



Figura 10 Relação existente entre vários parâmetros operacionais em Cromatografia em Fase Gasosa.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> R. L. Pecsok, e L. D. Shields, "Modern Methods of Chemical Analysis", Wiley, NY (1968).
- <sup>2</sup> G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 3rd Edition, McGraw Hill, NY (1969).
- <sup>3</sup> H. H. Willard, L.L. Jr. Merrit, e J. A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis", 4th Edition, Van Nostrand, NJ (1965).
- <sup>4</sup> J.A. Dean, "Chemical Separation Methods", Van Nostrand, NJ (1969).
- <sup>5</sup> H.M. McNair, American Laboratory, 33, may (1980).
- <sup>6</sup> J.J. Van Deemter, F.J. Zuiderweg e A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci., 5, 271 (1956).
- <sup>7</sup> E. Glueckauf, "Ions Exchange and Its Applications", Soc. of Chem. Ind., London, p. 34, (1955).
- <sup>8</sup> J.C. Giddings, J. Chem. Ed. 35, 588 (1958).
- <sup>9</sup> J.C. Giddings, "Dynamics of Chromatography", Dekker, NY (1965).
- <sup>10</sup> O. Schupp, "Gas Chromatography, Advances in Organic Chemistry", vol. XIII, Wiley-Interscience, NY (1968).
- <sup>11</sup> R. Ciola, "Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa", Editora Edgard Blücher, Ltda., SP (1973).
- <sup>12</sup> Em especial, livros de química analítica, química orgânica e bioquímica.
- <sup>13</sup> H. M. McNair e E. J. Bonelli, "Gas Chromatography", Varian Instruments, Ca (1969).
- <sup>14</sup> A.I.M. Keulemans, "Gas Chromatography", Reinhold Publ. Corp., NY (1957).
- <sup>15</sup> J.J. Van Deemter, Gas Chrom. Discuss. Group, Cambridge, England, Oct. 4, (1957).
- <sup>16</sup> H. M. McNair e B. H. Esquivel, "Cromatografia Líquida de Alta Presion", monografia nº 10, O.E.A., Washington D.C. (1973).
- <sup>17</sup> L.S. Ettre, "Introduction to Open Tubular Columns", Perkin-Elmer Corporation, Norwalk (1978).
- <sup>18</sup> W. Jennings, "Gas Chromatography with Glass Capillary Columns", Academic Press, New York, (1980).
- <sup>19</sup> Editor, Anal. Chem. 54, 1982.

## AGRADECIMENTOS

F.M. Lanças agradece à FAPESP pela concessão de bolsa de pós-doutoramento (Proc. nº 81/0557-2) e à Universidade de São Paulo pela licença de afastamento.

## ARTIGO

### A QUÍMICA DE ADUTOS NO BRASIL: de 1934 a 1981

Claudio Airoidi e Aécio Pereira Chagas

*Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
C.P. 6154 - CEP 13.100 - Campinas (SP)*

(Recebido em 15/8/82)

## A - INTRODUÇÃO

No desenvolvimento histórico da Química no Brasil, observamos que poucas são as atividades científicas que se mostram contínuas durante períodos longos. A Química dos Adutos é um dos poucos setores onde se pode notar es-

ta continuidade de atividades, desde seu início em 1934, com o Prof. Heinrich Rheinboldt na então recém criada Universidade de São Paulo<sup>1,2</sup>. Daí para cá essas atividades continuaram e se desenvolveram, com a participação de muitos outros pesquisadores, em diversos outros centros. Neste artigo pretendemos apenas dar uma idéia panorâmica

deste setor da Química, sem no entanto ter uma preocupação crítica, mas apenas a de um registro quase-histórico.

Rheinboldt, professor na Universidade de Bonn (Alemanha), discípulo e colaborador de Paul Pfeiffer já era, ao chegar ao Brasil, um destacado pesquisador no campo<sup>3</sup>. Pfeiffer, discípulo de Alfred Werner é quem começa aplicar, de forma sistemática a teoria de seu mestre aos compostos complexos em que as partes formadoras são moléculas orgânicas ("compostos moleculares", no dizer da época). Seu livro "Die Molekularverbindungen"<sup>4</sup> é ainda hoje interessante repositório de dados experimentais.

A colaboração de Rheinboldt com Pfeiffer teve início em 1922, com a ida do primeiro para a Universidade de Bonn e ao deixar esta para vir ao Brasil iniciou aqui, este campo de pesquisas juntamente com seus alunos, no então Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

Os adutos ou compostos de adição<sup>5</sup> são compostos de coordenação ou complexos em que as partes formadoras são espécies neutras (moléculas), ou seja:  $A + B \rightarrow A:B$ , em que A é uma espécie neutra capaz de receber um par eletrônico (ácido de Lewis ou aceitador), B é uma espécie neutra capaz de doar um par eletrônico (base de Lewis ou doador) no caso o par é indicado por dois pontos (:). As três espécies podem estar no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução. No caso de A e/ou B não serem moléculas, mas íons, o complexo formado não é normalmente chamado aduto<sup>5</sup>. Dentre os adutos há que se destacar aqueles em que a parte ácida é um haleto metálico e dentre os primeiros compostos deste tipo descritos na literatura está o  $ZnCl_2 \cdot 2(NH_2)_2CO$ <sup>6</sup>. Com o decorrer do tempo outros vão sendo preparados e descritos, mas, como dissemos, um grande impulso é dado pelo trabalho de Pfeiffer.

## B – A IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA DE ADUTOS

Lindqvist<sup>7</sup> ao definir a interação doador-aceitador para que se forme um aduto, menciona haver "um aumento na coordenação e um ganho de energia associada", evidenciando assim dois aspectos nesta interação: o aspecto estrutural e o aspecto energético.

