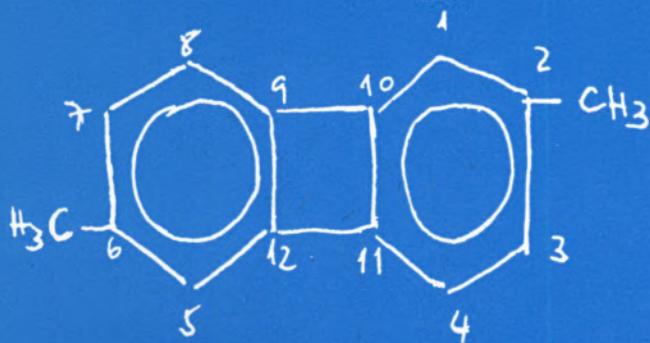
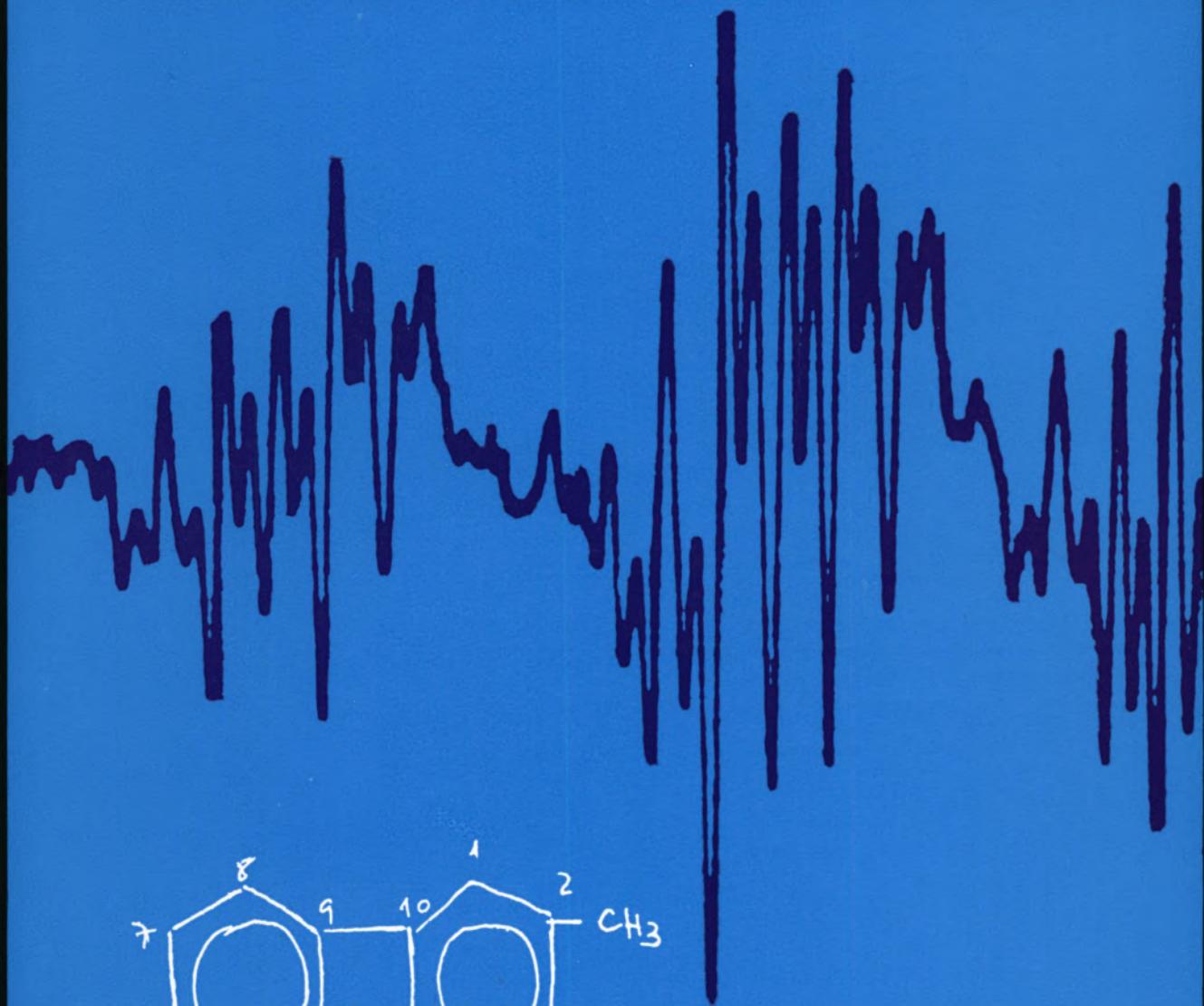




REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

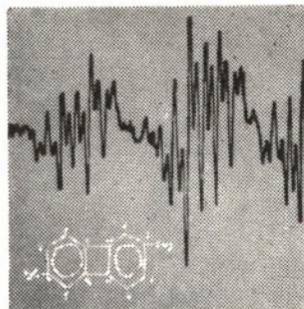
Rev. Port. Quím., Lisboa – Vol. VI, N.º 1, Pág. 1/48 – 1964



índice

- J. dos Santos Veiga 1 ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA DOS IÕES POSITIVO E NEGATIVO DO 2,6-DIMETILBIFENILENO
- M. I. Valente Soares
Pierre A. Laurent 5 ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE OXAZOLIDINAS. OXAZOLIDINAS 2 E N DERIVADAS
- A. J. Ribeiro da Fonseca
M. H. Dias de Matos
M. M. da Cruz Godinho 17 O FOSFOMOLIBDATO DE AMÓNIO COMO PERMUTADOR EM DETERMINAÇÕES DE CÉSIO RADIOACTIVO NAS ÁGUAS DA CHUVA
- J. J. R. Fraústo da Silva
J. C. Gonçalves Calado
M. Legrand de Moura 22 STUDIES WITH DIPHENYLCARBAZONE. I PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF DIPHENYLCARBAZIDE, DIPHENYLCARBAZONE AND DIPHENYLCARBADIAZONE
- Branca Edmée Marques
M. de Lourdes S. Simões 29 ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE CLOROCOMPLEXOS DE RUTÉNIO III
- Notas*
- Renato S. Leal 34 THE INCORPORATION OF ACETATE-¹⁴C INTO THE PHOSPHATIDES AND GLYCERIDES OF LIVER SLICES AS AFFECTED BY RUBIDIUM
- A. Herculano de Carvalho 35 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DUM TUBO DE CHUMBO DA ÉPOCA ROMANA (CALDAS DE MONCHIQUE)
- Indústria*
- J. C. Gonçalves Viana 38 ASPECTOS GERAIS DA UTILIZAÇÃO DE VÁLVULAS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA
- Actualidades*
- K. Jacobsohn 45 ESTRUTURA QUÍMICA E ACTIVIDADE BIOLÓGICA. ESTUDOS COM HORMONAS PROTEICAS
- Noticiário e Informações*
- 47 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
- 47 UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
- 48 REUNIÕES INTERNACIONAIS
- 48 PUBLICAÇÕES

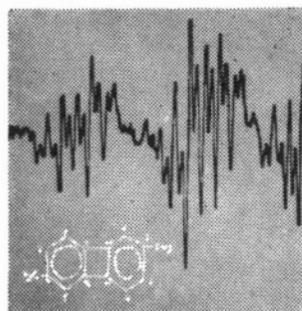
Espectro r.p.e. do ião negativo do 2,6-dimetilbifenileno. Ilustração de Luís Filipe de Abreu



índice

J. dos Santos Veiga	1	ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA DOS IÕES POSITIVO E NEGATIVO DO 2,6-DIMETILBIFENILENO
M. I. Valente Soares Pierre A. Laurent	5	ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE OXAZOLIDINAS. OXAZOLIDINAS 2 E N DERIVADAS
A. J. Ribeiro da Fonseca M. H. Dias de Matos M. M. da Cruz Godinho	17	O FOSFOMOLIBDATO DE AMÓNIO COMO PERMUTADOR EM DETERMINAÇÕES DE CÉSIO RADIOACTIVO NAS ÁGUAS DA CHUVA
J. J. R. Fraústo da Silva J. C. Gonçalves Calado M. Legrand de Moura	22	STUDIES WITH DIPHENYLCARBAZONE. I PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF DIPHENYLCARBAZIDE, DIPHENYLCARBAZONE AND DIPHENYLCARBADIAZONE
Branca Edmée Marques M. de Lourdes S. Simões	29	ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE CLOROCOMPLEXOS DE RUTÉNIO III
		<i>Notas</i>
Renato S. Leal	34	THE INCORPORATION OF ACETATE- ¹⁴ C INTO THE PHOSPHATIDES AND GLYCERIDES OF LIVER SLICES AS AFFECTED BY RUBIDIUM
A. Herculano de Carvalho	35	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DUM TUBO DE CHUMBO DA ÉPOCA ROMANA (CALDAS DE MONCHIQUE)
		<i>Indústria</i>
J. C. Gonçalves Viana	38	ASPECTOS GERAIS DA UTILIZAÇÃO DE VÁLVULAS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA
		<i>Actualidades</i>
K. Jacobsohn	45	ESTRUTURA QUÍMICA E ACTIVIDADE BIOLÓGICA. ESTUDOS COM HORMONAS PROTEICAS
		<i>Noticiário e Informações</i>
	47	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
	47	UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
	48	REUNIÕES INTERNACIONAIS
	48	PUBLICAÇÕES

Espectro r.p.e. do ião negativo do 2,6-dimetilbifenileno. Ilustração de Luís Filipe de Abreu



REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

A. HERCULANO DE CARVALHO *Director*

C. M. PULIDO *Editor*

F. CARVALHO BARREIRA *Comissão redactorial*

RENATO DA SILVA LEAL

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. INÊS VALENTE SOARES

V. PEREIRA CRESPO *Delegado em Coimbra*

HERNÂNI MAYA *Delegado no Porto*

Editada pela SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por Ferreira da Silva.

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR

SODA PÓVOA

COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE

SAPEC

SIDERURGIA NACIONAL

INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.

LABORATÓRIO SANITAS, LDA.

NITRATOS DE PORTUGAL

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

AMONÍACO PORTUGUÊS

COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS

FIRESTONE PORTUGUESA

INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

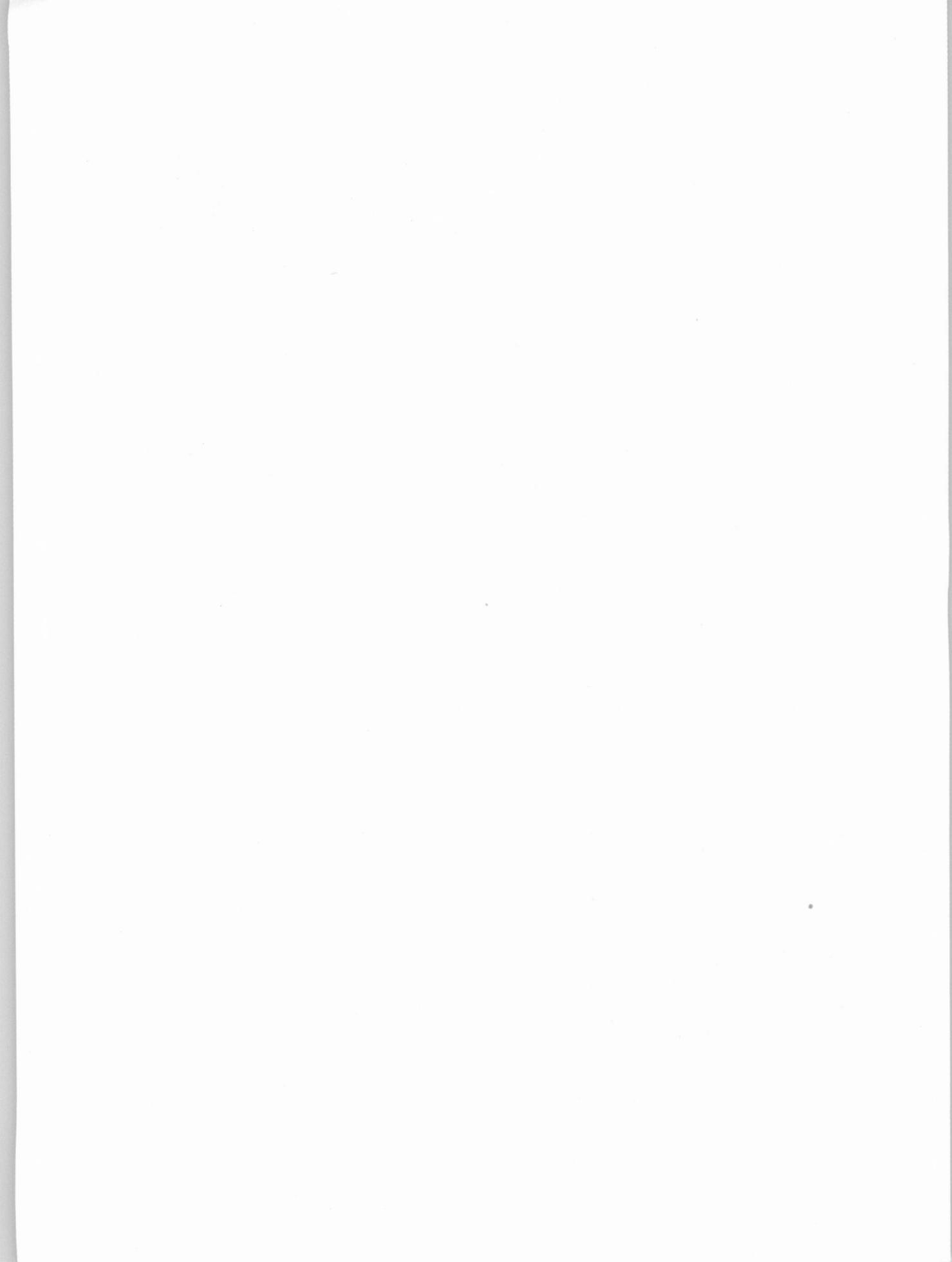
LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração: Faculdade de Ciências — Lisboa 2
e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

Gravuras, composição e impressão: Sociedade Astória, Lda. e
Fotogravura União

Publicação trimestral. N.º avulso: 25\$00. Quatro números: 80\$00



resumos résumés summaries

ESPECTRO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA DOS IÕES POSITIVO E NEGATIVO DO 2,6-DIMETILBIFENILENO

VEIGA, J. dos Santos

Rev. Port. Quím., **6**, 1, (1964) (em português)

Os espectros r.p.e. da solução violeta-azulada em 1,2-dimetoxiletano obtida pela reacção do 2,6-dimetilbifenileno com potássio e da solução rósea em ácido sulfúrico do mesmo composto foram obtidos e analisados. As constantes hiperfinas de separação, relativas aos prótons dos grupos aromáticos CH e grupos metilos, são comparadas com cálculos teóricos pela teoria das orbitais moleculares de densidade de spin do electrão celibatário nos radicais, utilizando o modelo hiperconjugativo introduzido por Coulson e Crawford. Os resultados parecem indicar uma estimativa por excesso do efeito hiperconjugativo, mas as previsões teóricas estão em acordo qualitativo com os resultados experimentais.

ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE OXAZOLIDINAS. OXAZOLIDINAS 2 E N DERIVADAS

SOARES, M. Inês Valente, LAURENT, Pierre A.

Rev. Port. Quím., **6**, 5, (1964) (em português)

Traçaram-se os espectros I.V. da oxazolidina e de 20 derivados (18 em posição 2 e N, 2 em posição N). Atribuíram-se a vibrações do núcleo da oxazolidina as bandas de frequências 1161, 1099, 1027 e 880 cm^{-1} . As bandas de frequências 1354 e 680 cm^{-1} , nos espectros dos derivados, foram relacionadas com a substituição em posição N.

Rev. Port. Quím., **6**, (1964)

ESTUDOS COM A DIFENILCARBAZONA I. PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA DIFENIL CARBAZIDA, DIFENILCARBAZONA E DIFENILCAR- BADIAZONA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA,
M. Legrand de

Rev. Port. Quím., **6**, 22, (1964) (em inglês)

Confirma-se, com base no diagrama de pontos de fusão e espectros no infravermelho, que a difenilcarbazona p.a. comercial é uma associação intermolecular de difenilcarbazona pura e de difenilcarbazida, nas proporções 1:1. Propõem-se novos métodos de separação da difenilcarbazona por extracção contínua líquido-líquido e por cromatografia em camada fina. Indicam-se algumas propriedades físicas e químicas da difenilcarbazida e da difenilcarbazona pura, assim como do seu produto de oxidação, a difenilcarbadiazona, e discute-se a estrutura destes compostos a partir dos espectros no visível, no ultravioleta e no infravermelho.

O FOSFOMOLIBDATO DE AMÓNIO COMO PERMU- TADOR EM DETERMINAÇÕES DE CÉSIO RADIOAC- TIVO NAS ÁGUAS DA CHUVA

FONSECA, A. J. Ribeiro da, MATOS, M. Helena Dias de,
GODINHO, M. Manuela da Cruz

Rev. Port. Quím., **6**, 17, (1964) (em português)

As propriedades de permuta cationica do fosfomolibdato de amónio para os cationes alcalinos foram utilizadas na determinação do teor de ^{137}Cs na água da chuva colhida no LFEN. Apresenta-se uma descrição do método utilizado e seus fundamentos.

ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE CLOROCOMPLEXOS DE RUTÉNIO III

MARQUES, Branca Edmée, SIMÕES, M. Lourdes S.

Rev. Port. Quím., **6**, 29, (1964) (em português)

Estudou-se o comportamento do ruténio III em soluções fortemente clorídricas. Pela análise das curvas espectrais verificou-se que em soluções 6,46 e 6,36 M se estabelece equilíbrio entre os iões $RuCl_6^{3-}$ e os isómeros «cis» e «trans» de $Ru(H_2O)_2Cl_5^{2-}$. Em soluções 5,50 M o equilíbrio contém também o ião $Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$. Calculam-se as constantes de equilíbrio e a partir dos seus valores conclui-se quais as reacções que têm maior probabilidade de se verificar nas soluções 6,46 M a 6,36 M.

notas

EFEITO DO RUBÍDIO NA INCORPORAÇÃO DO ACETATO- $1-^{14}C$ NOS FOSFATIDOS E GLICÉRIDOS DE CORTES HEPÁTICOS

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., **6**, 34, (1964) (em inglês)

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DUM TUBO DE CHUMBO DA ÉPOCA ROMANA (CALDAS DE MONCHIQUE)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., **6**, 35, (1964) (em português)

SPECTRE R. P. E. DES IONS POSITIF ET NEGATIF -DE 2,6-DIMETHYLBIPHENYLENE

VEIGA, J. dos Santos

Rev. Port. Quím., **6**, 1, (1964) (em português)

Les spectres r.p.e. de la solution violet-azurée en 1,2-diméthyléthane, obtenue par réaction du 2,6-diméthylbiphénylène avec de la potasse et de la solution sulfurique rosée du même composé, ont été obtenus et analysés. Les constantes hyperfines de séparation, relatives aux protons des groupes aromatiques CH et des groupes méthyles sont confrontés avec les valeurs théoriques calculées à partir de la théorie des orbitales moléculaires de densité de spin de l'électron célibataire dans les radicaux, en utilisant le modèle hyperconjugatif introduit par Coulson et Crawford. Les résultats paraissent indiquer une estimation en excès de l'effet hyperconjugatif mais les prévisions théoriques sont en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

L'EMPLOI DU PHOSPHOMOLYBDATE D'AMMONIUM COMME ÉCHANGEUR D'IONS DANS LE DOSAGE DU CAESIUM RADIOACTIF DANS LES EAUX DE PLUIE

FONSECA, A. J. Ribeiro da, MATOS, M. Helena Dias de, GODINHO, M. Manuela da Cruz

Rev. Port. Quím., **6**, 17, (1964) (em português)

Les propriétés du phosphomolybdate d'ammonium comme échangeur de cations pour les cations alcalins ont été utilisées pour doser ^{137}Cs dans la pluie recueillie au Laboratoire de Physique et du Génie Nucléaire. On présente une description de la méthode et de ses fondements.

ETUDES AVEC LA DIPHENYLCARBAZONE
I. PURIFICATION ET CARACTERISATION DE LA
DIPHENYLCARBAZIDE, DIPHENYLCARBAZONE ET
DIPHENYLCARBADIAZONE

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA, M. Legrand de

Rev. Port. Quím., **6**, 22, (1964) (em inglês)

Il se confirme, à la suite de diagrammes de points de fusion et de spectres dans l'infrarouge, que la diphenylcarbazone p.a. commerciale, est une association inter-moléculaire de diphenylcarbazone pure et de diphenylcarbazide, dans les proportions de 1:1. De nouvelles méthodes de séparation de la diphenylcarbazone par extraction continue liquide-liquide et par chromatographie sur couche mince sont proposées. Quelques propriétés physiques et chimiques de la diphenylcarbazide et de la diphenylcarbazone pure ainsi que de son produit d'oxydation, la diphenylcarbadiazone, sont indiquées en même temps que l'on discute de la structure de ces composés à partir de spectres dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge.

SPECTRES I. R. DES OXAZOLIDINES. OXAZOLIDINES
2 ET N DÉRIVÉES

SOARES, M. Inês Valente, LAURENT, Pierre A.

Rev. Port. Quím., **6**, 5, (1964) (em português)

Les spectres I.R. de l'oxazolidine et de 20 de ses dérivés (18 en position 2 et N, 2 en position N) furent réalisés. Les bandes de fréquence 1161, 1099, 1027 et 880 cm^{-1} furent attribuées à des vibrations du noyau de l'oxazolidine. Les bandes de fréquences 1354 et 680 cm^{-1} dans les spectres des dérivés furent rapportées à la substitution en position N.

ETUDES SPECTROPHOTOMETRIQUES SUR L'IDENTIFICATION DE CHLOROCOMPLEXES DE RUTHENIUM III

MARQUES, Branca Edmée, SIMÕES, M. Lourdes S.

Rev. Port. Quím., **6**, 29, (1964) (en portugais)

Par voie spectrophotométrique on a pris connaissance du comportement du ruthénium III en solutions fortement chlorhydriques. Par l'analyse mathématique des courbes spectrales, on a reconnu que dans les solutions 6,46 et 6,36 M un équilibre s'établit entre les ions $RuCl_6^{3-}$ et les isomères «cis» et «trans» de $Ru(H_2O)_2Cl_5^{2-}$. Dans les solutions 5,50 M l'équilibre contient aussi l'ion $Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$. Des constantes d'équilibre ont été calculées, et par leurs valeurs on s'est rendu compte des réactions les plus probables dans les solutions 6,46 M à 6,36 M.

notes

L'ACTION DU RUBIDIUM SUR L'INCORPORATION DE L'ACETATE-1-¹⁴C DANS LES PHOSPHATIDES ET GLYCERIDES DE COUPES HEPATIQUES

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., **6**, 34, (1964) (en anglais)

COMPOSITION CHIMIQUE D'UN TUYAU DE PLOMB DE L'EPOQUE ROMAINE (CALDAS DE MONCHIQUE)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., **6**, 35, (1964) (en portugais)

E. P. R. SPECTRUM OF PLUS AND MINUS 2,6-DIMETHYLBIPHENYLENE IONS

VEIGA, J. dos Santos

Rev. Port. Quím., **6**, 1, (1964) (in Portuguese)

The e.p.r. spectra of the violet-blue solution in 1,2-dimethoxyethane, obtained by the reaction of 2,6-dimethylbiphenylene with potassium, and the pink solution in sulphuric acid of the same composition, were obtained and analysed. The hyperfine splitting constants relative to the protons of the aromatic groups CH and methyl groups are compared with theoretical values of the unpaired spin density obtained by molecular orbital theory, using the hyperconjugative model introduced by Coulson and Crawford. The results seem to show an estimate by excess of the hyperconjugative effect, but the theoretical previsions agree qualitatively with the experimental results.

I. R. SPECTRA OF OXAZOLIDINES. 2 AND N DERIVATED OXAZOLIDINES

SOARES, M. Inês Valente, LAURENT, Pierre A.

Rev. Port. Quím., **6**, 5, (1964) (in Portuguese)

I. R. spectra of oxazolidine and of 20 derivatives (18 in positions 2 and N; 2 in position N) were determined. Some of the spectra frequencies were assigned to oxazolidine nucleus vibrations: 1161, 1099, 1027 and 880 cm^{-1} . The frequencies 1354 and 680 cm^{-1} were correlated with N substitution.

Rev. Port. Quím., **6**, (1964)

STUDIES WITH DIPHENYLCARBAZONE
I. PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF DIPHENYLCARBAZIDE, DIPHENYLCARBAZONE AND DIPHENYLCARBADIAZONE

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA, M. Legrand de

Rev. Port. Quím., **6**, 22, (1964) (in English)

Melting-point diagram and spectra confirm that commercial AnalaR diphenylcarbazone is an 1:1 intermolecular compound of diphenylcarbazide and pure diphenylcarbazone. Methods of separation by continuous liquid-liquid extraction and thin-layer chromatography are proposed. Some physical and chemical properties of diphenylcarbazone and of its reduced and oxidised forms, diphenylcarbazide and diphenylcarbazone, respectively, are reported.

AMMONIUM PHOSPHOMOLYBDATE AS ION-EXCHANGER ON RADIOACTIVE CAESIUM DETERMINATION IN RAIN WATER

FONSECA, A. J. Ribeiro da, MATOS, M. Helena Dias de, GODINHO, M. Manuela da Cruz

Rev. Port. Quím., **6**, 17, (1964) (in Portuguese)

The properties of ammonium phosphomolybdate as cationic exchanger for the alkali metals were used for determination of ¹³⁷Cs in rain water collected in Sacavém, at «Laboratório de Física e Engenharia Nuclear». The method used and its bases are presented.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES ON THE IDENTIFICATION OF RUTHENIUM III CHLOROCOMPLEXES

MARQUES, Branca Edmée, SIMÕES, M. Lourdes S.

Rev. Port. Quím., **6**, 29, (1964) (in Portuguese)

The behaviour of the ruthenium III has been studied in solutions 6.46, 6.36 and 5.50 M in hydrochloric acid. The concentrations of the complex species existing in the equilibrium have been calculated by mathematical means applied to spectrophotometric experimental data. The equilibrium established between the complexes of the 6.46 M and 6.36 M solutions has been presumed, attending to the proximity of the calculated values of the equilibrium constant.

notes

THE INCORPORATION OF ACETATE-1-¹⁴C INTO THE PHOSPHATIDES AND GLYCERIDES OF LIVER SLICES AS AFFECTED BY RUBIDIUM

LEAL, R. S.

Rev. Port. Quím., **6**, 34, (1964) (in English)

CHEMICAL COMPOSITION OF A ROMAN WATER PIPE FROM CALDAS DE MONCHIQUE

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., **6**, 35, (1964) (in Portuguese)

ESPECTROS DE RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA DOS IÕES POSITIVO E NEGATIVO DO 2,6-DIMETILBIFENILENO ⁽¹⁾

Os espectros r.p.e. da solução violeta-azulada em 1,2-dimetoxiletano obtida pela reacção do 2,6-dimetilbifenileno com potássio e da solução rósea em ácido sulfúrico do mesmo composto, foram obtidos e analisados. As constantes hiperfinas de separação, relativas aos prótons dos grupos aromáticos CH e grupos metilo, são comparadas com cálculos teóricos pela teoria das orbitais moleculares de densidade de spin do electrão celibatário nos radicais, utilizando o modelo hiperconjugativo introduzido por Coulson e Crawford. Os resultados parecem indicar uma estimativa por excesso do efeito hiperconjugativo, mas as previsões teóricas estão em acordo qualitativo com os resultados experimentais.

