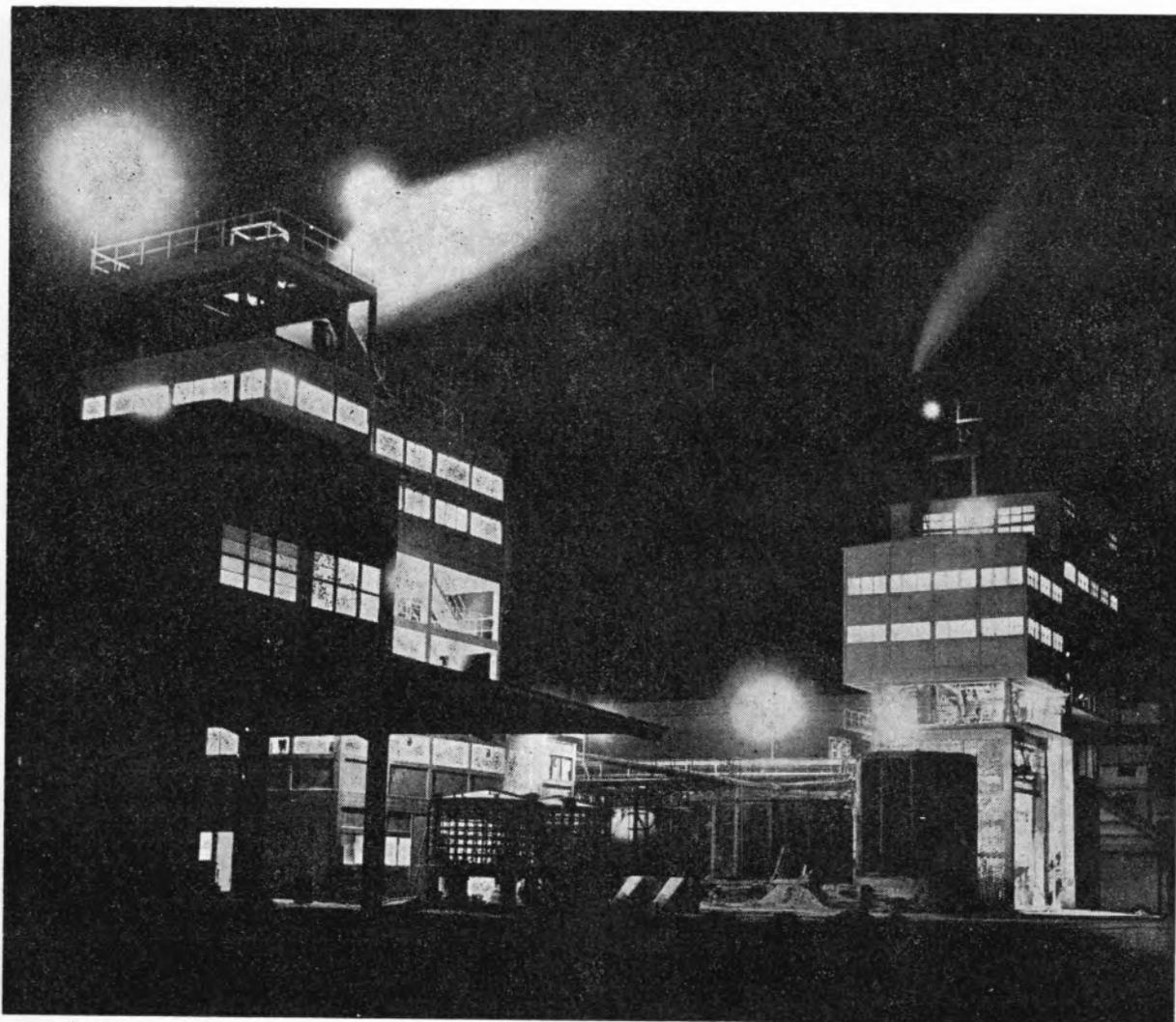
ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31





"SAPEC."

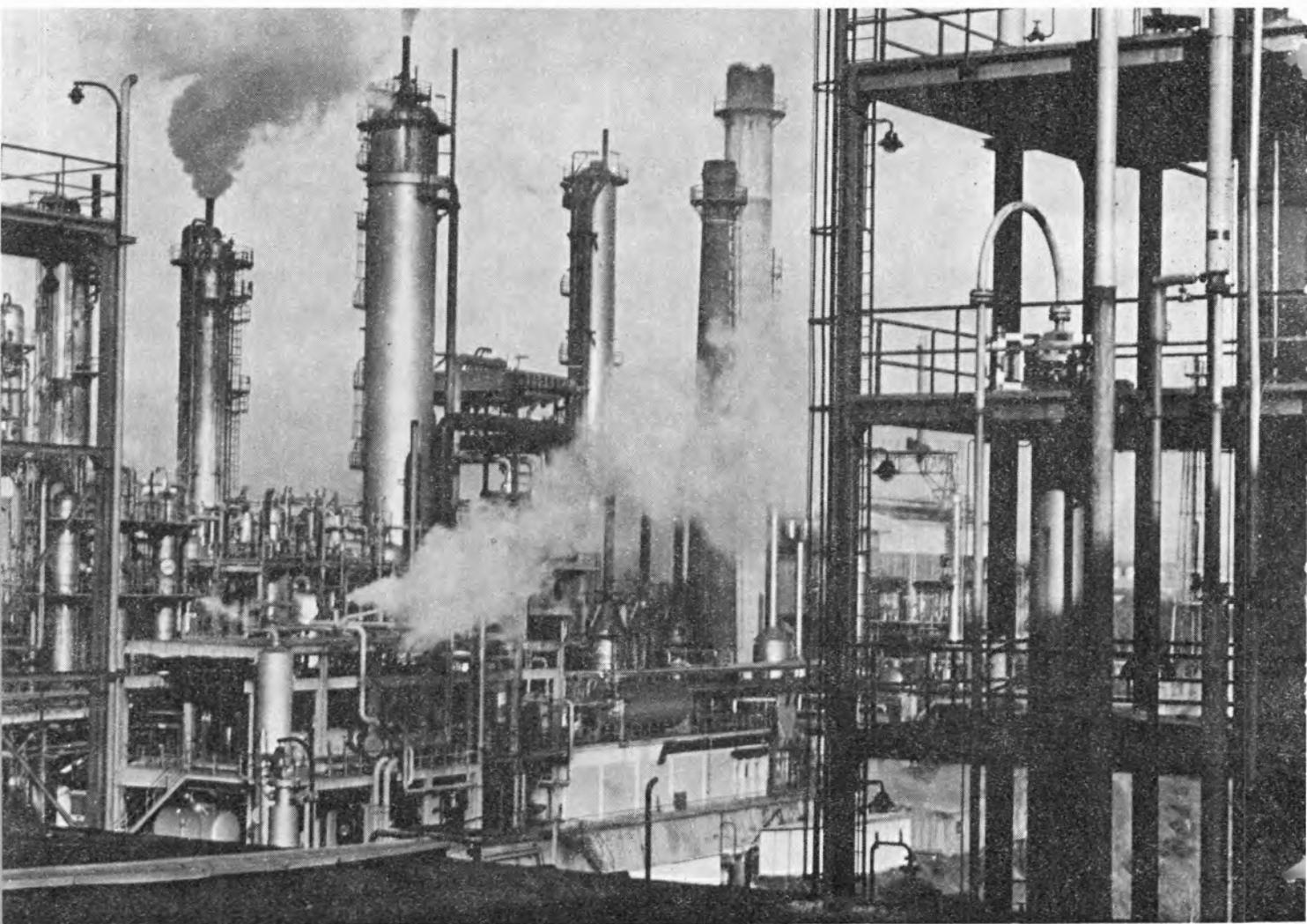
UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista das instalações
fabris da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

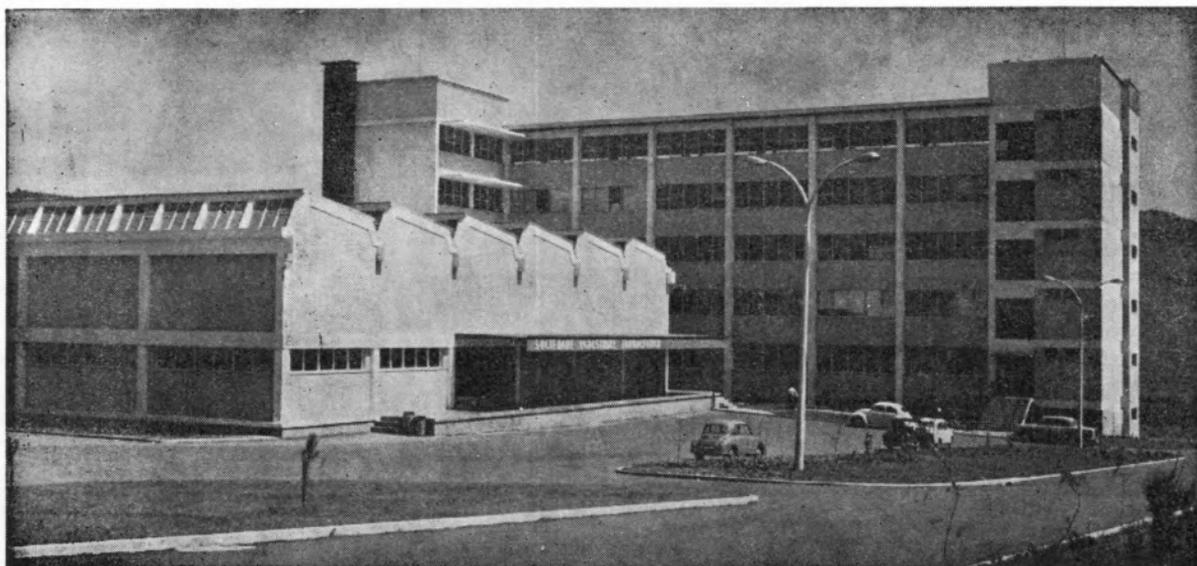
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para
a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE

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

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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



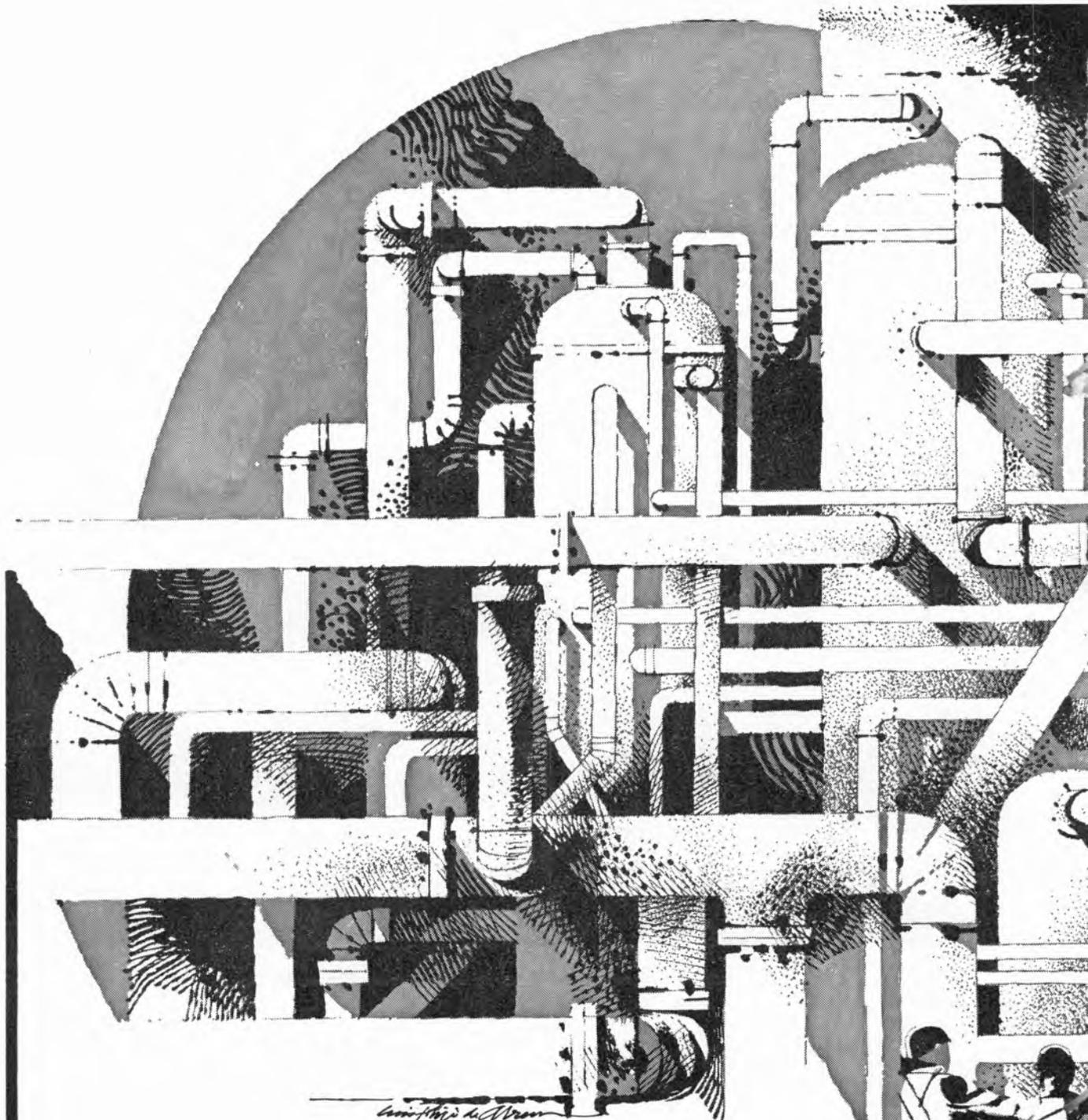
Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

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

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

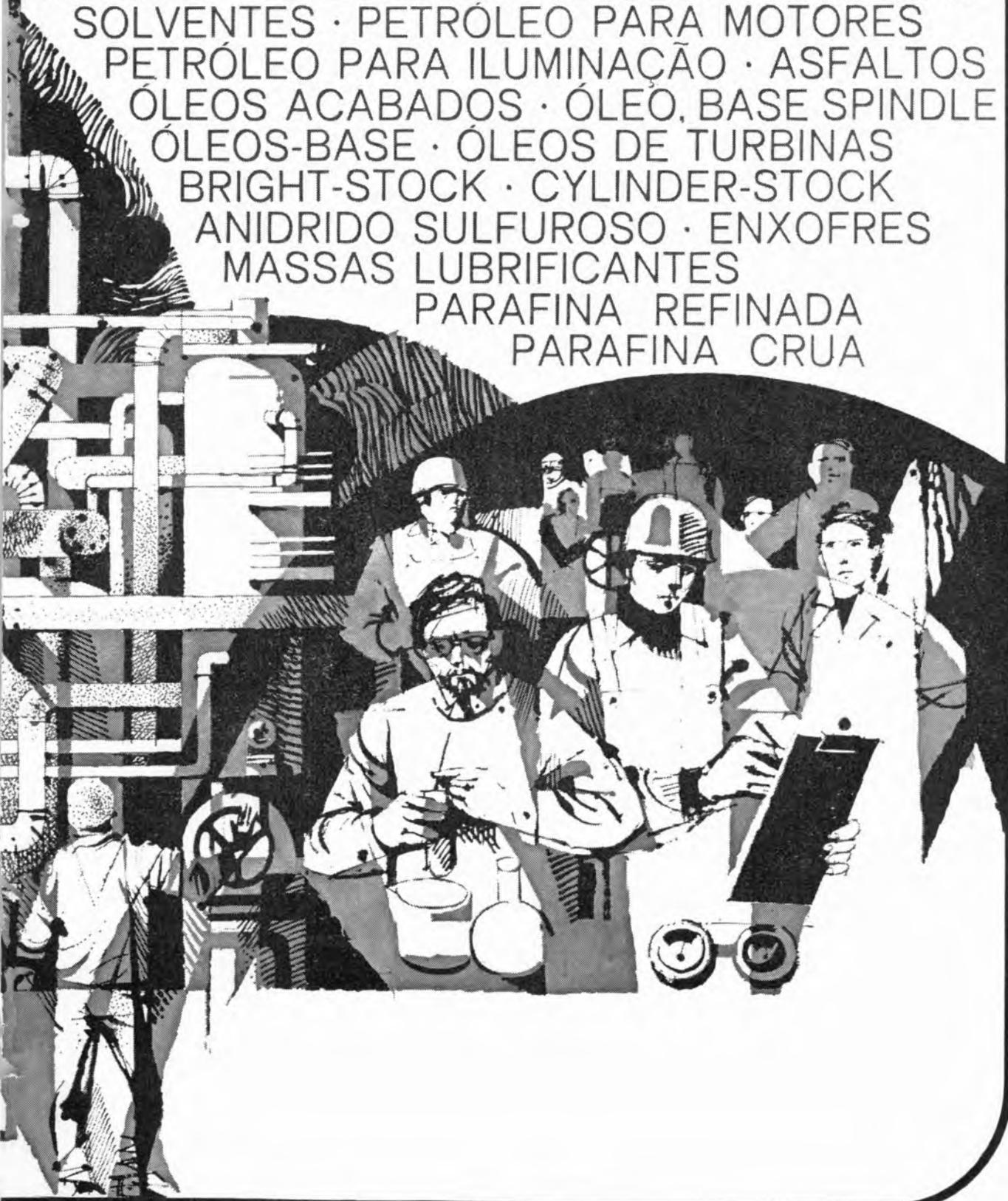
AGÊNCIAS: MADEIRA
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

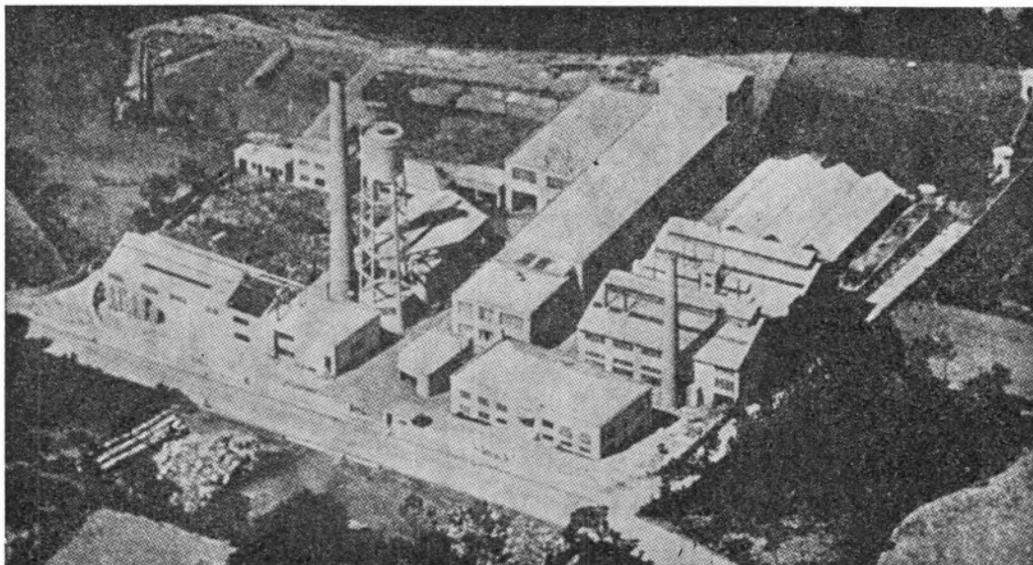


Luigi Neri de' Alessandri

sacor

METANO · ETANO · PROPANO · BUTANO
CARBURREACTORES · GASOLINAS SUPER E
NORMAL · GASÓLEO · FUELÓLEO · AMONGÁS
SOLVENTES · PETRÓLEO PARA MOTORES
PETRÓLEO PARA ILUMINAÇÃO · ASFALTOS
ÓLEOS ACABADOS · ÓLEO, BASE SPINDLE
ÓLEOS-BASE · ÓLEOS DE TURBINAS
BRIGHT-STOCK · CYLINDER-STOCK
ANIDRIDO SULFUROSO · ENXOFRES
MASSAS LUBRIFICANTES
PARAFINA REFINADA
PARAFINA CRUA





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

colheita sã
colheita sem igual...

com

adubos
e
pesticidas

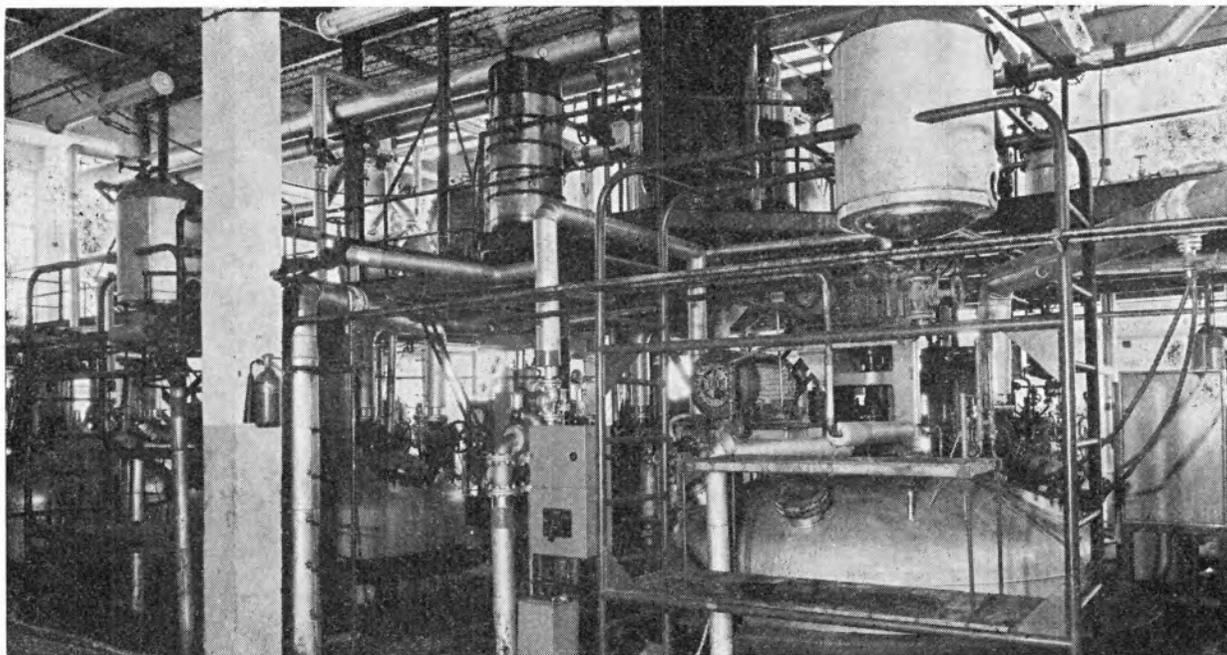
de

NITRATOS DE PORTUGAL





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



ANTIBIÓTICOS
(MATÉRIA-PRIMA)

ESPECIALIDADES
FARMACÉUTICAS

SUB-PRODUTOS PARA
ALIMENTAÇÃO ANIMAL

INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO

ATRAL - CIPAN

*PRESENTE NOS MERCADOS
NACIONAIS E ESTRANGEIROS*

FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TELEFONE 91120/1

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

ENDEREÇO TELEGRÁFICO: CIPAN

M. LUSA BARREIRA

M. ISABEL LAMPREIA

Núcleo de Química-Física (IAC)
Faculdade de Ciências
Lisboa



DENSIDADES E VOLUMES MOLARES DE PICRATOS DE TETRA-ALQUILAMÓNIO FUNDIDOS⁽¹⁾

Determinaram-se por um método de impulsão, as densidades de alguns picratos de tetra-alquilamónio fundidos, a várias temperaturas. Calcularam-se os volumes molares e estabeleceram-se as leis de variação da densidade e do volume molar, com a temperatura. Igualmente se calcularam os coeficientes de dilatação.

1 — INTRODUÇÃO

O conhecimento de valores das densidades dos sais fundidos é importante, quer para a avaliação de outras propriedades, tais como a condutibilidade equivalente, a viscosidade dinâmica e o coeficiente de difusão, quer para a interpretação estrutural dos fundidos, especialmente através dos valores dos respectivos volumes molares.

A maior parte dos estudos feitos em sais fundidos visa o primeiro aspecto, uma vez que não se dispõe de teoria geral quantitativa completa, aplicável a todo e qualquer fundido.

Incluído na segunda orientação pode citar-se o trabalho de A. N. CAMPBELL e N. K. NAGARAJAN (1) que fizeram determinações muito cuidadosas das densidades do clorato de lítio e de misturas de clorato e de nitrato de lítio, a diferentes temperaturas. As variações do volume molar com a temperatura foram interpretadas à luz de possíveis modificações estruturais no fundido.

Vários outros autores, tais como G. J. JANZ e M. LORENZ (2), J. S. PEAKE e M. R. BOTWELL (3), têm-se dedicado, especialmente, ao estabelecimento de processos experimentais rigorosos, apresentando os resultados obtidos pelos diferentes métodos.

Determinámos valores das densidades, a várias temperaturas, para alguns picratos de tetra-alquilamónio. Através dos correspondentes volumes molares foram calculados os coeficientes de dilatação para os vários sais.

2 — MÉTODO EXPERIMENTAL

Foi tentada a utilização do elegante método de HUSBAND (4) que é particularmente interessante para sais fundidos, tanto mais que a determinação, a diferentes temperaturas, não implica novos enchimentos do densímetro. Dificuldades experimentais sugeriram que se recorresse a outro processo em que estas se não verificassem.

O processo utilizado fundamenta-se na determinação da impulsão sofrida por um imersor, mergulhado no sal fundido, à temperatura própria. Está implícita uma correcção devida ao efeito da tensão superficial,

⁽¹⁾ Trabalho integrado no projecto de investigação LQ1, subsidiado pelo Instituto de Alta Cultura.

volume foi calculado utilizando o coeficiente de dilatação do material do imersor.

A temperatura do banho termostático era mantida à custa de uma resistência Pyrotenax de 14 ohms, alimentada por um circuito controlado por um controlador Philips-Gestrosit, utilizando como órgão sensível um termopar cobre-constantin.

As determinações da temperatura do banho realizaram-se com um termopar de cobre-constantin, com a soldadura quente colocada o mais próximo possível do tubo que continha o sal fundido e a soldadura fria a 0 °C, em gelo fundente. O banho termostático era agitado com um agitador mecânico.