Dentro do aspecto estrutural dos adutos mencionaremos algumas contribuições no campo: em 1926 Rheinboldt<sup>8</sup>, na Alemanha, menciona que a grande maioria dos adutos são compostos 1:1 ou 1:2 e tira uma série de conclusões interessantes a respeito deste fato. Hassel<sup>9</sup> (Prêmio Nobel de Química em 1969) e sua escola, na Noruega, desenvolveram técnicas de preparação de cristais de adutos para determinação de estrutura pela difração de Raios-X, elucidando assim a estrutura de vários compostos. Destaca-se também Lindqvist<sup>7</sup>, na Suécia, onde desenvolveu trabalhos semelhantes.

A investigação do ponto de vista energético enfoca estudos de equilíbrios em solução, estudos espectroscópicos, estudos termoquímicos e, é claro estudos envolvendo vários desses aspectos. No primeiro caso destaca-se a contribuição de Benesi e Hildebrand<sup>10</sup> relativa aos complexos  $I_2$ -benzeno em solução, levando posteriormente ao trabalho de Mulliken<sup>11</sup> (Prêmio Nobel de Química de 1970) sobre o modelo de transferência de carga, o qual explicava o espectro eletrônico desses complexos. Em fase gasosa são fundamentais

as contribuições de H.C. Brown<sup>12</sup> (Prêmio Nobel de Química de 1979), onde foram feitas determinações de constante de equilíbrio e entalpia de formação de adutos entre compostos de boro com aminas. Mais recentemente, duas contribuições importantes foram feitas no sentido de sistematizar a Química de adutos e dar-lhe uma nova dimensão; assim, distinguem-se R. Drago<sup>13,14</sup>, nos E.E.U.U. e V. Gutmann<sup>15,16</sup>, na Áustria. A contribuição soviética no campo é também apreciável, conforme pode se constatar no texto de Gurynova, Goldstein e Romm<sup>17</sup>.

Qual a importância dos adutos do panorama da Química de hoje?

Vamos tentar responder isto num pequeno espaço. Pode-se dizer que existem "interações fracas", como as interações entre as moléculas de um gás ou num líquido (puro ou mistura) e "interações fortes", como as existentes entre cátions e ânions num retículo cristalino ou entre os átomos de carbono e hidrogênio no metano. Encontramos nos adutos interações tão fracas como as existentes entre moléculas de um gás (a energia da interação Xe-Xe no estado gasoso é  $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e do  $I_2$ -benzeno em solução é  $5,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>5</sup>, até interações tão fortes como uma ligação covalente clássica (no aduto  $SbCl_5$ , piperidina, a energia de interação doador-aceitador (Sb-N) é de  $231 \text{ kJ mol}^{-1}$ , comparável com as interações Sb-Cl, C-N, que são 250 e  $280 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente<sup>5</sup>). Isto, por si, já mostra a diversidade de aspectos encontrados no estudo dos adutos; por outro lado, muitas das interações como soluto-solvente, solvente-solvente, adsorvente-adsorvato, enzima-substrato, etc., têm os adutos como compostos modelos, nos quais muitas dessas importantes interações são como que "congeladas".

## C – ADUTOS NO BRASIL: 1ª FASE

Como já foi mencionado, a Química de adutos iniciou-se no Brasil com a vinda de Rheinboldt, continuando depois com seus discípulos de primeira e segunda gerações, e com outros pesquisadores formados em outras escolas. Tentaremos a seguir, fazer um relato sumário dos trabalhos desenvolvidos neste campo em nosso país, dentro dos limites a que nos propuzemos inicialmente.

Os trabalhos de Rheinboldt estão muito bem descritos e comentados por Giesbrecht<sup>3</sup>, notando que sua obra foi inicialmente feita na Alemanha e, posteriormente no Brasil. Podemos agrupá-los em: (a) Trabalhos de preparação e caracterização de adutos em que o ácido é um haleto metálico. Neste setor a maior parte foi desenvolvida na Alemanha e o realizado no Brasil estão descritos nas referências<sup>18, 19</sup>. (b) Trabalhos de preparação e caracterização em que o ácido e a base são compostos orgânicos. Aqui, o trabalho desenvolvido no Brasil foi bem maior, tratando de sistemas novos ou continuando a tratar de assuntos já iniciados na Alemanha. A maioria das teses de Doutorado orientadas por ele, aqui no Brasil, no começo de suas atividades, versavam sobre este tema. A maior parte dos resultados foram publicados no Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da U.S.P. e as referências<sup>20-24</sup> agrupam a maioria desses trabalhos. (c) Trabalhos de interesse geral, realizados na Alemanha, destacando-se o já citado<sup>8</sup> e a sua importante contribuição no desenvolvimento da análise tér-

mica, que é a criação do método de "degelo-fusão"<sup>25,26,29</sup>, o qual "permite também descobrir a formação de compostos moleculares e determinar sua composição"<sup>27</sup>. Na referência<sup>28</sup>, Rheinboldt faz um apanhado de seus resultados obtidos aqui no Brasil envolvendo o método de "degelo-fusão", aplicado também no estudo de isomorfismo.

Dos alunos de Rheinboldt, vários deles continuaram contribuindo também no campo de adutos: G. Cilento, G. Nazário, W. Saffioti e M.A.G. Cecchini.

Na Universidade de São Paulo, G. Cilento, um dos nomes mais importantes da Química brasileira, na atualidade, interessou-se sempre pelos problemas das interações moleculares, principalmente envolvendo moléculas de interesse bioquímico. Dos inúmeros trabalhos de Cilento neste campo, destacaremos alguns mais relacionados com nosso objetivo: (I) determinação do número de coordenação de ácidos coléicos utilizando espectrofotometria U.V.<sup>30</sup>; (II) estudo de compostos moleculares de corantes aminoazo e ácidos biliares, utilizando o método de degelo-fusão e espectrofotometria U.V.<sup>31</sup>; (III) estudo do efeito de complexação molecular sobre os valores de pK, envolvendo riboflavina e diiodofenóis<sup>32</sup>. As referências<sup>33-40</sup> também constituem trabalhos sobre interações moleculares, os quais envolvem não apenas moléculas neutras mas também íons.