J. DOS SANTOS VEIGA ⁽²⁾

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica (I. A. C.)
Laboratório Químico da Universidade de Coimbra

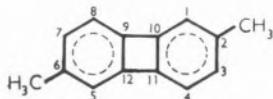
1 — INTRODUÇÃO

O estudo de moléculas contendo o anel de ciclobutadieno tem atraído a atenção de grande número de investigadores, visto constituir o mais pequeno anel para o qual se podem representar estruturas de Kekulé, apesar de o seu sistema de electrões π não obedecer à regra $4n + 2$.

Vários hidrocarbonetos contendo o anel de ciclobutadieno têm sido preparados ⁽¹⁾ e variados cálculos efectuados, utilizando o método das orbitais moleculares ou o das ligações de valência, no sentido de interpretar as propriedades físicas e a reactividade destes compostos.

Recentemente foram analisados os espectros de ressonância paramagnética electrónica (r.p.e.) dos iões negativo e positivo do bifenileno e compararam-se os valores experimentais das densidades de spin celibatário, com cálculos teóricos pelo método das orbitais moleculares ⁽²⁾.

Neste trabalho estudam-se os espectros r.p.e. dos iões-radicaís positivo e negativo dum derivado do bifenileno, o 2,6-dimetilbifenileno ⁽³⁾.



2 — PARTE EXPERIMENTAL; ESPECTROS

O ião negativo do 2,6-dimetilbifenileno foi preparado pelo método usual de reacção com potássio em 1,2-dimetoxiletano na ausência de ar e de água ⁽³⁾.

O ião positivo obteve-se por dissolução de alguns miligramas do composto em ácido sulfúrico a 98%. O registo dos espectros foi efectuado num espectrómetro Varian.

2.1 — ANLÍO

O espectro da solução azul-violeta formada pela reacção do composto com potássio é apresentado na fig. 1, em que a reconstrução por baixo foi baseada nas seguintes constantes hiperfinas:

$$a_{\text{H}}^3 = 2,35 \text{ gauss}; a_{\text{H}}^1 = 0,30 \text{ gauss e } a_{\text{CH}_3} = 3,00 \text{ gauss}$$

Não se usou a constante hiperfina de separação de menor valor e que supomos muito próxima de 0,1 gauss, a qual, como facilmente se deduz, explicará

⁽¹⁾ Os resultados deste trabalho foram apresentados ao XXVII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências.

⁽²⁾ Bolseiro da Organização do Tratado do Atlântico Norte.

⁽³⁾ A amostra de 2,6-dimetilbifenileno utilizada nas investigações foi-nos gentilmente cedida pelo Dr. Maitland (Universidade de Cambridge).

as riscas que a reconstrução não inclui em comparação com o espectro experimental.

A análise completa só foi possível por estudo cuidadoso das extremidades do espectro de absorção, utilizando grande amplificação e muito pequena velocidade de registo. Na figura a extremidade para valores do campo magnético maiores é apresentada com grande amplificação no canto superior direito.

2.2 — CATIAO

Quando se dissolve o composto em ácido sulfúrico concentrado forma-se uma solução de cor rósea cujo espectro r.p.e. está representado na fig. 2.

demos acrescentar que as outras duas constantes hiperfinas de separação por protões de grupos aromáticos CH são menores que 0,2 gauss.

3 — INTERPRETAÇÃO TEÓRICA UTILIZANDO O MÉTODO DAS ORBITAIS MOLECULARES

Pela análise das constantes hiperfinas verifica-se uma certa variação ao passar-se do ião negativo para o ião positivo, cuja explicação será um dos objectivos da interpretação teórica.

As variações observadas nas constantes hiperfinas relativas a protões dos anéis aromáticos e a protões de grupos metilo, nos iões negativos e positivos

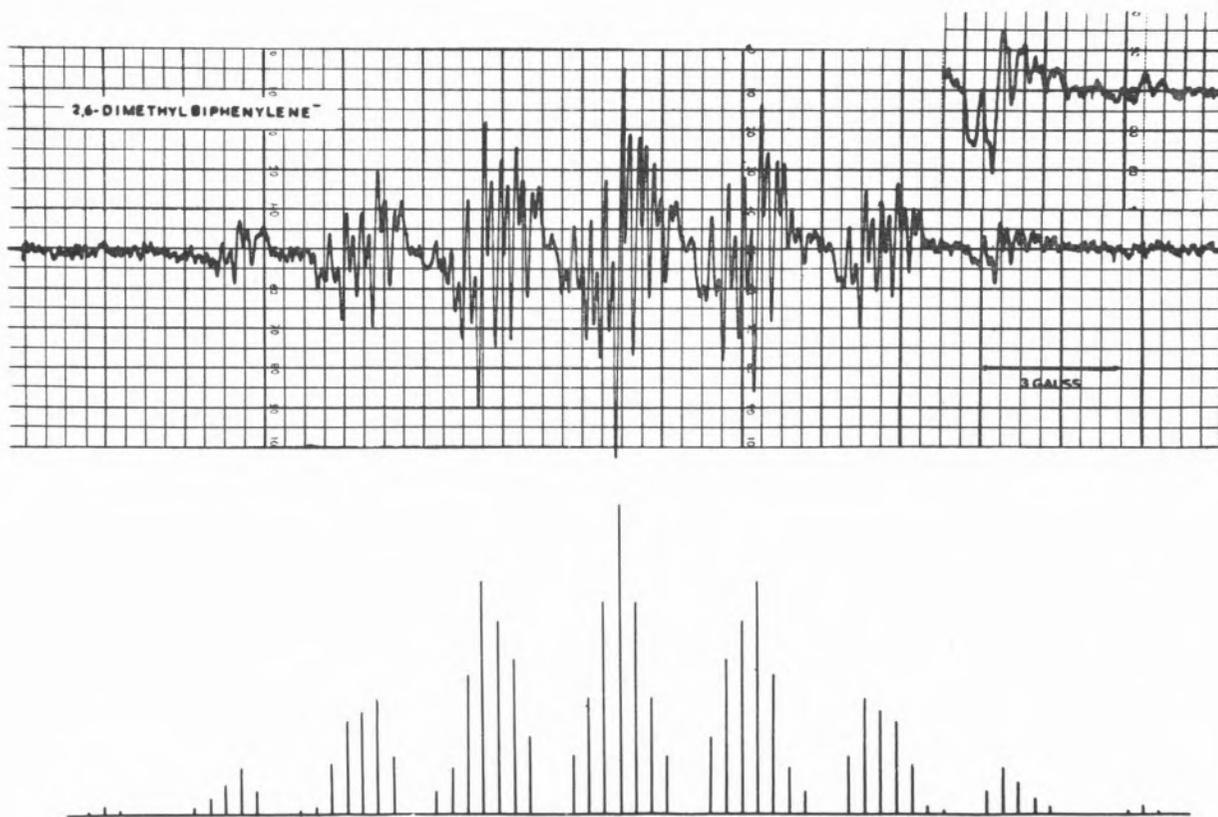


Fig. 1

Na reconstrução teórica foram usadas duas constantes hiperfinas com os valores 4,60 gauss (relativa aos protões dos grupos metilo) e 4,25 gauss (relativa a dois protões equivalentes de grupos aromáticos CH). É evidente que a reconstrução está em acordo com o espectro através das suas riscas principais, e, embora não fosse possível obter melhor resolução, po-

do 9-metilantraceno e 9,10-dimetilantraceno foram objecto dum estudo por BOLTON, CARRINGTON e MCLACHLAN (4). Estes autores utilizaram um modelo hiperconjugativo para os grupos metilo semelhante ao introduzido por COULSON e CRAWFORD (5). Assim, aqueles cientistas verificaram que as razões entre as constantes hiperfinas prótonicas de separação nos

derivados do antraceno e no composto não substituído estão em acordo com as correspondentes razões entre as densidades de *spin* celibatário calculadas. Além disso, os valores das constantes de separação relativas aos grupos metilo são explicados através da verdadeira densidade π de *spin* celibatário que o modelo hiperconjugativo determina nos prótons do grupo metilo.

Utilizando os parâmetros de BOLTON *et al.* (4), $\alpha_{CH_3} = \alpha + 1,5\beta$ e $\beta_{C,CH_3} = 0,5\beta$, onde α e β são os usuais parâmetros de Coulomb e ressonância para um hidrocarboneto, e a correcção adicional $\beta_{9,10} = \frac{2}{3}\beta$ para as ligações $\overline{9,10}$ e $\overline{11,12}$ (2), calcularam-se as densidades de *spin* celibatário para os

posições 1 e 4, as variações observadas nas constantes hiperfinas relativas às outras posições dos anéis aromáticos, em comparação com os valores dos iões positivo e negativo do bifenileno, são satisfatoriamente explicadas.

Na tabela II são apresentadas as razões das constantes hiperfinas de separação para a posição 3 nos iões-radicaís substituído e não substituído do bifenileno em comparação com as razões das densidades teóricas de *spin* celibatário.

Parece não oferecer dúvida que o presente tratamento prevê uma distribuição do electrão celibatário nos iões-radicaís de acordo com os dados experimentais.



Fig. 2

iões do 2,6-dimetilbifenileno, as quais vêm indicadas na tabela I, em comparação com os valores das constantes experimentais de separação.

Se com base nos cálculos teóricos supusermos que a menor das constantes de separação corresponde nos iões positivo e negativo do 2,6-dimetilbifenileno às

Finalmente, com base nos resultados obtidos, a separação pelo grupo metilo no ião positivo deveria ser cerca de 5,2 vezes maior que no ião negativo, enquanto que experimentalmente se verifica ser 1,53. O outro mecanismo proposto (6) para a separação pelo grupo metilo (polarização de *spin* nas ligações σ

Tabela I

Iões-radicaís do 2,6-dimetilbifenileno	Constantes hiperfinas de separação (em gauss) e densidades teóricas de spin			
	Posição 1	Posição 3	Posição 4	Metilo
Anião	0,30 (0,017)	2,35 (0,087)	~ 0,1 (0,012)	3,00 ($\rho_2 = 0,092$) ($\rho_{CH_3} = 0,005$)
Catião	$\leq 0,2$ (0,005)	4,25 (0,104)	$\leq 0,2$ (0,013)	4,60 ($\rho_2 = 0,089$) ($\rho_{CH_3} = 0,026$)

(Os números em parêntesis representam as densidades de spin calculadas).

dos grupos metilo devido à densidade de spin no átomo de carbono trigonal) relaciona a constante de separação com a densidade de spin no átomo de carbono do anel ao qual se liga o grupo metilo. Cálculos de orbitais moleculares que consideram o efeito indutivo nesse átomo de carbono (parâmetro de Coulomb $\alpha\text{-}\delta\beta$, com $0 < \delta < 0,4$) conduzem a separações hiperfinas pelo grupo metilo no ião negativo ligeiramente maiores que no ião positivo.

Tabela II

Iões-radicaís	Razão experimental das constantes	Razão teórica das densidades
Anião	0,82	0,93
Catião	1,15	1,11

Destes resultados parece concluir-se que neste caso o efeito hiperconjugativo é considerado em excesso, embora as previsões teóricas estejam em acordo qualitativo com os nossos resultados experimentais.

AGRADECIMENTOS

Muito agradecemos ao Prof. H. C. LONGUET-HIGGINS, F. R. S., e ao Dr. A. CARRINGTON, do Departamento de Química Teórica da Universidade de Cambridge, e aos Profs. A. J. ANDRADE DE GOUVEIA e F. PINTO COELHO, do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, o interesse manifestado pela realização deste trabalho.

SUMMARY

The e.p.r. spectra of the violet-blue solution in 1,2-dimethoxyethane, obtained by the reaction of 2,6-dimethylbiphenylene with potassium, and the pink solution in sulphuric acid of the same compound, were obtained and analysed. The hyperfine splitting constants relative to the protons of the aromatic groups CH and methyl groups are compared with theoretical values of the unpaired spin density obtained by molecular orbital theory, using the hyperconjugative model introduced by Coulson and Crawford. The results seem to show an estimate by excess of the hyperconjugative effect, but the theoretical previsions agree qualitatively with the experimental results.

BIBLIOGRAFIA

1. Baker, W., «Non-Benzenoid Aromatic Compounds», Interscience, New York, 1959.
2. Carrington, A. e Veiga, J. dos S., *Mol. Phys.*, **5**, 285 (1962).
3. Veiga, J. dos S., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Coimbra* (1964). Em publicação.
4. Bolton, J. R., Carrington, A. e McLachlan, A. D., *Mol. Phys.*, **5**, 31 (1962).
5. Coulson, C. A. e Crawford, V. A., *J. Chem. Soc.*, 2052 (1953).
6. McLachlan, A. D., *Mol. Phys.*, **1**, 233 (1958).

Traçaram-se os espectros IV da oxazolidina e de 20 derivados (18 em posição 2 e N, 2 em posição N). Atribuíram-se a vibrações do núcleo da oxazolidina as bandas de frequências 1161, 1099, 1027 e 880 cm^{-1} . As bandas de frequências 1354 e 680 cm^{-1} , nos espectros dos derivados foram relacionadas com a substituição em posição N.

ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE OXAZOLIDINAS. OXAZOLIDINAS 2 E N DERIVADAS

MARIA INÉS VALENTE SOARES
PIERRE A. LAURENT(*)

Grupo de Laboratórios de Química e de Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa-6

1 — INTRODUÇÃO

Os espectros de vibração das oxazolidinas têm sido pouco estudados. Em 1952, BERGMANN e col. (1) fizeram o estudo de algumas oxazolidinas como tentativa de atribuição de bandas características apresentando como tal um triplete a 1189/1149 cm^{-1} , 1139/1116 cm^{-1} e 1118/1080 cm^{-1} .