Os sais foram preparados por técnicas correntes (5), (6), (7). Os picratos de tetra-n-propil e tetra-n-butilamónio foram obtidos pela reacção directa dos hidróxidos respectivos com o ácido pícrico e os de tetra-n-pentil e tetra-iso-pentilamónio, por dupla decomposição, entre os iodetos e o picrato de prata.

Utilizaram-se, na preparação, soluções a 20 % dos hidróxidos AnalaR; os iodetos eram Eastman Kodak e o ácido pícrico também AnalaR.

Os sais foram purificados, por cristalização, pelo menos duas vezes, em solventes apropriados. Foram secos à estufa e mantidos em exsiccador. Antes de serem passados para o tubo, eram fundidos e filtrados através de placa porosa de vidro.

3 — RESULTADOS E SUA ANÁLISE

Na Tabela I indicam-se, para os sais estudados, os valores das densidades obtidas a diferentes temperaturas.

A representação gráfica destes valores levou-nos, em primeiro lugar, a admitir que a variação da densidade com a temperatura era linear. As equações das rectas correspondentes a cada sal foram determinadas pelo método dos mínimos quadrados. Na Tabela II, fazem-se figurar os parâmetros destas equações.

Uma vez que nas equações $d = a - bt$ o valor de b é muito mais pequeno do que o de a , não pusemos de parte a hipótese de traduzir esta variação por equações do tipo exponencial. Para testar a possibilidade de uma variação exponencial apli-

cámos o método dos mínimos quadrados à determinação dos parâmetros das equações:

$$\ln d = \ln d_0 + gt$$

e

$$\ln d = \ln d_0 + g_1t + jt^2$$

Os valores destes parâmetros também se encontram reunidos na Tabela II. A comparação directa entre as três leis ensaiadas obtém-se pelo cálculo dos desvios:

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{\sum [d_i - (a - bt_i)]^2}{N - 2}} \times \frac{100}{\bar{d}}$$

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{\sum [d_i - d_0 e^{gt_i}]^2}{N - 2}} \times \frac{100}{\bar{d}}$$

$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{\sum [d_i - d_0 e^{g_1t_i + jt_i^2}]^2}{N - 2}} \times \frac{100}{\bar{d}}$$

Os valores destes desvios vêm figurados na Tabela II.

A observação desta tabela levou-nos a concluir que a expressão que melhor traduz os resultados experimentais é a equação exponencial de primeiro grau.

É de salientar que as equações lineares $d = a - bt$, que se obtêm do desenvolvimento em série das expressões $d = d_0 e^{gt}$, desprezando os termos de ordem superior à primeira, representam uma aproximação bastante aceitável dos factos experimentais, porquanto os valores das densidades calculadas, quer por uma, quer por outra expressão, apresentam diferenças apenas na quarta casa decimal, o que já não tem significado em face do erro experimental.

Com o conhecimento das massas moleculares calcularam-se os volumes molares dos quatro sais nos intervalos de temperatura utilizados. Os valores encontrados figuram também na Tabela I.

Para encontrarmos a melhor maneira de traduzir analiticamente a variação do volume molar com a temperatura, procedeu-se a uma análise semelhante à que foi feita para as densidades.

Tabela I

Densidades e volumes molares

| Picrato de tetra-n-propil-amônio | | | Picrato de tetra-n-butil-amônio | | | Picrato de tetra-n-pentil-amônio | | | Picrato de tetra-iso-pentil-amônio | | |
|----------------------------------|-----------------------|--|---------------------------------|-----------------------|--|----------------------------------|-----------------------|--|------------------------------------|-----------------------|--|
| t°C | d(gem ⁻³) | V(cm ³ mole ⁻¹) | t°C | d(gem ⁻³) | V(cm ³ mole ⁻¹) | t°C | d(gem ⁻³) | V(cm ³ mole ⁻¹) | t°C | d(gem ⁻³) | V(cm ³ mole ⁻¹) |
| 124,4 | 1,113 | 372,4 | 96,8 | 1,070 | 439,8 | 79,9 | 1,029 | 511,8 | 96,7 | 1,018 | 517,4 |
| 126,8 | 1,114 | 372,0 | 99,4 | 1,067 | 441,0 | 86,4 | 1,028 | 512,3 | 104,4 | 1,016 | 518,4 |
| 130,6 | 1,107 | 374,0 | 102,7 | 1,069 | 440,2 | 87,4 | 1,025 | 513,8 | 106,6 | 1,015 | 518,9 |
| 131,9 | 1,107 | 374,4 | 104,2 | 1,066 | 441,4 | 88,0 | 1,025 | 513,8 | 109,7 | 1,013 | 519,9 |
| 134,4 | 1,101 | 376,4 | 107,5 | 1,063 | 442,7 | 93,6 | 1,018 | 517,4 | 114,4 | 1,010 | 521,5 |
| 137,2 | 1,098 | 377,5 | 109,8 | 1,068 | 440,6 | 99,3 | 1,018 | 517,4 | 120,6 | 1,011 | 520,9 |
| 138,3 | 1,102 | 376,1 | 113,8 | 1,060 | 443,9 | 99,7 | 1,019 | 516,9 | 122,1 | 1,006 | 523,5 |
| 138,6 | 1,099 | 377,1 | 114,4 | 1,059 | 444,3 | 111,6 | 1,008 | 522,5 | 128,4 | 1,003 | 525,1 |
| 142,3 | 1,101 | 376,4 | 118,4 | 1,056 | 445,6 | 121,6 | 1,007 | 523,0 | 128,6 | 1,004 | 524,6 |
| 145,2 | 1,099 | 377,1 | 121,4 | 1,055 | 446,0 | 125,5 | 1,003 | 525,1 | 134,3 | 1,000 | 526,7 |
| 146,8 | 1,097 | 377,8 | 123,3 | 1,055 | 446,0 | 128,5 | 1,004 | 524,6 | 141,5 | 0,996 | 528,8 |
| 149,8 | 1,095 | 378,5 | 125,7 | 1,051 | 447,7 | 140,2 | 0,995 | 529,3 | 145,3 | 0,993 | 530,4 |
| 155,1 | 1,090 | 380,2 | 128,6 | 1,048 | 449,0 | 149,5 | 0,990 | 532,0 | 145,8 | 0,998 | 527,7 |
| 156,1 | 1,088 | 380,9 | 130,9 | 1,046 | 449,9 | 159,1 | 0,988 | 533,1 | 147,9 | 0,995 | 529,3 |
| 160,1 | 1,088 | 380,9 | 133,2 | 1,048 | 449,0 | 176,6 | 0,971 | 542,4 | 149,2 | 0,995 | 529,3 |
| 160,9 | 1,086 | 381,6 | 133,3 | 1,046 | 449,9 | | | | 152,8 | 0,990 | 532,0 |
| 168,8 | 1,081 | 383,4 | 136,3 | 1,042 | 451,6 | | | | 162,0 | 0,986 | 534,2 |
| | | | 141,4 | 1,044 | 450,7 | | | | 166,3 | 0,985 | 534,7 |
| | | | 142,5 | 1,042 | 451,6 | | | | 171,5 | 0,984 | 535,2 |
| | | | 143,2 | 1,038 | 453,3 | | | | | | |
| | | | 149,2 | 1,036 | 454,2 | | | | | | |
| | | | 149,7 | 1,038 | 453,3 | | | | | | |
| | | | 151,5 | 1,034 | 455,1 | | | | | | |
| | | | 156,9 | 1,032 | 456,0 | | | | | | |
| | | | 157,3 | 1,032 | 456,0 | | | | | | |
| | | | 158,3 | 1,031 | 456,4 | | | | | | |
| | | | 163,1 | 1,028 | 457,7 | | | | | | |
| | | | 163,3 | 1,027 | 458,2 | | | | | | |
| | | | 167,4 | 1,027 | 458,2 | | | | | | |
| | | | 169,1 | 1,023 | 460,0 | | | | | | |
| | | | 172,0 | 1,022 | 460,4 | | | | | | |

Tabela II

Parâmetros das equações ensaiadas para a variação da densidade com a temperatura

| | $d = a - b t$ | | | $d = d_0 e^{\sigma_1 t}$ | | | $d = d_0' e^{\sigma_1 t} + j t^2$ | | | |
|------------|----------------------------|---|-----------------------|---|--|-----------------------|---|---|--|-----------------------|
| | a (g cm ⁻³) | b × 10 ⁴ (g cm ⁻³ °C ⁻¹) | σ ₁ (%) | d ₀ (g cm ⁻³) | g × 10 ⁴ (°C ⁻¹) | σ ₂ (%) | d ₀ (g cm ⁻³) | g ₁ × 10 ² (°C ⁻¹) | j × 10 ⁶ (°C ⁻²) | σ ₃ (%) |
| n-propil | 1,1987 | 6,992 | 0,54 | 1,2036 | - 6,383 | 0,20 | 1,2791 | - 0,1480 | 2,8 | 0,31 |
| n-butil | 1,1321 | 6,402 | 0,50 | 1,1373 | - 6,216 | 0,16 | 1,1446 | - 0,0719 | 0,36 | 0,18 |
| n-pentil | 1,0746 | 5,672 | 0,55 | 1,0770 | - 5,654 | 0,22 | 1,0656 | - 0,0384 | - 0,72 | 0,22 |
| iso-pentil | 1,0667 | 4,898 | 0,45 | 1,0688 | - 4,898 | 0,15 | 1,0654 | - 0,0444 | - 0,14 | 0,21 |

Tabela III

Parâmetros das equações ensaiadas para a variação dos volumes molares com a temperatura

| | $V = a' + b' t$ | | | $V = V_0 e^{\sigma_1 t}$ | | | $V = V_0' e^{\sigma_1 t} + j t^2$ | | | |
|------------|--------------------------|---|-----------------------|--------------------------------------|---|-----------------------|---------------------------------------|--|---|-----------------------|
| | a' (cm ³) | b' × 10 ² (cm ³ °C ⁻¹) | σ ₁ (%) | V ₀ (cm ³) | g' × 10 ⁴ (cm ³ °C ⁻¹) | σ ₂ (%) | V _{0'} (cm ³) | g' ₁ × 10 ⁴ (cm ³ °C ⁻¹) | j' × 10 ⁶ (cm ³ °C ⁻²) | σ ₃ (%) |
| n-propil | 342,91 | 24,010 | 0,13 | 344,47 | 6,35 | 0,20 | 324,50 | 1,460 | - 0,28 | 0,21 |
| n-butil | 412,25 | 27,962 | 0,13 | 413,70 | 6,22 | 0,17 | 411,08 | 7,19 | - 0,36 | 0,18 |
| n-pentil | 487,76 | 29,707 | 0,11 | 488,96 | 5,66 | 0,22 | 493,99 | 3,92 | - 0,69 | 1,2 |
| iso-pentil | 491,71 | 25,748 | 0,10 | 492,76 | 4,90 | 0,16 | 493,78 | 4,58 | + 0,11 | 0,29 |

Na Tabela III vêm figurados os parâmetros das equações ensaiadas assim como os desvios padrões percentuais. Como se pode ver nesta tabela, a variação do volume molar com a temperatura traduz-se melhor por uma equação linear, o que está de acordo com o facto de que, pela maneira como o volume molar e a densidade estão relacio-

Tabela IV
Coeficientes de dilatação médios

| | T_1 °K | T_2 °K | $\bar{\alpha} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \alpha dt}{T_2 - T_1}$ |
|------------|-------------|-------------|---|
| n-propil | 397 | 442 | 0,000633 |
| n-butil | 370 | 395 | 0,000622 |
| n-pentil | 353 | 450 | 0,000565 |
| iso-pentil | 370 | 445 | 0,000489 |

nados, estas duas grandezas não podiam ser expressas, com rigor, por equações do mesmo tipo. O cálculo do coeficiente de dilatação pela expressão mais favorável ($V = a_1' + b' T$) conduz portanto à equação

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{b'}{a_1' + b' T}$$

onde a_1 se obtém de a , pela relação $a_1' = a' - 273,15 b'$.

Parece que, para efeitos práticos, é preferível considerar um coeficiente de dilatação médio, que se pode obter, a partir da própria definição de valor médio, no intervalo:

$$\bar{\alpha} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \alpha dt}{T_2 - T_1}$$

Na Tabela IV encontram-se os valores dos coeficientes de dilatação médios para os quatro sais no intervalo de temperaturas indicado.

BIBLIOGRAFIA

1. Campbell, A. N. e Nagarajan, M. K., *Canad. J. Chem.*, **42**, 1137 (1964).
2. Janz, G. J. e Lorenz, M. R., *R. Sci. Instr.*, **31**, 18 (1960).
3. Peake, J. S. e Bothwell, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2653 (1954).
4. Husband, L. J. B., *J. Sc. Instr.*, **35**, 300 (1958).
5. Walden, P., Ulich, H. e Buch, G., *Z. Physick. Chem.*, **123**, 438 (1926).
6. Barreira, F. C., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 133 (1963).
7. Gordon, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4347 (1965).
8. Bloom, H., e Bockris, J. O' M., «Modern Aspects of Electrochemistry», Vol. 2, Butterworths, London, 1959.

ABSTRACT

The densities of some molten tetra-n-alkylammonium picrates at different temperatures were obtained by a buoyancy method. The molar volumes were calculated. The best fit for the temperature variation of both quantities was obtained. The thermal expansion coefficient was derived from the experimental results.



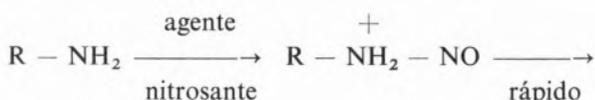
MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO

I — Desaminação da *trans-trans*-2-decalilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com água

Fez-se o estudo da desaminação pelo ácido nitroso da trans-trans-2-decalilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com água, efectuando-se a análise das proporções relativas de produtos por cromatografia gasosa. Procuram-se tirar conclusões sobre os passos determinantes da formação de produtos nesta reacção.

I — INTRODUÇÃO

A desaminação de aminas primárias pelo ácido nitroso envolve um passo inicial lento em que a amina é nitrosada (1), ao qual se seguem passos rápidos em que a nitrosoamina se transforma em produtos. No caso das aminas aromáticas formam-se sais de di-azónio relativamente estáveis e isoláveis, ao passo que nas aminas alifáticas só muito raramente (2) foi possível isolar iões di-azónio ou provar a sua existência. Nestas aminas a desaminação pode-se representar pela seguinte equação:



—→ Produtos de Substituição + Produtos de Eliminação + Azoto

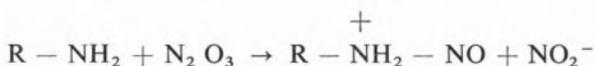
Pretende-se descrever neste artigo a pesquisa efectuada no Departamento de Química da Universidade de Pittsburgh pelo autor, na linha em parte seguida no mesmo local pelo Dr. EDMOND JANKOWSKI (3). Esta pesquisa visa a elucidação dos passos de formação de produtos na desaminação de aminas alifáticas de conformação relativamente rígida e foi efectuada em parte segundo orientação dada pelo Professor Theodore Cohen.

2 — MECANISMO DA REACÇÃO

A nitrosação foi extensamente estudada por HUGHES, INGOLD e RIDD (4) tendo estes autores chegado à conclusão de que era o passo determinante da velocidade de reacção e irreversível. Para os valores relativamente baixos de acidez do meio ($\text{pH} > 2$), que utilizámos, o agente nitrosante é o anidrido nitroso (1) que se forma a partir do ácido nitroso por uma reacção relativamente lenta e reversível:

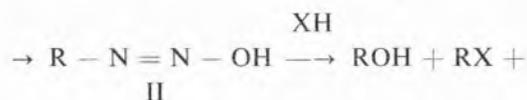
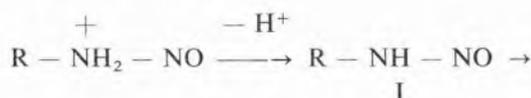


à qual se segue a nitrosação irreversível:



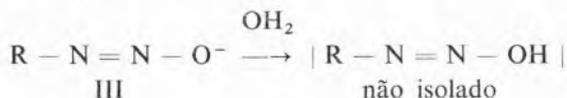
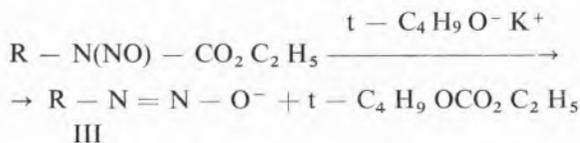
Como a nitrosação é o passo lento não é possível seguir cineticamente os passos de formação de

produtos e quaisquer conclusões têm que ser obtidas a partir das proporções relativas de produtos conforme a amina utilizada e as condições de reacção. O mecanismo correntemente aceite (5, 6) envolve a formação da nitrosoamina I que sofre rearranjo para dar o di-azo-hidróxido II (*cis* e/ou *trans*) seguindo-se a decomposição deste intermediário para dar produtos:



+ Alcenos (1) + Azoto

Ao contrário das nitrosoaminas derivadas de aminas secundárias, as nitrosoaminas correspondentes a aminas primárias não são estáveis à temperatura ambiente (2) transformando-se rapidamente em di-azo-hidróxidos. Os di-azo-hidróxidos são compostos que nunca foram isolados, embora tenham sido observados espectroscopicamente na reacção de um sal de p-nitrobenzeno-di-azónio com o ião hidróxido (7) a diversos valores de pH. Os compostos conhecidos, por terem sido isolados e analisados, são os di-azotatos (III) correspondentes a diversos sais de di-azónio aromáticos, que podem existir nas duas formas *cis* e *trans* conforme proposta original de HANTZSCH (8). Em parte para provar que os di-azo-hidróxidos são intermediários na desaminação de aminas alifáticas primárias, MOSS e seus colaboradores prepararam estes compostos por uma via independente pela reacção de N-nitroso-carbamatos com o butóxido terciário de potássio, seguida da decomposição dos di-azotatos assim obtidos em água a diversos valores de pH e em misturas de água e éter (9):



→ Produtos

A decomposição é muito rápida (< 4 seg.) mesmo em meios fortemente básicos dando origem a produtos de substituição (álcoois), alcenos, di-azo-alcenos e azoto. Exceptuando a formação de di-azoalcano (instável a baixo pH), os resultados obtidos são comparáveis aos obtidos na desaminação das correspondentes aminas pelo ácido nitroso (9).

3 — SISTEMA ESCOLHIDO. TÉCNICA USADA

Diversos investigadores (10, 11, 12) que recentemente estudaram os passos de formação de produto, embora apresentem esquemas diferentes para explicar essa formação, são unânimes em considerar as energias de activação correspondentes a esses passos como bastante baixas, o que está de acordo com a elevada velocidade a que se processam. Foi escolhida por isso uma amina de conformação relativamente fixa, a *trans-trans*-2-decalilamina (IV), no pressuposto que não haveria alteração de conformação durante os passos de formação de produtos ou seja que a ligação C₂ — N permanecerá orientada axialmente na amina e nos intermediários formados na respectiva desaminação, isto devido às barreiras energéticas relativamente elevadas para a interconversão de conformações neste sistema (13). Com a utilização desta amina procurou-se também verificar e compreender a generalização proposta por BOSE, MILLS e DAUBEN (14) para a desaminação de ciclo-hexilaminas de conformação relativamente fixa. De acordo com esta generalização as aminas «equatoriais» dariam produto de substituição com predominante retenção de configuração e pequena percentagem de eliminação, e as aminas «axiais» produtos de substituição com e sem retenção de configuração em quantidades comparáveis e elevada percentagem de eliminação.

As reacções foram efectuadas usando concentrações variáveis de amina dissolvida em ácido acético diluído com água, num balão mergulhado em banho termostático a 30,5 °C ± 0,2 °C durante 14 a 18 horas. Usaram-se 3 a 5 moles de nitrito de sódio por mole de amina, o qual foi adicionado

(1) Por vezes formam-se também ciclopropanos como produtos de eliminação.

(2) Pela acção do cloreto de nitrosilo sobre a metilamina a -80 °C foi recentemente preparada a N-nitroso-metilamina por MULLER e HASS, vide *Chem. Ber.*, **95**, 1255 (1962).

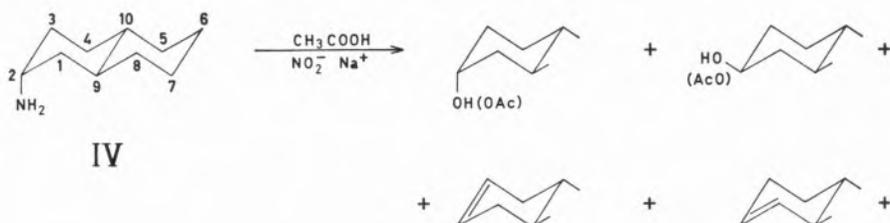
lentamente, com agitação, à solução de amina, mantendo o sistema de reacção fechado para o exterior.

Após tratamento (vide Parte Experimental) os produtos da reacção dissolvidos em n-hexano foram analisados por cromatografia gasosa. A melhor separação foi conseguida com uma coluna de 3 % Carbowax que permite uma análise completa da mistura. Utilizaram-se também outras colunas, entre as quais uma de 3 % OV-17, observando-se reproducibilidade de resultados independentemente das colunas usadas; a calibração do aparelho foi efectuada com amostras autênticas dos produtos.

4 — RESULTADOS

A reacção de desaminação da *trans-trans*-2-decalilamina pode representar-se pelo Esquema 1.

As razões (razões mínimas, *vd.* secção seguinte) de produto de eliminação *versus* produto de substituição encontram-se na Tabela I, e as proporções relativas de produtos de substituição com o grupo



Esquema 1

substituinte na posição 2 da decalina encontram-se na Tabela II.

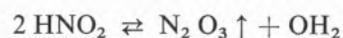
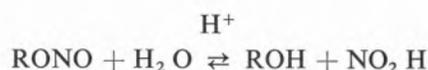
Além de produtos de substituição na posição 2, obtiveram-se pequenas quantidades de produto de substituição na posição 1 (1,3 % do produto de substituição na reacção efectuada em ácido puro e 2 % nas reacções efectuada em solução 3,4 % molecular de ácido). Entre os produtos de eliminação só foram encontradas as octalinas 1 e 2.

5 — TESTES DE CONTROLE. REARRANJO

Testes de controle efectuados anteriormente (3) demonstraram que, nas condições extremas de reacção (condições extremas quanto a tempos de

reacção e concentrações), na ausência de nitrito, não se dão a hidrólise dos acetatos, a esterificação dos álcoois, ou a transesterificação e que os alcenos não dão origem a álcoois ou acetatos; na presença de nitrito os alcenos são parcial e irreversivelmente destruídos e os álcoois transformam-se parcialmente nos correspondentes nitritos. Foi também verificado que esta transformação era reversível e que pela remoção quase total dos vapores nitrosos do balão de reacção se conseguia regenerar quantitativamente o álcool destruído.

Explica-se a formação de nitrito e a regeneração do álcool pelos seguintes equilíbrios:



No trabalho de TANADIER e COLE (15) encontra-se um precedente para esta transformação reversível de álcool em nitrito.

+ Pequena percentagem de produtos provenientes de rearranjo

Tabela I

Produtos de eliminação

| Reacção n.º | Percentagem molecular de ácido (1) | Eliminação/substituição(2) |
|-------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 100 | 1,61 |
| 4 (3) | 75 | 1,36 |
| 8, 10 | 3,4 | 4,3 ± 0,7 |

(1) Água + ácido acético = 100 %.

(2) Número de moles de octalina-1 e octalina-2 a dividir pelo número de moles de álcoois e acetatos na posição 2.

(3) Experiência efectuada por E. J. Jankowski (3).

Tabela II
Produtos de substituição

| Reacção n.º | Percentagem molecular de ácido (1) | Produtos de substituição (substituinte na posição 2 do anel) | | | |
|-------------|------------------------------------|--|-----------|---------------------------|-----------|
| | | Retenção (2) (axial) | | Inversão (2) (equatorial) | |
| | | álcool | acetato | álcool | acetato |
| 1 | 100 | 25,2 | 32,3 | 2,2 | 40,3 |
| 2 (3) | 100 | 25,1 | 33,9 | 2,2 | 38,8 |
| 3 (4) | 100 | 28,2 | 32,1 | 1,8 | 37,9 |
| 4 (5) | 75 | 31,3 | 29,3 | 5,1 | 34,3 |
| 5 | 50 | 33,0 | 25,0 | 11,5 | 30,5 |
| 6 | 23 | 34,5 | 16,8 | 25,8 | 22,9 |
| 7 | 10 | 32,5 | 8,0 | 45,0 | 14,5 |
| 8-11 (6) | 3,4 | 30,8 ± 2,5 | 2,6 ± 0,3 | 62,2 ± 2,5 | 4,4 ± 0,7 |

(1) água + ácido acético = 100 %.

(2) Total de produtos com o substituinte na posição 2 do anel = 100 %. Os valores indicados são percentagens moleculares.

(3) Foi utilizada a amina α deuterada.

(4) Foi utilizada a *trans-trans*-2-decalilamina (1,2,2,3,3-²H) preparada por A. R. Daniewski.

(5) Experiência efectuada por E. J. Jankowski (3).

(6) Devido à baixa reproducibilidade observada nas reacções efectuadas em soluções muito diluídas de ácido, os valores indicados referem-se à média dos resultados obtidos em quatro reacções.

Finalmente para verificar a estabilidade dos produtos nas condições de desaminação e tratamento subsequente, uma mistura sintética de *trans-trans* e *trans-cis*-2-decalois, respectivos acetatos e octalinas 1 e 2, à qual se adicionou como padrão interno n-hexadecano, foi analisada por cromatografia gasosa, dissolvida em ácido acético, submetida às condições de nitroação e subsequente tratamento, após o que foi de novo analisada. A comparação dos resultados das duas análises revelou que as quantidades de álcoois e acetatos permaneceram inalteráveis em relação ao padrão interno e que a quantidade dos dois alcenos sofreu uma diminuição de cerca de 50 %.

Visto a percentagem de produtos formados via di-azoalcano ser pequena ($\approx 3,5$ %) nas desaminações efectuadas em ácido acético (16) que foi o meio menos polar utilizado, resultado de acordo com o obtido por outros investigadores num sistema semelhante (17), procurou-se determinar a contribuição do rearranjo para a formação dos produtos.