M.A.G. Cecchini, no ITA, continuou desenvolvendo a metodologia de Rheinboldt, ou seja, o método de degelo-fusão, aplicado ao estudo do isomorfismo, polimorfismo e compostos de adição. Destacamos aqui seu artigo sobre "Análise de sistemas binários pelo método microtérmico"<sup>40</sup>, o qual relata a interação de trifênil e bifênilcarbinóis com vários oxo-compostos, podendo evidenciar a existência ou não de compostos binários<sup>41,42</sup>. Parte desses resultados não se encontram publicados.

W. Saffioti, em Araraquara, foi um dos discípulos de Rheinboldt que continuou também a trabalhar com adutos, às vezes colaborando com G. Nazário no Instituto Adolfo Lutz (SP). Realizou uma série de trabalhos referentes a adutos com ligação de hidrogênio, formado por um lado de fenóis e carbinóis, e de outro, por oxo-compostos do tipo  $R_nXO$  ( $R$  = radical orgânico e  $X$  = P, As, S, Se), principalmente<sup>43,47,68</sup>. Esta linha de pesquisa continua depois, independentemente pelo seu então colaborador W. Bueno (ver adiante).

## D - ADUTOS NO BRASIL: 2ª FASE

No Instituto de Química da Universidade de São Paulo o estudo de compostos de adição continuou sendo feito por vários grupos: E. Giesbrecht, (discípulo de Rheinboldt), Viktoria K.L. Osório, Miwako K. Kuya e O.A. Serra, este atualmente em Ribeirão Preto, trabalhando com compostos de adição com haletos de metais de transição<sup>48,49,57,58</sup>; H.E. Toma, estudando a adição de bases orgânicas a quelatos neutros de ferro (II) em solução<sup>114</sup>; G. Vicentini e M. Perrier (ambos também discípulos de Rheinboldt), investigando adutos envolvendo haletos de telúrio e várias bases orgânicas<sup>104,105</sup>; Blanka Wladislaw, H. Viertler, R. Rittner Neto (atualmente em Campinas), P.R. Olivato e Vera L. Pardini, desenvolvendo um trabalho amplo e sistemático referente ao estudo da interação de átomos de enxofre em posições  $\alpha$ -relativamente a grupos carbonilas e nitrilas, tem

também estudado a interação desses compostos com diferentes ácidos (fenóis, fenil-acetileno) em solução, usando técnicas espectroscópicas (UV, IV, RMN)<sup>106,113</sup>. A seguir vamos expor o trabalho que vem sendo realizado em outras instituições do país, por pessoal ou formado por alunos de Rheinboldt ou por aqueles que não receberam sua influência.

No Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, da USP, W.A. Bueno continua trabalhando com sistemas hidrogênio-ligados formado por fenóis, carbinóis, silanóis, de um lado, e de outro, oxo-bases<sup>50</sup>, utilizando principalmente a espectroscopia infra-vermelho<sup>45,51-54,68</sup>. A técnica de difração de Raios-X<sup>55</sup> é usada em colaboração com o Grupo de São Carlos (ver adiante), além de estudos de complexos de iodo em solução<sup>56</sup>.

No Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, o produtivo grupo de cristalografia, do qual fazem parte, entre outros, J.R. Lechat e Regina H.P. Francisco, tem feito também vários trabalhos de difração de Raios-X em compostos de adição, muitas vezes em colaboração com outros grupos mais voltados à Química de Coordenação<sup>54,61,73</sup>.

Na UNESP, no Instituto de Química de Araraquara, um outro ativo grupo vem trabalhando com adutos tanto no estado sólido, como em solução. No estado sólido, principalmente com A.C. Massabni, utilizando espectroscopia infra-vermelho, tem-se estudado os sistemas formados entre ácidos de Lewis inorgânicos ( $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ , HI,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ) com oxo-bases<sup>57-60</sup>. Também em colaboração com a equipe de São Carlos, a determinação estrutural, por difração de Raios-X, do composto  $CuCl_2 \cdot 2(1\text{-fenil-3,5-dimetilpirazol})$ <sup>61</sup>.

Em solução acetônica, um vasto trabalho tem sido desenvolvido também por M. Molina, C.V. Melios, J.O. Tognolli e outros, envolvendo o estudo de interação entre haletos de cobalto-II com uma série de bases: fosfinóxidos e derivados do pirazol<sup>62-67</sup>. Tal estudo tem-se valido de técnicas espectrofotométricas, condutométricas e potenciométricas.

No Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas está sendo desenvolvido um amplo trabalho sobre Química de adutos, no qual participa P.O. Dustan, Y. Gushikem, Y. Hase, C.U. Davanzo, Inês V. Pagoto Yoshida, O.L. Alves, R.A. Jorge, J. de A. Simoni, C. Airoldi, A.P. Chagas e outros. Os trabalhos desenvolvidos podem ser agrupados em quatro tipos: (1º) trabalhos de natureza geral, onde são preparados e caracterizados novos adutos, sem uma ênfase especial a algum aspecto teórico ou experimental; (2º) trabalho do primeiro tipo onde há ênfase na parte termoquímica; (3º) trabalhos do primeiro tipo onde há ênfase na parte espectroscópica e também trabalhos envolvendo apenas a parte espectroscópica; (4º) trabalhos envolvendo somente cálculos teóricos.

1º Tipo: Neste grupo são incluídos vários trabalhos muitas vezes relacionados com os de outros grupos. Assim, foram estudados o isomerismo de adutos sólidos de haletos de estanho-IV com N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida e dimetilssulfóxidos<sup>69</sup>, adutos de cloro-dimorfolinofosfinóxido com haletos de cobalto, cobre e zinco<sup>70</sup>, estudos esses correlacionados com o de outros complexos<sup>71,72</sup> e adutos de N-(2 piridil) acetamida com haletos de zinco, cádmio e mercúrio-II<sup>73,74</sup>.