Em 1963, HABERMEHL (2) retomou o problema estudando uma série de derivados da oxazolidina, de estrutura complexa e elevada massa molecular. Não encontrou o triplete indicado por BERGMANN em todos os compostos estudados, mas verificou em todos eles a existência de uma banda a 810/890 cm^{-1} , já apresentada por SENKUS (3), em 1945, como característica do núcleo pentagonal. No presente trabalho realizou-se o estudo de alguns derivados da oxazolidina em posições N e 2, muito simples. Foram utilizados 19 derivados.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos estudados encontram-se indicados no quadro I e foram preparados no Laboratório de Química Orgânica do Instituto Nacional de Investigação Industrial.

2.1 — TÉCNICA

Os espectros foram traçados num espectrofotómetro de feixe duplo — Perkin Elmer 21 — com prisma de NaCl.

Os compostos, todos líquidos, empregaram-se directamente sob a forma de filme, entre lâminas de NaCl, com espessuras variando entre 0,025 e 0,1 mm. Como referência para a medição da frequência das bandas obtidas utilizaram-se bandas de vapor de água, anidrido carbónico e amoníaco.

2.2 — RESULTADOS

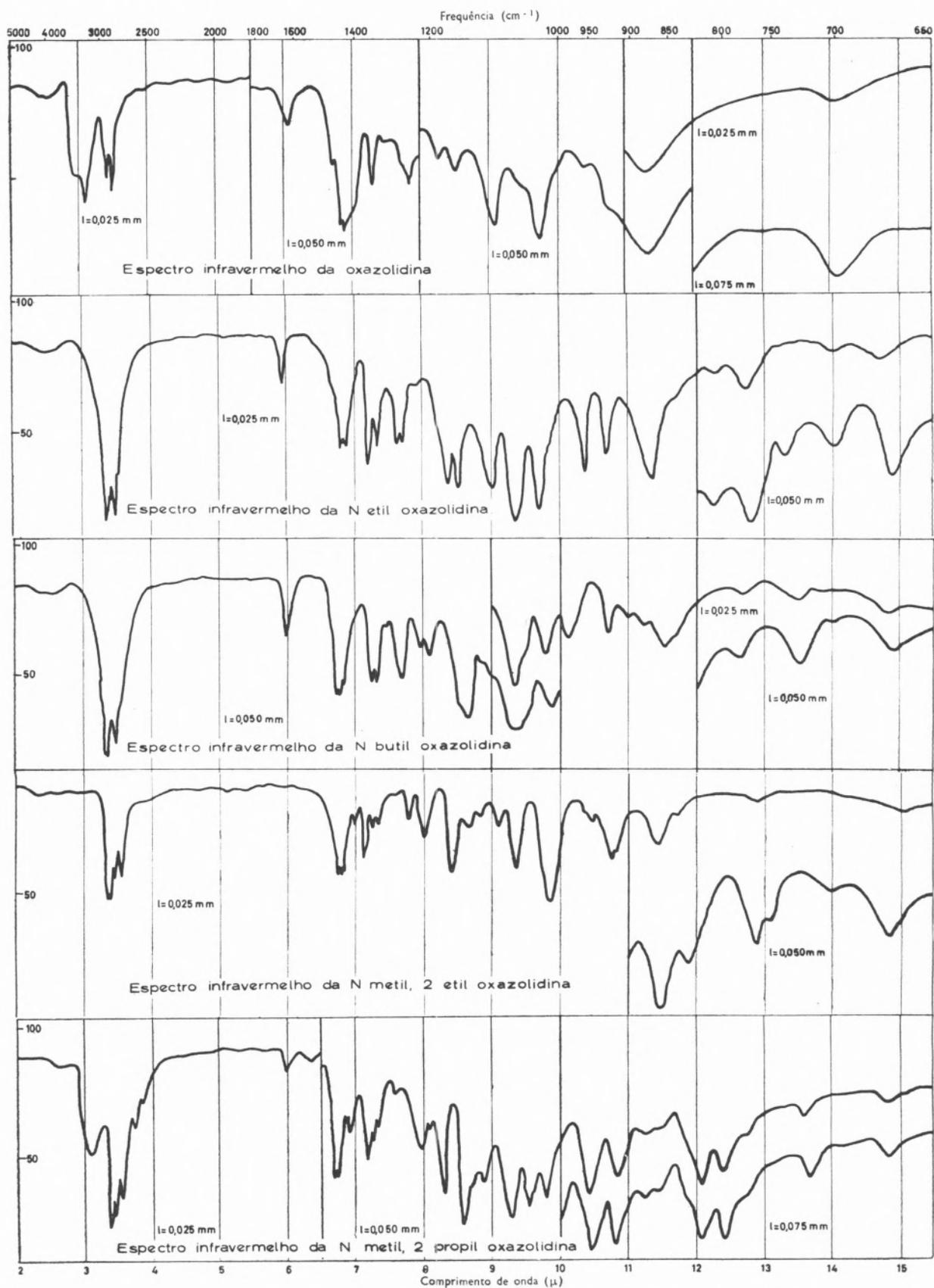
Apresentam-se os 20 espectros traçados entre 5000 e 650 cm^{-1} . Nas tabelas de frequências figuram somente as bandas de 2000 a 650 cm^{-1} , já que entre 5000 e 2000 cm^{-1} a dispersão do prisma de NaCl é fraca.

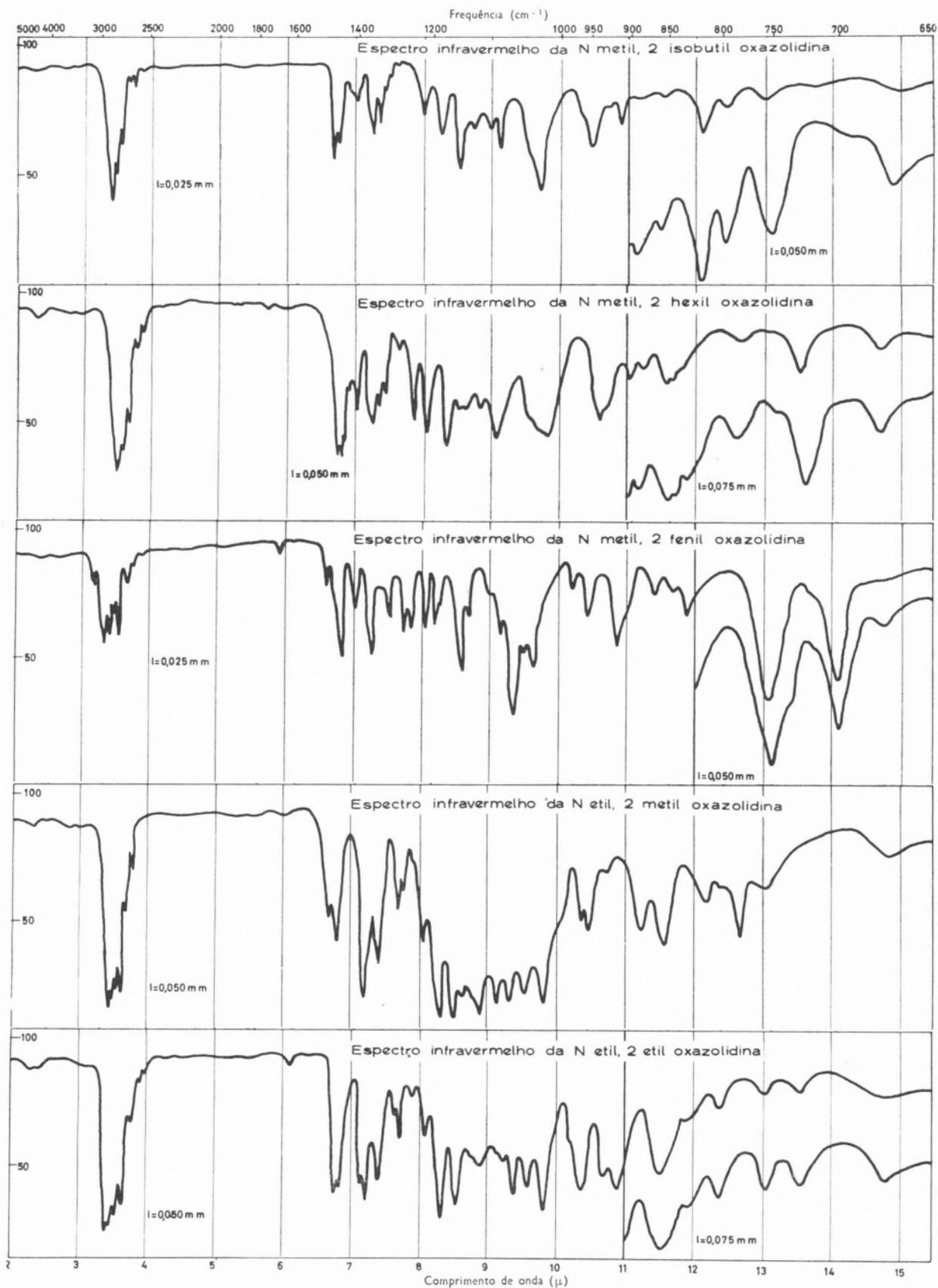
Os resultados obtidos foram comparados com os indicados na literatura para a pirrolidina (4), o ciclo-pentano (4) e o tetra-hidrofurano (5). Nos quadros II, III, IV e V apresentam-se as frequências das bandas dos espectros traçados.

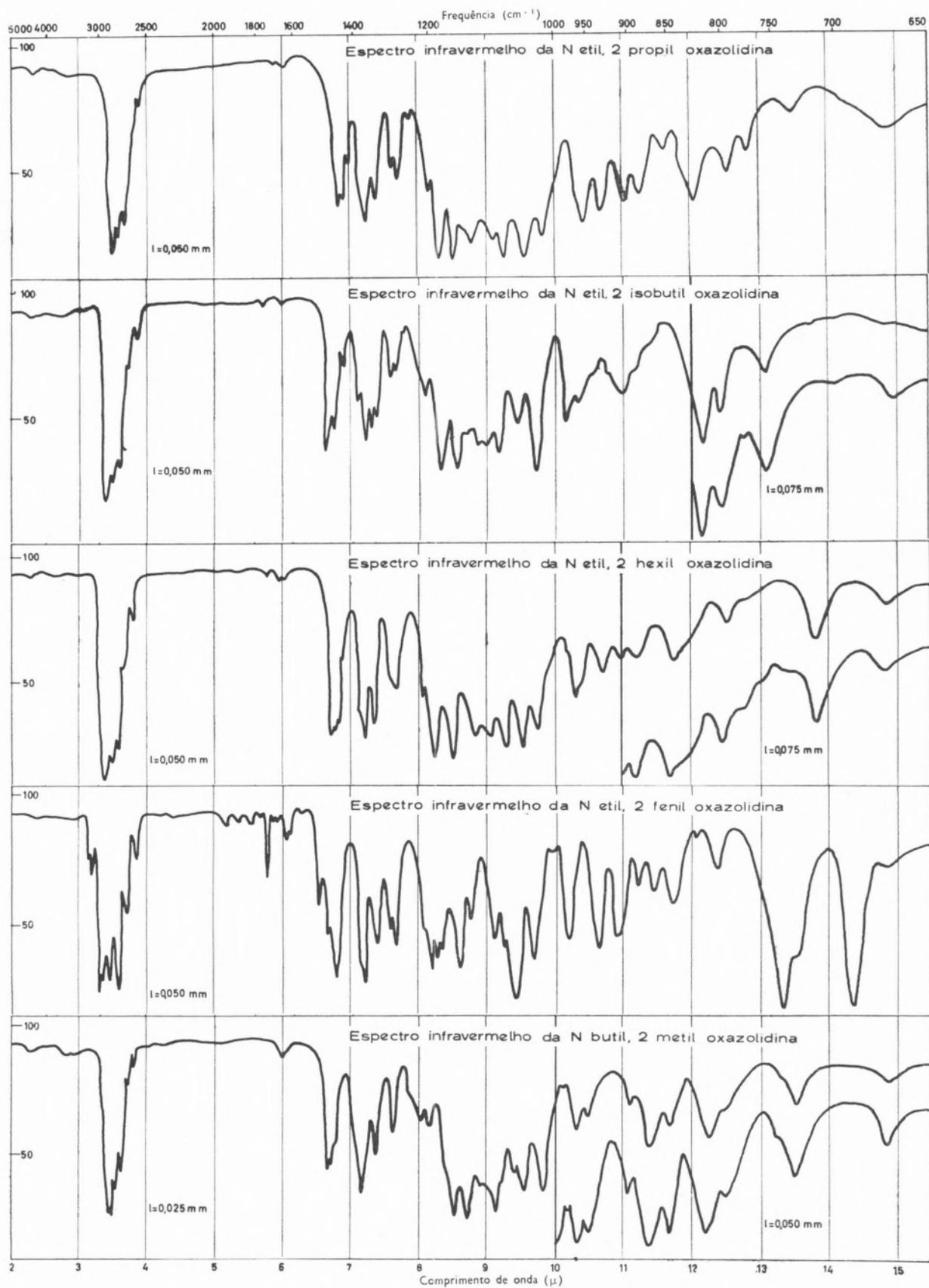
3 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