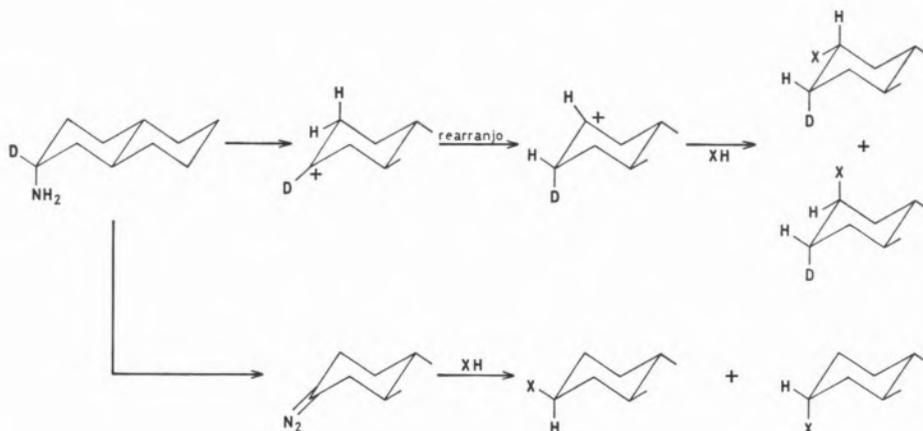
Admitindo que se forma intermediariamente um ião carbénio (11,12) com a carga localizada em C₂, pode observar-se um rearranjo de modo à carga ficar localizada em C₁ ou em C₃.

O rearranjo para C₁ dá origem a produtos de substituição na posição 1, os quais foram sintetizados por E. JANKOWSKI (3) de acordo com o método de MORITANI, NISHIDA e MURAKAMI (18), e às octalinas 1 e 1,9; a análise cromatográfica revelou a presença de produtos de substituição na posição 1, cujas quantidades foram determinadas, e a ausência de octalina 1,9, que contudo pode ter sido selectivamente destruída pelas condições de nitroação (1).

Devido à simetria do sistema o rearranjo para C₃ dá origem aos mesmos produtos obtidos sem rearranjo e para o detectar recorreu-se ao estudo por R. M. N. dos produtos obtidos na desaminação da *trans-trans*-2-decalilamina α deuterada. A determinação

(1) O rearranjo para a posição 1 pode ser mascarado por um rearranjo ulterior para a posição 9 que iria dar produtos diferentes.

por R. M. N. baseou-se na diferença dos valores de τ nos acetatos e álcoois entre os prótons do anel em posição α em relação ao grupo substituinte e os restantes prótons do anel, visto a presença de prótons α em relação ao grupo substituinte na desaminação da amina α deuterada ser devida ao rearranjo ou à formação dos produtos via di-azoalcano — Esquema 2.



Esquema 2

Observaram-se os seguintes valores de τ em tetracloreto de carbono:

- prótons α dos acetatos axial e equatorial, respectivamente: 5,03 e 5,4;
- prótons α dos álcoois axial e equatorial, respectivamente: 5,95 e 6,55;
- prótons vinílicos dos alcenos: $\sim 4,5$;
- prótons dos grupos CH_3 nos acetatos axial e equatorial, respectivamente: 8,04 e 8,10;
- próton do grupo hidróxilo dos álcoois; variável de 5,5 a 7,5 conforme a concentração. Adicionaram-se por vezes à solução algumas gotas de piridina para conseguir colocar o sinal deste pico numa posição em que não interferisse com os sinais dos outros prótons;
- outros prótons do anel nos álcoois, acetatos e alcenos: $\sim 8,0$ a 9,2.

Para se efectuar a determinação misturas de álcoois, acetatos e alcenos, cujas composições eram conhecidas por cromatografia gasosa, dissolveram-se em tetracloreto de carbono e os picos dos prótons α

foram integrados *versus* o pico do grupo OH (idêntico para ambos os álcoois). Os valores obtidos na integração deram, após cálculo baseado na composição da amostra, as percentagens de próton α nos produtos de substituição; estas percentagens, após correcções para a quantidade de produto formado via di-azoalcano e para a não deuterização inicial da amina usada (2 %), deram os seguintes

valores para as proporções em que cada produto se formou com rearranjo, na desaminação em ácido puro:

| | |
|--------------------------|-------|
| acetato axial | 6,5 % |
| acetato equatorial | 7,0 % |
| álcool axial | 2 % |

Não foi possível determinar qualquer valor para o álcool equatorial devido a este produto se formar em muito pequena quantidade.

6 — CONCLUSÕES

Uma inspecção rápida das Tabelas I e II revela que os resultados estão de acordo com a generalização de BOSE, MILLS e DAUBEN (14). Várias tentativas para relacionar as concentrações de ácido com as proporções relativas de produtos de substituição revelaram também que havia uma boa correlação entre essas proporções e as concentrações de ácido expressas em percentagem volumétrica

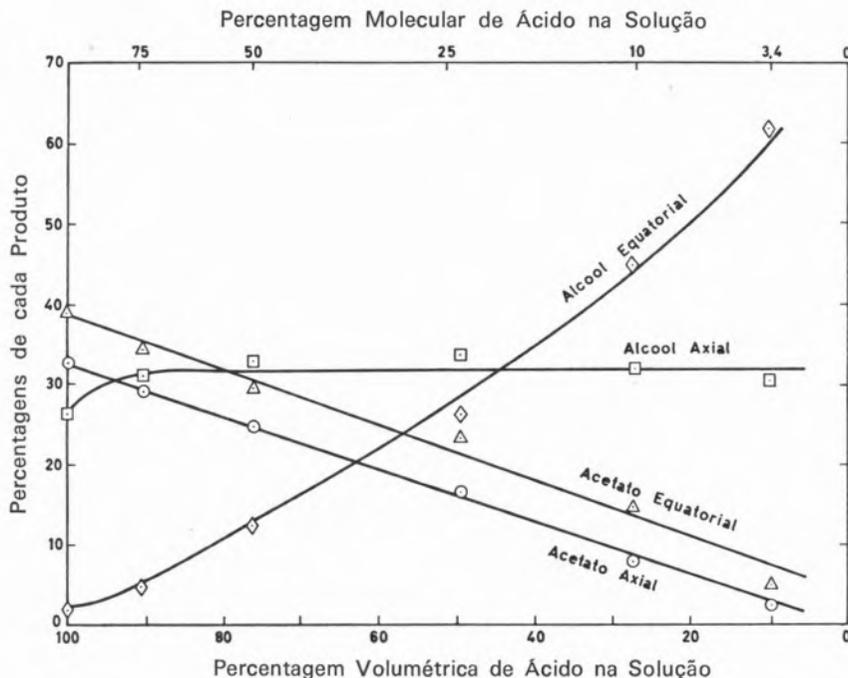


Fig. 1

(fig. 1). A obtenção de linhas rectas aliada à boa reproducibilidade apresentada, em geral, pelos resultados leva-nos a ter confiança nos valores das proporções relativas de produtos de substituição.

A formação de álcool em ácido acético puro não se pode explicar pela existência de traços de água na solução (o ácido foi previamente secado por refluxo com anidrido acético) ou por hidrólise de nitritos formados por ataque do ácido nitroso ou do ião nitrito sobre um ião carbénio. Com efeito:

(a) Usaram-se concentrações variáveis de nitrito de sódio sem que isso alterasse a reproducibilidade dos resultados.

(b) Entre os álcoois obtidos predomina muito o álcool formado com retenção de configuração, ao passo que no ataque de água ou nitrito sobre um ião carbénio se deveriam obter os dois álcoois em proporções comparáveis (o lado «equatorial» do ião carbénio apresenta um menor impedimento estérico ao ataque de um nucleófilo, razão por que seria de prever a formação predominante do álcool equatorial, ao contrário do que efectivamente se observa).

(c) A diluição do ácido com uma quantidade apreciável de água (Experiência n.º 4, Tabela II)

fez aumentar apenas ligeiramente as percentagens de álcoois.

É de registar que noutras desaminações efectuadas em ácido acético puro também se observou (19, 20) a formação de álcool.

Dada a relativamente pouca importância da formação intermediária de di-azoalcano, conclui-se que a quase totalidade dos produtos de substituição e de eliminação resultam do ataque de um nucleófilo sobre uma espécie intermediária, sendo também de excluir a participação de radicais livres (5). Essa espécie intermediária é provavelmente um catião, ião di-azónio ou ião carbénio, e no caso de se tratar de um ião carbénio a sua carga estará localizada em C₂, dada a pequena importância do rearranjo.

A formação de álcool axial, que implica retenção de configuração, não pode ser proveniente do ataque directo sobre um ião di-azónio, em virtude de este ataque resultar em inversão de configuração, pelo que a espécie precursora deste álcool deverá ser o ião carbénio com a carga localizada em C₂. De acordo com os resultados obtidos não existe qualquer razão para excluir este intermediário como precursor de todos os produtos obtidos na reacção, exceptuando a pequena porção formada

via di-azoalcano. Esta conclusão está de acordo com a opinião de outros autores (11,12), que postulam como intermediário da reacção um ião carbénio fracamente solubilizado, de alta energia e com período muito curto de vida, que se formaria na dissociação de um ião di-azónio sem qualquer assistência do solvente; este ião reagiria rapidamente após a sua formação com as espécies nucleofílicas mais próximas, sendo a distribuição de produtos determinada pela relativa proximidade destas espécies, fazendo-se sentir pouco as diferenças de nucleofilicidade entre elas.

Ainda em relação a esta possibilidade há que salientar:

(a) O ião carbénio pode formar-se directamente a partir da espécie precursora do ião di-azónio, o di-azo-hidróxido. Uma elegante formulação desta ideia encontra-se no trabalho de WHITING e colaboradores (21).

(b) Não se pode excluir completamente que o acetato equatorial se tenha formado por ataque de ácido sobre um ião di-azónio, competindo este processo com a formação de ião carbénio. Pensamos contudo que, se assim fosse, se observariam grandes mudanças na distribuição de produtos à medida que o ácido vai sendo diluído com água em vez da mudança suave e gradual observada (veja-se a fig. 1), dada a grande diferença entre as nucleofilicidades da água e do ácido.

(c) A descoberta por COHEN e DANIEWSKI (22) que na desaminação deste sistema em ácido acético a formação de alcenos envolve sobretudo a abstracção do hidrogénio *cis* em relação ao azoto harmoniza-se com a formação de ião carbénio e contraria a ideia de STREITWIESER (10) que preconiza a formação de alceno por eliminação *trans*-di-axial no ião di-azónio.

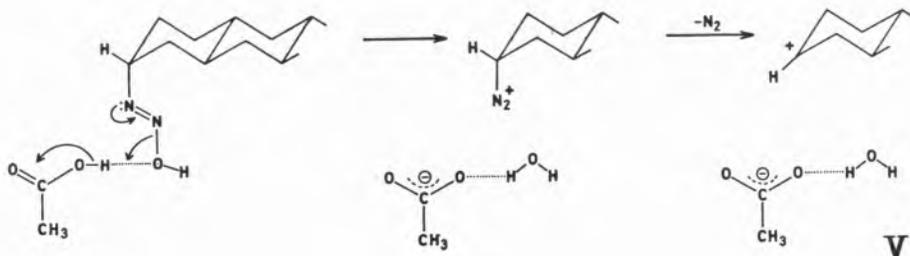
Se partirmos do pressuposto que se forma um ião carbénio, explica-se a obtenção de álcool pela

reacção do átomo de carbono C_2 (electrófilo) com o oxigénio (nucleófilo) ligado originalmente ao azoto do di-azo-hidróxido. Assim se compreende a predominância do álcool axial devida à posição inicial desse oxigénio. Existem vários modos de se formar essa ligação:

(a) Cisão simultânea, ou quase simultânea, das ligações $C-N$ e $N-O$ do di-azo-hidróxido de modo a formar ião carbénio, azoto e ião hidróxido. Esta possibilidade é semelhante à «hipótese de contra-ião» formulada para a decomposição das N-nitroso-amidas e N-nitroso-carbamatos (5) e corresponde a admitir que se forma um par de iões. A reacção destes iões entre si daria álcool (com predominante, mas não exclusiva, retenção de configuração) e a reacção com o solvente daria, conforme a composição deste, álcool e/ou acetato. Experiências (16) em que o ácido foi diluído com um solvente não nucleófilo levaram-nos a afastar essa hipótese.

(b) Cisão simultânea, ou quase simultânea, das ligações $C-N$ e $N-O$ do di-azo-hidróxido protonado de modo a formar ião carbénio, azoto, água e ião acetato. De acordo com esta formulação (5) a protonação do di-azo-hidróxido seria praticamente concomitante com as cisões das ligações $C-N$ e $N-O$, ideia aliás baseada na formulação original de COHEN e JANKOWSKI (23), segundo a qual o ião carbénio ficaria solvatado frontalmente por um ião acetato e uma molécula de água unidos entre si por uma ligação de hidrogénio, V, conforme Esquema 3.

Ataque frontal da água ou do acetato sobre o pouco selectivo ião carbénio conduziriam, tal como observado, a quantidades comparáveis de álcool e acetato axiais. A pequena quantidade de álcool equatorial e possivelmente parte do acetato equatorial seriam formados por inversão intra-



Esquema 3

molecular, conforme esquema similar ao proposto por WHITE e AUFDERMARSH (24) na decomposição das N-nitroso-amidas.

A formação de acetato equatorial em quantidades cada vez menores à medida que diminui a concentração de ácido no solvente e a concomitante formação de cada vez maior quantidade de álcool equatorial (Tabela II e fig. 1) harmonizam-se bem com um ataque do solvente sobre a espécie V. A diminuição correspondente da quantidade de acetato axial pode explicar-se por uma separação cada vez mais rápida dos iões carbénio e acetato à medida que aumenta a constante dieléctrica do meio.

7 — PARTE EXPERIMENTAL

Usaram-se concentrações de amina compreendidas entre 0,1M e 0,2M nas desaminações efectuadas e correspondentes concentrações de nitrito três a cinco vezes superiores. Os volumes usados estavam compreendidos entre 10 e 20 ml. A adição de nitrito foi sempre efectuada lentamente (~ 20 min.), deixando ocasionalmente escapar para a atmosfera alguns vapores nitrosos para aliviar o excesso de pressão. Após um tempo de reacção de 14 a 18 horas, retirou-se o balão de reacção do banho termostático e fez-se passar uma corrente de azoto através da solução para arrastar os vapores nitrosos, tendo o cuidado de passar a corrente gasosa saída do balão de reacção através de um condensador arrefecido com uma mistura de neve carbónica e acetona, a fim de condensar quaisquer produtos arrastados pelo gás. Pela passagem do gás através de uma solução a 20 % de iodeto de potássio em água durante 20 minutos e ausência da cor amarela característica do iodo verificava-se se a mistura de reacção estava ou não livre de vapores nitrosos e, de facto, com base nesta observação, conseguiu-se nos testes de controle regenerar quantitativamente os álcoois. Para obter esta ausência da cor amarela do iodo teve que se fazer passar o gás durante duas a três horas, excepto nas desaminações em ácido de concentração 3,4 % molecular para as quais foram necessários tempos mais longos (8 a 12 horas) (3,16).

O balão de reacção, condensador e acessórios foram seguidamente lavados com hexano e água,

efectuando-se depois a neutralização lenta do ácido acético com hidróxido de potássio a baixa temperatura (~ 0 °C). Separou-se a fase orgânica e a fase aquosa foi extraída com n-hexano, saturada com cloreto de sódio e de novo extraída. A fase orgânica foi extraída com uma pequena porção de ácido clorídrico 0,4N (para retirar a amina que não reagiu), concentrada por destilação e submetida a análise por cromatografia gasosa.

Os compostos utilizados nesta investigação foram obtidos do seguinte modo:

O álcool equatorial, *trans-cis*-2-decalol, por recristalização de uma mistura comercial dos *cis* e *trans*-2-decalois. O álcool axial, *trans-trans*-2-decalol foi obtido por cromatografia de coluna da mesma mistura.

Os acetatos correspondentes a estes álcoois por reacção destes com anidrido acético, seguida de destilação.

A *trans-trans*-2-decalilamina e a *trans-trans*-2-decalilamina (2-²H) por amonólise segundo o processo de PINKUS, PINKUS e COHEN (25) dos tosيلات correspondentes ao *trans-cis*-2-decalol e ao *trans-cis*-2-decalol (2-²H). Os tosيلات foram obtidos por reacção dos álcoois com o cloreto de tosilo.

Para sintetizar o *trans-cis*-2-decalol (2-²H), o *trans-cis*-2-decalol foi oxidado (com ácido sulfúrico-dicromato de potássio) para dar a *trans*-2-decalona (26), que em seguida foi reduzida com o deutereto de alumínio e lítio (Li⁺ Al D₄⁻) em éter anidro. A reacção foi praticamente completa obtendo-se uma mistura de *trans-cis* (~ 80-90 %) e *trans-trans*-2-decalol (2-²H) e desta mistura por recristalização obteve-se o *trans-cis*-2-decalol (2-²H).

BIBLIOGRAFIA

1. Ridd, J. H., *Quart. Rev. (London)*, **15**, 418 (1961).
2. Mohrig, J. R. e Keeegstra, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5492 (1967).
3. Jankowski, E. J., «Ph. D. Thesis», University of Pittsburgh, 1966.
4. Hughes, E. D., Ingold, C. K. e Ridd, J. H., *J. Chem. Soc.*, **58** (1958).
5. White, E. H. e Woodcock, D. J., em «Chemistry of

- the Amino Group», Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1968, p. 440-483.
6. Smith, P. A., «Open Chain Organic Nitrogen Compounds», W. A. Benjamin, New York, 1965, p. 33-45.
 7. Lewis, E. S. e Suhr, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1367 (1958).
 8. Hantzsch, A., *Ber.*, **27**, 1702 (1894).
 9. a) Moss, R. A., *J. Org. Chem.*, **31**, 1082 (1966).
b) Moss, R. A. e Lane, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5655 (1967).
 10. a) Streitwieser Jr., A. e Schaeffer, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2888 (1957).
b) Streitwieser Jr., A., *J. Org. Chem.*, **22**, 861 (1957).
 11. Ciereszko, L. S. e Burr, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5431 (1952).
 12. Cram, D. J. e McCarthy, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2866 (1957).
 13. Campbell, N. G. C., Muir, D. R., Hill, R. R., Parish, J. H., Southam, R. M. e Whiting, M. C., *J. Chem. Soc.*, (B) 355 (1968).
 14. a) Bose, A. K., *Experientia*, **9**, 256 (1953).
b) Mills, J. A., *J. Chem. Soc.*, 260 (1953).
c) Dauben, W. G., Tweit, R. C. e Mannerskants, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4420 (1954).
 15. Tanadier, J. e Cole, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **27**, 4615 (1962).
 16. Botelho, A. D. C., «Ph. D. Thesis», University of Pittsburgh, 1970.
 17. a) Friedman, L. e Bayless, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1790 (1969).
b) Friedman, L., Jurewicz, A. T. e Bayless, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1795 (1969).
 18. Moritani, I., Nishida, S. e Murakami, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3420 (1959).
 19. White, E. H. e Stuber, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2168 (1963).
 20. White, E. H. e Bachelor, F. W., *Tetrahedron Letters*, 77 (1965).
 21. Maskill, H., Southam, R. M. e Whiting, M. C., *Chem. Commun.*, 333 (1963).
 22. Cohen, T. e Daniewski, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 533 (1969).
 23. Cohen, T. e Jankowski, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4217 (1964).
 24. White, E. H. e Aufdermarsh Jr., C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1179 (1961).
 25. Pinkus, J. L., Pinkus, G. e Cohen, T., *J. Org. Chem.*, **27**, 4356 (1962).
 26. Nikitin, V. I., *Akad. Nauk SSSR, Inst. Organ. Khim., Sintezy Organ. Soedin., Sb.*, **2**, 123 (1952).
Vide *C. A.* **48**, 657 (1954).

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Departamento de Química da Universidade de Pittsburgh a concessão de uma bolsa de estudo e de muitas outras facilidades durante o período do seu doutoramento. Para o Professor Doutor Theodore Cohen vai o seu reconhecimento por toda a ajuda e orientação dada.

ABSTRACT

Research was done on the deamination by nitrous acid of trans-trans-2-decalylamine in acetic acid and in mixtures of acetic acid and water. The relative proportions of the products were determined by gas chromatography. Some conclusions were reached about the product determining steps in this reaction.



ESPECTROGRAFÍA DE EMISIÓN APLICADA AL ANÁLISIS DE TRAZAS DE MANGANESO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS. III.

Se aplica el análisis espectroquímico de emisión para resolver posibles problemas que se plantean en la industria, ya que Mn, al igual que Cr y V, producen eczemas en la piel de los obreros que trabajan en plantas cementeras o en aquellas industrias donde se emplea la arcilla. A pesar de que el Mn es un elemento traza en este tipo de materiales, no ha sido necesaria la concentración previa, de acuerdo con la gran sensibilidad del espectrógrafo empleado. Se trabaja con espectrógrafo de la casa HILGER, modelo E-478, de gran dispersión, con montaje LITTROW; el sistema dispersor es de cuarzo; los electrodos de grafito, tipo MORGANITE SG 732-L. Las líneas analíticas estudiadas son: 2794,82 Å y 2801,08 Å. Se ha seleccionado el arco de corriente continua, y no contando con antecedentes bibliográficos, se han obtenido las curvas de «volatización selectiva», para seleccionar el tiempo de exposición y la intensidad de corriente más idóneas. Se ha aplicado el cálculo de errores, calculando la precisión y sensibilidad del método, que demuestra que es perfectamente adecuado para el problema.

1 — INTRODUCCION

Siguiendo directrices de trabajos, iniciados ya en estudios anteriores (1), en la presente comunicación, se aplica el análisis espectroquímico de emisión a la determinación de trazas de manganeso en arcillas españolas, arcillas recogidas en diferentes puntos de España y empleadas todas ellas en distintas plantas cementeras.

A pesar de que el manganeso es un elemento traza, en este tipo de materiales, no ha sido necesaria, de acuerdo con la gran sensibilidad de la técnica empleada, la concentración previa de las muestras en estudio.

No obstante, siendo previsibles casos en que la concentración del manganeso, esté por debajo de la sensibilidad de las técnicas que se usan, se considera interesante adjuntar una serie de métodos, que emplean reactivos orgánicos como agentes complejantes, lo que permite la concentración de manganeso en las arcillas, por su selectividad.

STARY (2) emplea benzonil-acetonatos en solución 0,1M de benceno, consiguiendo extraer un 90 % de Mn^{+2} , trabajando a un pH comprendido entre 9 y 8.

GENTRY (3) y STARY (4) emplean una disolución 0,1M de oxina en cloroformo para la separación cuantitativa de Mn^{+2} , a un pH 6,5-10. Hacen la observación estos autores, de que no se debe trabajar a un pH superior, ya que tiene lugar una oxidación del oxinato de Mn^{+2} , a oxinato de Mn^{+3} , por la acción del oxígeno atmosférico.

CZE-YUNG-SCHAING (5) emplea la N-benzoyl N-phenylhidroxilamina, como reactivo para conseguir la separación del Mn^{+2} , mediante la formación de un precipitado amarillo brillante, a pH 6.

Según BERGER (6) el Mn^{+2} , forma un quelato rojo-vinoso, que se puede extraer con solución de Par 1-(2-piridil-azo)-2-naftol, al 0,005 % en cloroformo, a pH comprendido entre 7 y 10. Según SHIBATA (7), si se emplea dietileter, como disolvente, a un pH 9-10, la extracción es óptima.

BANKOVSKIJ y colaboradores (8), aplican la thioxina, para la extracción cuantitativa de Mn^{+2} , en cloroformo, tolueno, xileno, benceno e clorofeno a pH 7. El thioxinato de Mn^{+2} , es menos estable en cloroformo que en los otros disolventes.

Los autores hacen las observaciones de que si bien son muchos los metales que pueden interferir,

en esta reacción, pueden enmarcarse todos ellos empleando cianuro.

El dietilditiocarbamato, según BODE (9) y SBECKER y colaboradores (10), forma un quelato con el Mn^{+2} , que puede extraerse cuantitativamente, en tetracloruro de carbono. La mayor parte de los iones que interfieren pueden eliminarse por extracción previa, como tiocianatos.

BODE y colaboradores (11), CLINCH y colaboradores (12) y WYATT (13), han seguido estudios, según los cuales es posible la extracción cuantitativa del Mn^{+2} , a pH 6-9, mediante una solución de dietilditiocarbamato de dietilamonio al 0,04 %, en tetracloruro de carbono o en cloroformo.

S. VICENTE PÉREZ, L. HERNÁNDEZ y E. MUÑOZ (14), ponen a punto un método para determinar manganeso en cantidades inferiores a 7 mg, utilizando como forma medible el complejo $Mn(III) - APDT$. Se compara la estabilidad de este complejo con el análogo $Mn(III) - AEDT$.

F. LUCENA CONDE, J. HERNÁNDEZ MÉNDEZ, G. LÓPEZ CUETO y J. E. GIL PÉREZ (15), han realizado la valoración de $Mn(II)$ en medio cianurado, con $Fe(CN)_6^{3-}$, estudiando ampliamente la influencia de las variables, concentración de cianuro, concentración de manganeso y temperatura. El punto final de la valoración se puede determinar visual o potenciométricamente.

G. LÓPEZ CUETO (16), describe las propiedades cualitativas diferenciales del hexacianomanganato (III) potásico y de un nuevo complejo cianurado de $Mn(III)$. Estudia el comportamiento espectrofotométrico de ambos compuestos, así como su comportamiento voltamétrico en electrodos de platino. Obtiene consecuencias sobre la estabilidad, inercia y características Redox y demuestra la posibilidad de obtención de un complejo numerado de $Mn(IV)$.

F. LUCENA CONDE, J. HERNÁNDEZ MÉNDEZ, G. LÓPEZ CUETO y A. ALONSO MATEOS (17), según trabajo anterior el hexacianomanganato potásico, puede ser oxidado a valencia +4, en solución cianurada reciente. Comprueban que por acción de especies como: H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ y $Cu(II)$, se consigue efectuar la oxidación de $Mn(III)$ a $Mn(IV)$. El curso de la reacción se ha seguido espectrofotométricamente y por métodos electroanalíticos (potenciometría y voltametría), demostrando los resultados la formación de $Mn(IV)$, cuya

presencia en la disolución ha sido confirmada mediante valoración con $Mn(II)$.

J. M. CANO PAVON, J. C. JIMENEZ SÁNCHEZ y F. PINO (18) describen la determinación de manganeso con la 4-fenil-3-tiosemicarbazona de la diacetilmonoxina, dicho reactivo forma un complejo amarillo con $Mn(II)$ y otro rojo con $Mn(III)$. Este último es el más interesante desde el punto de vista fotométrico, presentando una banda de máxima absorción a 560 m μ , siendo extraíble en alcohol amílico. La sensibilidad de la determinación fotométrica es superior a la encontrada cuando se emplea la tiosemicarbazona correspondiente, descrita anteriormente.