2º Tipo: Foi desenvolvida uma sistemática para o estudo de adutos de haletos da família do zinco com oxo-bases orgânicos: fosfinóxidos, amidas, etc., objetivando a determinação de quantidades termodinâmicas associadas a várias reações (formação a partir dos elementos, dissociação do retículo, interação em fase gasosa, etc). Têm sido utilizadas várias técnicas calorimétricas: em solução, de combustão e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)<sup>74-81</sup>. Estudos análogos envolvendo agora haletos de antimônio e arsênio estão também em curso<sup>82</sup>.

3º Tipo: Trabalhos onde há preparação e caracterização dos compostos, além da ênfase em estudos espectroscópicos, são em grande número, destacando-se estudos envolvendo adutos formados com haletos metálicos (Ti, Sn, Zn, Hf, Zr, Sb, Nb, Ta), e várias bases (POCl<sub>3</sub>, acetonitrila, trimetilfosfinóxido), bem como cálculos de coordenadas normais com alguns dos compostos supra-citados e outro como SbF<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>.HCN, etc.<sup>83-98</sup>.

4º Tipo: Neste grupo incluem-se trabalhos envolvendo cálculos de orbitais moleculares (método CNDO) em vários casos: benzeno com Cl<sub>2</sub> e CS<sub>2</sub><sup>99,101</sup> e de fosfinas e aminas com boranos<sup>100</sup>.

Em Belo Horizonte, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, C.A.L. Filgueiras vem desenvolvendo uma série de trabalhos com adutos de haletos de organo-estanho e oxo-base (preparação e caracterização) com ênfase à espectroscopia Mössbauer<sup>102,103</sup>. Outros grupos interessados na Química de adutos surgiram ou estão surgindo em nosso país, como no Instituto de Química da UFRJ (Rio de Janeiro), onde R.B. de Alencastro vem desenvolvendo estudos sobre associações moleculares de alcoóis, através de ligações hidrogênio, em vários solventes, como os hidrocarbonetos, por exemplo. No Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Natal), O.A. de Oliveira inicia-se também no campo de adutos envolvendo haletos da família de zinco com ligantes derivados da uréia.

Como dissemos anteriormente, este artigo pretende ser apenas um relato sumário do que se faz no campo, em nosso país. Pretende ser uma amostra apenas. Possivelmente não nos referimos a todos os pesquisadores do campo e isto se deve ao nosso desconhecimento dos mesmos. Evitamos, no levantamento bibliográfico, citar comunicações em congressos. Alguns outros campos, que interpenetram com este, também deixaram de serem citados, como, por exemplo, estudos que envolvem interação soluto-solvente. Deixamos também de citar trabalhos desenvolvidos no exterior, muitos dos quais feitos pelos mesmos pesquisadores acima citados.

Agradecemos, pelo fornecimento de informações e separatas aos colegas: M.A.G. Cecchini (ITA), W.A. Bueno (FFCL Ribeirão Preto USP), A.C. Massabni (IQ-UNESP), M. Kawashita, V.K.L. Osório, G. Cilento (IQ-USP), P.O. Dustan, Y. Hase, O.A. Alves, Y. Gushikem, R. Rittner Neto e R.E. Bruns (IQ-UNICAMP).

## REFERÊNCIAS:

<sup>1</sup> Q. Mingoia e outros, "Discursos pronunciados em homenagem à memória do Professor Heinrich Rheinboldt". *Selecta Chimica* 15, 7 (1956).

- <sup>2</sup> E. Giesbrecht, "Heinrich Rheinboldt (1881-1955)", *Química Nova*, 4, 96 (1981).
- <sup>3</sup> E. Giesbrecht, "A obra científica de Heinrich Rheinboldt". *Selecta Chimica*, 16, 5 (1957).
- <sup>4</sup> P. Pfeiffer, "Die Molekularverbindungen", Verlag Von Ferdinand Enke, Stuttgart (1927).
- <sup>5</sup> W.B. Jensen, "The Lewis acid-base concepts", Wiley-Interscience Publication, New York (1980). Parte do texto foi anteriormente publicado pelo mesmo autor em *Chem. Rev.* 78, 1 (1978).
- <sup>6</sup> C. Neubauer e G. Kerner, *Liebigs Ann. Chem.* 101, 337 (1857).
- <sup>7</sup> I. Lindqvist, "Inorganic Adducts of Oxo-compounds", Springer Verlag, Berlin (1963).
- <sup>8</sup> H. Rheinboldt, "Zusammensetzung und Aufbau organischer Molekularverbindung", *Z. Angew. Chem.* 39, 765 (1926).
- <sup>9</sup> O. Hassel e C. Romming, "Direct Structural evidence for weak charge-transfer bonds in solids containing chemically saturated molecules", *Quart. Rev.* 16, 1 (1962).
- <sup>10</sup> H.A. Bennesi e J.H. Hildebrand, "A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons". *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2703 (1949).
- <sup>11</sup> R.R.S. Mulliken e W.B. Person, "Molecular Complexes: A lecture and reprint Volume", Wiley-Interscience, New York (1969).
- <sup>12</sup> As contribuições de H.C. Brown neste campo estão bem expostas no livro de Drago, ref. (13).
- <sup>13</sup> R.S. Drago e N.A. Matwiyoff, "Acids and Bases", Heath, Lexington, Mass. (1968).
- <sup>14</sup> R.S. Drago, "A Modern Approach to Acid-Base Chemistry", *J. Chem. Ed.* 51, 300 (1974).
- <sup>15</sup> V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Nonaqueous Solutions", Springer Verlag, New York (1968).
- <sup>16</sup> V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
- <sup>17</sup> E.N. Guryanova, I.P. Goldshtein e I.P. Romm, "Donor-Acceptor Bond", Transl. by R. Kondor, J. Wiley and IPST, New York (1975).
- <sup>18</sup> H. Rheinboldt, "Addition compounds of Zinc, Cadmium, Cobalt and Nickel with 1,4-Dioxane", *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2535 (1941).
- <sup>19</sup> H. Rheinboldt e H. Stettiner, "Sobre compostos de adição de ciclopentametileno tetrazolo com sais inorgânicos". *Boletim FFCL-USP, Química* 1, 27 (1942).
- <sup>20</sup> H. Rheinboldt, F. Berti e K. Schneider, "Estudo sobre a existência de compostos de adição de iodetos orgânicos e compostos orgânicos de enxofre", *Boletim FFCL-USP Química* 2, 143 (1947).
- <sup>21</sup> H. Rheinboldt e P. Senise, "Sobre um novo princípio de classificação dos compostos orgânicos moleculares". *Boletim FFCL-USP, Química* 1, 3 (1941).
- <sup>22</sup> H. Rheinboldt, "Os ácidos coléicos e seu papel na resorção intestinal". *Arqu. Cirurgia e Clínica Experim.* 5, 1 (1941), citado na Ref. 3.
- <sup>23</sup> H. Rheinboldt e E.B. Berthold, "Relações Cristalográficas de Sulfonamidas com ácidos p-aminobenzoico e benzocaina". *Boletim FFCL-USP, Química* 2, 105

