

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a colaboração das seguintes pessoas e instituições: Prof. Célio Celso, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto; Prof. Elio Hideo Babá, Departamento de Biologia, Universidade Federal de Ouro Preto; Prof. Clausius Gonçalves de Lima, Departamento de Química, Universidade de Brasília; Biblioteca da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto; Biblioteca Nacional — Fundação Pró-Memória, Rio de Janeiro e Instituto Histórico e Geográfico Brasileiro, Rio de Janeiro.

Referências

- 1 Rubens Borba de Moraes, "Bibliografia Brasileira do Período Colonial", Instituto de Estudos Brasileiros, S. Paulo, 1969.
- 2 José Loureiro D. de Mendonça e Antônio Joaquim Moreira, "História dos Principais Actos e Procedimentos da Inquisição em Portugal", Imprensa Nacional — Casa da Moeda, Lisboa, 1980.
- 3 Álvaro Teixeira Soares, "O Marquês de Pombal", Editora Univ. de Brasília, 1983.
- 4 Heinrich Rheinboldt, "A Química no Brasil", em "As Ciências no Brasil", Fernando de Azevedo, ed., Edições Melhoramentos, 1955.
- 5 Kenneth Maxwell, "A Devassa da Devassa", Editora Paz e Terra, 2ª ed., 1978.
- 6 Eduardo Frieiro, "O Diabo na Livraria do Cônego", Editora Itatiaia, B. Horizonte, 1957.
- 7 Francisco Adolfo de Varnhagen, "Vicente Coelho de Seabra", Revista do Instituto Histórico e Geográfico Brasileiro, nº 5, (1847), p. 261-264.
- 8 Innocencio Francisco da Silva, "Diccionario Bibliographico Portuguez", tomo 7º, p. 422-423, Imprensa Nacional, Lisboa, 1862.

- 9 Augusto Victorino Alves Sacramento Blake, "Diccionario Bibliographico Brasileiro", 7º vol., p. 356-357, Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 1902.
- 10 Francisco Adolfo de Varnhagen, "História Geral do Brasil", 9ª ed., Edições Melhoramentos, S. Paulo, 1978.
- 11 Henry M. Leicester, "The Historical Background of Chemistry", Dover, N. York, 1971.
- 12 Maurice P. Crosland, "Historical Studies in the Language of Chemistry", Dover, N. York, 1978.

Bibliografia de Vicente Telles

- 1 Dissertação sobre a fermentação em geral e suas espécies, Coimbra, 1787, 55 páginas.
- 2 Dissertação sobre o calor, Coimbra, 1788, 46 páginas.
- 3 Elementos de Química, partes 1ª e 2ª, Coimbra, 1788-1790, 488 + XII páginas.
- 4 Memória sobre a cultura do rícino ou mamona em Portugal, Memórias Econômicas, tomo 3º, 329-343 (1791).
- 5 Memória sobre o método de curar a ferrugem das oliveiras, Coimbra, 1792, 51 páginas.
- 6 Memória sobre a cultura das vinhas e manufatura do vinho, Academia Real das Ciências de Lisboa, tomo 2º.
- 7 Memória em que se dá notícia das diversas espécies de abelhas que dão mel, próprias do Brasil e desconhecidas na Europa, Academia Real das Ciências de Lisboa, tomo 2º, 99-104 (1799).
- 8 Memória sobre a cultura do arroz em Portugal e suas conquistas, Lisboa, 180, 37 páginas.
- 9 Memória sobre os prejuízos causados pelas sepulturas dos cadáveres nos templos e método de os prevenir, Lisboa, 1800, 23 páginas.
- 10 Nomenclatura química portuguesa, francesa e latina, Lisboa, 1801, 195 páginas.
- 11 História e cura das enfermidades mais usuais do boi e do cavalo, por Francisco Toggia, traduzida e ilustrada com notas, Lisboa, 1802, 2 tomos.