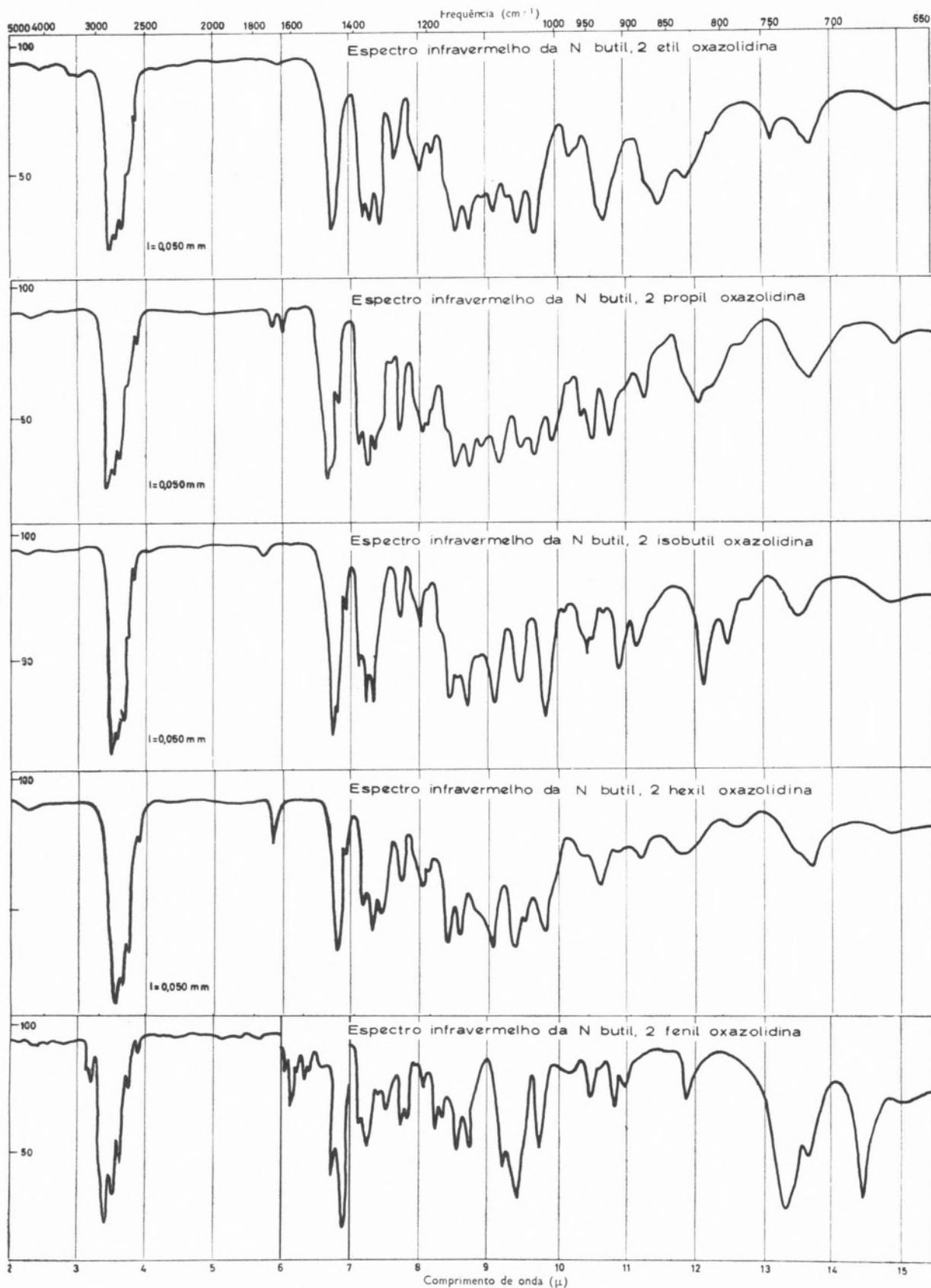
Para facilitar a comparação das frequências das bandas respectivas, os compostos foram divididos em quatro grupos.

* Endereço actual — Faculté des Sciences — Tananarive — Madagáscar.

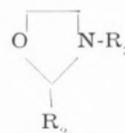








Quadro I
DERIVADOS ESTUDADOS



R ₃			R ₂					
—CH ₃	—	—	—C ₂ H ₅	—C ₃ H ₇	—CH ₂ -CH	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—C ₆ H ₁₃	—C ₆ H ₅
—C ₂ H ₅	H	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—C ₃ H ₇	—CH ₂ -CH	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—C ₆ H ₁₃	—C ₆ H ₅
—C ₄ H ₉	H	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—C ₃ H ₇	—CH ₂ -CH	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—C ₆ H ₁₃	—C ₆ H ₅

3.1 — PRIMEIRO GRUPO
OXAZOLIDINA E OXAZOLIDINAS N SUBSTITUÍ-
DAS

Quadro II



Oxazolidina	N etil oxazolidina	N butil oxazolidina
—	1750 M	1750 M
1657 M	1674 M	1685 F
1487 ep	—	—
1465 f	1470 F	1474 M
1459 M	1463 F	1461 M
—	1444 F	1440 M
1373 F	1384 F	1382 F
—	1354 F	1364 F
—	—	1340 f
1333 f	—	—
1302 ep	1305 F	1310 F
—	1295 F	—
1286 M	—	—
—	—	1265 M
—	—	1243 M
1201 M	—	—
—	1188 F	1178 f
1161 M	1160 F	1162 F
—	—	1126 f
—	1109 F	1113 ep
1099 F	1066 F	1071 FF
1027 F	1024 F	1020 F
—	—	993 M
962 M	965 F	—
923 ep	928 F	932 M
—	—	911 f
880 F	888 F	895 M
—	—	879 ep
—	858 f	—
—	841 f	—
—	812 F	—
—	—	787 M
—	779 F	—
—	738 M	737 larga
—	712 M	716 f
704 M	—	—
—	679 F	677 larga

3.1.1 — Região de 3000 a 1250 cm⁻¹

Nesta região são de esperar bandas características das vibrações planas do núcleo pentagonal, associadas a bivações de deformação dos grupos CH₂ do núcleo e dos grupos CH₂ e CH₃ dos substituintes.

1657 cm⁻¹ — banda larga e mal definida correspondendo certamente às bandas a 1674 e 1685 cm⁻¹ dos N derivados, embora estas sejam mais intensas e mais bem definidas.

1465 e 1459 cm⁻¹ — bandas muito intensas que aparecem também, igualmente fortes, nos N derivados a 1470/1474 e 1463/1461 cm⁻¹.

A banda de frequência superior pode ser atribuída a uma vibração do núcleo, mas será sempre difícil de reconhecer por se envolver com as bandas de deformação dos grupos metilénicos.

1373 cm⁻¹ — banda muito nítida e intensa que aparece em todos os derivados estudados e é pouco sensível à variação de massa dos substituintes.

Esta banda é também difícil de atribuir *a priori*, pois pode corresponder a uma vibração do ciclo ou a deformação dos grupos CH₂. Poderíamos ainda pensar numa vibração de deformação δ CH₃ se a banda não surgisse também no espectro da oxazolidina, pelo que esta hipótese se pode abandonar.

1302 cm⁻¹ — banda fraca que aparece em todos os derivados estudados, variando entre 1307 e 1311 cm⁻¹ em todas as oxazolidinas N substituídas.

Há, portanto, independência do substituinte em posição N e aumento de frequência com o aumento de massa do substituinte em posição 2. É uma banda interessante, pois apresenta uma variação de frequência diminuta.

3.1.2 — Região de 1250 a 1000 cm^{-1}

1161 cm^{-1} — banda forte que se apresenta praticamente insensível à variação de massa dos substituintes.

Dadas as suas características de intensidade e frequência, deverá corresponder a uma vibração do núcleo. Poder-se-á falar numa vibração ν C-N, embora o átomo de azoto vibre conjuntamente com os átomos de carbono do núcleo.

1099 cm^{-1} — banda intensa cuja frequência varia com a massa do substituinte em posição 2 e que corresponde às bandas a 1066 e 1071 cm^{-1} respectivamente na N etil e na N butil oxazolidinas.

Esta banda corresponde à vibração ν C-O-C.

1027 cm^{-1} — banda de forte intensidade e muito bem definida que baixa de frequência com o aumento de massa do substituinte em posição N.

3.1.3 — Região de 1000 a 650 cm^{-1}

880 cm^{-1} — banda muito intensa e larga cujo máximo é difícil de localizar.

3.1.4 — Oxazolidinas N substituídas

Todas as oxazolidinas N substituídas, substituídas ou não em posição 2, apresentam as seguintes bandas comuns:

1357/1369 cm^{-1} — banda intensa e muito bem definida. A sua atribuição deve fazer-se aos grupos alquídicos em posição N correspondendo a uma vibração de deformação.

668/698 cm^{-1} — banda muito intensa e larga, com uma frequência entre 665 e 700 cm^{-1} .

3.2 — SEGUNDO GRUPO

OXAZOLIDINAS N METIL SUBSTITUÍDAS

3.2.1 — Região de 200 a 1200 cm^{-1}

A primeira banda importante nesta região é a banda a 1647/1657 cm^{-1} , que não aparece na N metil 2 fenil oxazolidina.

Além das bandas a 1471/1476, 1456/1463, 1384/1394, 1307/1312 cm^{-1} , os N metil derivados apresentam as seguintes bandas:

1428/1431 cm^{-1} — banda de média intensidade, que para os substituintes de maior massa, em posição 2, se desdobra num dublete.

1347/1357 cm^{-1} — banda de intensidade média. Esta banda aparece também nas outras oxazolidinas N substituídas.

1249/1252 cm^{-1} — banda muito intensa e sem correspondência nos outros derivados em posição N.

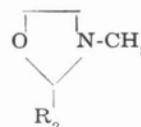
1212/1216 cm^{-1} — banda muito intensa pouco sensível à variação de massa dos substituintes em posição 2.

3.2.2 — Região de 1200 a 650 cm^{-1}

1142 cm^{-1} — banda da fraca intensidade e insensível à variação de massa dos substituintes em posição 2.

920/909 cm^{-1} — banda bem definida e de média intensidade.

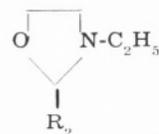
Quadro III
OXAZOLIDINAS N METIL SUBSTITUIDAS



C_2H_5	C_3H_7	$\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C_6H_{13}	C_6H_5
—	—	—	1745 f	—
—	—	—	—	1700 M
1657 F	1649 M	1647 M	1656 f	—
—	—	—	—	1600 M
—	—	—	—	1586 M
—	—	—	—	1495 M
1476 F	1473 F	1471 F	1471 F	1473 f
1470 F	—	—	—	—
1461 F	1463 F	1456 F	1461 F	1457 F
—	1440 f	—	—	—
1428 M	1427 M	1431 M	1431 ep	1421 F
—	—	1423 M	1423 M	—
1394 F	1389 F	1385 F	1385 F	1384 FF
1369 M	1369 F	1368 M	1366 M	1356 f
1352 M	1351 M	1357 M	1347 M	1341 F
1311 M	1312 M	1309 M	1307 F	1310 F
1301 f	—	—	—	—
—	—	—	—	1294 F
—	1287 f	1374 ep	—	—
1252 F	1253 F	1249 F	1250 F	1251 F
—	1235 f	—	—	1222 F
1216 F	1213 F	1212 F	1213 F	1207 F
1168 F	1166 F	1164 F	1165 F	1163 F
1142 F	1142 F	1140 ep	1142 f	1141 M
—	—	1130 M	—	—
1119 M	1122 M	1109 M	1124 f	1100 M
—	—	—	1108 f	—
1091 M	1088 F	1076 F	1090 F	1078 F
1071 F	—	—	—	—
—	1058 M	—	—	1055 F
—	—	—	1043 ep	—
1028 F	1033 M	1036 ep	1032 ep	1038 M
—	—	1024 F	1022 F	1028 F
—	1016 F	—	—	—
971 f	—	—	—	975 M
958 M	955 F	—	963 ep	957 F
—	—	—	947 M	—
935 F	—	937 f	937 M	924 FF
920 M	916 F	918 M	909 M	—
—	887 M	896 M	893 M	890 F
866 F	860 M	869 M	857 M	862 F
—	—	—	850 M	—
839 M	—	—	834 M	844 F
—	829 F	826 F	—	—
—	809 F	807 F	—	—
—	797 ep	782 F	782 M	—
764 F	767 f	—	751 f	757 FF
748 M	742 M	—	—	—
—	—	—	723 F	712 f
701 f	702 f	705 M	—	702 F
672 M	674 M	672 M	667 M	675 M

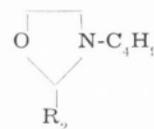
Quadro IV

OXAZOLIDINAS N ETIL SUBSTITUIDAS



∇ CH ₃	∇ C ₂ H ₅	∇ C ₃ H ₇	∇ CH ₂ CH < $\frac{CH_3}{CH_3}$	∇ C ₆ H ₁₃	∇ C ₆ H ₅
—	—	—	—	—	1783 f
—	—	—	—	1742 f	—
—	—	—	1726 f	—	—
—	—	—	—	1680 F	1678 F
1640 M	1645 M	1647 f	1646 M	1650 f	1649 F
1607 M	—	—	—	—	1601 M
—	—	—	—	—	1587 f
—	—	—	—	—	1546 f
—	—	—	—	—	1495 M
1475 F	1470 F	1471 F	1470 F	1470 F	1472 M
—	—	1463 F	—	1461 M	—
1453 F	1462 F	1460 F	1452 F	1457 M	1458 F
—	—	1437 M	1432 M	1435 ep	—
1395 F	1394 M	1385 F	1396 F	1385 F	1383 F
—	1386 F	—	1384 F	—	—
—	—	—	1368 M	—	—
1352 F	1355 F	1357 F	1357 M	1355 F	1346 F
1304 M	1310 f	1307 M	1307 M	1308 M	1311 M
1291 M	1294 F	1293 M	1292 M	1293 F	1298 F
—	—	—	1272 f	—	—
—	1262 f	1260 f	—	—	—
1250 f	—	—	—	—	—
1235 M	1234 M	1232 M	1230 M	1233 M	1230 ep
—	—	—	—	—	1221 F
1205 F	1204 F	1205 F	1205 F	1203 F	1206 M
—	—	—	—	—	1193 M
1161 F	1161 F	1162 F	1161 F	1159 F	1157 F
1143 f	—	—	1144 F	—	—
1130 f	1125 M	1124 M	1123 f	1124 M	1133 M
1115 M	—	1100 M	1107 f	1105 M	—
1089 F	1083 M	1082 F	1083 F	1083 F	1098 M
1069 F	1069 F	—	—	—	1076 ep
—	1049 F	1047 F	1054 F	1055 F	1060 F
1039 F	1038 F	1022 F	1027 F	1029 F	1027 F
—	—	—	—	—	1002 f
—	980 ep	—	977 F	977 f	983 F
959 M	961 F	963 F	958 M	960 F	—
949 M	—	—	—	951 M	945 F
—	937 F	938 F	—	—	—
919 f	916 F	910 M	920 f	923 M	916 F
—	—	910 M	910 M	907 f	—
882 F	862 F	889 M	896 M	892 f	886 M
857 F	862 F	858 M	867 ep	858 F	861 M
—	—	—	—	—	843 M
824 M	836 f	830 F	827 F	—	—
811 ep	808 M	803 F	805 F	804 M	805 M
797 F	—	786 M	—	784 ep	—
775 M	765 M	—	762 F	769 ep	758 F
—	739 M	741 M	—	—	739 M
713 f	—	—	712 f	724 F	—
—	—	—	—	—	696 F
680 M	677 M	* 665 M	672 F	674 M	668 M