- (1947).
- <sup>24</sup>P. Senise "Sobre a natureza dos ácidos coléicos". Tese de Doutorado Orientada pelo Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt, FFCL-USP (1942). Boletim FFCL-USP, Química 1, 35 (1942).
- <sup>25</sup>H. Rheinboldt, K. Henning e M. Kircheisen, "Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme", I" J. Prakt. Chem. 111, 242 (1925).
- <sup>26</sup>H. Rheinboldt e M. Kircheisen, idem ref. 25, partes II-IV, J. Prakt. Chem. 112, 187 (1925); 113, 199 (1926); 113, 248 (1926).
- <sup>27</sup>H. Hauptmann, ref. 1, p. 11.
- <sup>28</sup>H. Rheinboldt, Introdução, Boletim FFCL-USP, Química 3, 1 (1951).
- <sup>29</sup>H. Rheinboldt, "Bemerkungen zur Methodik der Thermischen Analyse binärer Systeme", Ber. 74, 756 (1941).
- <sup>30</sup>G. Cilento, "A new method for ascertaining the coordination number in choleic acids", J. Am. Chem. Soc. 72, 4272 (1950).
- <sup>31</sup>G. Cilento, "Molecular compounds of aminoazo dyes and bile acids, I and II". J. Am. Chem. Soc. 73, 1355 (1951) e 74, 968 (1963).
- <sup>32</sup>G. Cilento e M. Berenholc, "The effect of molecular complexing on pK values", J. Phys. Chem. 67, 1159 (1963).
- <sup>33</sup>G. Cilento, "Binary Systems between phenyl benzoate derivatives. The formation of molecular compounds", J. Phys. Colloid Chem. 55, 716 (1951).
- <sup>34</sup>G. Cilento e P. Giusti. "Electron transfer from the indole nucleus to the pyridine coenzymes", J. Am. Chem. Soc. 81, 3801 (1959).
- <sup>35</sup>G. Cilento, "Choleic acid complexes of vitamins K<sub>1</sub> and K<sub>3</sub>", J. Med. Pharm. Chem. 2, 241 (1960).
- <sup>36</sup>G. Cilento e P. Tedeschi, "Pyridine coenzymes IV. Charge transfer interaction with the indole nucleus", J. Biol. Chem. 236, 907 (1961).
- <sup>37</sup>G. Cilento e D.L. Sanioto, "Electron transfer from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Menadione", Zeits. F. Elektrochem. 67, 426 (1963).
- <sup>38</sup>G. Cilento e D.L. Sanioto, "A Spectrophotometric method for determining Association constants based on dilution", Zeit. F. Physikal. Chemie. 223, 333 (1963).
- <sup>39</sup>G. Cilento e S. Schreier, "Pyridine coenzymes, V. Interaction between the oxidized and reduced forms", Arch. Biochem. Biophys. 107, 102 (1964).
- <sup>40</sup>M.A.G. Cecchini, "Análise de sistemas binários pelo método microtérmico", Selecta Chimica, 19, 179 (1960).
- <sup>41</sup>W. Saffioti, M.A. Cecchini e K. Tomita, "Fosfinóxido e arsinóxido em complexos Hidrogênio-ligados", Ciência e Cultura 20 (2), 138 (1968).
- <sup>42</sup>M.A.G. Cecchini, "Compostos de adição de aril-carbinóis com fosfinóxidos e arsinóxidos", Ciência e Cultura 3(4), 269 (1951).
- <sup>43</sup>W. Saffioti, G. Barelli e M.I. Costa, "Complexos Hidrogênio-ligados de diazóis com para-nitrofenol", Eclética Química 1, 19 (1976).
- <sup>44</sup>W. Saffioti, G. Nazário e I.M. De Lorenzo Gullo, "Complexos Hidrogênio-ligados existentes em lacunas de congelamento de sistemas binários entre fenóis e naftóis com bases R<sub>2</sub>SO e R<sub>2</sub>SeO, Eclética Química 1, 59 (1976).
- <sup>45</sup>W. Saffioti e W.A. Bueno, "Etude des Complexes par liaison hidrogène I", J. Chim. Physique, 73, 599 (1976).
- <sup>46</sup>W. Saffioti, "Molecular complexes of sulfoxides and selenoxides with aryl carbinols", An. Acad. Brasil, Ciênc. 35, 318 (1963).
- <sup>47</sup>W. Saffioti, Le Calve e Romain, "Spectres de vibration de dérivés polyphénylés: triphénylmethanol, triphénylarsénoxyde, diphénylsulfoxyde et diphénylsele-noxyde à l'état solide entre 40 et 1600 cm<sup>-1</sup>. Complexes du triphenylméthanol avec les oxydes", Spectrochim. Acta 28A, 1435 (1972).
- <sup>48</sup>E. Giesbrecht e V.K. Lakatos Osório, "Complexes of 2,2'-sulfynildiethanol with cobalt (II) and Palladium (II) chlorides", J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1322 (1975).
- <sup>49</sup>Anamaria D. Pereira e Miucio K. Kuya, "Compostos de coordenação de dimetiluréia com haletos de cobalto (II)", Ciência e Cultura 33 (supl. nº 7), 357 (1981) (resumo 43-D.2.2).
- <sup>50</sup>Base de Lewis em que o átomo doador é o oxigênio, por restrição analógica a "oxo-compostos" ("oxi-compostos"), segundo Lindqvist, ref. (7).
- <sup>51</sup>W.A. Bueno, "Algumas propriedades próton doadoras do 3-etil-3-pentanol", An. Acad. Brasil. Ciênc. 49, 231 (1977).
- <sup>52</sup>W.A. Bueno e Neusa M. Mazzano, "Quelques aspects du spectre d'absorption infra-rouge de Complexes par liaison hidrogène", Can. J. Chem. 56, 1579 (1978).
- <sup>53</sup>W.A. Bueno e Yara M. Lucisano, "Sensitivity of hydrogen bond formation to substituent parameters", Spectrochim. Acta 35A, 381 (1979).
- <sup>54</sup>J.R. Lechat, R.H. de Almeida Santos e W.A. Bueno, "Structure of the 1:1 Complex formed by 4-nitropyridine-N-oxide with 3-aminophenol" Acta Cryst. B37, 1468 (1981).
- <sup>55</sup>W.A. Bueno, Neide A. Blaz e Maria J.M. Santos, "Infrared absorption spectra of pyridine N-oxide and benzoic acid complexes", Spectrochim. Acta 37A, 935 (1981).
- <sup>56</sup>Julien F.C. Boodts e Willie A. Bueno, "Complex formation between iodine and triphenylstibine oxide", J.C.S. Faraday I, 76, 1689 (1980).
- <sup>57</sup>O.A. Serra e A.C. Massabni, "Cobalt (II) Complexes of tribenzylphosphine oxide", Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 275 (1971).
- <sup>58</sup>A.C. Massabni e O.A. Serra, "Cobalt (II) complexes with phosphine oxides", J. Coord. Chem. 7 67 (1977).
- <sup>59</sup>A.C. Massabni e A. Gonçalves Neto, "Complexos de cloreto de cobre (II) com trifenilfosfinóxido", Eclética Química, 4, 17 (1979).
- <sup>60</sup>A. Derbli Pinto e A.C. Massabni, "Adutos sólidos de bases orgânicas com inorgânicos", Eclética Química 5 (1980) no prelo.
- <sup>61</sup>R.H.P. Francisco, J.R. Lechat, A.C. Massabni, C.B. Melios e M. Molina "Crystal structure determination of dichlorobis (1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole)cooper (II)CuCl<sub>2</sub>(pdmp)<sub>2</sub>", J. Coord. Chem. 10, 149 (1980).
- <sup>62</sup>M. Molina, C.V. Melios, A.C. Massabni e T. Takaki,