ARTIGO

LONGITUDINAL ACOUSTIC MODE IN THE n-PERFLUOROALKANES

n-C₄F₁₀, n-C₆F₁₄ AND n-C₈F₁₈

M. Campos V.

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas,
Universidad de Chile. Casilla 653, Santiago, Chile.*

G. Díaz F.

Academia Superior de Ciencias Pedagógicas, Casilla 34-V, Valparaíso, Chile.

Recebido em 01/08/84

ABSTRACT

The frequencies assigned to the longitudinal acoustic mode for the n-C₄F₁₀, n-C₆F₁₄ and n-C₈F₁₈ trans conformers allow to obtain a better dispersion curve for the n-per-

fluoroalkanes, this information may be used in the structural study of polymers.

The longitudinal acoustic mode (LAM) of molecular chains is observed in the Raman spectrum. An extended

molecular carbon chain may be approximately described by a continuous rod¹ where the frequency ν of its longitudinal motion is given by

$$\nu = \frac{m}{2L} (E/d)^{1/2} \quad (1)$$

in which E is the Young's elastic modulus associated to the internal compressibility of the rod, d the density, L the length and m the vibration order with odd integer values according to the Raman selection rules. LAM frequency depends on chain length, therefore the above relation is used in the study of polymers to determine E or the length of the extended regular segments (TTT...T) in the solid state. Nevertheless, the LAM frequencies can be modified by coupling with other internal motions or by the perturbations originated by masses and forces at the ends of the chains².

The LAM spectral region for $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$, $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$ and $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$ in the liquid and solid states are shown in Fig. 1; the most intense bands have been assigned to longitudinal acoustic modes³. Rabolt et al.⁴ plotted ν versus $1/n$ for some n -perfluorated compounds from C_9 to C_{20} ; n is the number of carbon atoms. The plot has been completed with the frequencies measured in this work for the solid state and with other published frequencies determined only in the liquid state for $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$ and $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ ^{4,5} (Fig. 2).

The normal coordinate treatment carried out³ has shown that there is coupling between the rocking // (CF_3), the stretching (CC) and the LAM vibrations; this fact explains the difference between the experimental values and those obtained by relation 1.

Figure 1 shows that the frequencies observed in the liquid state are lower than the corresponding ones measured in the solid state; this shift may explain the separation of the LAM frequencies concerning the $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$ and $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ compounds from the experimental curve (Fig. 2).

The LAM frequencies for the perfluoro- n -alkanes in C_4 , C_6 and C_8 may also be placed on the experimental curve ν versus the phase angle, ϕ . Fig. 3. These frequency values allow to find out more precisely the non-linear portion of that curve. The non-linear part is slightly different from that determined by Rabolt et al.⁴; to obtain the curve they used frequencies which corresponds to vibrations with numerous nodes ($m \neq 1$) and very weak intensities. The difference between the non-linear parts of the curves probably arise from perturbative effects, principally as a consequence of the total masses at the ends of the rods, as noted by Krimm².

The variation of the LAM bandwidth in the spectrum of the melt state may be related to a conformational disorder. A multiplet in the region of LAM frequencies was observed for the n -alkanes⁶; the multiplet lines are assigned to different rotational isomers in the liquid state. When the length chains increase, the number of rotamers also increase and the multiplete structure is replaced by a broad band. For n -perfluoroalkanes shorter than $n\text{-C}_{12}\text{F}_{26}$ it has been concluded that different isomers do not exist in appreciable quantities in the melt state⁴; the LAM