M. T. LATORRE TUDURI, A. ESPINOSA BOISSIER y F. BURRIEL MARTI (19), han estudiado la precipitación del sulfuro de manganeso (II) en soluciones homogéneas con tiocetamida. Datos cuantitativos han sido hallados en condiciones óptimas de trabajo. Asimismo, incluyen un estudio al microscopio electrónico de los precipitados obtenidos en diferentes formas de precipitación.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Por tratarse de un elemento que se encuentra en pequeñas concentraciones en el tipo de materiales estudiados, ha sido elegida como más idónea para este tipo de determinaciones, la técnica espectroquímica; pues además de su rapidez, exactitud, precisión, sensibilidad y registro indefinido de las placas que contienen los espectrogramas de las muestras para analizar, no es necesario, en general, la preparación, ni la concentración previa de las muestras, por lo que puede aplicarse el análisis en serie.

Las condiciones de trabajo empleadas al aplicar la técnica espectroquímica, en la determinación de manganeso en arcillas, ha sido la siguiente:

2.1 — Se trabaja con espectrógrafo de la casa HILGER, modelo E-478, de gran dispersión y montaje LITTROW. El sistema dispersor empleado es de cuarzo; la rendija es de 1 mm de longitud y 15 micras de anchura, lo que permite movimiento de hasta 0,005 mm.

2.2 — El microfotómetro, también de la casa HILGER, es el modelo H-451, en el que se miden

las desviaciones galvanométricas de la línea espectral elegida, aplicando al ennegrecimiento la modificación de Seidel. Por interpolación en la gráfica obtenida, de la expresión

$$\frac{50 - da}{da}$$

(da = desviación galvanométrica de la línea de análisis), se hallan las concentraciones correspondidas al contenido en manganeso.

2.3 — Los electrodos empleados son de grafito de la firma MORGANITE, tipo SG 732-L; el cátodo de 3 mm de diámetro, perforado hasta 4 mm con una broca de 1,5 mm, el ánodo de 3 mm de diámetro y el extremo que va a estar en contacto con el cátodo se le ha dado forma cónica con ángulo de 60°, adecuada para facilitar el salto del arco eléctrico entre ambos electrodos.

2.4 — Se ha seleccionado el arco de corriente continua, pues aunque proporciona, como es sabido, menor precisión en las valoraciones espectroquímicas, que la chispa eléctrica, ofrece mayor sensibilidad. Se ha mantenido constante la distancia de los electrodos a lo largo de todos los registros pues con ello, se mejora la precisión. En todos los casos ha sido de 2 mm.

2.5 — No contando con antecedentes bibliográficos, sobre el tiempo de exposición e intensidad de corriente, que debe aplicarse, se han realizado experiencias; habiéndose comprobado que las condiciones más idóneas, se consiguen trabajando a 180 voltios en la red, lo que supone un voltaje de 30-35 voltios entre los electrodos y 5 amperios de intensidad. Con un valor menor no se consigue excitar adecuadamente la muestra, y con valores superiores, se intensifica el fondo de placa, con la consiguiente dificultad en las determinaciones microfotométricas; con estas condiciones experimentales se han obtenido sucesivamente registros espectrográficos de 30 en 30 segundos del patrón de 5.000 p.p.m. de manganeso, comprobándose que las líneas del elemento decrecen en intensidad del cuarto al décimo registro.

Concediendo un margen de seguridad se ha empleado en todos los casos un tiempo de exposición de 6 minutos.

2.6 — Se han obtenido las curvas de «volatilización selectiva» del manganeso, correspondientes a las líneas 2794,82 Å y 2801,08 Å. Se toman en abscisas los tiempos de exposición, en segundos (para mayor claridad de la gráfica, se han puesto solamente los tiempos correspondientes a 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos), y en ordenadas la inversa de la desviación galvanométrica o ennegrecimiento de las líneas en estudio (Figura 1). Ambas curvas presentan un máximo que corresponde a los dos minutos de exposición. Sabido es que la forma de dichas curvas depende de: la concentración del elemento considerado, de la intensidad de la línea en estudio y del estado en que se encuentra el elemento en la muestra a analizar.

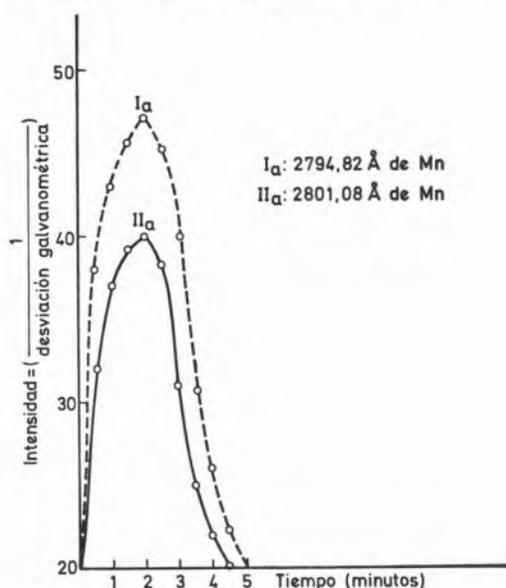


Fig. 1

Curvas de volatilización selectiva de Mn.

2.7 — Las gráficas de trabajo correspondientes a las líneas en estudio, tienen sus puntos, perfectamente alineados y sus pendientes son: 2,43 e 3,11, respectivamente (Figura 2).

Se ha aplicado la modificación de Seidel a las líneas del manganeso 2794,82 Å y 2801,08 Å; según la cual para el trazado de dicha curva de trabajo se toman en coordenadas doblemente logarítmicas, en ordenadas, la concentración expresada en tanto por ciento o en p.p.m.; en abscisas

$$\frac{50 - da}{da}$$

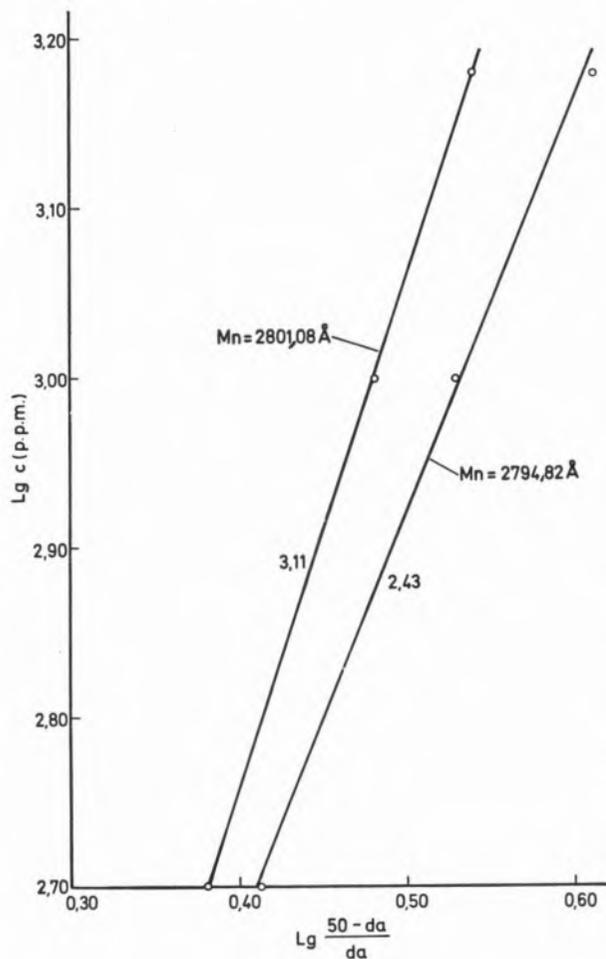


Fig. 2

Gráficas de trabajo correspondientes a las líneas en estudio.

siendo 50 la mayor división de la escala galvanométrica, y da la desviación galvanométrica o ennegrecimiento de la línea de análisis.

2.8 — De acuerdo con los resultados del análisis espectroquímico cualitativo, se ha seleccionado un intervalo de concentración con escalones adecuados, entre los que están comprendidos los valores correspondientes a cada muestra.

Se trabaja con tres patrones espectrales, preparados a partir de MnO_2 , espectroquímicamente puro, obteniéndose diez espectrogramas de cada uno de ellos. De este modo se consigue de una parte, que cada gráfica de trabajo tenga 30 puntos perfectamente representativos, y de otra que sea posible la aplicación del cálculo de errores.

Las concentraciones de los patrones son: en % de Mn: 1.º: 0,05 %; 2.º: 0,10 %; y la del 3.º: 15 % de Mn. Como para preparar estos patrones hay

que pesar pequeñas cantidades, se ha partido de un patrón inicial conteniendo 10.000 p.p.m. de manganeso.

Para ello se han pesado 0,0158 gr de MnO_2 , completando su peso hasta 1,0000 gr con «base diluyente».

Así la proporción de los patrones espectrales es: — Patrón espectral Pa. — Pesar 0,0500 gr del patrón inicial y se lleva su peso a 1,0000 gr con «base diluyente».

— Patrón espectral Pb. — Pesar 0,1000 gr del patrón inicial y se completa a 1,0000 gr con «base diluyente».

— Patrón espectral Pc. — Pesar 0,1500 gr del patrón inicial y se completa a 1,0000 gr con «base diluyente».

Los productos y composición de la «base diluyente» son los siguientes: 59 % de SiO_2 ; 25 % de Al_2O_3 ; 8 % de CaO ; 5 % de Fe_2O_3 ; y un 3 % de MgO . La concentración de esta mezcla es intermedia entre la propuesta por CANNEY (20) y por MITCHELL (21) para el análisis de suelos.

3 — RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el análisis espectroquímico cualitativo, las condiciones de trabajo son: zonas espectrales 2950-6.000 Å y 2260-3.000 Å; voltaje de 180 v. oscilando los amperios entre 3,4 y 3,6, siendo el tiempo de exposición de 2 minutos.

En las siete muestras de arcilla analizadas, se observan con mayor o menor intensidad las líneas últimas de manganeso. En la Tabla I, figuran los resultados obtenidos en este análisis espectroquímico cualitativo.

En las mismas condiciones de trabajo, se ha realizado el análisis espectroquímico cuantitativo, obteniéndose los espectros ópticos de emisión, tanto de los patrones espectrales, como de las muestras de arcilla en estudio, unos y otros repetidos por duplicado.

Con los resultados obtenidos, se trazan las gráficas de trabajo, basta interpolar el cociente de los ennegrecimientos de las líneas analizadas para obtener la concentración de Mn en cada muestra.

En la Tabla II figuran los resultados cuantitativos, oscilando o estando comprendidos los valores entre 117 y 720 p.p.m. de manganeso.

Tabla I

| | B | Si | Mg | Ba | Sr | K | Mn | Ca | Al | Ti | Cr | Fe | Na | V |
|-------------|---|-----|----|----|----|---|----|-----|----|----|----|-----|----|---|
| Leon | — | +++ | + | * | * | + | * | 0 | ++ | 0 | + | +++ | * | 0 |
| Turia | — | +++ | + | * | * | + | * | ++ | ++ | 0 | + | +++ | * | 0 |
| Castillejo | — | +++ | + | — | — | + | + | 0 | ++ | 0 | + | +++ | + | 0 |
| Valderribas | — | +++ | + | * | * | + | + | + | ++ | 0 | + | +++ | + | * |
| Sestao | — | +++ | + | * | + | + | + | +++ | ++ | 0 | + | +++ | 0 | — |
| Lemona | — | +++ | + | * | * | + | + | 0 | ++ | 0 | + | +++ | 0 | 0 |
| Marruecos | — | +++ | + | * | * | + | + | ++ | ++ | 0 | + | +++ | 0 | * |

No contiene Sn, Mo, Zn.

Tabla II

| Muestras de arcillas | Contenido en manganeso expresado en p. p. m. |
|----------------------|--|
| Leon | 467 |
| Turia | 220 |
| Castillejos | 334 |
| Valderribas | 151 |
| Sestao | 565 |
| Lemona | 117 |
| Marruecos | 720 |

Debe tenerse en cuenta, puesto que es muy importante, que la bondad de un método espectroquímico depende tanto de la pendiente de la gráfica de trabajo, como del grado de dispersión que presenten los datos microfotométricos para cada línea considerada. Por ello se aplica el cálculo de errores, para determinar el error relativo en tanto por ciento, que corresponde a cada una de las tres concentraciones (0,05 %; 0,10 % y 0,15 % de manganeso) para cada línea analítica estudiada.

En la Tabla III figuran las líneas analíticas, la pendiente de las mismas, las concentraciones de los patrones, el error medio cuadrático y finalmente el error relativo por ciento. Quizás puedan parecer algo elevados, los valores correspondientes a dicho error relativo, pero debe tenerse en cuenta, que tratándose de pequeñas concentraciones, como en este caso, es perfectamente aceptable desde el punto de vista químico.

De todo lo que precede se ha llegado a las conclusiones siguientes.

Se aplica la técnica de espectroanálisis, para la determinación del manganeso contenido en muestras de arcillas, según la cual no es necesaria la preparación previa de la muestra, ni su concentración (22).

Tabla III

| Elemento | Línea analítica | Pendiente | Concentración % | Error medio cuadrático | Error relativo % |
|----------|-----------------|-----------|-----------------|------------------------|------------------|
| | | | 0,05 | 0,867 | 20,5 |
| Mn | 2794,82 (Å) | 2,43 | 0,10 | 0,337 | 8,4 |
| | | | 0,15 | 0,670 | 15,2 |
| | | | 0,05 | 0,884 | 17,8 |
| Mn | 2801,08 (Å) | 3,11 | 0,10 | 0,517 | 13,8 |
| | | | 0,15 | 0,716 | 14,4 |

Se obtienen las curvas de «volatilización selectiva» correspondientes a la línea de manganeso 2794,82 Å y 2801,08 Å que presentan sus máximos a los 2 minutos.

Se ha aplicado el cálculo de errores a las diferentes concentraciones de los patrones espectrales (0,05 %; 0,10 %; 0,15 % de manganeso), se ha determinado el error relativo por ciento correspondiente a cada una de ellas. Se ha realizado para cada línea analítica considerada.

Finalmente, es importante indicar, que este método, se ha comprobado, aplicándole a muestras contrastadas, y ha dado resultados muy aceptables.

BIBLIOGRAFÍA

- Burriel, F., Alvarez, C. y Fernandez, F., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 5 (1967).
- Sary, J. y Hladky, E., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 227 (1963).
- Gentry, C. H. R. y Sherrington, L. G., *Analyst*, **75**, 17 (1950).
- Sary, J., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 732 (1963).
- Cze Yung-Schaing, «Dissertation», Maskow Univ., 1960.
- Berger, W. y Elvers, H., *Anal. Chem.* **171**, 256 (1959).
- Shibata, S., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 348 (1961).
- Bankovskij, Yu A., Iyevinsh, A. F. y Luksha, A. F., *Zh. Analit. Khim.*, **14**, 222 (1959).
- Bode, H., *Z. Anal. Chem.*, **145**, 182 (1954).
- Sbecker, H., Kuchtner, M. y Hartkmi, H., *Z. Anal. Chem.*, **142**, 166 (1954).

- Bode, H. y Neumann, F., *Z. Anal. Chem.*, **172**, 1 (1960).
- Clinch, J. y Guy, M. J., *Analyst*, **83**, 429 (1958).
- Wyatt, P. F., *Analyst*, **78**, 656 (1953).
- 14.—19. Trabajos de investigación, presentados en la XVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, celebrada en Oviedo del 24 al 29 de Septiembre de 1973.
- Canney, F. C., «Ph. D. Thesis», Dept. of Geology and Geophysics, M. I. T., Massachusetts, 1952.
- Mitchell, R. L., Commonwealth Bur. Soil Sci. (Gt. Brit.), **44** (1948).
- Burriel, F., Alvarez, C. y Valle, F. J., *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, **63**, 805-815 (1967).

ABSTRACT

Emission spectrochemical analysis is applied in order to solve possible problems which arise under industrial circumstances since Mn, like Cr and V, gives rise to skin eczema to the workers in cement plants or other industries where clay is employed. Previous concentration of Mn has not been necessary, due to the high sensitivity of the spectrograph used, high dispersion model E-478, made by HILGER, with LITROW assembly and quartz prism. The electrodes are made of graphite, MORGANITE SG. The analytic lines studied are: 2794.82 Å and 2801.08 Å. A continuous current arc has been selected, and, there not being any bibliography, the «selective volatilization» curves have been obtained in order to select the most idoneous exposure time and current intensity. Error calculation has been applied, calculating the accuracy and sensitivity of the method, which proves that it is perfectly adequate for the problem.



ÉCHANGE D'IONS EN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT

On développe une étude théorique de l'échange d'ions en réacteur agité ouvert supportée par des résultats expérimentaux relatifs à l'échange Cl^-/OH^- accompagné de neutralisation. En particulier dans le cas d'une isotherme linéaire on présente les conditions pour lesquelles le régime cyclique est établi dans un réacteur agité unique.

1 — INTRODUCTION

Dans l'industrie le moyen de mise en œuvre de l'opération unitaire de l'échange d'ions le plus courant est le lit fixe. Le calcul de ces colonnes exige la connaissance des courbes de concentration de l'effluent en fonction du temps (breakthrough curves, histoires). Il est donc intéressant de pouvoir élaborer un *modèle* des colonnes de percolation capable de prévoir les histoires de concentration. Ce modèle doit tenir compte des mécanismes fondamentaux qui contrôlent l'opération d'échange d'ions (facteurs d'équilibre et facteurs cinétiques).

La *modélisation* des colonnes de percolation peut être faite à l'aide du «modèle des réacteurs en cascade» (M. R. C.) bien connu des utilisateurs de la théorie des réacteurs chimiques (1, 2).

Dans cet article on étudie la cellule élémentaire de ce modèle — le réacteur parfaitement agité. On montre qu'il est intéressant quelques fois d'effectuer l'échange d'ions dans des réacteurs agités; dans ce cas il est important de connaître les paramètres opératoires en *régime cyclique* (3).

L'hypothèse de base dans l'étude qui suit est celle de l'équilibre instantané à l'interface solide-liquide.

2 — ÉCHANGE D'IONS EN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT. THÉORIE DE L'ÉQUILIBRE

Considérons un réacteur agité ouvert (fig. 1) qui contient deux phases: une phase solide (résine) et

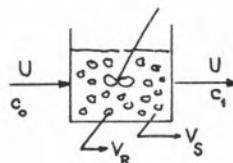


Fig. 1

Le réacteur agité ouvert.

une phase liquide (solution). Le bilan de matière s'écrit sous la forme

$$Uc_0 = Uc_1 + V_S \frac{dc_1}{dt} + V_R \frac{dq}{dt} \quad (1)$$

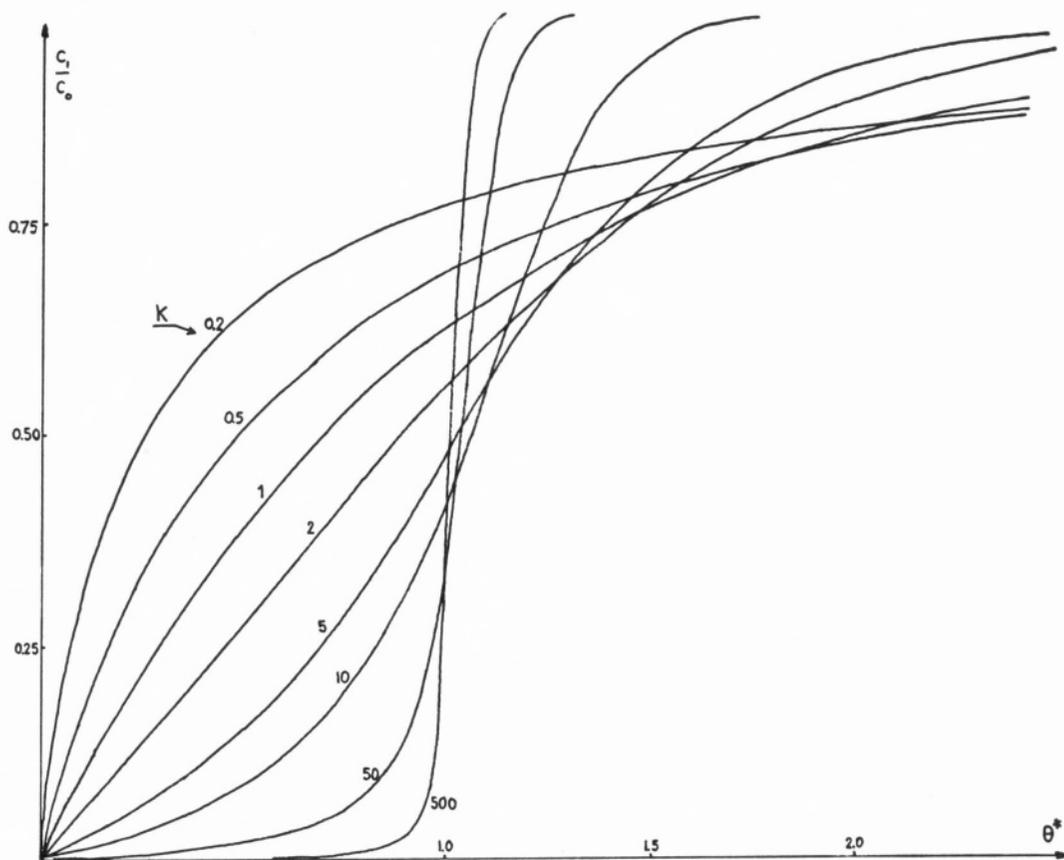


Fig. 2
 Influence de la non-linearité de l'isotherme
 $c_0 = 0.05N$
 $Q = 1.4N$
 $\epsilon = 0.4$

Admettons que l'isotherme d'équilibre est du type «loi d'action de masse»

$$q = f(c)$$

avec une constante d'équilibre

$$k = \frac{q(c_0 - c_1)}{(Q - q)c_1} \quad (2)$$

Moyennant l'introduction des variables sans dimensions

$$\tau = \frac{V_S}{U} \text{ (temps de passage)}$$

$$\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} = \frac{V_R}{V_S}$$

$$x = \frac{c_1}{c_0}$$

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}} \quad (1)$$

le système d'équations 1 et 2 peut être réduit à l'équation

$$\frac{dx}{d\theta^*} = \frac{1 - x}{g(x)} \quad (3)$$

avec

$$g(x) = \frac{1}{1 + \xi} \left[1 + \xi \frac{k}{[1 + x(k - 1)]^2} \right]$$

(1) Notons au passage que le temps stoechiométrique t_{ST} est équivalent au temps de rétention d'un pic en chromatographie

$$t_{ST} = \tau \frac{\epsilon c_0 + (1 - \epsilon)Q}{\epsilon c_0} = \tau(1 + \xi)$$

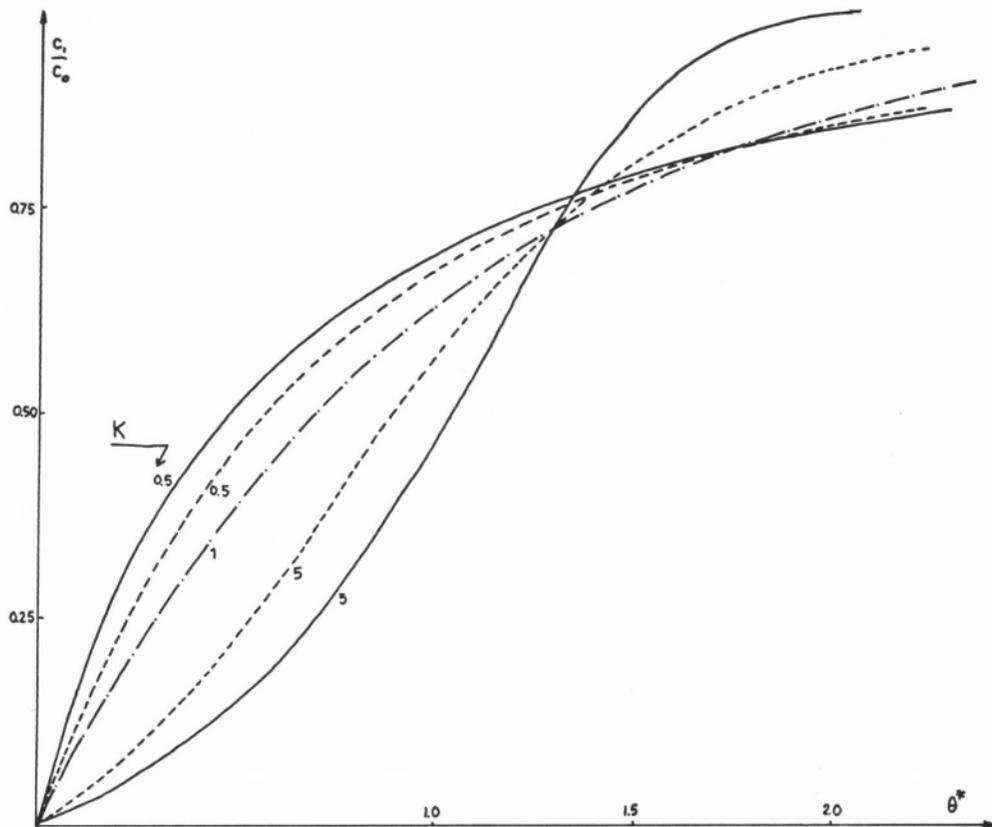


Fig. 3
Influence de la concentration totale
— $c^0 = 0.001N$
- - - $C^0 = 0.05N$
- . - Toutes concentrations
 $\varepsilon = 0.4$
 $Q = 1.4N$

où

$$\xi = \frac{(1 - \varepsilon)Q}{\varepsilon c_0}$$

est le paramètre de capacité (meq résine/meq solution).

La solution de l'équation différentiel, non-linéaire (pour $k \neq 1$) 3 est (1)

$$\frac{(1-x) \left(\frac{1-x}{1+x(k-1)} \right)^{\frac{b}{k^2}}}{\exp \frac{b(k-1)x}{1+x(k-1)}} =$$

$$= \exp - \frac{b+k}{k} \theta^*$$

où

$$b \equiv \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q}{c_0} \quad k = \xi k$$

Cas particuliers:

a) Isotherme linéaire $k = 1$

Dans ce cas la solution 4 devient $F = 1 - \exp^{-\theta^*}$

b) Réacteur sans résine ($\varepsilon = 1$)

On obtient alors

$$x = 1 - \exp - \frac{t}{\tau} = 1 - \exp^{-\theta^*}$$

Sur la fig. 2 on montre l'influence de la non-linéarité de l'isotherme d'équilibre sur l'effluent du réacteur.