- "Equilibria involving Cobalt(II) halides and phosphine oxides I. A spectrophotometric study of the cobalt (II) Chloride-triphenylphosphine oxide system in acetone medium". *J. Coord. Chem.* 7, 133 (1978).
- <sup>63</sup> M. Molina, C.M. Melios, A.C. Massabni e H. Yamanaka, "Equilíbrios em meio acetônico. Sistema cloreto de cobalto (II)-benzildifenilfosfinóxido". *Eclética Química* 3, 17 (1978).
- <sup>64</sup> M. Molina, M. Moraes, C. Melios e J.O. Tognolli, "Equilibria in acetone medium. VI. The cobalt (II) chloride-tri-n-octylphosphine oxide System". *Eclética Química* 4, 39 (1979).
- <sup>65</sup> M. Molina, M. de Moraes, C. Melios e J.O. Tognolli, "Equilibria in acetone medium. VII. Conductimetric and spectrophotometric studies on binary systems of Cobalt (II) halides with diazoles. A preliminary survey", *Eclética Química* 4, 47 (1979).
- <sup>66</sup> M. Molina, M. de Moraes, C. Melios e J.O. Tognolli, "Equilibria in acetone medium. Binary Systems involving Cobalt (II) halides and Pyrazole-Derived Ligands", *Inorg. Chim. Acta.* 40(2), X60 (1980).
- <sup>67</sup> M. Molina, M. de Moraes, C. Melios e J.O. Tognolli, "Equilibria in acetone medium. IX. The peculiar behaviour of the Cobalt (II) chloride-pyrazole system", *Eclética Química* 6 (1981), no prelo.
- <sup>68</sup> W. Saffioti e W.A. Bueno, "Etude des complexes par liaison hydrogène II". *J. Chim. Physique* 73, 731 (1976).
- <sup>69</sup> C.U. Davanzo e Y. Gushikem, "Isomerism in adducts of Tin (IV) tetrahalides with NN-dimethylacetamide, NN-dimethylformamide, and dimethylsulphoxide in the solid state", *J.C.S. Dalton*, 843 (1981).
- <sup>70</sup> P.O. Dustan e C. Maieru, "Chloro-dimopholine-phosphine oxide (CDMPO) Coordination Compounds of Chlorides, Nitrates and Perchlorates of some bivalent Transition Elements", *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 50, 479 (1978).
- <sup>71</sup> P.O. Dustan, G. Vicentini e Y. Kawano, "N,N-Dimethyl-diphenylphosphinamide (DDPA) adducts of nitrates of some Bivalent Transition Elements", *An. Acad. Brasil.* 51, 23 (1974).
- <sup>72</sup> P.O. Dustan e F.A.P. Matos, "Trimorpholinephosphine oxide (MORPO) adducts or perchlorates and hexafluorophosphates of some bivalent transition elements", *An. Acad. Brasil Ciênc.* 51, 212 (1979).
- <sup>73</sup> J.R. Lechat, R.H.P. Francisco e C. Airoidi, "Dibromo N-(2-pyridyl) acetamide mercury (II)" *Acta. Cryst.* B36, 930 (1980).
- <sup>74</sup> C. Airoidi e A.S. Gonçalves, "Zinc(II), cadmium(II) and Mercury(II) halide complexes with N-(2-pyridyl) acetamide", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1817 (1978).
- <sup>75</sup> R.A. Jorge, C. Airoidi e A.P. Chagas, "Thermochemistry of dichlorobis (triphenylphosphine oxide)-zinc (II), cadmium (II) and mercury (II)", *J.C.S. Dalton* 1102 (1978).
- <sup>76</sup> A.S. Gonçalves, A.P. Chagas e C. Airoidi, "Thermochemistry of dichlorobis[N-(2-pyridyl)acetamide]-zinc (II), cadmium (II), and mercury (II)", *J.C.S. Dalton*, 159 (1979).
- <sup>77</sup> C. Airoidi, A.P. Chagas e A.S. Gonçalves, "Thermochemistry of dibromobis[N-(2-pyridyl)acetamide]-zinc (II) and-cadmium (II), diiodobis[N-(2-pyridyl)-acetamide|zinc(II) and -cadmium (II), and dibromo|N-(2-pyridyl) acetamide|mercury (II)". *Thermochim. Acta* 33, 371 (1979).