Quadro V
OXAZOLIDINAS N BUTIL SUBSTITUÍDAS



$\begin{array}{c} \vee \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \vee \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \vee \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \vee \\ \text{CH}_2\text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \vee \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	$\begin{array}{c} \vee \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
—	—	—	—	—	1759 M
—	—	1735 M	—	—	—
—	—	1720 M	1724 M	—	—
—	—	—	—	—	1708 f
—	—	1698 M	—	1684 M	1688 f
1631 M	1634 M	1649 f	1626 f	—	1652 f
—	—	—	—	—	1605 f
—	—	—	—	—	1591 f
—	—	—	—	—	1496 M
1471 F	1470 F	1468 F	1471 F	1471 F	1470 F
1462 F	1465 F	1461 ep	—	1458 M	1459 F
—	—	1439 M	1433 M	1447 f	—
—	—	1401 f	1399 M	1399 M	1392 f
1396 F	1396 F	1386 F	1384 F	1383 F	1380 M
—	1381 F	—	—	—	—
1351 F	1360 F	1369 F	1368 F	1369 F	1359 F
—	—	—	—	1363 F	—
—	—	1330 f	—	—	1346 f
1307 M	1307 M	1311 M	1307 M	1308 M	1311 M
—	—	—	—	—	1294 M
—	—	—	—	—	1289 f
1270 ep	—	—	1270 ep	1270 ep	—
1246 M	1247 M	1252 F	1248 M	1247 M	1250 f
1229 M	1227 M	1242 f	—	—	—
—	—	1230 f	1226 f	1229 f	1217 M
1205 f	—	1206 ep	—	—	1205 M
1186 F	1190 F	1193 F	1188 F	1188 F	1179 F
—	—	—	1170 ep	—	—
1159 F	1158 F	1163 F	1158 F	1155 F	1156 M
1130 f	1121 f	1125 F	1128 ep	1125 M	—
1115 ep	—	—	—	—	—
1100 F	1103 M	1102 F	1103 F	1101 F	—
1087 ep	1080 M	1073 F	1074 F	1068 F	1086 F
1058 f	1061 F	1048 F	—	1052 M	1065 F
1045 M	—	—	—	—	—
1011 M	1028 F	1019 F	1027 F	1027 F	1028 F
—	—	—	999 f	—	1001 f
977 f	977 M	984 M	—	—	986 ep
958 M	—	965 F	963 M	960 f	957 M
944 M	—	946 F	956 ep	—	—
—	928 F	—	935 ep	932 M	925 M
—	—	919 F	918 M	—	912 f
902 f	—	903 ep	—	—	—
886 F	882 ep	888 F	898 M	892 f	892 ep
858 F	866 F	—	—	853 M	865 f
814 F	820 ep	821 M	825 F	—	812 f
798 M	—	790 M	781 ep	783 F	—
—	760 M	—	—	—	748 F
739 M	742 M	737 F	741 M	734 M	736 F
—	—	—	—	724 F	—
672 M	668 M	677 M	668 M	—	698 F

3.3 — TERCEIRO GRUPO

OXAZOLIDINAS N ETIL SUBSTITUÍDAS

Os espectros das N etil oxazolidinas 2 substituídas apresentam todas as bandas comuns às oxazolidinas N derivadas, assim como as bandas características do núcleo.

Além destas, apresentam ainda outras que a seguir se indicam.

1291/1298 cm^{-1} — banda bem definida e intensa formando dublete com outra de fraca intensidade a 1307/1311 cm^{-1} , que, como se indicou, é comum a todas oxazolidinas.

1230/1235 cm^{-1} — banda de média intensidade e bem definida.

1203/1205 cm^{-1} — banda de forte intensidade e bem definida. É praticamente insensível à variação de massa dos substituintes em posição 2.

803/811 cm^{-1} — banda de média intensidade, bem definida em todos os derivados, excepto na N etil 2 fenil oxazolidina, em que fica submersa na banda seguinte no lado das baixas frequências.

3.4 — QUARTO GRUPO

OXAZOLIDINAS N BUTIL SUBSTITUÍDAS

Estes espectros apresentam toda as bandas comuns às oxazolidinas substituídas em posição N, assim como as bandas características do núcleo pentagonal. As N butil oxazolidinas substituídas em posição 2 possuem ainda algumas bandas em comum.

1246/1252 cm^{-1} — banda de média intensidade e larga, apresentando iguais características em todos os derivados em posição N.

1179/1193 cm^{-1} — banda intensa e bem definida em todos os derivados.

734/742 cm^{-1} — banda intensa e muito larga.

4 — CONCLUSÕES

Das três bandas apresentadas por BERGMANN (1), só duas se mantêm em todos os compostos estudados com características de intensidade constantes. São as bandas a 1156/1162 cm^{-1} e 1061/1093 cm^{-1} , correspondentes aos valores indicados por aquele autor a 1189/1149 cm^{-1} e 1118/1086 cm^{-1} , respectivamente. A banda a 1139/1116 cm^{-1} ou não aparece ou apresenta grandes flutuações de localização e intensidade, mantendo-se, embora, sempre de fraca intensidade. A banda, prevista primeiro por SENKUS (3) e confirmada por HABERMEHL (2), a 810/890 cm^{-1} aparece de facto em todos os derivados estudados, sendo difícil definir com exactidão o seu máximo. Cremos que a amplitude de variação dada pelos dois autores é exagerada e que nos poderemos restringir a uma variação de 50 cm^{-1} . No entanto, este valor é ainda suficientemente elevado para que tal absorção por si só chegue para caracterizar o núcleo da oxazolidina. Esta banda deve corresponder à vibração de respiração do núcleo, pois, dada a assimetria da molécula, tal vibração é activa aos infravermelhos. No ciclopentano, a mesma vibração, que é inactiva aos infravermelhos, apresenta no Raman a frequência de 890/930 cm^{-1} . O valor encontrado para a oxazolidina está em bom acordo com este. Esta concordância era de esperar, pois, ao compararmos o núcleo pentagonal da oxazolidina com o do ciclopentano, verifica-se que a diferença de massa é mínima; corresponde à substituição, por um átomo de oxigénio e por um átomo de azoto, de dois átomos de carbono, ou seja, a um acréscimo de massa, respectivamente, de 12 para 16 e de 12 para 14 quando se passa do ciclopentano à oxazolidina. Sendo assim, a vibração de respiração do núcleo desta deve aparecer a uma frequência próxima da daquele, como de facto se verifica.

Dos espectros traçados podemos tirar duas conclusões importantes, que dizem respeito, por um lado, à detecção do núcleo da oxazolidina em compostos em que figure e, por outro, ao tipo de substituição que o núcleo apresente.

4.1 — Caracterização do núcleo da oxazolidina

Das bandas apresentadas pelo espectro da oxazolidina e descontando aquelas que correspondem aos seus grupos CH_2 , as mais importantes, tanto pelo

seu aspecto como pela sua intensidade, são as que a seguir indicamos.

1161 cm^{-1} — a frequência desta banda varia de 1156 a 1162 cm^{-1} nos dezanove derivados estudados; é uma banda praticamente insensível à variação de massa dos substituintes em posição 2, apresentando uma variação de frequência de 6 cm^{-1} nos diferentes derivados em posição N.

Esta banda deve corresponder, como já foi indicado, a uma vibração de núcleo, possivelmente à vibração ν C-N, embora esta especificação na atribuição seja muito teórica, pois o átomo de azoto deve integrar-se de tal modo no núcleo que vibra em conjunto com os outros átomos.

1099 cm^{-1} — esta banda, sempre muito intensa, varia de frequência com a massa do substituinte em posição 2; sofre uma diminuição de frequência com o aumento de massa do substituinte, exceptuando-se somente os derivados com o radical fenil em posição 2. Atribuimo-la à vibração de valência ν C-O-C do núcleo, o que é confirmado pela frequência desta mesma banda no tetra-hidrofurano (5), que tem o valor 1076 cm^{-1} .

1027 cm^{-1} — esta banda, muito bem definida, é comum a todos os derivados. É uma banda forte, que, dada a sua posição, atribuímos a uma vibração ν C-C do núcleo pentagonal.

880 cm^{-1} — banda já referida e que atribuímos à vibração de respiração do núcleo.

4.2 — Tipo de substituição no núcleo da oxazolidina

4.2.1 — Substituição em posição N

Os derivados da oxazolidina em posição N apresentam duas bandas importantes em comum.

1354/1364 cm^{-1} — banda bem definida e intensa, devida certamente a deformação plana dos grupos CH_2 do núcleo, já que a substituição em posição 2 vai ter uma influência notável nos espectros com o aparecimento de novas bandas de fraca intensidade do lado das baixas frequências.

677/680 cm^{-1} — banda relativamente intensa e larga, de posição fixa ao longo dos dezanove derivados estudados. Atribuimo-la à deformação fora do plano das ligações CH dos grupos CH_2 em posições 4 e 5 no núcleo.

4.2.2. — Substituição em posição 2

1230/1260 cm^{-1} — banda de média intensidade.

1040/1060 cm^{-1} — banda muito intensa.

Tanto a frequência como, em parte, a intensidade destas duas bandas vão depender da massa do substituinte em posição N, sofrendo um abaixamento de frequência com o aumento de massa de tais substituintes.

Foram traçados os espectros de alguns derivados da oxazolidina de estrutura mais complexa e que nos confirmaram as atribuições aqui apresentadas (N acetil, N propionil e N benzoil oxazolidinas, todas líquidas e algumas uretanas substituídas — sólidas) (6).

SUMMARY

I. R. spectra of oxazolidine and of 20 derivatives (18 in positions 2 and N; 2 in position N) were determined. Some of the spectra frequencies were assigned to oxazolidine nucleus vibrations: 1161, 1099, 1027 and 880 cm^{-1} . The frequencies 1354 and 680 cm^{-1} were correlated with N substitution.

BIBLIOGRAFIA

1. Bergman, E. D., Zinekin, E. e Pinchas, S., *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 168 (1952).
2. Habermehl, G., *Ber.*, **96**, 2029 (1963).
3. Senkus, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1515 (1945).
4. «I. R. Spectral Data», Am. Petrol. Inst. Res. Proj. 44, 1959.
5. Leconte, J., «Spectroscopie dans l'Infrarouge» in «Licht und Materie», vol. 2 (II), Springer-Verlag, Berlin, 1958, p. 244.
6. Trabalho não publicado.

Recebido 19 Set. 1964

O FOSFOMOLIBDATO DE AMÓNIO COMO PERMUTADOR EM DETERMINAÇÕES DE CÉSIO RADIOACTIVO NAS ÁGUAS DA CHUVA

As propriedades de permuta catiónica do fosfomolibdato de amónio para os catiões alcalinos foram utilizadas na determinação do teor de ^{137}Cs na água da chuva colhida no LFEN. Apresenta-se uma descrição do método utilizado e seus fundamentos.

AUGUSTO JORGE RIBEIRO DA FONSECA
MARIA HELENA DIAS DE MATOS
MARIA MANUELA DA CRUZ GODINHO
Junta de Energia Nuclear
Sacavém — Portugal

1 — INTRODUÇÃO

O primeiro estudo experimental das propriedades de permuta catiónica do fosfomolibdato de amónio deve-se a BUCHWALD e THISTLETHWAITE (1), tendo o assunto sido extensivamente tratado por SMIT e cols. (2), (3), (4), (5) e também por KRTEL (6), (7).

O fosfomolibdato de amónio foi então proposto como permutador de iões inorgânico, nomeadamente para catiões alcalinos em soluções aquosas diluídas. Especificamente, as primeiras determinações feitas por SMIT (2) permitiram logo verificar que o fosfomolibdato de amónio possuía uma capacidade de permuta catiónica para o césio muito superior à de qualquer outro produto, para um pH inferior a 3. Verificou-se ainda que essa permuta obedecia à lei da acção de massas, não sendo apreciavelmente afectada pela presença de outros catiões.

Em face do trabalho experimental efectuado pelos citados autores, foi usado, como processo de separação do césio em soluções muito diluídas, a sua remoção, a um pH bastante baixo, por coprecipitação com o fosfomolibdato de amónio ou por cromatografia em colunas contendo o mesmo produto. O processo foi desde logo aplicado a soluções contendo césio-137, tendo-se revelado de bastante interesse neste caso particular. Nomeadamente MORGAN e ARKELL usaram-no para determinações de césio-137 na urina (8), (9) e, mais recentemente, na água do mar (10).