INTENSITY

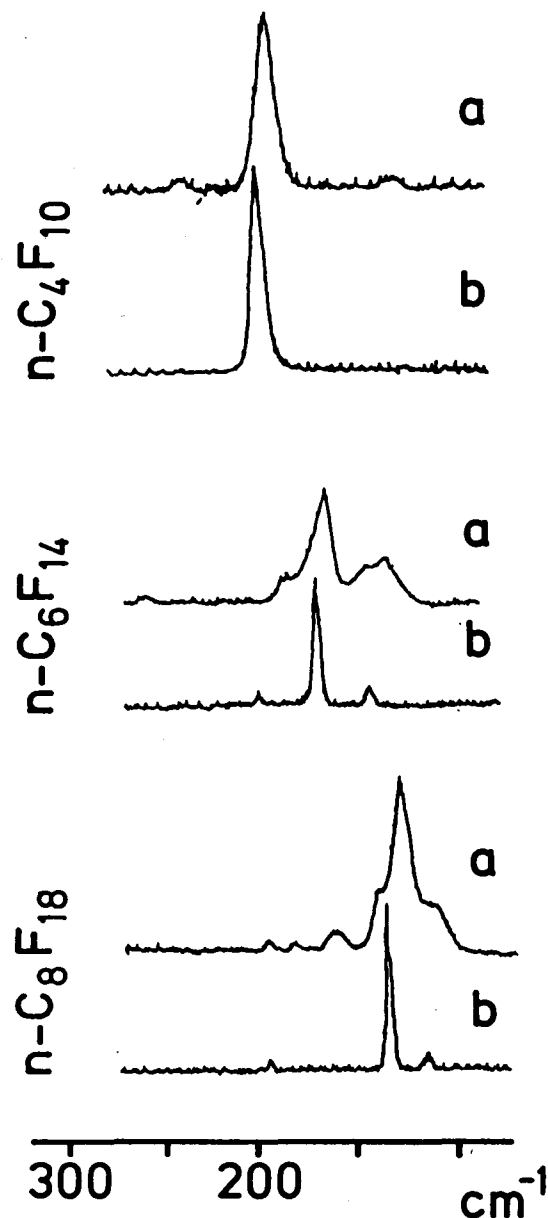


Fig. 1: Raman spectra of n -perfluoroalkanes in the frequency range 250 to 80 cm^{-1} .
a. liquid state.
b. solid state.

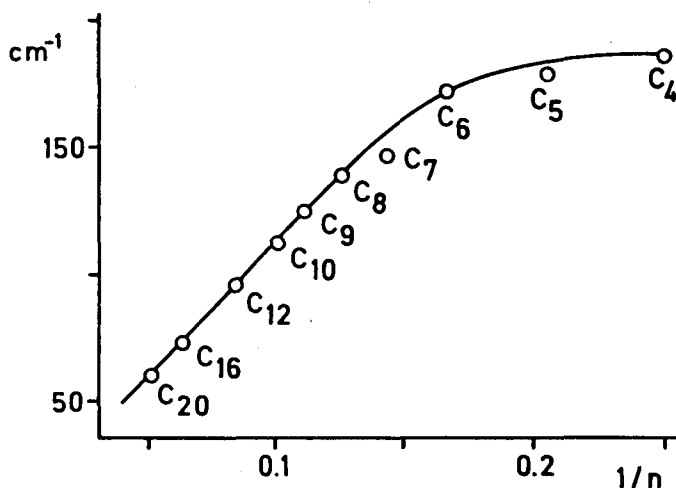


Fig. 2: Inverse dependance of LAM frequencies on the number of carbon atoms for the n -perfluoroalkanes.