- <sup>78</sup> J.A. Simoni, C. Airoidi e A.P. Chagas, "Thermochemistry of dichlorobis (NN-dimethylacetamide)-zinc(II), and dichloro (NN-dimethylacetamide)-cadmium(II) and mercury(II)", *J.C.S. Dalton*, 156 (1980).
- <sup>79</sup> C. Airoidi, A.P. Chagas e F.P. Assunção, "Thermochemical Study of adducts of tetramethylurea with zinc, cadmium, and mercury halides", *J.C.S. Dalton* 1823 (1980).
- <sup>80</sup> C. Airoidi, A.P. Chagas e M. Namora Filho, "Thermochemistry of dihalide(diacetamide)-zinc(II), cadmium (II) and dihalidebis(diacetamide)mercury(II)", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 89 (1981).
- <sup>81</sup> J.C. de Queiroz, C. Airoidi e A.P. Chagas, "Thermochemistry of dichlorobis(triethylphosphine oxide)-zinc(II), cadmium(II) mercury(II) and dichlorobis (tribenzylphosphine oxide)zinc(II)", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1207 (1981).
- <sup>82</sup> C. Airoidi, "Adducts of Amides with Antimony and Bismuth Trichlorides: synthesis, characterization, and Thermochemistry", *Inorg. Chem.* 20, 998 (1981).
- <sup>83</sup> Y. Hase, "Normal coordinate analysis of addition compounds of hydrogen and deuterium cyanides with boron trichloride", *Ciência e Cultura* 28(5), 541 (1976).
- <sup>84</sup> Y. Kawano, Y. Hase e O. Sala, "Vibrational Spectra of adducts of acetonitrile with titanium and tin tetrachloride", *J. Mol. Struct.* 30, 45 (1976).
- <sup>85</sup> Y. Hase, C. Airoidi e Y. Gushikem, "Raman Spectra of  $Zn(CH_3CN)_2X_2$  (X = Cl, Br and I)". *Spectroscopy Lett.* 9, 105 (1976).
- <sup>86</sup> Y. Hase, C. Airoidi e Y. Gushikem, "Raman Spectra of  $Zn(CD_3CN)_2X_2$  (X = Cl, Br and I)", *Spectroscopy Lett.* 9, 177 (1976).
- <sup>87</sup> Y. Hase, "Force constants of  $SbF_5 \cdot OSO$ ". *Spectroscopy Lett.* 10, 17 (1977).
- <sup>88</sup> Y. Kawano, Y. Gushikem e Y. Hase, "Raman Spectra and Normal coordinate analyses of  $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$  and  $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$ ", *J. Mol. Struct.* 36 183 (1977).
- <sup>89</sup> Y. Gushikem, O.L. Alves, Y. Hase e Y. Kawano, "Raman Spectra of Antimony and niobium pentachloride complexes with phosphoryl chloride", *J. Coord. Chem.* 6, 179 (1977).
- <sup>90</sup> O.L. Alves e Y. Hase, "Análise de coordenadas normais da molécula  $(CH_3)_3PO$  livre e em complexos com  $MCl_5$  (M = Sb, Nb e Ta)", *Eclética Química* 3, 35 (1978).
- <sup>91</sup> Y. Hase, Y. Gushikem e Y. Kawano, "Normal Coordinate Analysis and Force Constants of  $(TiCl_4 \cdot POCl_3)_2$ ", *An. Acad. Bras. Ciênc.* 50, 137 (1978).
- <sup>92</sup> O.L. Alves, C.U. Davanzo, I.V. Pagotto Yoshida, Y. Gushikem e Y. Hase, "Raman Spectrum and Normal Coordinate Analysis of  $TaCl_5 \cdot POCl_3$ ", *An. Acad. Bras. Ciênc.* 50, 71 (1978).
- <sup>93</sup> Y. Kawano, Y. Gushikem e Y. Hase, "Vibrational Spectra of dimer Complex  $(TiCl_4 \cdot POCl_3)_2$ ", *J. Coord. Chem.* 7, 227 (1978).
- <sup>94</sup> Y. Hase e O.L. Alves, "Vibrational Spectra of zinc