O isótopo 137 do césio é um produto de cisão nuclear que, por ter um período de semidesintegração relativamente elevado, cerca de 30 anos, e uma actividade, nas precipitações radioactivas, cerca de 1,7 vezes superior à actividade devida ao estrôncio-90 (11), ocupa lugar de relevo em qualquer estudo relacionado com a contaminação do ambiente. Além disso, o seu acesso ao organismo humano é efectuado com toda a facilidade através de alimentos como o leite e a carne. Trata-se de um emissor beta que se desintegra com formação de bário-137m, cujo período é de 2,6 minutos, emitindo radiação gama com a energia de 0,66 MeV. Como o césio, devido à sua analogia de propriedades químicas com o potássio, acompanha este elemento no organismo, a irradiação dá-se em todo o corpo, não existindo um órgão crítico.

Os primeiros métodos usados para a determinação de césio-137 em águas envolvem uma precipitação conjunta dos catiões alcalinos presentes sob a forma hexanitrocobaltatos. O precipitado resultante é em seguida solubilizado, procedendo-se à precipitação do césio com ácido silicotúngstico para o separar dos outros elementos alcalinos. No final, o césio precipita-se com cloreto de platina e a sua actividade é medida. O método resulta um pouco extenso e muitos autores preferiram a precipitação inicial do césio com triiodeto de bismuto e só então com cloreto de platina, reservando o método do hexanitrocobaltato para amostras com quantidades apreciáveis de sólidos dissolvidos, que é o caso das águas salobras e salgadas (12).

Para a água das chuvas foi mais tarde mencionado um método idêntico a este, no qual, após a adição de arrastador e acidificação da amostra, o céσιο é precipitado sucessivamente com hexanitrocobaltato de sódio e com triodeto de bismuto e finalmente sob a forma de cloroplatinato (13). Da solução obtida por solubilização do hexanitrocobaltato pode ainda precipitar-se o céσιο com ácido silicotúngstico, que se dissolve seguidamente com hidróxido de sódio. Após purificação da solução resultante por passagem através de colunas permutadoras de iões, o céσιο é finalmente precipitado com ácido perclórico (14).

Nos trabalhos de MORGAN e ARKELL (8), (9), (10) usou-se a técnica de fixação, por troca catiónica, em colunas de fosfomolibdato de amónio e asbestos, do céσιο-137 adicionado previamente de quantidades conhecidas de arrastador. Após passagem da amostra, o fosfomolibdato é dissolvido em hidróxido de sódio e o céσιο precipitado sob a forma de hexanitrocobaltato. O potássio e o rubídio, que poderiam interferir na medida final da radioactividade da amostra mercê dos seus isótopos ^{40}K e ^{87}Rb , são removidos numa precipitação subsequente do céσιο sob a forma de tetraiodobismutato. O céσιο é finalmente precipitado sob a forma de cloroplatinato.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES USADOS E PREPARAÇÃO DAS COLUNAS

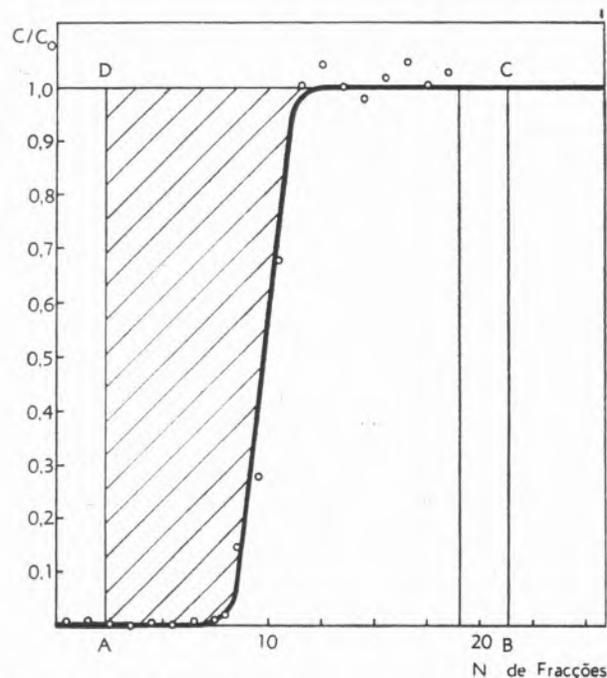
Para a preparação das colunas cromatográficas para a fixação do céσιο misturou-se um dado peso de fosfomolibdato de amónio preparado pelo método descrito por SMIT *et al.* (3), com um peso idêntico de fibra de asbestos «para cadinhos de Gooch». O fosfomolibdato preparado pelo citado processo apresenta-se sob a forma de um pó microcristalino de cor amarela intensa, com uma granulimetria que dificulta extremamente a passagem de uma solução através de um meio constituído apenas por aquele sal. Vários produtos foram usados como suporte para o fosfomolibdato de amónio, mas parece ser o asbesto o que melhor cumpre a sua função (15). Com efeito, o fosfomolibdato adere firmemente a este material, formando o conjunto um meio de porosidade perfeitamente satisfatória para permitir a passagem de um líquido através de uma coluna assim constituída, a uma velocidade razoável. A mistura fosfomolibdato de amónio e asbesto é, em seguida, imersa numa solução diluída de nitrato de amónio e a coluna pre-

parada a partir da suspensão resultante. A presença dos iões NH_4^+ consegue evitar ou, pelo menos, diminuir fortemente a peptização do fosfomolibdato que se observa em água destilada.

Em todas as manipulações foram usados reagentes «pró-análise» e o céσιο-137 usado nas determinações da capacidade de permuta do fosfomolibdato de amónio e na calibração dos detectores foi fornecido pelo The Radiochemical Centre, Amersham.

2.2 — DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE PERMUTA CATIÔNICA DO FOSFOMOLIBDATO DE AMÔNIO PARA O CÉSIO

Para a determinação deste parâmetro recorreu-se a um método que consiste em passar, através de uma pequena coluna, preparada pelo processo atrás descrito, uma solução de concentração conhecida de céσιο, marcada com céσιο-137. Colectando fracções idênticas do efluente e medindo a actividade de uma



Espaço morto = 2,5 ml

Área tracejada = 75,6

Área total = 181,9 (A.B.C.D.)

$$\text{C.P.C.} = \frac{75,6}{181,9} \times 0,4 \times \frac{100}{0,2173} = 76,5 \text{ meq/100 g de fosfomolibdato de amónio}$$

Fig. 1 — Determinação da capacidade de permuta catiónica do fosfomolibdato de amónio para o céσιο.

aliquota de cada fracção, poderá traçar-se a curva de saturação da coluna (fig. 1) e, a partir dela, o

valor da capacidade de permuta catiónica do fosfomolibdato de amónio a partir da expressão

$$\text{CPC} = \frac{S_1}{S_0} \times C \times \frac{100}{P}$$

miliequivalentes de céσιο por 100 g de fosfomolibdato de amónio. Nesta expressão, C denota a concentração da solução expressa em miliequivalentes de céσιο do volume passado através da coluna, P o peso de fosfomolibdato existente na coluna e S_1/S_0 a razão entre as duas áreas referidas no gráfico e que são, respectivamente, proporcionais à quantidade de céσιο que saturou a coluna e à quantidade do mesmo elemento existente no total de solução passada através dela. Por espaço morto designa-se o volume de líquido que inicialmente banhava a coluna e que constituiu as primeiras fracções colectadas. A sua determinação faz-se, previamente, por diferença de pesos da coluna pronta para a experiência e do total de peso do fosfomolibdato, asbestos e coluna de vidro.

Os resultados obtidos nos vários ensaios efectuados apresentam um valor muito próximo do citado por outros autores (4), (7), em idênticas condições. O resultado da determinação foi 76,5 miliequivalentes de céσιο por 100 g de fosfomolibdato de amónio, para uma solução 0,01 N de NH_4NO_3 a um pH = 7. Previamente, verificou-se que o asbeto utilizado não apresentava propriedades de permuta catiónica para o céσιο (fig. 2).

2.3 — MÉTODO ANALÍTICO

O método seguido é uma versão simplificada do descrito por MORGAN e ARKELL (8), (9), (10). Admitiu-se que as águas da chuva, mercê do método de colheita utilizado e da sua extrema diluição como solução dos catiões mais comuns na crosta terrestre, não possuía potássio e, por maior razão, rubídio, dada a percentagem ínfima deste último elemento na crosta terrestre. Assim, à dissolução do fosfomolibdato em meio alcalino segue-se a precipitação do céσιο sob a forma de cloroplatinato, após ajustamento do pH.

A amostra de água da chuva destinada à análise adiciona-se nitrato de amónio numa proporção de 0,8 g por litro e ácido azótico até o pH baixar para um valor inferior a 2, além de arrastador de céσιο (2 mg de céσιο por litro de água). Filtrada esta amostra por gravidade, faz-se passar através de colunas contendo 3 g de fosfomolibdato de amónio e

idêntico peso de asbeto, preparadas consoante se descreveu, em tubos de vidro *Pirex* de diâmetro 2,5 cm providos na parte inferior de placas de vidro de porosidade 3. O débito das colunas foi regulado para o valor de cerca de 8 ml/min.

Após passagem de toda a água através da coluna, esta é lavada com 50 ml de NH_4NO_3 , 0,1 N e depois com 50 ml de ácido azótico centinormal. Este tratamento permite remover, selectivamente, algum potássio porventura presente (9).

A coluna é, em seguida, removida para um copo de precipitação, onde é, então, tratada com 10 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 25 %, para dissolver o fosfomolibdato. A fase líquida é separada por filtração num funil de Buchner e, após alguns minutos de fervura para remoção de amoníaco, é levada à neutralidade com ácido acético concentrado e transferida para um tubo de centrifuga de 50 ml. Junta-se então à solução 1 ml de cloreto de platina

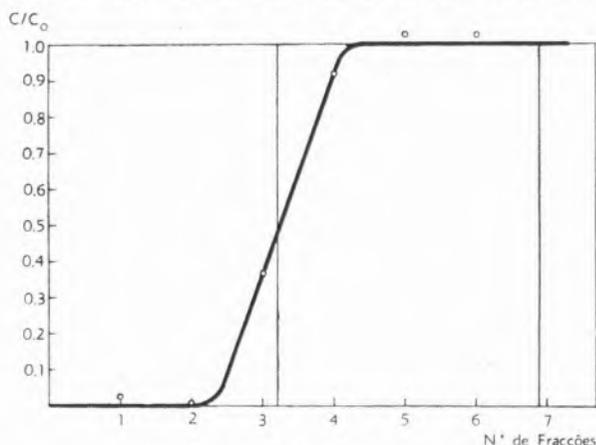


Fig. 2 — Capacidade de permuta catiónica do asbeto para o céσιο.

a 10 % e deixa-se o tubo de centrifuga em gelo durante algumas horas, até precipitação do cloroplatinato de céσιο. Centrifuga-se, despreza-se o líquido sobrenadante e transfere-se quantitativamente o precipitado para um disco de papel de filtro *Whatman* n.º 42, de diâmetro 2,1 cm, previamente tarado por pesagem juntamente com um porta-amostras metálico, onde o disco de papel é colocado, seco ao ar, ficando a amostra pronta para contagem da actividade.

O rendimento químico do método determina-se por pesagem. Experiências prévias efectuadas com soluções de céσιο marcadas com céσιο-137, em concentrações análogas às obtidas por adição do arrastador referido à água das chuvas, revelaram um rendimento

de análise da ordem de 70 a 80 % na maioria dos casos

A pureza radioquímica das amostras foi controlada pelo traçado do espectro gama do precipitado final de cloroplatinato de céσιο. Uma vez que o equilíbrio

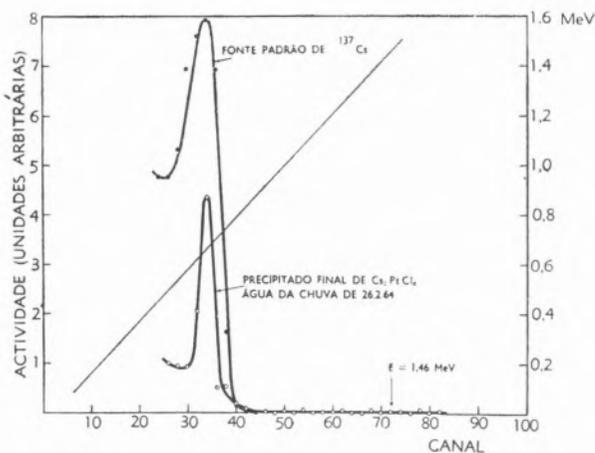


Fig. 3 — Espectro gama da amostra obtida no final da análise de uma água da chuva pelo método descrito.

entre o céσιο-137 e o seu descendente bário-137m se atinge muito rapidamente, é possível identificar a presença do céσιο-137 pelo pico de energia 0,66 MeV. Nunca se encontrou actividade correspondendo à energia da radiação gama do potássio-40 (1,46 MeV). A fig. 3 mostra o pico fotoeléctrico correspondente à energia 0,66 MeV num dos espectros traçados.

2.4 — MEDIDA DA ACTIVIDADE DAS AMOSTRAS E CALIBRAÇÃO DOS DETECTORES

A actividade beta das amostras de cloroplatinato de céσιο foi determinada com detectores G. M. de janela, tipo EHM. 2 s, G. E. C., montados em castelos de chumbo de espessura 2,5 cm. Os detectores foram calibrados com soluções de actividade conhecida contendo diferentes quantidades de arrastador de céσιο, sob a forma de cloreto. Foi assim possível corrigir as contagens simultaneamente da eficiência do detector e da absorção própria por interpolação na curva eficiência-peso de Cs_2PtCl_6 (fig. 4).

Após correcção de tempo morto e do fundo, a actividade de cada amostra vem dada por

$$A \text{ (pCi } ^{137}\text{Cs)} = \frac{100 C}{\eta} \times \frac{100}{E} \times \frac{1}{2,22}$$

onde C é o número corrigido de contagens, η o rendimento de análise e E a eficiência obtida a partir da fig. 4.