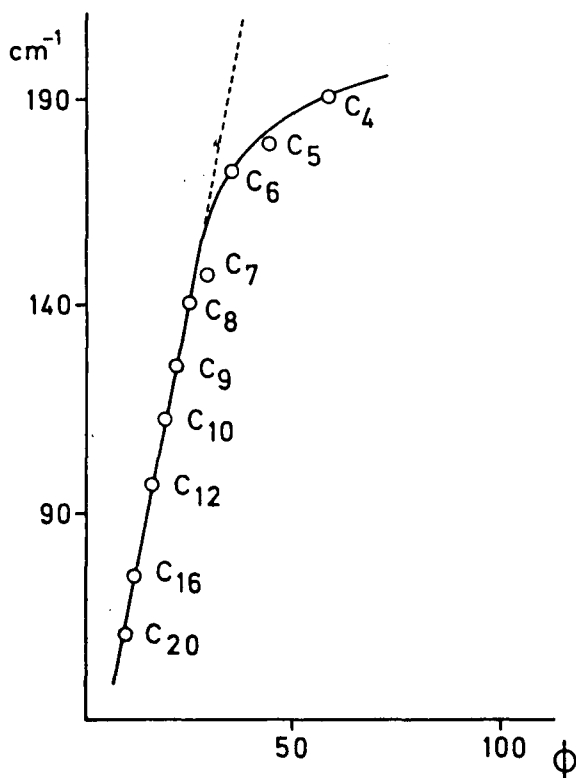


Fig. 3: Experimental (—) and theoretical (----) dispersion curves for the n-perfluoroalkanes. ϕ is the phase angle.

bands of this compounds do not present multiplete structure, which is consistent with spectra obtained in this work (Fig. 1). However, the bandwidth modifications are in agreement with the results which can be expected only from temperature effects and change of physical state. Furthermore, the spectral analysis for the n-perfluorated compounds in C₄, C₆ and C₈ demonstrate that LAM vibrations of their conformational isomers have different frequencies³. This fact may explain the lack of multiplete structure of the LAM band for the n-perfluoroalkanes shorter than n-C₁₂F₂₆.

REFERENCES:

- ¹ S. Mizushima and T. Shimanouchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1320 (1949).
- ² S.L. Hsu and S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4265 (1976); S. Krimm, *Indian J. of Pure and Applied Phys.*, **16**, 335 (1978).
- ³ M. Campos-Vallette. Doctoral Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux, France (1981).
- ⁴ J. Rabolt and B. Fanconi, *Polymer* **18**, 1258 (1977); *Macromolecules*, **11**, 740 (1978).
- ⁵ J.L. Koenig and F.J. Boerio, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2823 (1969).
- ⁶ R.F. Schaufele, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4186 (1968).

ARTIGO

CG.I CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO (CGAR) EM COLUNAS CAPILARES DE VIDRO E SÍLICA FUNDIDA

Francisco Radler de Aquino Neto e Jari Nobrega Cardoso

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Centro de Tecnologia, Bloco A
Cidade Universitária – Ilha do Fundão – 21910 – Rio de Janeiro – (RJ)

Recebido em 26/08/84

O uso de colunas capilares de vidro veio abrir uma nova dimensão nas separações cromatográficas, conferindo um grande desenvolvimento a cromatografia com fase gasosa de alta resolução (CGAR). Sua introdução data de 1960, quando Desty *et al.*¹ apresentaram a primeira versão de um equipamento capaz de estirar automaticamente longas extensões de capilares de vidro. Outro marco na história desta técnica foi a elaboração de capilares de sílica fundida, material de alta pureza e grande flexibilidade, o que facilitou sobremaneira o manuseio das colunas^{2,3}.

Uma discussão detalhada das vantagens da cromatografia com fase gasosa de alta resolução (CGAR) face a cromatografia com fase gasosa convencional (CG) pode ser encontrada em recente publicação³. É certo contudo que a expansão da CGAR em escala comercial é fato recente, devido às dificuldades de alta qualidade, e necessidade de modificações mais ou menos extensas nos projetos originais dos cromatógrafos. Resulta daí não ser o CGAR

uma técnica já estabelecida a nível de livro texto, pois mesmo as obras mais recentes vem sendo ultrapassadas pela evolução rápida do conhecimento. Esta tendência já havia sido percebida por Berezkin *et al.*⁴ que através de um levantamento bibliográfico mostraram que o número de publicações em CG estava assim distribuído:

Assunto	Nº publicações por assunto*	
	1975	1980
Colunas capilares	13	29
Colunas empacotadas	6	4
Métodos	37	36
Análise de impurezas	18	16

* Exclusive o *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* cujo volume 1 data de 1978.