- halide complexes with trimethylphosphine oxide", *J. Mol. Struct.* **50**, 293 (1978).
- <sup>95</sup> Y. Hase, O.L. Alves e I.V.P. Yoshida, "Raman Spectra and Teller Redlich Product Rule for  $MCl_5$ .  $CH_3CN$  and  $MCl_5 \cdot CD_3CN$  ( $M = Sb, Nb$  and  $Ta$ )", *An. Acad. Bras. Ciênc.* **51**, 94 (1979).
- <sup>96</sup> Y. Hase e O. L. Alves, "Vibrational Spectral Study of  $ZrCl_4$  and  $HfCl_4$  com acetonitrile and acetonitrile- $d_3$ ", *Spectrochim. Acta* **37-A**, 711 (1981).
- <sup>97</sup> Y. Hase, "Re-examination of the Normal Coordinate Analyses for  $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$  and  $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$  using the revised fundamental band assignments". *An. Acad. Bras. Ciênc.* **53**, 747 (1981).
- <sup>98</sup> Y. Hase e O. L. Alves, "Raman and I. R. Spectra and Normal Coordinate Analyses of Zirconium and Hafnium Tetrachloride Complexes with phosphoryl chlorid,  $ZnCl_4 \cdot 2POCl_3$  and  $HfCl_4 \cdot 2POCl_3$ ", *Spectrochim. Acta* **37-A**, 957 (1981).
- <sup>99</sup> R.E. Bruns, P.M. Kuznesof e J. E. Moore, "Donor-acceptor interactions of substituted benzenes with molecular chloride and carbon disulfide", *J. Mol. Struct.* **29**, 211 (1975).
- <sup>100</sup> P.M. Kuznesof, F.B.T. Pessine, R.E. Bruns e D.F. Shriver, "Molecular Orbital Studies of the dipole moments of methyl substituted amines, phosphines and their borane adducts", *Inorg. Chim. Acta* **14**, 271 (1975).
- <sup>101</sup> R.E. Bruns, "On the structure of the benzenechlorine complex: A CNDO study", *J. Molec. Struct.* **36**, 121 (1977).
- <sup>102</sup> A. Abras, C.A.L. Filgueiras e J.M.K. Babá, "A Mossbauer of some tin complexes with sulfoxides", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 2249 (1981).
- <sup>103</sup> C.A.L. Filgueiras e J.M.K. Babá, "Adducts of organotin halides with some sulfoxides", *Inorg. Chim. Acta* **52**, 129 (1981).
- <sup>104</sup> M. Perrier e G. Vicentini, "Addition Compounds Between Tellurium Tetrahalides and N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylacetamide", *An. Acad. Brasil Ciênc.* **43**, 119 (1971).
- <sup>105</sup> G. Vicentini e W.F. de Giovani, "Addition Compounds of Tellurium Tetrahalides and N,N,N',N'-Tetramethylmalonamide (TMMA) and N,N,N',N'-tetramethylurea (TMU)", *An. Acad. Brasil. Ciênc.* **48**, 735 (1976).
- <sup>106</sup> B. Wladislaw, R. Rittner e H. Viertler, "Interaction between the carbonyl Group and an  $\alpha$ -Sulphur atom. Part III, Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Measurements of Carbonyl groups basicities for some  $\alpha$ -ethylthio-substituted carbonyl compounds", *J. Chem. Soc. (B)*, 1859 (1971).
- <sup>107</sup> B.T. Buzzi, P.R. Olivato, R. Rittner, C. Trufen, H. Viertler e B. Wladislaw, "interaction Between the carbonyl group and a sulphur atom. Part VI, some 3-thiacycloalkanones", *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1294 (1975).
- <sup>108</sup> M.T. Fabi, L. Marzorati, P.R. Olivato, R. Rittner, H. Viertler e B. Wladislaw, "Comparison between the cyano-group hydrogen bonding abilities, infrared frequencies and intensities in some  $\alpha$ -alkylthio nitriles", *J. Chem. Soc. Perkin II*, 16 (1976).
- <sup>109</sup> B.T. Buzzi, M.T. Fabi, L. Marzorati, P.R. Olivato, R. Rittner, C. Trufen, H. Viertler e B. Wladislaw, "Interaction between the carbonyl group and a sulfur atom. Part VII. Some 3-4-, and 5-Ethylthioketones and 4-thiacyclonones", *Rev. Latinoamer. Quim.* **7**, 58 (1976).
- <sup>110</sup> I.I. Mires, P.R. Olivato e B. Wladislaw, "Intramolecular Hydrogen bonding in o-mercapto-NN-dimethylbenzamide", *J. Chem. Soc. Perkin II* 166 (1977).
- <sup>111</sup> K.C. Cole, C. Sandorfy, M.T. Fabi, P.R. Olivato, R. Rittner, C. Trufen, H. Viertler e B. Wladislaw, "Interaction between the carbonyl group and a sulphur atom. Part 8. Correlation between the basicity constants, corrected for steric effects and Taff  $\sigma^*$  values for some ketones and nitriles", *J. Chem. Soc. Perkin II*, 2025 (1977).
- <sup>112</sup> B. Wladislaw, B.T. Buzzi e P.R. Olivato, "The equilibrium constants for association complexes between p-chlorophenol and cyclic ketones measured by I.R. Spectroscopy". *An. Acad. Bras. Ciênc.* **50**, 187 (1978).
- <sup>113</sup> B. Wladislaw, H. Viertler, P.R. Olivato, I.C.C. Calegão, V.L. Pardini e R. Rittner, "Interaction between the carbonyl group and a sulphur atom. Part 9. The relationship between conformation and ground and excited-state interactions in some  $\alpha$ -sulphur-substituted cycloalkanones", *J. Chem. Soc. Perkin II*, 453 (1980).
- <sup>114</sup> H.E. Toma e L.A. Morino, "Estudo de equilíbrios sucessivos na reação do bis(dimetilgloximato)bis(p-ciano-piridina)ferro(III) com piridina". 3º Encontro Regional de Química da SBQ, Ribeirão Preto, outubro de 1981, resumo 13-I, pág. 49.

## NOTA TÉCNICA

### MONTAGEM DE UM SISTEMA PARA DUAS MEDIDAS SIMULTÂNEAS DE TEMPOS DE VIDA DE PÓSITRONS E POSITRÔNIO

W. A. Mota e A. Marques Netto

UFMG-ICEx - Dept.<sup>o</sup> de Química  
30000 - Belo Horizonte - MG. - Brasil

(Recebido em 09/07/82)

## I - INTRODUÇÃO

O grupo de positrônio deste departamento está efetuando

medidas de tempo de vida de positrons e positrônio com o objetivo de obter informações sobre o comportamento físico-químico destas espécies em soluções e em fase