(4) Cette non-linéarité est traduite par le paramètre k .

On constate que la réponse du réacteur à une fonction échelon de concentration à l'entrée du réacteur dépend fortement de k . Pour des valeurs de k élevées la réponse du réacteur agité est comparable à celle du lit fixe; la mise en œuvre de l'opération d'échange en réacteur agité devient alors intéressante. En outre le réacteur agité présente d'autres avantages (4, 5):

- le gonflement important d'une résine pose des problèmes mécaniques et augmente la perte de charge en lit fixe
- l'emploi de substances sensibles à la température conduit à un contrôle de celle-ci plus aisé en réacteur agité
- la présence de solides en suspension dans l'alimentation pose des problèmes de colmatage du lit (6).

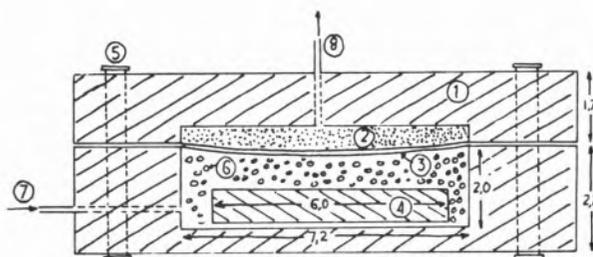


Fig. 4

Schéma du réacteur agité (cotes en cm)

- (1) corps du réacteur en plexiglass
- (2) verre fritté
- (3) membrane «millipore»
- (4) barreau
- (5) vis
- (6) résine
- (7) entrée
- (8) sortie vers la cellule de conductimétrie

Sur la fig. 3 on montre l'influence de la concentration totale c_0 sur la réponse d'un réacteur agité pour ε et Q fixés; quand c_0 croît la réponse tend vers l'exponentielle correspondante à $k = 1$. L'effet global de ε , c_0 et Q peut être représenté par un paramètre

$$\xi = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q}{c_0}$$

que l'on a appelé «paramètre de capacité».

3 — ÉCHANGE D'IONS DANS UN RÉACTEUR AGITÉ OUVERT. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

On a utilisé dans nos expériences une résine anionique forte — DUOLITE A102 D fabriquée par DIAPROSIM (France) sous forme ROH^- et une solution de HCl. L'échange d'ions Cl^-/OH^- est alors accompagné de neutralisation; dans ce cas l'isotherme d'équilibre devient celle d'un équilibre irréversible.

Sur la fig. 4 on montre le schéma du réacteur utilisé; le corps de ce réacteur est en plexiglass et l'agitation faite par un barreau aimanté à l'aide d'un agitateur magnétique «PROLABO».

Sur la fig. 5 on montre les résultats expérimentaux obtenus dans les conditions suivantes:

$$V_{\text{réacteur}} = 79 \text{ ml} \quad V_{\text{résine}} = 21 \text{ ml}$$

$$\text{débit} = 13,44 \text{ ml/min}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,01\text{N} \quad t_{\text{ST}} = 205,4 \text{ min}$$

Sur la même figure on peut voir les résultats calculés pour $k = 500$ et $k = \infty$ (1).

La concentration de l'effluent a été suivie avec un conductimètre «TACUSSEL» type CD7N.

Dans les conditions expérimentales (faible concentration et diamètre des particules petit) l'hypothèse de l'équilibre instantané est valable.

4 — RÉGIME CYCLIQUE DANS UN RÉACTEUR AGITÉ. CAS D'UNE ISOTHERME LINÉAIRE ($k = 1$)

L'opération d'échange d'ions est effectuée en deux étapes (fig. 6):

(1) Dans le cas où $k = \infty$ la réponse du réacteur agité ouvert à un échelon de concentration peut s'écrire [R1]

$$x = 1 - \exp - \frac{\theta^* - \theta_0^*}{p}; \quad H(\theta^* - \theta_0^*)$$

où

$$p = \frac{\varepsilon c_0}{(1 - \varepsilon)Q + \varepsilon c_0} = \frac{1}{1 + \xi}$$

$$\theta_0^* = \frac{\xi}{1 + \xi} \quad H \text{ fonction d'Heaviside}$$

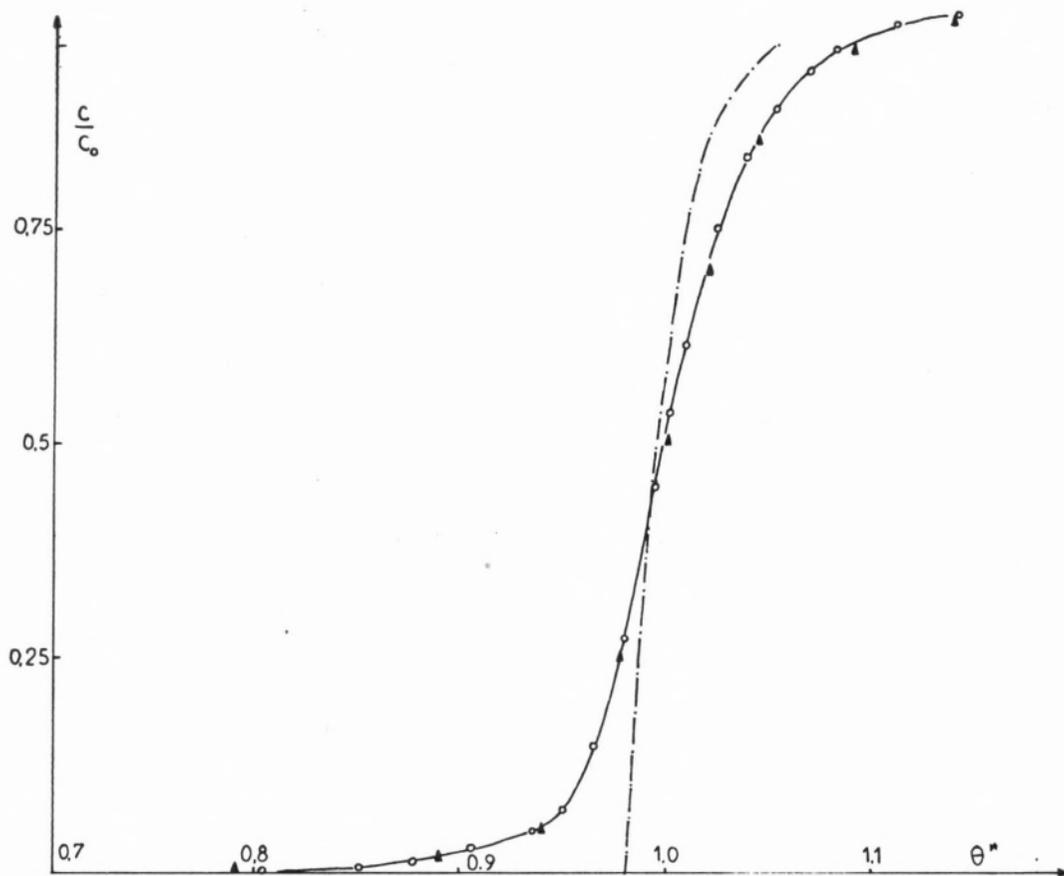


Fig. 5

Réponses théorique et expérimentale du réacteur agité ouvert

- points expérimentaux
- ▲ points calculés $K = 500$
- points calculés $K = \infty$

Saturation — phase pendant laquelle le soluté (Cl^-) est fixé sur la résine ROH^- ;

Régénération — phase pendant laquelle les ions Cl^- sont élués de la résine et remplacés par les ions OH^- .

L'ensemble des deux phases constitue un *cycle*.

En pratique lorsque la concentration à la sortie du réacteur atteint une valeur préalablement fixée — point de perçage (breakthrough point) on arrête la phase de saturation; alors on fait la régénération mais pas complètement à cause du coût du régénérant et de la faible efficacité en fin de régénération.

La répétition de ces étapes conduit au bout de quelques cycles à un *régime cyclique* (ou stationnaire), c'est à dire, les courbes de saturation et régénération de deux cycles consecutives sont superposables.

Il est important alors d'étudier la réponse d'un

réacteur agité ouvert à un signal de concentration à l'entrée de la colonne du type «onde carré» (fig. 7) et vérifier les conditions dans lesquelles le régime cyclique s'établit.

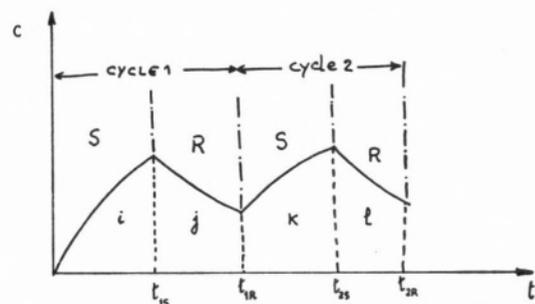


Fig. 6

Opérations d'échange d'ions: nomenclature.

Si x_S et x_R sont les concentrations réduites de l'effluent dans les étapes de saturation et de régénération respectivement, on peut s'écrire les bilans de matière suivants:

Saturation

$$t_{ST} \frac{dx_S}{dt} + x_S = 1$$

$$(n-1)(t_S + t_R) < t < nt_S + (n-1)t_R \quad (5)$$

Régénération

$$t_{ST} \frac{dx_R}{dt} + t_R = 0$$

$$nt_S + (n-1)t_R < t < n(t_S + t_R) \quad (6)$$

où n est le nombre du cycle ($n = 1, 2, \dots$).
Les solutions des équations 5 et 6 sont:

$$x_S(t, n) = 1 + C_1(n) \exp - \frac{t}{t_{ST}}$$

$$x_R(t, n) = C_2(n) \exp - \frac{t}{t_{ST}} \quad (5')$$

Les facteurs C_1 et C_2 sont fonctions du nombre du cycle n .

D'autre part la concentration ne peut changer brusquement et alors

$$x_S(t_S, n) = x_R(t_S, n) \quad (7)$$

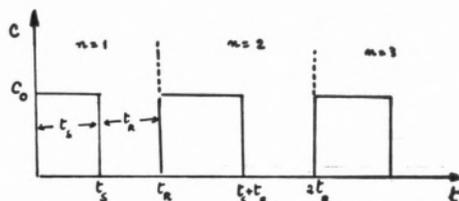


Fig. 7

Alimentation d'une colonne échangeuse d'ions.

5 — CALCUL DE LA CAPACITÉ UTILE EN RÉGIME CYCLIQUE

Un des paramètres de calcul qu'il faut déterminer est la capacité utile de la résine Q_u . En effet la «capacité» disponible au début de la saturation est inférieure à la capacité Q_u de la résine après régénération complète. DODDS et TONDEUR (7) ont réussi à trouver une expression simple pour Q_u à partir de bilans globaux de matière. On écrira pour l'échanger Cl^-/OH^- .

Saturation

$$\begin{aligned} Y_{Cl^-(j)} - Y_{Cl^-(i)} &= Q_u = -Y_{OH^-(j)} - Y_{OH^-(i)} = \\ &= F_S Y_{OH^-(i)} \\ &\downarrow \\ &\text{Hypothèse} \end{aligned} \quad (14)$$

$$x_S(0, n+1) = x_R(t_S + t_R, n) \quad (8)$$

et au début du cycle

$$x_S(0, 1) = 0 \quad (9)$$

Les conditions conduisent au système

$$1 + C_1(n) \exp - \frac{t_S}{t_{ST}} = C_2(n) \exp - \frac{t_S}{t_{ST}} \quad (7')$$

$$1 + C_1(n+1) = C_2(n) \exp - \frac{t_S + t_R}{t_{ST}} \quad (8')$$

$$C_1(1) = -1 \quad (9')$$

d'où l'équation aux différences du 1^{er} ordre

$$\begin{aligned} C_1(n+1) - \exp - \left(\frac{t_S + t_R}{t_{ST}} \right) C_1(n) &= \\ &= -1 + \exp - \frac{t_R}{t_{ST}} \end{aligned} \quad (10)$$

L'intégration de l'équation 10 conduit à

$$C_1(n) = \frac{e^{\theta_S^*} - e^{\theta_S^* + \theta_R^*} + (1 - e^{\theta_S^*}) e^{(\theta_R^* + \theta_S^*)(1-n)}}{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - 1}$$

$$C_2(n) = e^{\theta_S^*} + C_1(n)$$

avec

$$\theta_{R,S}^* = \frac{t_{R,S}}{t_{ST}}$$

Finalement on obtient:

Saturation

$$x_S(\theta^*, n) = 1 - \frac{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - e^{\theta_S^*}}{e^{\theta_R^* + \theta_S^*} - 1} e^{-\theta^*} + \frac{(1 - e^{\theta_S^*}) e^{(\theta_R^* + \theta_S^*)(1-n)}}{e^{\theta_S^* + \theta_R^*}} e^{-\theta^*} \quad (11)$$

Régénération

$$x_R(\theta^*, n) = e^{\theta_S^*} e^{-\theta^*} - \frac{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - e^{\theta_S^*}}{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - 1} e^{-\theta^*} + \frac{(1 - e^{\theta_S^*}) e^{(\theta_S^* + \theta_R^*)(1-n)}}{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - 1} e^{-\theta^*} \quad (12)$$

Le régime cyclique s'établit au bout de n cycles; n peut être calculé à partir de la condition

$$\frac{(1 - e^{\theta_S^*}) e^{(\theta_R^* + \theta_S^*)(1-n)}}{e^{\theta_R^* + \theta_S^*} - 1} = 0.01 e^{\theta_S^*} (e^{\theta_R^*} - 1)$$

d'où

$$n = 1 + \frac{4.6}{\theta_R^* + \theta_S^*} - \frac{\theta_S^*}{\theta_S^* + \theta_R^*} - \frac{1}{\theta_R^* + \theta_S^*} \ln \frac{1 - e^{\theta_R^*}}{1 - e^{\theta_S^*}} \quad (13)$$

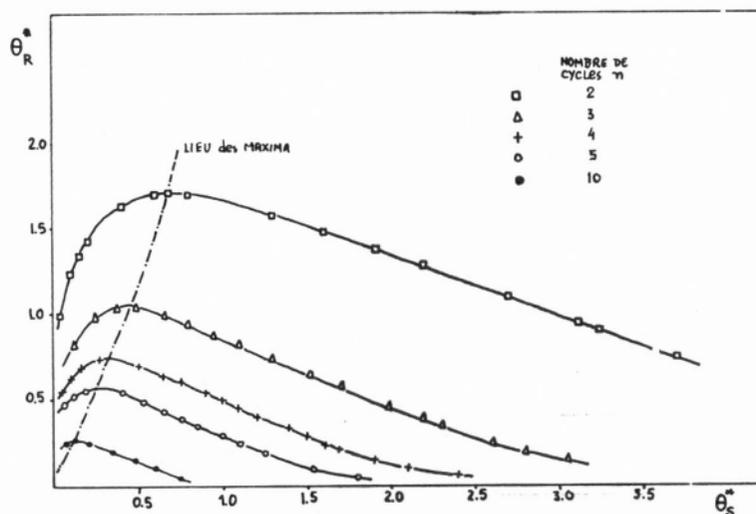


Fig. 8
Courbes iso- n .

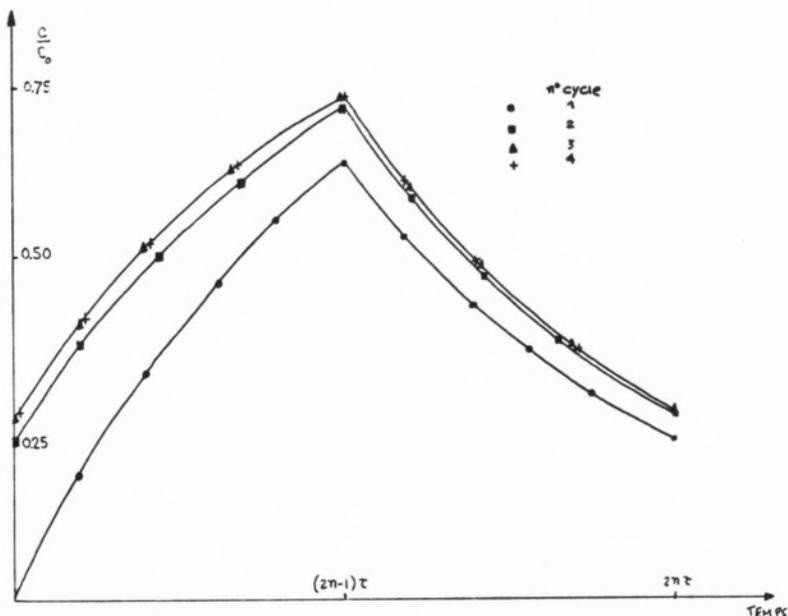


Fig. 9 Régime cyclique dans un réacteur agité.

Les solutions en regime cyclique sont alors

$$x_S(\theta^*, n) = 1 - \frac{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - e^{\theta_S^*}}{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - 1} e^{-\theta^*} \quad (11')$$

$$x_R(\theta^*, n) = e^{\theta_S^*} e^{-\theta^*} - \frac{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - e^{\theta_S^*}}{e^{\theta_S^* + \theta_R^*} - 1} e^{-\theta^*} \quad (12')$$

Sur la fig. 8 on montre les conditions expérimentales à utiliser: θ_R^* et θ_S^* qui permettent le calcul du nombre n de cycles au bout du quel s'établit le régime cyclique (courbes «iso- n »).

Dans le cas particulier où $\tau = 1$, $c_o = 1$, $t_{1S} = \tau$, $t_{1R} = 2\tau$ ou en général $t_{nS} = (2n - 1)\tau$ et $t_{nR} = 2n\tau$ le calcul montre que le régime cyclique est obtenu à partir du 3^{ème} cycle (fig. 9) en accord avec le résultat de l'expression 13 : $n = 2.8$.

Régénération

$$Y_{OH^-}(k) - Y_{OH^-}(j) = - Y_{Cl^-}(k) - Y_{Cl^-}(j) = - F_R Y_{Cl^-}(j) \quad (15)$$

et en chaque étape j

$$Y_{Cl^-}(j) + Y_{OH^-}(j) = 1 \quad (16)$$

L'hypothèse fondamentale est que la quantité de Cl^- fixée est proportionnelle à la quantité de OH^- initialement dans la résine, le facteur de proportionnalité étant F_S (facteur de saturation). Y est défini comme le rapport des meq de saturant (ou régénérant) dans le réacteur au début de l'étape sur la capacité totale du réacteur.

Il en résulte

$$Y_{Cl^-}(k) - a Y_{Cl^-}(i) = F_S - F_R F_S$$

avec

$$a = (1 - F_R)(1 - F_S)$$

La solution de cette équation aux différences est

$$Y_n = C a^n + C_2$$

et compte tenu de $a < 1$, $Y_n(Cl^-) = C_2$ quand n croit et finalement

$$Y(Cl^-) = \frac{F_S - F_R F_S}{1 - a}$$

La capacité utile en régime cyclique est alors

$$Q_u = F_S Y_{OH^-} = \frac{F_S F_R}{F_R + F_S - F_R F_S}$$

Il suffit donc de connaître les quantités de saturant et de régénérant utilisées, c'est à dire τ_S et τ_R et avoir les courbes expérimentales $F_S = f(\tau_S)$ (1) et $F_R = g(\tau_R)$ (1) pour prévoir la capacité utile en régime cyclique.

Précisons la signification des facteurs de saturation et de régénération F_S et F_R (2). Le facteur F_S est le rapport:

$$\frac{\text{meq de régénérant sorti pendant la saturation}}{\text{meq de régénérant présent dans le réacteur au début de la saturation}}$$

Alors on peut obtenir à partir d'une courbe de concentration d'effluent $x_S = (\theta^*)$ obtenir

$$F_S = \int_0^{\theta^*} (1 - x_S) d\theta^*$$

En outre DODDS et TONDEUR (7) ont admis que les facteurs de saturation (et de régénération) F_S (et F_R) ne dépendent que de τ_S (et de τ_R) (3). En effet dans ce cas

$$F_S = \frac{U \int_{t_{n-1,R}}^{t_{n,S}} (c_0 - c_n^S) dt}{V \left[c_0 - c_{n-1}^{R, t_{n-1,R}} \right]} = 1 - \exp - \frac{t_{n,S} - t_{n-1,R}}{\tau} = 1 - \exp - \tau_S$$

et cette hypothèse est confirmée; il en résulte que l'on peut utiliser dans le calcul des courbes $F_S = f(\tau_S)$ et $F_R = g(\tau_R)$ obtenues sur des résines complètement régénérées.

6 — CONCLUSION

L'étude précédente montre que la mise en œuvre de l'échange d'ions en réacteur agité ouvert peut être intéressante dans le cas où l'on cherche à éliminer des solutions des solutés fortement préférés

par la résine. En effet pour des constantes d'équilibre $k > 5$ la fraction ionique retenue dans la résine est comparable à celle d'un lit fixe. En outre l'extrapolation des résultats du laboratoire à l'échelle industrielle ne pose pas de difficultés particulières, au contraire du lit fixe.

Cette étude permet encore la détermination des isothermes d'équilibre d'une façon rapide, à condition d'avoir un moyen automatique d'analyse de l'effluent.

NOMENCLATURE

| | |
|---------------------|---|
| c^0 | — concentration qui existerait dans le réacteur si la quantité injectée était uniformément distribuée dans le réacteur (meq/ml) |
| c_0 | — concentration à l'entrée du réacteur (meq/ml) |
| c_1 | — concentration de la solution à la sortie du réacteur (meq/ml) |
| $x = \frac{c}{c_0}$ | — concentration «réduite» dans la solution |
| F_R, F_S | — facteur de régénération et de saturation |
| k | — constante d'équilibre |
| n | — nombre de cycles |
| q | — concentration dans le solide (meq/ml de solide) |
| Q | — capacité du solide (meq/ml) |
| t | — temps (sec) |
| t_{ST} | — temps stoechiométrique (sec) |
| U | — débit de solution (ml sec ⁻¹) |
| V_R | — volume de résine dans le réacteur (ml) |
| V_S | — volume de solution dans le réacteur (ml) |
| y | — concentration «réduite» dans le solide |

(1) Les taux de saturation et régénération sont définis par

$$\tau_S = \frac{C_S^0 V_S}{Q} \quad \tau_R = \frac{C_R^0 V_R}{Q}$$

(2) La définition de F_R résulte de la définition de F_S par substitution des mots régénérant et saturation par saturant et régénération respectivement.

(3) La définition de τ_S est

$$\tau_S = \frac{C_S^0 V_S}{Q} ;$$

dans le cas du réacteur agité

$$\tau_S = \frac{c_0 U (t_{n,S} - t_{n-1,R})}{V c_0} = \frac{t_{n,S} - t_{n-1,R}}{\tau}$$

LETTRES GRECQUES

| | |
|------------------------|---|
| ε | — porosité |
| $\tau = \frac{V_S}{U}$ | — temps de passage du fluide dans le réacteur (sec) |
| τ_R, τ_S | — taux de régénération et de saturation |
| θ^* | — temps réduit par le temps stoechiométrique |
| θ | — temps réduit par le temps de passage |
| ξ | — paramètre de capacité |

- Marchello, I. et Davis, M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **2**, 27 (1963).
- Prout, W. et Fernandez, L., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 449 (1961).
- Dodds, I. et Tondeur, D., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1267 (1972).

REFÉRENCES

- Rodrigues, A., «Thèse Docteur Ingénieur», Université de Nancy, 1973.
- Rodrigues, A., «3rd Symposium on Ion Exchange», Hungary, 1974.
- Rodrigues, A. et Tondeur, D., *Chem. Eng. Sci.*, sous presse.
- Chen, I. et col., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **11**, 430 (1972).

RESUMO

Apresenta-se um estudo teórico da permuta iónica em reactores agitados que é verificado por resultados experimentais relativos à permuta Cl^-/OH^- acompanhada de neutralização. Em particular, no caso de uma isotérmica linear enunciam-se as condições em que se estabelece o regime cíclico num reactor único.

M. LUCINDA PINTO

R. A. GUEDES DE CARVALHO

Centro de Estudos de Química Nuclear
Faculdade de Engenharia
Porto — Portugal



LANTHANUM THIOSULPHATE

Comments on the technique used in its preparation

Using the techniques described in the literature it is not possible to obtain pure lanthanum thiosulphate, but a mixture of sulphur, and lanthanum sulphite and thiosulphate. The only evidence indicated by those authors is that the ratio La/S is the same as in $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, which is merely fortuitous. Consequently, the results presented in the literature about infrared and Raman spectra and thermogravimetry of rare earth thiosulphates obtained by those techniques, cannot be the same which would be obtained if true rare earth thiosulphates were used.

1 — INTRODUCTION

In this laboratory there was interest in preparing solid lanthanoid thiosulphates. Very few references (1-5) were found. The technique described by RIABCHIKOV and VOLKOVA (4) was followed by several authors to prepare thiosulphates used in the determination of its IR and Raman spectra (6) and to study its thermal analysis (7, 8).

The present paper describes the tentatives made by the authors to obtain La thiosulphate using Volkova's technique (loc. cit.). However the products obtained were always mixtures of sulphur, La sulphite and La thiosulphate.

2 — EXPERIMENTAL

Volkova's work (loc. cit.) does not give details of the preparation and only says «mix concentrated solutions of rare earth chloride and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adding three times the volume of methanol or ethanol in order to precipitate the salt».

ABDULLINA (8) warms up both the solution and alcohol (50 °C).

The only analytical determinations made by Volkova (loc. cit.) and KRAVCHENKO (6) were total sulphur and lanthanoid (Ln), and, as the ratio found was $2\text{Ln}/3\text{S}$, they assume the salt composition $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, considering that the difference to 100 % was water.

In the present work the following experimental parameters were varied: concentration, pH and temperature of LaCl_3 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solutions, stoichiometry, type and volume of alcohol added, and atmosphere under which the preparation was made.

Solid products were analysed for lanthanum, thiosulphate, sulphite, free and total sulphur, and, in some products, hydroxyl group and sodium. The analytical techniques used were indicated by INDIK *et al.* (9). These techniques were checked by us analysing mixtures of known composition.

The colour of all the products was initially white, turning to slight yellow with time. When the salt was prepared in hot solutions, the yellow colour was noticed immediately after preparation.

3 — RESULTS

It was observed that the atmosphere, the concentration of the solutions of LaCl_3 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and the ratio $\text{LaCl}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2 : 3 to 2 : 12), had no influence on the composition of the final product.

Decomposition of the thiosulphate with formation of free sulphur was increased by an increase of temperature (from 0 °C to 50 °C).

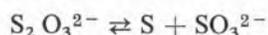
The parameter that had a great influence in the composition of final product was the pH of the initial and final solutions. The pH of final solutions was initially 6 to 7, but a decrease (up to 4-5) was continuously observed, especially after the addition of alcohol. The decrease of pH was accompanied by an increase of the solid white precipitate.

Alcohols used to promote the precipitation were methanol, ethanol, propanol and isopropanol in the ratio indicated by Volkova (3 : 1). Other ratios were used, as well as mixtures of alcohol with ketone, but the results were identical. Maintaining other conditions constant the order of decrease in pH after alcohol addition was methanol > ethanol > propanol > isopropanol.

Tables I and II give the experimental conditions of preparation and analysis of some products. Compositions of the products given in Table III are based on the results of Table II.

4 — DISCUSSION

1 — In all the experimental conditions final product was always a mixture of La sulphite, thiosulphate, free sulphur and also hydroxyl and sodium. As the moles of free sulphur and sulphite are the same (except experiment 3), the decomposition

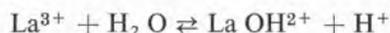


observed in acid media, may explain the results obtained. Experiments 2 and 3, where initial solutions were neutral and the final pH was maintained over 6, confirm that hypothesis, once sulphite and free sulphur are lower than in other experiments.

The amount of hydroxyl seems to increase with the pH of the solutions, probably due to the formation of hydroxo-sulphites (LaOHSO_3).

Sodium may be an impurity retained by adsorption or a sodium salt precipitated by the addition of alcohol.

2 — The observed decrease of pH after the addition of alcohol may be interpreted as hydrolysis of lanthanum in neutral or slightly acid medium, which is certainly favoured by the presence of alcohol. As a matter of fact the hydroxo-complexes resulting from the reaction:



are more stable in alcoholic than in aqueous media.

Authors that used Volkova's method (5-8) start from neutral or slightly acid solutions, but they did not refer that the addition of alcohol decreases the pH of the final solution as we observed.

3 — The excellent work of INDIK *et al.* (9) gives a detailed description of the precipitation of scandium in acid media ($1 < \text{pH} < 6$) by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The authors conclude that in the conditions used, the precipitate is a mixture of Sc sulphite and free sulphur with very small amounts of Sc thiosulphate. They suggest the composition $\text{Sc}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{ScOH}\text{SO}_3$ at $\text{pH} = 2$, and ScOHSO_3 at $\text{pH} = 4$.

As the behaviour of Sc and La are very often similar, it may be expected that the facts observed by Indik and collaborators with Sc will be identical to those related in the present work, although at a different pH level.

4 — The authors of the present work think that the statement of Volkova (*loc. cit.*) and Abdullina (*loc. cit.*) was based only on the analysis of rare earth (Ln) and total sulphur. As the ratio Ln/S found by those authors was 1.4, which is the theoretical value for $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, they assumed to have prepared rare earth thiosulphates.

However, as the decomposition of thiosulphate cited in this work leads to the formation of sulphite and sulphur, both insoluble in alcoholic medium, the ratio Ln/S is the same as it would be in $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ (see Table III, experiments 1 and 4). When the pH of preparation was higher (experiments 2 and 3), the ratio was also higher because the formation of hydroxo-sulphites leads to a decrease of free sulphur.

Table I

Experimental conditions of tentative preparation of lanthanum thiosulphate

| Initial solutions: La Cl ₃ , 2.5M and Na ₂ S ₂ O ₃ , 1.5M | | Temperature: 50 °C | | Agitation: 30 + 180 minutes | | |
|---|----------------------|---|---|-----------------------------|---------------|-------|
| Experiment no. | pH starting solution | | Ratio S ₂ O ₃ /La | Alcohol | pH of mixture | |
| | La Cl ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ | | | after 30 min. | final |
| 1 | 5.8 | 8.0 | 3/2 | Isopropanol | 5.2 | 6.2* |
| 2 | 7.0 | 10.0 | 3/2 | Ethanol | 7.0 | 6.3* |
| 3 | 7.0 | 9.6 | 3/2 | Ethanol | 7.1 | 6.0* |
| 4 | 7.0 | 8.2 | 3/2 | Methanol | 7.0 | 4.6 |

* pH adjusted with NaOH solution in order to prevent it to go down 6.

Table II

Analysis of products prepared*

| Experiment no. | S ₂ O ₃ (%) | SO ₃ (%) | S (total) (%) | S (free) (%) | La (%) | OH (%) | Na (%) |
|----------------|-----------------------------------|---------------------|---------------|--------------|--------|--------|--------|
| 1 | 12.0 | 27.7 | 28.7 | 11.4 | 40.6 | — | 3.3 |
| 2 | 11.9 | 22.0 | 22.2 | 8.4 | 44.6 | — | 2.8 |
| 3 | 9.4 | 23.2 | 22.4 | 8.4 | 45.2 | 2.3 | — |
| 4 | 3.6 | 30.5 | 26.4 | 11.7 | 39.3 | 0.3 | — |

* Samples dried over P₂ O₅. Each result is the average of 2 determinations.

Table III

Composition of products referred in Tables I and II

(Base: 1 mole S₂ O₃)

| Experiment no. | Ln/S | Molar composition | | | | | |
|----------------|------|-------------------------------|-----------------|----------|-----|-----|-----|
| | | S ₂ O ₃ | SO ₃ | S (free) | La | Na | OH |
| 1 | 1.41 | 1.0 | 3.2 | 3.3 | 2.7 | 1.3 | — |
| 2 | 2.00 | 1.0 | 2.6 | 2.5 | 3.0 | 1.1 | — |
| 3 | 2.01 | 1.0 | 3.4 | 1.2 | 3.8 | — | 1.6 |
| 4 | 1.48 | 1.0 | 11.9 | 11.5 | 3.8 | — | 0.6 |

5 — CONCLUSION

It is not possible to prepare solid lanthanum thiosulphate by the techniques described in the literature (loc. cit.). Final product is always a mixture of La sulphite, free sulphur and some La thiosulphate, containing also hydroxyl and sodium.

The amount of La thiosulphate in the mixture decreases as decreases the final pH of the solution, with consequent increase of La sulphite and free sulphur.

REFERENCES

1. Urbain, M. G., *Compt. Rend.*, **126**, 835 (1898).
2. Canneri, G. and Fernandes, L., *Gazz. Chim. Ital.*, **55**, 440 (1925).
3. Sarkar, P. B., *Ann. Chim.*, **8**, 252 (1927).
4. Riabchikov, D. I. and Volkova, V. J., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **55**, 505 (1947).

5. Dutt, N. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **26**, 405 (1949).
6. Petrov, K. I., Golovin, Yu M., Abdullina, N. G., Grizik, A. A. and Kravchenko, V. V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**, 672 (1972).
7. Grizik, A. A. and Abdullina, N., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **16**, 965 (1971).
8. Grizik, A. A., Abdullina, N., Anisimova, V. N. and Kutsev, V. S., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**, 940 (1972).
9. Kuntsevich, G. K., Zolotavin, V. L., Onosova, S. P. and Indik, V. S., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **16**, 960 (1971).

RESUMO

As técnicas descritas na literatura para obtenção de tio-sulfato de lantânio conduzem sempre a misturas de enxofre, sulfito e tio-sulfato de lantânio. A única evidência indicada pelos autores das citadas técnicas é a de que a relação La/S é idêntica à do composto $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, facto que é meramente fortuito. Deste modo os trabalhos apresentados na literatura acerca dos espectros infravermelho e Raman, bem como da análise termogravimétrica dos tio-sulfatos de terras raras obtidos pelas técnicas indicadas, não devem corresponder aos resultados que seriam de obter com os verdadeiros tio-sulfatos.

CARLOS M. M. DA SILVA CORRÊA
MARIA AUGUSTA B. C. S. OLIVEIRA
MARIA DANIELA C. M. FLEMING
MARIA DO PILAR F. GONÇALVES

Núcleo de Investigação em Química Orgânica (1)
Faculdade de Ciências
Porto



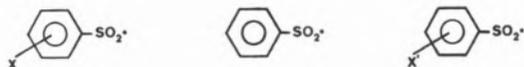
FENÓMENOS POLARES EM REACÇÕES HOMOLÍTICAS. RADICAIS SULFONILO. PARTE II

Em continuação da Parte I em que se estudaram as reactividades relativas de vários estirenos substituídos no anel benzénico em relação ao radical p-toluenossulfonilo, estende-se agora o estudo então iniciado a outros radicais sulfonilo.

1 — INTRODUÇÃO

Um estudo anterior, efectuado por um de nós (1), mostrou que os radicais p-toluenossulfonilo atacavam tanto mais rapidamente uma ligação dupla quanto maior fosse a densidade electrónica dessa ligação. Por outras palavras, esses radicais, apesar de electricamente neutros, tinham um certo carácter electrófilo. Esta conclusão está de acordo com as características estruturais dos radicais sulfonilo, em que o electrão desemparelhado se localiza fundamentalmente no átomo de enxofre (2) (electronicamente deficiente).

Pretendendo aprofundar mais o conhecimento sobre radicais sulfonilo, entendemos ser de interesse o estudo do comportamento doutros radicais deste tipo, em que se alterasse a densidade electrónica do átomo de enxofre. Isto pôde conseguir-se por utilização de grupos, X e X', atractores e dadores de electrões, respectivamente:



No presente estudo, X = p-Cl, m-NO₂; X' = p-CH₃ CONH, p-CH₃ O.

Numa reacção homolítica sujeita a efeitos polares, como se demonstrou ser a adição destes radicais a estirenos (1), é de esperar que a alteração da densidade electrónica do grupo sulfonilo (em especial do átomo onde se localiza o electrão desemparelhado) conduza a alteração sensível na reactividade dos radicais. Esta reactividade pôde concluir-se através da selectividade de ataque de três olefinas.

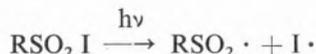
Para a determinação das selectividades dos vários radicais sulfonilo utilizaram-se três derivados do estireno: p-metilestireno (ME), p-bromoestireno (BE) e m-nitroestireno (NE). As selectividades foram avaliadas a partir das constantes ρ^+ da equação de Hammett

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^+ \sigma^+$$

que se aplica razoavelmente bem ao tipo de reacções estudadas (1).

(1) Projecto P.Q.-2 do Instituto de Alta Cultura.

Os vários radicais sulfonilo foram gerados por irradiação de iodetos de sulfonilo, na presença de um par de olefinas (3):



As reactividades relativas (r) foram medidas em reacções de competição entre duas olefinas (M e M'), em benzeno pícrico (para minimizar a polimerização de olefinas). As misturas de competição, analisadas por cromatografia em fase gasosa, permitiram calcular r :

$$r_{M'}^M = \frac{\log M_o - \log M}{\log M_{o'} - \log M'}$$

M = p-metilestireno, m-nitroestireno

M' = p-bromoestireno (olefina de comparação)

2 — REACÇÕES COM O RADICAL p-CLOROBENZENOSSULFONILO

2.1 — COMPETIÇÕES ENTRE ME E BE

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{ME} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | ME | BE | |
| 1 | 145,31—(1,23) | 72,77—(0,40) | 2,45 |
| 2 | 51,62—(0,44) | 163,97—(0,90) | 2,68 |
| 3 | 68,80—(0,58) | 182,16—(1,00) | 2,65 |
| 4 | 121,55—(1,03) | 156,83—(0,86) | 2,16 |
| 5 | 67,40—(0,57) | 139,83—(0,76) | 2,16 |
| 6 | 100,73—(0,86) | 190,05—(0,99) | 2,65 |

Valor médio: 2,46.

Desvio padrão: 0,22.

$$r_{BE}^{ME} = 2,5 \pm 0,2 \text{ (8 \%)}.$$

2.2 — COMPETIÇÕES ENTRE NE E BE

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{ME} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | NE | BE | |
| 1 | 99,69—(0,67) | 130,12—(0,71) | 0,60 |
| 2 | 106,31—(0,71) | 145,38—(0,79) | 0,38 |
| 3 | 147,82—(0,99) | 167,64—(0,91) | 0,60 |
| 4 | 77,21—(0,52) | 120,36—(0,66) | 0,43 |
| 5 | 121,58—(0,82) | 114,04—(0,64) | 0,55 |
| 6 | 183,16—(1,23) | 170,57—(0,93) | 0,37 |

Valor médio: 0,49.

Desvio padrão: 0,12

$$r_{BE}^{ME} = 0,5 \pm 0,1 \text{ (20 \%)}.$$

2.3 — SELECTIVIDADE

| | r | $\log r$ | σ^+ |
|---------------|---------------|----------|------------------|
| r_{BE}^{ME} | $2,5 \pm 0,2$ | 0,40 | $-0,31 \pm 0,02$ |
| r_{BE}^{BE} | (1,0) | 0 | $0,15 \pm 0,02$ |
| r_{BE}^{NE} | $0,5 \pm 0,1$ | -0,30 | $0,67 \pm 0,02$ |

O gráfico da função $\log r = f(\sigma^+)$, representado na fig. 1, permitiu determinar a constante ρ^+ (-0,75).

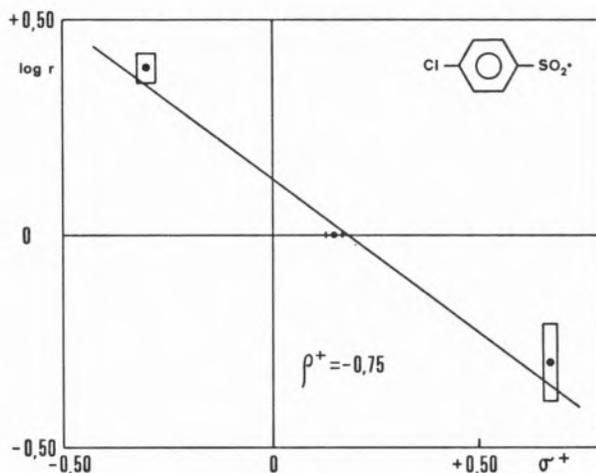


Fig. 1

Reactividades relativas de estirenos com radicais p-clorobenzenossulfonilo em função das constantes σ^+ (Brown).

3 — REACÇÕES COM O RADICAL m-NITROBENZENOSSULFONILO

3.1 — COMPETIÇÕES ENTRE ME E BE

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{ME} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | ME | BE | |
| 1 | 52,39—(0,94) | 136,62—(0,76) | 2,00 |
| 2 | 84,34—(0,71) | 95,90—(0,53) | 2,71 |
| 3 | 120,85—(1,03) | 137,50—(0,77) | 2,79 |
| 4 | 71,60—(0,61) | 128,65—(0,72) | 2,23 |
| 5 | 66,75—(0,57) | 120,60—(0,67) | 2,17 |
| 6 | 53,99—(0,45) | 93,09—(0,52) | 1,85 |
| 7 | 79,68—(0,68) | 143,99—(0,80) | 2,05 |

Valor médio: 2,26.

Desvio padrão: 0,33.

$$r_{BE}^{ME} = 2,3 \pm 0,3 \text{ (13 \%)}.$$

3.2 — *COMPETIÇÕES ENTRE NE E BE*

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{NE} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | NE | BE | |
| 1 | 91,29—(0,61) | 87,27—(0,48) | 0,28 |
| 2 | 77,52—(0,52) | 133,29—(0,73) | 0,30 |
| 3 | 106,25—(0,72) | 128,70—(0,70) | 0,34 |
| 4 | 123,52—(0,83) | 166,51—(0,91) | 0,13 |
| 5 | 120,88—(0,81) | 157,72—(0,86) | 0,21 |
| 6 | 119,72—(0,80) | 142,55—(0,78) | 0,29 |
| 7 | 76,91—(0,51) | 101,19—(0,55) | 0,43 |

Valor médio: 0,28. $r_{BE}^{NE} = 0,3 \pm 0,1$ (30 %).
Desvio padrão: 0,095.

 3.3 — *SELECTIVIDADE*

| | r | log r | σ^+ |
|---------------|---------------|-------|------------------|
| r_{BE}^{ME} | $2,3 \pm 0,3$ | 0,36 | $-0,31 \pm 0,02$ |
| r_{BE}^{BE} | (1,0) | 0 | $0,15 \pm 0,02$ |
| r_{BE}^{NE} | $0,3 \pm 0,1$ | -0,52 | $0,67 \pm 0,02$ |

$\rho^+ = -0,88$.

A representação gráfica da função $\log r = f(\sigma^+)$ encontra-se na fig. 2.

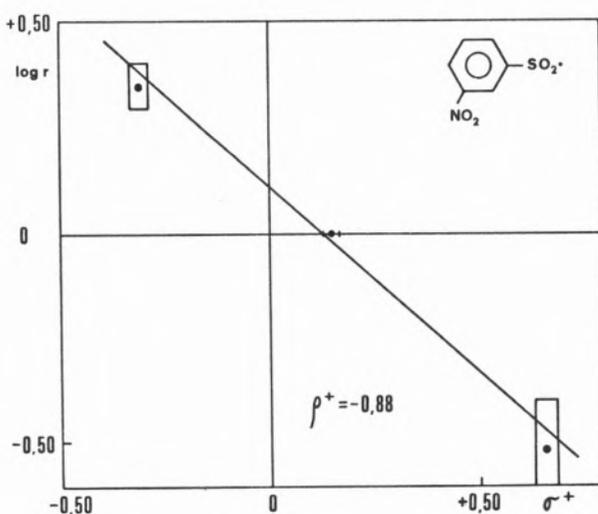


Fig. 2

Reactividades relativas de estirenos com radicais *m*-nitrobenzenossulfonilo em função das constantes σ^+ (Brown).

 4 — REACÇÕES COM O RADICAL *p*-METOXIBENZENOSSULFONILO

 4.1 — *COMPETIÇÕES ENTRE ME E BE*

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{ME} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | ME | BE | |
| 1 | 67,28—(0,57) | 106,62—(0,58) | 1,72 |
| 2 | 46,80—(0,40) | 88,12—(0,47) | 2,25 |
| 3 | 68,31—(0,58) | 105,70—(0,58) | 1,69 |
| 4 | 78,38—(0,66) | 99,40—(0,54) | 1,48 |
| 5 | 81,26—(0,69) | 119,36—(0,65) | 2,13 |
| 6 | 87,66—(0,74) | 113,42—(0,62) | 1,71 |

Valor médio: 1,83. $r_{BE}^{ME} = 1,8 \pm 0,3$ (16 %).
Desvio padrão: 0,29.

 4.2 — *COMPETIÇÕES ENTRE NE E BE*

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{NE} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | NE | BE | |
| 1 | 114,50—(0,77) | 82,58—(0,44) | 1,31 |
| 2 | 108,78—(0,73) | 110,07—(0,60) | 1,02 |
| 3 | 129,79—(0,87) | 118,92—(0,65) | 1,18 |
| 4 | 109,27—(0,73) | 130,88—(0,72) | 1,27 |
| 5 | 102,45—(0,69) | 125,13—(0,68) | 1,37 |
| 6 | 112,10—(0,75) | 103,34—(0,56) | 1,20 |
| 7 | 90,70—(0,61) | 84,58—(0,45) | 1,14 |

Valor médio: 0,83. $r_{BE}^{NE} = 0,83 \pm 0,06$ (7 %).
Desvio padrão: 0,057.

 4.3 — *SELECTIVIDADE*

O gráfico representado na fig. 3, construído a partir dos seguintes valores

| | r | log r | σ^+ |
|---------------|-----------------|-------|------------------|
| r_{BE}^{ME} | $1,8 \pm 0,3$ | 0,25 | $-0,31 \pm 0,02$ |
| r_{BE}^{BE} | (1,0) | 0 | $0,15 \pm 0,02$ |
| r_{BE}^{NE} | $0,83 \pm 0,06$ | -0,08 | $0,67 \pm 0,02$ |

permitiu determinar o valor de ρ^+ (-0,35).

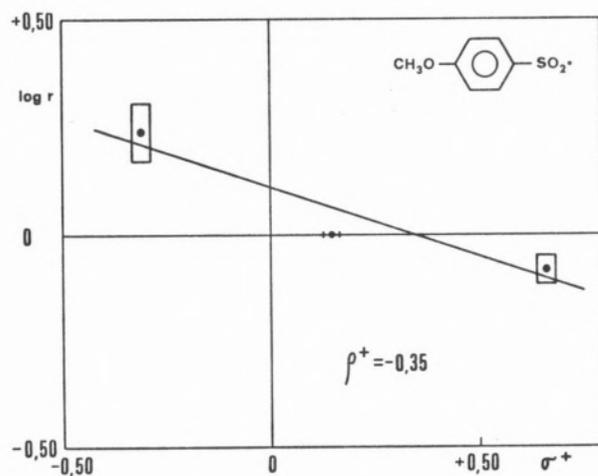


Fig. 3

Reactividades relativas de estirenos com radicais *p*-metoxibenzenossulfonilo em função das constantes σ^+ (Brown).

5 — REACÇÕES COM O RADICAL *p*-ACETAMIDOBENZENOSSULFONILO (nota 1)

5.1 — COMPETIÇÕES ENTRE ME E BE

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{ME} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | ME | BE | |
| 1 | 62,33—(0,53) | 160,52—(0,88) | 3,68 |
| 2 | 108,80—(0,92) | 118,70—(0,65) | 3,03 |
| 3 | 125,76—(1,06) | 95,78—(0,52) | 3,11 |
| 4 | 130,50—(1,30) | 65,62—(0,36) | 2,93 |
| 5 | 115,21—(0,97) | 139,06—(0,76) | 3,71 |
| 6 | 113,10—(0,96) | 141,69—(0,77) | 2,30 |
| 7 | 115,61—(0,98) | 107,55—(0,58) | 2,84 |
| 8 | 100,24—(0,86) | 147,44—(0,80) | 2,22 |

Valor médio: 2,98.
Desvio padrão: 0,51.

$$r_{BE}^{ME} = 3,0 \pm 0,5 \text{ (17 \%)}.$$

Nota 1: Devido à insolubilidade do iodeto de *p*-acetamidobenzenossulfonilo em benzeno, o solvente teve de ser modificado (5 cm³ de acetato de etilo + 1 cm³ de benzeno).

5.2 — COMPETIÇÕES ENTRE NE E BE

| N.º | Massas iniciais (mg)—(milimoles) | | r_{BE}^{NE} |
|-----|----------------------------------|---------------|---------------|
| | NE | BE | |
| 1 | 103,77—(0,70) | 114,25—(0,62) | 0,56 |
| 2 | 69,83—(0,47) | 205,21—(1,02) | 0,44 |
| 3 | 111,30—(0,76) | 144,31—(0,79) | 0,88 |
| 4 | 144,05—(0,96) | 97,59—(0,53) | 0,47 |

Valor médio: 0,59.
Desvio padrão: 0,17.

$$r_{BE}^{NE} = 0,6 \pm 0,2 \text{ (30 \%)}.$$

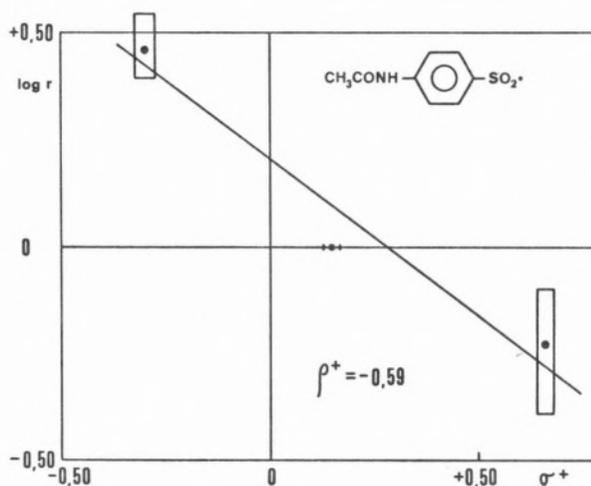


Fig. 4

Reactividades relativas de estirenos com radicais *p*-acetamidobenzenossulfonilo em função das constantes σ^+ (Brown).

5.3 — SELECTIVIDADE

| | r | log r | σ^+ |
|---------------|-----------|--------|---------------|
| r_{BE}^{ME} | 3,0 ± 0,5 | 0,48 | - 0,31 ± 0,02 |
| r_{BE}^{BE} | (1,0) | 0 | 0,15 ± 0,02 |
| r_{BE}^{NE} | 0,6 ± 0,2 | - 0,23 | 0,67 ± 0,02 |

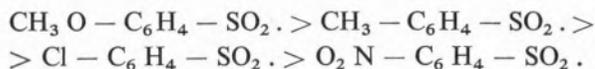
O gráfico da função $\log r = f(\sigma^+)$ permitiu determinar $\rho^+ = -0,59$ (fig. 4).

6 — COMPARAÇÃO DAS SELECTIVIDADES

| Radical sulfonilo | σ^+ |
|-------------------|-----------------|
| | - 0,50 |
| | - 0,75 |
| | - 0,88 |
| | - 0,35 |
| | - 0,59 (nota 2) |

Nota 2: Resultado não comparável, em virtude da mudança do solvente.

A ordem da reactividade será a inversa da ordem de selectividade; grupos dadores de electrões, introduzidos no anel aromático do radical benzenosulfonilo, aceleram a reacção:



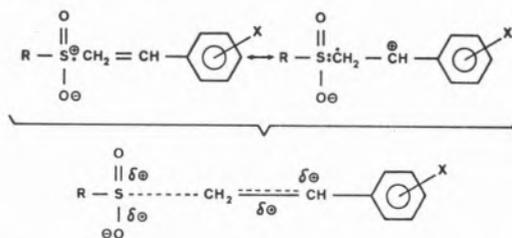
7 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos devem ser examinados sob dois aspectos:

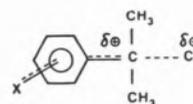
- considerando as reacções do mesmo radical sulfonilo com os três estirenos;
- considerando as reacções dos diferentes radicais sulfonilos com a mesma olefina.

No que se refere ao primeiro aspecto, verifica-se que os estirenos substituídos no anel com grupos dadores de electrões são mais reactivos. Este resultado, que havia sido já verificado em relação ao radical p-toluenosulfonilo (1), é compatível com a existência de um estado de transição polari-

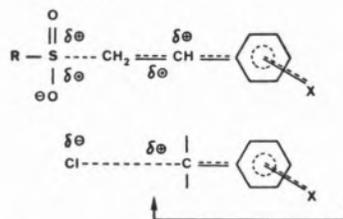
zado, que se pode representar de acordo com o esquema seguinte:



Grupos X capazes de ceder electrões vão necessariamente estabilizar o estado de transição e conduzirem a uma maior dispersão de carga positiva. O facto de se obter uma melhor relação de Hammett utilizando as constantes σ^+ em vez de σ vem reforçar a existência de um estado de transição do tipo indicado. Na realidade essas constantes σ^+ foram estabelecidas (4) para a reacção de S_N1 de cloretos de cumilo em acetona a 90 %, em que o estado de transição se representa por

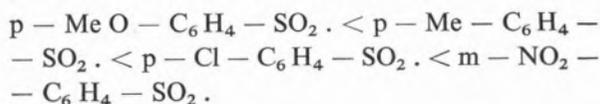


e no qual pode existir conjugação com o substituinte X. Este carbocátion em formação apresenta uma certa semelhança, na zona do anel e do carbono α , com o estado de transição resultante da adição de radicais fortemente polarizados, como devem ser os radicais sulfonilo:



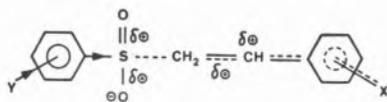
O grupo X deve ter efeito no mesmo sentido em ambos os casos.

Comparando agora as selectividades de ataque dos vários radicais benzenosulfonilo substituídos no anel benzénico verifica-se que a ordem de selectividade é a seguinte:



Isto indica que a reactividade dos vários radicais em relação à mesma olefina (alínea b) aumenta

em ordem inversa. A presença de grupos dadores de electrões no anel do radical benzenossulfonilo aumenta a reactividade do radical. Este facto pode igualmente explicar-se com base no estado de transição apresentado:



Na realidade, grupos Y dadores de electrões devem estabilizar mais o estado de transição (em que o enxofre é electronicamente deficiente) que grupos atratores de electrões. Por isso a reacção é mais rápida com radicais sulfonilo portadores de substituintes Y dos tipos + M e + I.

8 — PORMENORES EXPERIMENTAIS E CÁLCULOS

8.1 — REACÇÕES DE COMPETIÇÃO

Pesaram-se massas m e m' das duas olefinas a competir. Em seguida, adicionaram-se 6-10 cm³ de benzeno pícrico (solução a 1 % de ácido pícrico em benzeno) e cerca de 0,10 a 0,20 g do iodeto de arenossulfonilo. Agitou-se bem a solução (ao abrigo da luz) e colocou-se no reactor fotoquímico, a 40 °C, durante 30 minutos. Na irradiação utilizou-se uma lâmpada de mercúrio Philips, HP/T 250W. Após a irradiação, adicionou-se à solução uma massa m_p de padrão interno para análise cromatográfica.

8.2 — ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As massas de olefinas presentes no final da competição foram determinadas cromatograficamente pelo método descrito previamente (1). Para cada olefina

e para cada par de olefinas as condições de análise foram as indicadas na Tabela I. As áreas das bandas cromatográficas foram determinadas por recorte e pesagem.

8.3 — REACTIVIDADES RELATIVAS

Determinadas as massas de olefinas presentes na solução após reacção, as reactividades foram calculadas pela expressão (1)

$$r_{M'} = \frac{\log(m)_0 - \log(m)}{\log(m')_0 - \log(m')}$$

em que M e M' representam dois monómeros (olefinas), m e m' as suas massas finais e o índice zero indica o início da reacção.

8.4 — PREPARAÇÃO DOS IODETOS DE SULFONILO

Os iodetos de sulfonilo, de cuja fotólise se obtiveram os respectivos radicais sulfonilo, foram preparados a partir dos correspondentes ácidos sulfínicos (ou seus sais sódicos).

Na preparação de p-clorobenzenossulfonato de sódio e p-acetamidobenzenossulfonato de sódio não surgiram dificuldades, utilizando-se os métodos tradicionais de redução dos respectivos cloretos com sulfito de sódio. Porém, na preparação dos ácidos p-metoxi- e m-nitrobenzenossulfonilo não se conseguiram senão rendimentos muito baixos, obrigando a repetições de preparações.

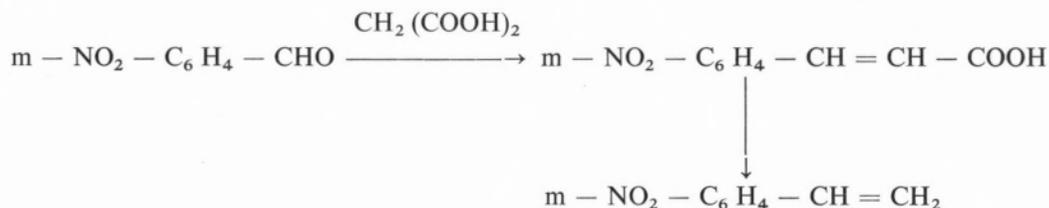
Os sulfatos foram convertidos nos respectivos iodetos por tratamento com iodo. Os iodetos são

Tabela I

| | ME + BE | NE + BE |
|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Coluna | 20 % Carbowax 20M (Varian Aerograph) | 5 % SE 30 (Varian Aerograph) |
| Temperatura | Programada (8 °C/min) de 120 a 170 °C | Programada (4 °C/min) de 90 a 130 °C |
| Caudal de azoto | 15 cm ³ /min | 15 cm ³ /min |
| Volume injectado | ~ 0,4 mm ³ | ~ 0,6 mm ³ |
| Padrão interno | Dureno (D) | p-nitrotolueno (PNT) |
| Tempos de retenção (min) | ME-3,2 D-3,9 BE-7,0 | BE-4,8 PNT-5,8 NE-7,9 |

8.5 — PREPARAÇÃO DE OLEFINAS

O p-metilestireno e p-bromoestireno foram adquiridos aos laboratórios Koch-Light (Inglaterra). Depois de destilados, foram guardados no frigorífico, em pequenos tubos bem vedados. O m-nitroestireno teve de ser sintetizado (1):



BIBLIOGRAFIA

1. Corrêa, C. M. M. S. e Waters, W. A., *J. Chem. Soc. (Perkin Trans. II)*, 1575 (1972);
Corrêa, C. M. M. S., «Fenómenos Polares em Reacções Homolíticas. Radicais Sulfonyl», Edição do autor, Porto, 1971.
2. McMillan, M. e Waters, W. A., *J. Chem. Soc. (B)*, 422 (1966).
3. Corrêa, C. M. M. S., «Tese de doutoramento», Universidade do Porto, 1967.
4. Stock, L. M. e Brown, H. C., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1, 89 (1963).
5. Corrêa, C. M. M. S., *Anais Fac. Ciênc. Porto*, 54, 161 (1971).
6. Pratesé, M. e Raffa, L., *Farmaco Sci. Tec. (Pavia)*, 1, 21 (1946).
7. Krishna, S. e Singh, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 794 (1928).
8. Smiles, S. e Stewart, J., *Org. Syn.*, 1, 8 (1958).

ABSTRACT

Following a previous study of the relative rates of addition of the p-toluenesulphonyl radical to substituted styrenes, we have studied now the behaviour of other sulphonyl radicals towards some substituted styrenes. It was found that electron-donating substituents present in the styrene molecule increase the rate of reaction of all the sulphonyl radicals and that electron-donating substituents present in the sulphonyl radical decrease the selectivity of the radical. An attempt, based on polar transition states, to explain these results is made.



TRAÇADO RÁPIDO E PRECISO DE DIAGRAMAS DE SOLUBILIDADE

No estudo do equilíbrio químico em solução, e na apresentação compacta de dados sobre o mesmo, é vulgar a utilização de diagramas (1, 2). Um dos problemas que frequentemente se aborda por via gráfica é o da variação da solubilidade por efeito do ião comum, usando-se para tal *diagramas logarítmicos de solubilidade* (1, 3). A construção destes diagramas é simples e, portanto, é de preferir a cálculos numéricos detalhados baseados nas equações

relevantes, os quais podem não ser imediatos e têm de ser, neste caso, repetidos várias vezes a fim se poder tirar conclusões. Nesta nota apresenta-se um processo de fazer o traçado destes diagramas com mais rigor do que o que tem sido vulgarmente usado (1, 3).

Suponha-se um composto insolúvel de fórmula C_nA_m que origine em solução os iões $C^{n+}(aq)$ e $A^{m-}(aq)$ e considere-se a sua dissolução numa solução que contenha já um dos seus iões, por exemplo C^{n+} , com concentração molar $|C^{n+}|_i$ (o índice i refere-se a *inicial*). Fazendo balanços materiais (referidos a 1dm^3 de solução) do anião ($|A^{m-}| = aS$, em que S representa a solubilidade) e do catião ($|C^{n+}| = |C^{n+}|_i + cS$) e substituindo na expressão do produto de solubilidade, K_{s_0} (4), obtém-se

$$K_{s_0} = (aS)^a (|C^{n+}|_i + cS)^c \quad (1)$$

Esta equação, de grau $a + c$, permite calcular a solubilidade em função do K_{s_0} na presença do ião comum C^{n+} .

Na prática, sucede frequentemente que, sendo a solubilidade pequena, é $|C^{n+}|_i \gg cS$, pelo que a equação anterior surge simplificada para uma versão ($K_{s_0} = (aS)^a |C^{n+}|_i^c$) que permite um cálculo mais fácil da solubilidade em função do K_{s_0} :

$$S = (K_{s_0}/a^a \times |C^{n+}|_i^c)^{1/a} \quad (2)$$

No caso de o ião comum ser o anião A^{m-} a situação é análoga à anterior, obtendo-se semelhantemente as equações

$$K_{s_0} = (|A^{m-}|_i + aS)^a (cS)^c \quad (1a)$$

$$S = (K_{s_0}/c^c \times |A^{m-}|_i^a)^{1/c} \quad (2a)$$

Nos diagramas logarítmicos de solubilidade representa-se $\log S$ (que, como, em geral, é $S < 1M$, é negativo!) em função do «p» (simétrico do logaritmo) da concentração de um dos iões. Seja o catião

C^{n+} o ião escolhido; o diagrama consta neste caso de uma curva $pS = f(pC)$ e vai discutir-se como se pode fazer rapidamente o seu traçado preciso.

Para a dissolução do composto em soluções de concentração de C^{n+} muito elevada relativamente a cS , a equação (2) traduz, com aproximação suficiente, a variação da solubilidade com a concentração inicial de C^{n+} , e, por logaritmização da referida equação, obtém-se

$$\log S = (c/a) pC + (1/a) \log K_{s_0} - \log a \quad (3)$$

Esta equação mostra que, para $|C^{n+}|_i \gg cS$, o diagrama $\log S = f(pC)$ é uma recta de declive (c/a) e ordenada na origem $\{(1/a) \log K_{s_0} - \log a\}$, a recta A da fig. 1.

Na ausência do ião comum, isto, é, para $pC = \infty$, por logaritmização da expressão do produto de solubilidade obtém-se

$$\log S = \log S_0 = \{1/(a+c)\} \log (K_{s_0}/a^a c^c) \quad (4)$$

em que o índice zero em S_0 indica que se está a considerar a solubilidade em solução aquosa pura. Se for $|C^{n+}|_i \ll cS$ também é, com aproximação suficiente, $\log S = \log S_0$, já que, neste caso, a equação (1) se simplifica, reduzindo-se à expressão do produto de solubilidade. Para $|C^{n+}|_i \ll cS$ o diagrama será, portanto, uma recta horizontal de ordenada na origem $\{1/(a+c)\} \log (K_{s_0}/a^a c^c)$, a recta B da fig. 1.

Para valores de $|C^{n+}|_i$ próximos de cS o diagrama traduz a variação complexa de S com $|C^{n+}|_i$ expressa pela equação (1) e constará de uma curva (C na fig. 1) em que se faz a transição de uma recta para outra. Não se costuma fazer (2, 5) o traçado rigoroso da curva nesta zona dos diagramas logarítmicos de solubilidade (e noutros semelhantes); o método que se segue permite, porém, um traçado rápido e razoavelmente rigoroso do referido troço do diagrama.

Nos pontos com abcissa $pC = p(cS) \pm 1$ o erro cometido na equação (1) ao desprezar $|C^{n+}|_i$ em função de cS , ou o contrário, respectivamente, é de 10%, isto é, praticamente desprezável (cerca de $\pm 0,03$) quando se consideram logaritmos. A transição do diagrama $\log S = f(pC)$ da recta A para

a recta B ocorre, portanto, no intervalo $(p(cS) - 1, p(cS) + 1)$, entre os pontos P_1 e P_2 , e bastará obter estes e mais um ponto da curva C nesta zona para se poder traçar aquela curva com exactidão razoável. Podem obter-se facilmente estes pontos da curva por um processo gráfico, que não exige, portanto, a resolução da equação (1).

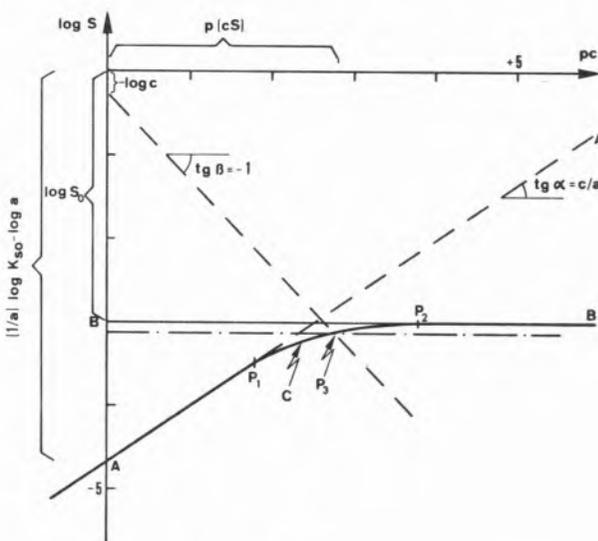


Fig. 1

Diagrama logarítmico de solubilidade $\log S = f(pC)$ do composto $C_c A_a$. Usou-se $C_2 A_3$ com $K_{s_0} = 1,08 \times 10^{-13} M^5$, donde $S_0 = 10^{-3} M$, $c/a = 2/3$, $(1/a) \log K_{s_0} - \log a = -4,69$ e $\{c/(c+a)\} \log 2 = 0,12$.

Quando $|C^{n+}|_i = cS$ a equação (1) toma a forma $K_{s_0} = 2^c a^a c^c S_{cS}^{a+c}$, (em que o índice cS em S_{cS} indica que a solubilidade se refere a esta concentração de catião) que, após logaritmização e inclusão da definição de S_0 , vem

$$\log S_{cS} = \log S_0 - \{c/(c+a)\} \log 2 \quad (5)$$

A condição $|C^{n+}|_i = cS$ é traduzida, na forma logarítmica, por

$$\log S = -pC - \log c \quad (6)$$

e é representável, no diagrama, por uma recta de declive -1 e ordenada na origem $-\log c$, a tracejado na fig. 1. O ponto do diagrama correspondente

a $|C^{n+}|_i = cS$, de coordenadas $(p(cS), \log S_{cS})$, ocorre, portanto, sobre esta recta, a uma distância $\{c/(c+a)\} \log 2$ (ver a expressão 5) abaixo da recta $\log S = \log S_0$ e pode ser obtido facilmente pela intersecção geométrica das rectas (6) e $\log S = \log S_0 - \{c/(c+a)\} \log 2$, esta última a traço-ponto na fig. 1 (ponto P_3). Obtido este ponto podem marcar-se os pontos P_2 e P_1 , sobre as rectas B e A, com abscissas $p(cS) \pm 1$, respectivamente. Marcados estes pontos torna-se fácil completar o diagrama desenhando a curva C.

O diagrama logarítmico de solubilidade em função do «p» da concentração do anião, $\log S = f(pA)$, pode obter-se a partir da equação 2a pela mesma construção. Os dois diagramas são, porém, em geral, diferentes, pois as respectivas rectas A (na fig. 1) têm declives diferentes (exceptua-se o caso em que $a = c$). Este facto é a tradução gráfica de o ião de maior coeficiente estequiométrico na fórmula do composto ter um maior efeito do que o outro na diminuição da solubilidade por efeito do ião-comum.

AGRADECIMENTOS

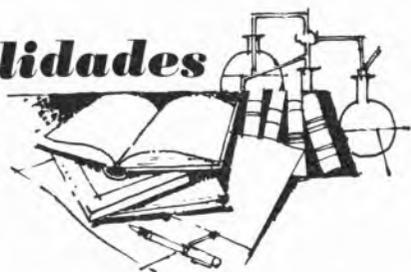
Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de um subsídio de investigação (Plano de Investigação PQ3).

BIBLIOGRAFIA

1. Sillen, L. G., «Graphic Presentation of Equilibria Data», em «Treatise on Analytical Chemistry», Ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Vol. 1, Parte 1, Interscience, New York, 1959, p. 277.
2. Butler, J. N., «Ionic Equilibrium, A Mathematical Approach», Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.
3. Stumm, W. e Morgan, J. J., «Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters», Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 161.
4. Sillen, L. G. e Martell, A. E., «Stability Constants of Metal-Ion Complexes», Special Publ. N.º 17, The Chemical Society, London, 1964, p. XIII.
5. Blackburn, T. R., «Equilibrium, A Chemistry of Solutions», Holt, Rinehart and Wiston, Inc., New York, 1969.

A. A. S. C. MACHADO

Laboratório de Química
Faculdade de Ciências
Porto



AS GORDURAS ENGORDAM? E O CORAÇÃO?

Duas perguntas de grande actualidade e interesse para a Química e a que não é fácil responder.

O médico, por força das circunstâncias, é um pragmático. Não tem «tempo» para fazer experiências sistemáticas, nem pode traduzir para a espécie humana o que observou eventualmente no animal. Parece que a Astronáutica chegou à conclusão de que a gordura alimentar não faz com que o homem engorde; mas muita gente duvida. Porém, ninguém ignora que os glúcidos facilmente se transformam em gorduras (lípidos), forma de armazenamento das substâncias alimentícias, mobilizadas na medida do necessário.

Na arteriosclerose dá-se o revestimento das artérias por lípidos, entre os quais o colesterol faz com que estas vias sanguíneas fiquem não só revestidas mas também obstruídas. É verdade que o problema depende de muitos factores e pode ser orientado por um estudo sistemático da alimentação.

É significativo o que escreveu G. Wolfram sobre o aspecto deste problema na República Federal da Alemanha. Neste país, um cidadão consome, em média, diariamente 3000 kcal em alimentos, sendo-lhe necessárias apenas 2600 kcal. Além disso, os alimentos que consome incluem 140 g de gordura, o duplo do que é desejável, proveniente de produtos animais.

É evidente que esta superalimentação aliada à imobilidade física característica dos nossos dias favorece um aumento exagerado de peso com tendência para diabetes e hiperlipidemia, ou seja patologias metabólicas que podem conduzir à arteriosclerose. A alimentação rica em gorduras é arriscada, como foi demonstrado por estudos fisiológicos dos quais se conclui que o teor do colesterol sanguíneo, no

homem, é função não só da quantidade da gordura alimentar mas também da sua composição química. Os ácidos gordos, provenientes de animais abatidos, são em grande parte saturados e conduzem ao aumento do colesterol no sangue, ao passo que os seus isólogos poliênicos, como por exemplo o ácido linólico dos óleos vegetais, diminuem, nas mesmas pessoas e em condições iguais, o conteúdo do soro em colesterol.

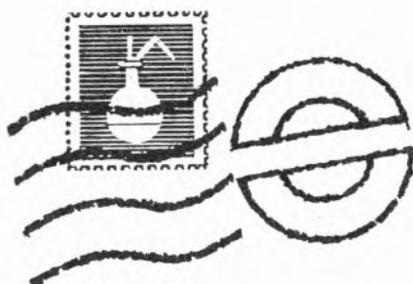
Recomenda-se, assim, a utilização de certas gorduras insaturadas, em lugar das de origem animal; consegue-se, deste modo, a diminuição de 10 a 18% no teor de colesterol, como foi demonstrado em ensaios com centenas de pessoas.

Segundo a avaliação estatística de investigações epidemiológicas, o aumento das gorduras (colesterol e triglicéridos) pode produzir arteriosclerose prematura das coronárias e até, eventualmente, a morte por enfarte cardíaco. As correlações entre o teor ascendente em colesterol e alterações arterioscleróticas nas pernas e no cérebro, embora não tenham levado a resultados concludentes, devem contudo ser interpretadas no mesmo sentido que para o coração. É verdade que a estatística só não demonstra correlações causais, que contudo se apoiam em ensaios bem planeados e numerosos na Europa e nos Estados Unidos, ensaios que se prolongaram durante vários anos. Parece provável que uma alimentação rica em ácido linólico diminua a tendência para a coagulação das placas sanguíneas.

Há argumentos contra os ácidos gordos não saturados, alegando-se, por exemplo, a formação de peróxidos nos tecidos e daí a de tumores; mas estudos com 1300 pessoas não demonstraram que a mortalidade, em casos desses, fosse devida a cancros. Também se fala — sem conclusões definitivas — sobre a alteração da biliar que poderia favorecer a formação de cálculos, e também os resultados acerca do conteúdo do soro sanguíneo em ácido úrico são contraditórios. E assim parece não haver risco numa alimentação mais rica em ácidos poli-insaturados.

Sem dúvida, a melhor solução consistiria numa diminuição das gorduras alimentícias a cerca de 90 g diários. Porém, a população resiste a esta alteração dos seus hábitos, e portanto recomenda-se a substituição das gorduras saturadas por outras com várias duplas ligações.

KURT JACOBSON



Noticiário e Informações

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

CALENDÁRIO DAS MANIFESTAÇÕES PROGRAMADAS PARA 1974, 1975 E 1976, ORGANIZADAS PELAS SOCIEDADES-MEMBROS COM A COLABORAÇÃO DA FEDERAÇÃO

— Conferência Internacional «Industrial Waste Water Treatment and Disposal within the E. E. C.»

Amsterdã, 6 a 8 de Maio de 1974

Organização de: The Society of Chemical Industry e The Industrial Water and Effluents Group
Informações: W. J. M. Cook, Organising Secretary «Tree Tops», Stavedown Road, South Wonston, Winchester, Hampshire SO 21 3HA, Inglaterra

— Colloque International CEFRACOR 1974
Corrosion Marine — Moyens de Protection
La Baule, 5 a 7 de Junho de 1974

Organização de: CEFRACOR, com a colaboração de C. N. E. X. O., do C. R. E. O., da A. I. A. C.
Informações: CEFRACOR, 28, Rue Saint-Dominique, F-75 Paris, França

— 1^{er} Journée de la Corrosion, integrada na 10.^a Conferência Internacional das Artes Químicas

Paris, 13 de Junho de 1974

Organização de: Société de Chimie Industrielle, Paris

Informações: Société de Chimie Industrielle, Avenue du 18 Juin 1940, F-92500 Rueil-Malmaison, França

— Tagung über «Korrosion in Kalt- und Warmwasser-Systemen» in der Hausinstallation

Bad Nauheim, 3 e 4 de Outubro de 1974

Organização de: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, unter Mitarbeit von VDEh, GAV, DECHEMA e DVGW

Informações: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, D-6370 Oberursel, Adenauer Allee 21, Alemanha

— Corrosion of Motor Vehicles

Londres, 13 e 14 de Novembro de 1974

Organização de: Automobile Division, do Institution of Mechanical Engineers e Institution of Corrosion Technology, em colaboração com D. T. I. Corrosion Committee e a Society of Chemical Industry

Informações: R. C. Knight, Secretary, Automobile Division, Institution of Mechanical Engineers
Londres

— V Convención Nacional de la Industria Química

Barcelona, Março de 1975

Organização de: Sección Técnica de Química de la Asociación Nacional de Ingenieros Industriales

Informações: Dr. J. Blasco, Sección Técnica de Química de la ANII, Via Layetana 39, Barcelona, Espanha

— 5th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment, Design and Automation, CHISA'75

Praga, 24 a 29 de Agosto de 1975

Organização de: Czechoslovakian Chemical Society and the Czechoslovakian Society for Industrial Chemistry

Informações: 5th CHISA Congress, P.O.B. 857, Praha 1, CSSR

— 8th European Symposium of the Working Party on Routine Calculations and the Use of Computers in Chemical Engineering — Computers in the Design and Erection of Chemical Plants

Karlovy Vary, 31 de Agosto a 4 de Setembro de 1975

Organização de: Engineering Section of the Czechoslovakian Chemical Section of the Czechoslovakian Chemical Society, em cooperação com Czechoslovakian Delegates in the Working Party

Informações: Dr. Burianec, Chemisch-Technologische Hochschule, Praha 6, Technická 1905 CSSR

— 6th Symposium on Industrial Crystallization

Ustí nad Labem, CSSR, 3 a 5 de Setembro de 1975

Organização de: European Federation of Chemical Engineering, em cooperação com a Chemical Engineering Section of the Czechoslovakian Chemical Society

Informações: Ing. R. Rychlý, C. Sc. Forschungsinstitut für Anorganische Chemie, Postfach 176, CS 400 60, Ustí nad Labem CSSR

— 4. Internationales Symposium «Chemische Reaktionstechnik»

Frühjahr, 1976

Organização de: Chemische Reaktionstechnik, em cooperação com a DECHEMA

Informações: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen
D-6 Frankfurt (M) 97, Postfach 97 01 46, Alemanha

— 5th International Symposium «Fresh Water from the Sea»

Sardínia, Maio de 1976

Organização de: Working Party on «Fresh Water from the Sea», em cooperação com a Associazione Italiana Chimica

Informações: Prof. Dr. A. Delyannis, Tsaldari St. 34, Amarousion, Grécia

— Europäisches Treffen für Chemische Technik und AICHEM 1976 — 18. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen

Frankfurt, 20 a 26 de Junho de 1976

Organização de: DECHEMA

Informações: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen
D-6 Frankfurt/Main 97
Postfach 97 01 46,
Alemanha

— World Congress of Chemical Engineering

Amsterdã, 27 de Junho a 1 de Julho de 1976

Organização de: European Federation of Chemical Engineering e a Interamerican Confederation of Chemical Engineering, em cooperação com a Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging e Koninklijke Ingenieursvereniging KVIV

Informações: KVIV, s'Gravenhage, Prinsessgracht 23
Amsterdã, Holanda

OUTRAS MANIFESTAÇÕES IMPORTANTES NO DOMÍNIO DA ENGENHARIA QUÍMICA

— 3rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering

Evanston, 26 a 30 de Agosto de 1974

Organização de: Grupos de Trabalho do American Institute of Chemical Engineers e American Chemical Society, em cooperação com Grupos da Chemical Reaction Engineering

Informações: General Chairman: Prof. Hugh M. Hulburt, Northwestern University, The Technological Institute, Department of Chemical Engineering, Evanston, Ill. 60201, U. S. A.

— Vth International Conference on Heat Transfer

Tóquio, 3 a 7 de Setembro de 1974

Informações: Prof. Dr. Ing. U. Grigoll, Lehrstuhl und Institut A für Thermodynamik, Technische Universität München,
D-8 München 2, Postfach 202420
Alemanha

— VI International Congress on Catalysis

Londres, 12 a 16 de Julho de 1976

Informações: Dr. D. A. Whan, Secretary of the Organising Committee, VI International Congress on Catalysis, c/o Department of Chemistry, University of Edinburgh, West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ, Escócia

OUTRAS MANIFESTAÇÕES IMPORTANTES NO DOMÍNIO DA CORROSÃO

— XXVII Journées Internationales 1974 — Ambiances atmosphériques nuisibles à l'homme

Liège, 6 de Maio de 1974

Organização de: Centre Belge d'Étude et de Documentation des Eaux e Belgisch Studie-en Documentatie Centrum voor Water

Informações: CEBEDEAU, Rue A. Stévert, 2 — B-4000 Liège, Bélgica

— Semaine de la Corrosion

Clermont-Ferrand (França)

Organização de: CEBELCOR, Bruxelas, em colaboração com a Universidade de Clermont e Universidade Livre de Bruxelas

Informações: Université de Clermont, Centre Universitaire des Sciences et Techniques, B. P. 48, F-63170 Aubière, França

CENTER FOR APPLIED THERMODYNAMICS AND CORROSION

O Center for Applied Thermodynamics and Corrosion tem por fim fomentar a cooperação belgo-americana neste campo da técnica, e é patrocinado por várias entidades governamentais e industriais e pela NATO.

O seu principal propósito é facilitar os esforços dos grupos de investigação das instituições filiadas, promover a educação e treino do pessoal e organizar o intercâmbio e estímulo da informação científica e industrial.

O programa actual desta Instituição tem seis tópicos gerais:

1. Diagramas de equilíbrio;
2. Métodos electroquímicos para controle e ensaio da corrosão;
3. Corrosão por picagem, por fendilhagem, intergranular e fendilhagem sob tensão em metais e ligas em contacto com soluções contendo cloretos. Aplicações à corrosão marítima, instalações de dessalinização e implantações cirúrgicas.
4. Corrosão atmosférica de metais e ligas. Aços para exterior.
5. Corrosão nas indústrias de construção civil e transportes.
6. Oxidação a alta temperatura. Processos estruturais em películas de espessura progressiva.

Este Centro realizou uma semana de corrosão, de 24 a 28 de Março de 1974, dedicada à Corrosão Electroquímica, constando da apresentação de vários trabalhos e de um

Simpósio sobre as Aplicações da Electroquímica na Teoria e Prática da Corrosão.

Apresentamos a seguir uma lista com as mais recentes publicações do Centro:

8. July 1970 (CEB F. 312) A. Pourbaix — Corrosion of tubes in galvanized steel for water delivery. Rappports Techniques CEBELCOR 114, RT. 180 (1970).
41. April 1973 (CEB F. 339) L. de Miranda, J. Van Muylder and M. Pourbaix — On the atmospheric corrosion of weathering steels in the presence of SO₂. Addendum: L. de Miranda — Repartition of the elements S, Cu, P, Cr, Si, Mn in the next layer formed on a weathering steel in the presence of SO₂. Rappports Techniques CEBELCOR 121, RT. 206 (1973).
42. April 1973 (CEB F. 340) G. Valenti — Electrochemical behavior of sulphur. Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O at 25 °C, 1 atm. Rappports Techniques CEBELCOR 121, RT. 207 (1970).
43. April 1973 (CEB E. 119) M. Pourbaix — Lectures on electrochemical corrosion. Translated by J. A. S. Green, translation edited by R. W. Staehle, forward by J. Kruger, publ. by Plenum Press, New York CEBELCOR, Brussels.
44. April 1973 (CEB F. 341 to 345, E. 120 to 123) Proceedings of a Symposium on «Electrochemical methods for corrosion testing and control», Brussels, December 18-19, 1972. Polarization resistance, pitting corrosion, crevice corrosion, and protection potential. Intergranular corrosion of stainless steels, miscellaneous. Rappports Techniques CEBELCOR 122, RT. 208, 209, 210, 211 (1973).
45. (CEB E. 124) M. Pourbaix — What are the advantages and limitations in the use of equilibrium thermodynamics for the treatment of complex high temperature corrosion reactions? AGARD Conference Proceedings on «High Temperature Corrosion of Aerospace Alloys», pp. 63-78 (March 1973).
46. November 1973 (UF. 19) E. D. Verink and T. S. Lee — Influence of minor alloy additions on the passive behavior of binary Cu-Ni alloys. Proceedings of the Third International Congress on Marine Corrosion and Fouling (Gaithersburg, October 2-6, 1972) 214-263 (1973).
47. November 1973 (CEB F.) M. Pourbaix — The Electrochemical bases on electrochemical corrosion in sea water. Proceedings of the Third International Congress on Marine Corrosion and Fouling (Gaithersburg, October 2-6, 1972) 365-409 (1973).
48. (UF. 20) K. K. Starr and E. D. Verink — The Significance of the «protection potential» for Fe-Cr alloys at room temperature. To be published in Corrosion.
49. (UF. 21) E. D. Verink — Forecasting aqueous corrosion of metals, Materials Engineering Congress (Chicago, October 1973). To be published in Transactions AIME.
50. (UF. 22) E. D. Verink — Aluminum alloys for desalination service — A Progress Report. Corrosion/71, \$60.
51. (UF. 23) E. D. Verink — Dynamic testing of aluminum alloys for desalination service. Proceedings 25th NACE

- Conference (Houston, March 10-14, 1969) 339-341 (1970).
52. (UF. 24) E. D. Verink and P. F. George — Long term results: aluminum alloys for desalination service. *Materials Protection and Performance*, 12, 5 (May 1973) 26-30.
53. (UF. 25) E. D. Verink — Aluminum alloys resist corrosion in desalination environment. *Materials Protection and Performance*, 12, 2 (February 1973) 34-36.
- 10 June 1973 (UF. 26) J. M. Bowers — Crevice corrosion of a 70-30 chromium modified cupronickel and its relationship to the experimental Pourbaix diagram. Thesis MSc (June 1973).
- 11 June 1973 (CEB F.) Van Overmeire — On the crevice corrosion of stainless steels (Asi 410, 304, 316).

Informações: Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, Florida 32611 — U. S. A.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

GENERAL DISCUSSION ON GELS AND GELLING PROCESSES

Universidade de Essex em 9, 10 e 11 de Abril de 1974

As conferências e conclusões desta reunião serão publicadas em separata pela Faraday Division, da The Chemical Society, Burlington House, London, W1V 0BN, Inglaterra.

INTERNATIONAL WATER POLLUTION CONFERENCE

Amsterdam, 6 a 8 de Maio de 1974

Esta conferência foi patrocinada pelo Grupo de Trabalho «Industrial Water and Effluents», da British Society of Chemical Industry.

Foram apresentados trabalhos de vários países europeus sobre os seguintes temas: Legislação, economia e prática da eliminação de águas residuais em certas indústrias, Química, Siderúrgicos, Metais, Alimentação, Fermentação, Agricultura, Papel e Polpa, Óleo.

Também foi analisada a intervenção dos consultores no estudo dos problemas.

Secretaria: Conference Secretariat (EEC Amsterdam)
Society of Chemical Industry
14 Belgrave Square
London SW1X 8PS, Inglaterra

TECHNIQUES TO MINIMIZE HIGH TEMPERATURE CORROSION BY PROTECTIVE COATINGS, ADDITIVES AND FUEL TREATMENT

Copenhaga, 21 e 22 de Maio de 1974

Esta conferência foi a 75.ª manifestação da Federação Europeia de Corrosão, organizada pelo Grupo de Trabalho «Corrosion by Hot Gases and Combustion Products».

Informações mais pormenorizadas podem ser pedidas a:
Korrosionscentralen, Park Allé 345
DK-2600 Glostrup, Dinamarca

CONFERÊNCIA EUROPEIA DA SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY

Bruxelas, 1 a 4 de Julho de 1974

A Society of Chemical Industry escolheu esta oportunidade para reunir os dirigentes da indústria química europeia e deliberar sobre os problemas que os absorvem.

Foi a sua primeira reunião anual no continente europeu, tendo sido subordinada ao tema: «Seis passam a Nove: a Indústria Química e a Comunidade Europeia.»

Nas várias sessões de trabalho foram discutidas as oportunidades e possíveis dificuldades da indústria química para o resto do século, nomeadamente à escala nacional e da C. E. E.

Os aspectos focados abrangeram as responsabilidades em relação à sociedade, contribuições para a qualidade de vida e contra a poluição, situação em relação às empresas estatais e privadas, seus clientes e seus trabalhadores, assim como a posição dos países em desenvolvimento.

Os aspectos relacionados com a energia, matérias-primas e recursos humanos foram também largamente apreciados em reuniões plenárias.

Uma visita de estudo aos Laboratórios Solvay deu a oportunidade aos visitantes de participarem num simpósio subordinado ao tema «Plastics in a Changing World». Outras visitas de estudo foram também efectuadas.

V IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY

Enschede, 21 a 27 de Julho de 1974

Realizou-se nesta cidade holandesa o 5.º Simpósio sobre Fotoquímica, organizado pela IUPAC.

Participaram neste acontecimento vários especialistas industriais que apresentaram trabalhos sobre o assunto. Foram proferidas, também, algumas conferências plenárias por várias personalidades da Holanda, França, Suíça

Alemanha, Estados Unidos da América, Inglaterra e Canadá.

Realizou-se uma sessão especial sobre Aplicações Industriais da Fotoquímica, que suscitou grande interesse.

Simultaneamente com o Simpósio houve uma reunião do General Council, da European Photochemistry Association (EPA).

Secretaria: Dr. J. J. Mulder
Gorlaeus Laboratories
P. O. Box 75, Leiden, Holanda

PENN STATE PRIESTLEY CONFERENCE

University Park, Pa., 30 de Julho a 3 de Agosto de 1974

A III Conferência Bial de Educação Química, promovida pela American Chemical Society, esteve incluída nas celebrações do 2.º centenário da descoberta do oxigénio por Priestley.

Realizaram-se dois simpósios e cinco sessões de apresentações de trabalhos.

Secretaria: Third Biennial Conference on Chemical Education
152 Davey Laboratory
The Pennsylvania State University
University Park, Pa. 16802, U. S. A.

FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY

Brunswick, Maine, 26 a 30 de Agosto de 1974

Esta conferência foi organizada na sequência das iniciadas em Ottawa, em 1969, patrocinadas pela Optical Society of America, e incluiu os seguintes tópicos:

I. General Session

1. Molecular Structures and Applications
2. Band and Line Profiles
Raman scattering
Rayleigh scattering
3. Large Angle Intramolecular Motions
Internal rotation, pseudo-rotation, and large amplitude skeletal vibrations
4. Intensities in Gases, Liquids, and Solids

II. Nonlinear Resonance and Electronic Raman Spectroscopy

1. Resonance Raman Scattering
2. Picosecond Spectroscopy
3. Electronic Raman Scattering

III. Solid State Raman Scattering

IV. Biological, Optically Active, and Polymer Molecules

V. Instrumentation and New Techniques

1. Ultramicro and Novel Sampling Techniques
2. Dye Lasers in Raman Spectroscopy
3. Mode Tunable Lasers
4. New Instrumentation and Data Processing
5. Rapid Scanning Raman Spectroscopy
6. Atmospheric and Water Pollution Studies
7. Flame and High Temperature Studies
8. Industrial Analytical Applications
9. Unstable Species and Matrix Isolation

Secretaria: Dr. J. E. Griffiths, Bell Laboratories
Murray Hill, New Jersey 07974, U. S. A.

2.º SIMPÓSIO SOBRE COMPOSTOS INORGÂNICOS FOSFOROSOS

Praga, 9 a 13 de Setembro de 1974

Conforme já tinha sido anunciado, este simpósio foi organizado sob o patrocínio da IUPAC e no programa foram englobados os seguintes assuntos:

- I. Elementary Phosphorus and Lower Valency Compounds of Phosphorus
- II. Monomeric and Polymeric Phosphates and their Derivatives
- III. Phosphorus — Nitrogen — Compounds
- IV. Phosphorus in Ligands of Coordination Compounds
- V. Organoderivatives of Inorganic Phosphorus Compounds
- VI. Halides and Chalkogenides of Phosphorus
- VII. Chemical Bond and Molecular Structure of Inorganic Phosphorus Compounds
- VIII. Spectroscopic Methods in Phosphorus Chemistry
- IX. Chromatography of Phosphorus Compounds
- X. Physico-Chemical and Analytical Methods in the Chemistry of Phosphorus Compounds
- XI. New Applications of Inorganic Phosphorus Compounds

De 16 a 20 de Setembro efectuou-se em Torun um Simpósio Internacional de Compostos Orgânicos do Fósforo na sequência e em colaboração com este.

As conferências principais do 2.º Simpósio sobre Compostos Inorgânicos Fosforosos serão publicadas na revista da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

Secretaria: Department of Organic Chemistry
Prague Institute of Chemical Technology
Suchbátarova 5
166 28, Praha, Dejvice

**JOINT GENERAL DISCUSSION ON PHOTO-EFFECTS
IN ADSORBED SPECIES**

Universidade de Cambridge, 10 a 12 de Setembro de 1974

O programa deste acontecimento referiu-se ao estabelecimento das seguintes divisões principais:

- A. Valence-Electron Levels of Adsorbed Molecules
- B. Photo-Adsorption, Photo-Desorption, and Photo-Reactions at Surfaces
- C. Photochemistry of Adsorbed Species

Foram apresentados vários trabalhos subordinados a estes temas.

Secretaria: The Assistant Secretary, Faraday Division
The Chemical Society
Burlington House
Piccadilly
London W1V 0BN, Inglaterra

ILMAC 74

6.ª EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE TÉCNICAS DE LABORATÓRIO, TÉCNICAS DE MEDIDA, DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE AUTOMAÇÃO NA QUÍMICA

Basileia, 10 a 14 de Setembro de 1974

A ILMAC 74 ocupou uma área total de 25 000 m², onde expositores de 17 países expuseram os seus produtos.

A Associação Suíça de Química organizou, simultaneamente com a ILMAC 74, e em cooperação com oito outras associações profissionais, o 4.º Congresso Suíço de Química.

As jornadas científicas deram ao visitante a oportunidade de se documentar de modo crítico sobre os domínios especializados, como preparação para o exame e escolha do que era apresentado na Exposição.

Foram os seguintes os temas para estudo:

- Reactores de enzimas
- Sistemas de tratamento das medições na indústria
- Cromatografia líquida
- Análise de vestígios metálicos na matriz orgânica
- Segurança na indústria química

Informações: Schweizer Mustermesse
Postfach
CH. 4021, Basel, Suíça

**SIMPÓSIO: PHYSICAL CHEMISTRY
OF OSCILLATORY PHENOMENA**

Londres, 11 e 12 de Dezembro de 1974

Este simpósio foi constituído por 19 conferências sobre o assunto.

Rev. Port. Quím., 15, 112 (1973)

Alguns dos títulos das conferências foram:

- Unified Theory of Temporal and Spatial Instabilities
- Thermodynamic Aspects of Chemical Oscillations
- On Chemical Waves
- Small Parasitic Parameters and Chemical Oscillations
- Mechanism of the Oscillatory Decomposition of Hydrogen Peroxide in the Presence of Iodate Ion Iodine, etc.
- Kinetic Feedback Processes in Physicochemical Oscillatory Systems
- On the Nature of Oscillations on Bimolecular Lipid Membranes

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

25.º CONGRESSO DA IUPAC — IUPAC 75

Jerusalém, 6 a 11 de Julho de 1975

Em seguimento à notícia já publicada sobre este acontecimento, podemos informar que o programa científico consistirá de cerca de quarenta conferências e um vasto número de trabalhos a apresentar, que se integrarão nas seguintes divisões:

- A. Organic Chemistry
- B. Physical Chemistry
- C. Medicinal Chemistry
- D. Applied Chemistry

As conferências plenárias do Congresso serão publicadas pela IUPAC e as conferências principais serão reunidas num volume especial pela Revista de Química de Israel.

Na semana seguinte a este Congresso será realizado um Simpósio sobre química macromolecular, em cooperação com a Division of Macromolecular Chemistry, da IUPAC, que se dividirá nas seguintes secções:

1. Polymer Theory
2. Surface and Electrochemistry of Macromolecules
3. Ions and Polar Molecules in Polymeric Solids
4. Polymers as Chemical Reagents
5. Artificial Membranes — Synthesis and Function
6. Polymers in Pollution Abatement
7. Biomedical Applications of Macromolecules
8. Specialized Polymers in High Performance Composites for Structural Application
9. Structure and Properties of Natural Fiber Forming Polymers

Dentro do âmbito do programa científico estão também previstas conferências plenárias e por secções.

Informações: «Kenes» — Organizers of Congresses and Special Events Ltd.
P. O. Box 16271, Tel Aviv, Israel

4th EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS

Universidade de Ferrara (Itália), 15 a 19 de Setembro de 1975

Este simpósio foi patrocinado pelo Grupo de Trabalho «Inibidores», da Federação Europeia da Corrosão.

O seu propósito foi focar os conhecimentos adquiridos sobre o assunto, na ciência e na tecnologia e divulgar problemas especiais de inibição.

Os temas tratados dividiram-se nas seguintes secções:

- Mecanismos de acção de inibidores de corrosão
- Métodos experimentais de estudo da inibição
- Inibições de processos localizados de corrosão
- Inibidores perigosos

Para mais informações, dirigir-se a:

Prof. G. Trabanelli
Corrosion Study Center «A. Dacco»
University of Ferrara
Via Scandiana, 25
44100 Ferrara, Itália

3rd INTERNATIONAL CONFERENCE «GAS DISCHARGES»

Londres, 9 a 12 de Setembro de 1974

Esta conferência foi organizada pela Institution of Electrical Engineers, em associação com outras instituições britânicas.

O programa completo e informações podem ser obtidos por intermédio do Conference Department, IEE, Savoy Place, London WC2R 0BL, Inglaterra.

THE INTERNATIONAL EXHIBITIONS OF EQUIPMENT FOR CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES — KEM-TEK 4

Copenhaga, 1977

O êxito obtido com a KEM-TEK 3, realizada em Janeiro de 1974, consolidou a reputação desta exposição internacional.

Na KEM-TEK 3 participaram 723 expositores de 22 países, tendo sido visitada por 11 000 químicos e compradores de 26 países de todo o mundo.

O congresso realizado simultaneamente teve a presença de 565 delegados de 19 países.

Incorajados com este sucesso, os organizadores decidiram já realizar a KEM-TEK 4 no Inverno de 1977, em data a precisar, tendo entretanto sido contactados por várias entidades interessadas, o que leva a crer que será obtida uma maior participação.

CHROMATOGRAPHY DISCUSSION GROUP

O Gas Chromatography Discussion Group, que funcionava subordinado ao Institute of Petroleum of London, tornou-se independente e adoptou o nome «Chromatography Discussion Group», que descreve melhor o âmbito das suas actividades e o campo de interesse dos seus membros.

Está nos seus propósitos o estabelecimento de um Forum para o intercâmbio de informações e experiência, no campo das Ciências de Separação.

Presentemente estão formados, também, subgrupos dedicados a:

- Aplicações do Computador
- Pirólise
- Cromatografia Líquida
- Ciências Humanas

O Grupo está aberto para a inscrição de académicos e técnicos industriais com interesse neste assunto.

Entre as várias actividades destacam-se a organização de simpósios, reuniões e a publicação de «Gas and Liquid Chromatography Abstracts».

Podem ser obtidas mais informações de:

The Publicity Officer
C. E. Roland Jones
36, Green Lane
Redhill, Surrey RH 1 2DF, Inglaterra

PUBLICAÇÕES

11th INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH SPEED PHOTOGRAPHY

Imperial College, University of London, 15 a 21 de Setembro de 1974

O programa técnico preparado para este congresso foi muito vasto e incluiu a gama completa dos processos físicos e técnicos de alta velocidade, utilizando processos de gravação óptica e electro-óptica.

As aplicações cobrem a observação de ondas de choque e a dinâmica de alta velocidade dos gases e explosões, processos de combustão, reacções químicas rápidas, fenómenos de impacte e fractura nos materiais, descargas eléctricas e mecanismos de alta velocidade.

Simultaneamente com o congresso efectuou-se uma exposição de equipamento.

O programa completo e informações podem ser obtidos por intermédio de:

11th International Congress on High Speed
Photography
c/o Central Unit for Scientific Photography
Royal Aircraft Establishment
Farnborough
Hampshire, Inglaterra

ASSESSMENT OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF CHEMICAL SUBSTANCES

Londres, 27 de Abril de 1973

Esta reunião foi dedicada aos perigos para a vida na Terra resultantes da grande quantidade de produtos químicos fabricados pelo homem e introduzidos no meio ambiente.

O seu propósito fundamental consistiu em discutir a ideia de formar um centro de informações e trocar impressões sobre o assunto em geral.

Foram realizadas sete conferências seguidas de discussão, estando já publicadas as conclusões que podem ser obtidas através da Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London SW1Y 5AG, Inglaterra.

«EDUCATION OF TEACHERS FOR INTEGRATED SCIENCE»

Universidade de Maryland, 3 a 13 de Abril de 1973

Foi publicado o relatório sobre esta conferência internacional contendo o resumo dos trabalhos apresentados e das conclusões dos grupos de trabalho organizados.

O objectivo desta conferência foi responder a várias perguntas relacionadas com a preparação dos professores para ensinar ciência integrada, ou seja, ensinar sem perder de vista a unidade fundamental do pensamento científico, evitando separar os vários ramos científicos.

A organização da conferência foi da responsabilidade do International Council of Scientific Unions, com a colaboração da UNESCO e da Universidade de Maryland.

Será publicado pela Secção «New Trends», da UNESCO, na Primavera de 1974, um livro sobre esta conferência, incluindo relatórios completos dos grupos de trabalho e textos dos trabalhos apresentados.

Este livro pode ser adquirido nas livrarias especializadas ou através da UNESCO.

NOTÍCIAS SOBRE A DIVISÃO DE QUÍMICA-FÍSICA DA IUPAC

Foi distribuída uma carta-circular pela Divisão de Química-Física da IUPAC, onde são resumidas as suas actividades mais representativas.

Adopta-se este processo, também, para analisar em menor alguns tópicos seleccionados.

Esta divisão é uma das seis divisões da IUPAC, e é, por sua vez, constituída por seis comissões que, juntamente com as suas subcomissões, abrangem a maior parte dos campos da química-física.

As comissões em funcionamento são:

- I.1 — Símbolos físico-químicos, Terminologia e Unidades
- I.2 — Termodinâmica e Termoquímica
- I.3 — Electroquímica
- I.4 — Medidas e padrões físico-químicos
- I.5 — Estrutura e Espectroscopia Moleculares
- I.6 — Colóides e Química de Superfície

O trabalho desta divisão da IUPAC está principalmente ligado aos aspectos básicos da química, sem desprezar as aplicações específicas aos problemas industriais, comerciais e de ambiente. Este último aspecto é especialmente considerado para uma mais vasta aplicação das recomendações relacionadas com a nomenclatura, padrões e dados numéricos, emitidos pela divisão.

Mantém-se uma ligação muito estreita com a química analítica, considerando que o presente desenvolvimento da química-física abre grandes perspectivas ao seu futuro.

Por si, e pelos contactos que mantém, a divisão representa um manancial de conhecimentos no seu âmbito de actividade e que está preparada para divulgar.

PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON

O volume 274, da Série A, foi publicado com a inclusão dos seguintes trabalhos:

| | <i>Preço</i> |
|--|--------------|
| N.º 1238 — Mount Etna and the 1971 eruption | £6.95 |
| N.º 1239 — A Discussion on the measurement and interpretation of changes of strain in the Earth | £9.15 |
| N.º 1240 — Self-similar problems in elastodynamics | £2.30 |
| N.º 1241 — Numerical solutions of the kinematic dynamo problem | £1.30 |
| N.º 1242 — On the kinetic theory of wave propagation in random media | £1.15 |
| N.º 1243 — Worldwide distribution of geomagnetic tides | £1.80 |
| N.º 1244 — The geology of the Bristol Channel floor | £1.95 |
| N.º 1245 — The thermodynamics of the titanium + oxygen system: an isothermal gravimetric study of the composition range Ti ₃ O ₅ to TiO ₂ at 1304 K | £1.60 |
| N.º 1246 — Fixed nuclei two-centre problem in quantum mechanics | £1.45 |

Publicadora: The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, SW1Y 5AG, Inglaterra

RELATÓRIOS PUBLICADOS PELA IUPAC EM 1973

Indicam-se a seguir os relatórios publicados pela IUPAC no seu jornal «Pure and Applied Chemistry» durante 1973:

1. Recommended Methods for the Analysis of Alkyd Resins (Section on Organic Coatings) — *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (Nos. 2-3) (1973), pp. 411-436.
2. Abbreviated Nomenclature of Synthetic Polypeptides (Polymerized Amino Acids) (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature) — *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (Nos. 2-3) (1973), pp. 437-444.
3. Definitive Nomenclature for Vitamin B-6 and Related Compounds (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature) — *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (Nos. 2-3) (1973), pp. 445-452.
4. Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers — Parts III and IV: $600\text{-}1\text{ cm}^{-1}$ (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy) — *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (No. 4) (1973), pp. 605-652.
5. A Collaborative Study of Dynamic, Mechanical and Impact Properties of PVC-II (Macromolecular Division) — *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 35 (No. 3) (1973) pp. 315-351.
6. Recommendations for Presentation of Raman Spectra for Cataloging and Documentation in Permanent Data Collections (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy) — *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 36 (Nos. 1-2) (1973), pp. 275-278.