O erro das determinações efectuadas é de cerca de 10 % e devido sobretudo ao fundo relativamente elevado do dispositivo de contagem utilizado.

3 — RESULTADOS DAS DETERMINAÇÕES DE CÉSIO-137 NA ÁGUA DAS CHUVAS EFECTUADAS PELO MÉTODO DESCRITO

Este método tem sido usado para a determinação de céσιο radioactivo presente na água das chuvas colhida para medidas de radioactividade ambiente no Laboratório de Física e Engenharia Nucleares. O quadro I apresenta os resultados obtidos nos primeiros meses de 1964.

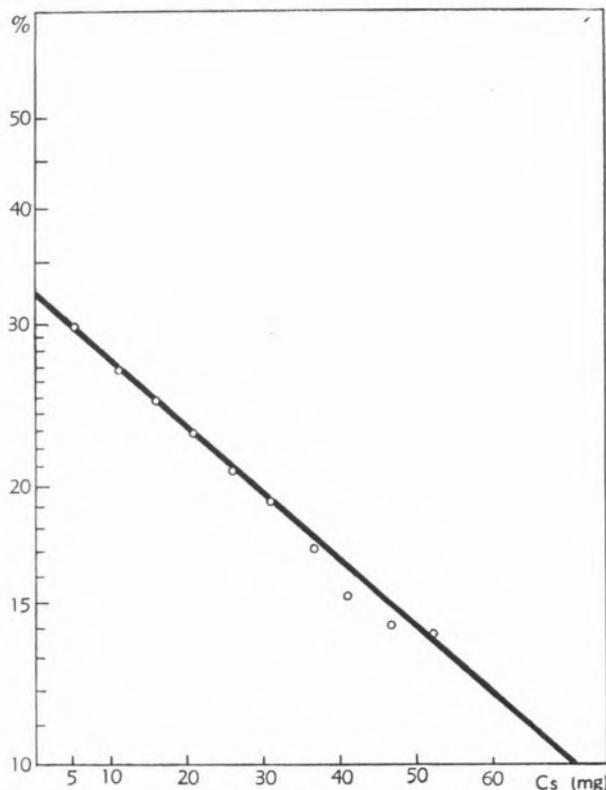


Fig. 4 — Variação da eficiência do detector com o peso da amostra.

Duas das amostras analisadas referem-se à água colhida em três e dois dias seguidos, respectivamente. O dispositivo de colheita é um funil metálico revestido de uma pintura quimicamente inerte e que conduz a água colhida a recipientes de plástico.

Quadro I

Data da colheita	pCi de ^{137}Cs /litro
Fevereiro 26	4,3
» 27	1,1
» 28	3,1
Março 1, 2 e 3	5,6
» 7	—
» 10	2,9
» 12	2,4
» 14	3,1
» 18	5,0
» 20	1,8
» 24	3,6
» 25	8,6
» 29	5,8
» 30	2,8
Abril 2	3,7
» 4 e 5	13,8
» 18	5,3

4 — CONCLUSÕES

O método descrito parece providenciar um processo de satisfatória precisão quando se trate de analisar soluções muito diluídas de césio radioactivo e na ausência de outros elementos alcalinos radioactivos, em particular do rubídio e do potássio, caso em que será exigível um método mais complexo e longo. Para águas da chuva, onde o césio-137 não é acompanhado de isótopos estáveis do mesmo elemento, será onde o processo encontra a sua principal aplicação.

BIBLIOGRAFIA

1. Buchwald, H. e Thistlethwaite, W. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 341 (1958).
2. Smit, J. Van R., *Nature*, **181**, 1530 (1958).
3. Smit, J. Van R., Jacobs, J. J. e Robb, W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 95 (1959).
4. Smit, J. Van R., Robb, W. e Jacobs, J. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 104 (1959).
5. Smit, J. Van R., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», R 3884, 1961.
6. Krtil, J. e Kourzhim, V., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 367 (1960).
7. Krtil, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1139 (1962).
8. Morgan, A. e Arkell, G. M., *Nature*, **191**, 1100 (1961).
9. Arkell, G. M. e Morgan, A., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», R 3675, 1961.
10. Morgan, A. e Arkell, G. M., *Health Phys.*, **9**, 857 (1963).
11. Crooks, R. N., Osmond, R. G. D., Fisher, E. M. R., Owers, M. J. e Evett, T. W., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», R 3349, 1960.
12. Osmond, R. G., Owers, M. J., Healy, C. e Mead, A. P., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», C/R 2165, 1957.
13. Osmond, R. G., Owers, M. J., Healy, C. e Mead, A. P., «At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.», R 2899, 1959.
14. «U. K. At. Energy Authority PG Rept.», 155(W), 1960.
15. Kourzhim, V., Lavrukhina, A. K. e Rodin, S. S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **140**, 832 (1961).

SUMMARY

The properties of ammonium phosphomolybdate as cationic exchanger for the alkali metals were used for determination of ^{137}Cs in rain water collected in Sacavém, at «Laboratório de Física e Engenharia Nuclear». The method used and its bases are presented.

Melting-point diagram and spectra confirm that commercial diphenylcarbazone is an 1:1 intermolecular compound of diphenylcarbazide and pure diphenylcarbazone. Methods of separation by continuous liquid-liquid extraction and thin-layer chromatography are proposed. Some physical and chemical properties of diphenylcarbazone and of its reduced and oxidised forms, diphenylcarbazide and diphenylcarbadiazone, respectively, are reported.

STUDIES WITH DIPHENYLCARBAZONE.

I. PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF DIPHENYLCARBAZIDE, DIPHENYLCARBAZONE AND DIPHENYLCARBADIAZONE

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
J. C. CONÇALVES CALADO
M. LEGRAND DE MOURA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

1—INTRODUCTION

1,1. Diphenylcarbazone has not found in analytical chemistry a prominent position like its sulphur analogue diphenylthiocarbazone or «dithizone», but its reduced form, diphenylcarbazide, is a widely used reagent for chromium which has aroused general attention. However, the reactions of both compounds with metals are not very well understood, and have originated many contradictory reports (1-8).

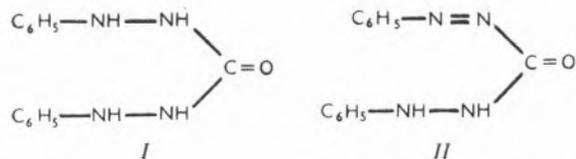
Some of the discrepancies result from the fact that various workers used the commercially available AnalaR products without any further purification; this is utterly important, as found by other investigators, and a thorough characterization of the reagents is necessary for the rigorous control of their purity before undertaking any studies on complex-formation.

In the present paper new methods of purification are described and data are given for the complete and unambiguous characterization of the pure compounds.

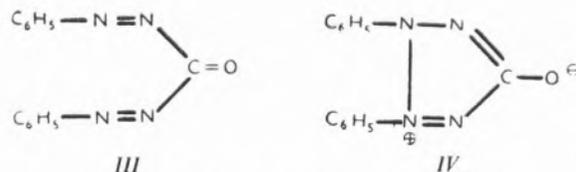
1,2. Diphenylcarbazide (1,5-diphenylcarbohydrazide) — as I — is a white crystalline solid, melting at 172-3°C when recently recrystallized. It is almost insoluble in water but slightly soluble in several organic solvents such as acetone, ethyl-ether, chloroform, ethanol, etc.

Oxidation of diphenylcarbazide with hydrogen peroxide in alcoholic potassium hydroxide (1) gives an

orange product which can be recrystallized from aqueous ethanol being obtained in needles m. p. 157°C. This product was thought to be diphenylcarbazone (1,5-diphenylcarbohydrazone) — as II — but KRUMHOLZ and KRUMHOLZ showed that it was, in fact, a 1:1 mixture or an intermolecular compound of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone m. p. = 127°C which they succeeded in separating (9)



Oxidation of diphenylcarbazide with a silver salt (1) or isoamyl nitrite (10) gives a white product slightly soluble in ethanol and water which explodes at about 160°C. This product is known as diphenylcarbadiazone — III — and BAMBERGER suggests that it should be formulated as IV, e. g. in the betaine form (10)



This behaviour is established beyond any doubt; yet, the product available nowadays as AnalaR diphenylcarbazone is still the 1:1 mixture, recognisable by its melting point at 157°C, and studies carried on with this compound as such cannot be correct.

As to diphenylcarbazide various commercial products of variable degrees of purity are available, requiring repeated recrystallizations and immediate use. In some cases recrystallizations did not improve sufficiently the purity and those particular brands had to be abandoned.

On the other hand, solutions of diphenylcarbazide in some solvents do not keep very well, as clearly demonstrated by URONE (11), and the same happens with the solutions of diphenylcarbazone. This may be another cause for the discrepancies in the literature.

Several investigators used diphenylcarbazone purified by KRUMHOLZ's method (9); details of the procedure are not given and the properties indicated for the pure product are very scarce and rather confusing. Only for the melting point does agreement appear to be general; this, in a way, is surprising, because of the closeness of the eutectic melting at lower temperature, as will be shown below.

The consideration of diphenylcarbadizone is due to the fact that it frequently is one of the products of the reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with metals; the detection of that product is then a fundamental step for the understanding of the mechanism of those reactions.

Furthermore, the compound itself offers a challenging structural problem which remains to be solved, and a more detailed investigation of its properties seemed of interest.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTS

2.1.1 — Diphenylcarbazide

The commercial product was dissolved in boiling ethanol, and water was added dropwise until permanent turbidity. On cooling, the reagent separated in small crystals which were collected, rapidly washed with iced ethyl-ether, and dried at 50°C for a few minutes. The operation was repeated if necessary until the product melted at 172-3°C. The yield varied with the brand, being of the order of 90% for the best.

2.1.2 — Diphenylcarbazone

This reagent was purified by a continuous liquid-liquid extraction method which was developed to prepare relatively substantial amounts of the product.

The procedure was already given elsewhere (12) and simply consists in adapting KRUMHOLZ's instructions (9) to continuous operation.

An extractor similar to that used by ASHLEY and MURRAY for the extraction of FeCl_3 with ether (13) appeared to be best suited for the purpose and excellent results were indeed obtained with it — fig 1.

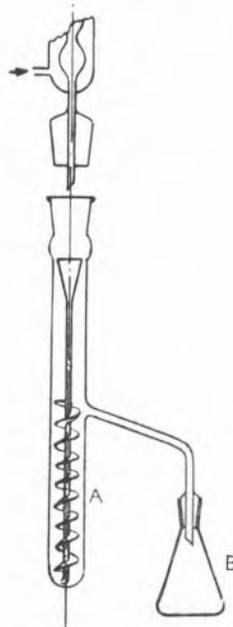


Fig. 1 — Extractor used for the continuous liquid-liquid separation of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone.

The commercial AnalaR product was dissolved in a hot solution of NaOH containing a few milligrams of KCN; diphenylcarbazone, being an acid, will be in solution in its anionic form, contrarily to diphenylcarbazide which has no acidic character. If this solution is extracted with an organic solvent in which diphenylcarbazide is soluble, this compound will be separated from diphenylcarbazone which remains in the aqueous phase. Ether was the solvent of choice. For the extraction ether was placed in flask B of the extractor and the caustic aqueous solution, after being filtered, was placed in tube A. By refluxing the organic solvent, extraction was allowed to proceed for about 24 hours.

Diphenylcarbazide is carried into the Erlenmeyer flask B where it crystallizes in long colourless needles. Diphenylcarbazone is precipitated by acidification of the alkaline solution left in A; recrystallization of the product with aqueous ethanol gives the pure compound in small orange-red needles m. p.

125-7°C (rapid heating). The yield was of the order of 40% (first crystallisation).

Good separations were also achieved by thin layer chromatography as we described elsewhere (12). This is a different and independent method and the results obtained by KRUMHOLZ and KRUMHOLZ are thus supported.

2,1,3 — Diphenylcarbadiazone

Diphenylcarbadiazone was prepared by a modified procedure according to CAZENEUVE (14) : 2.4 g of commercial diphenylcarbazine (0.005 moles of diphenylcarbazine and 0.005 moles of diphenylcarbazine) were dissolved in ethanol (50 ml) and added with energetic stirring to 5.0 g of silver acetate (0.03 moles) in about 400 ml of boiling water.

The mixture was boiled for a further fifteen minutes and filtered to separate metallic silver formed in the reaction. The resulting yellow solution was treated with activated charcoal and concentrated by distillation under reduced pressure. Diphenylcarbadiazone, which precipitated in the flask, was collected and recrystallized from water, yielding 1.07 g of white crystals which explode at 180°C.

2,2 — GENERAL DETAILS

All chemicals used in this work were of AnalaR grade; solvents were further purified by standard methods (15).

All the glassware was previously washed with a concentrated solution of EDTA and then rinsed with deionised water.

The solvents were freed from oxygen by bubbling nitrogen through for 30 minutes before preparing any solutions. These were kept in stoppered flasks, usually in darkness, and used within periods of few hours.

UV and visible spectra were recorded in the Bausch & Lomb «Spectronic 505» spectrophotometer; IR spectra in the Perkin-Elmer spectrophotometer model 21, with NaCl prism and using KBr pellets.

Melting points were obtained by the Thiele tube method and are uncorrected.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

The methods described yielded the compounds in excellent state of purity: in the case of diphenylcarbazine, better samples were obtained using the

present method than when using KRUMHOLZ's batch extraction technique.

Pure diphenylcarbazine is a deep orange crystalline powder, not *red* as quoted before; it is easily soluble in ethanol, chloroform and methylene dichloride and rather more difficultly in acetone, ether, benzene and carbon tetrachloride, up to concentrations of the order of 10^{-3} M; when rapidly heated it melts at 125-7°C.

Diphenylcarbazine melts at 172-3°C only when recently recrystallized; after some time the reagent is

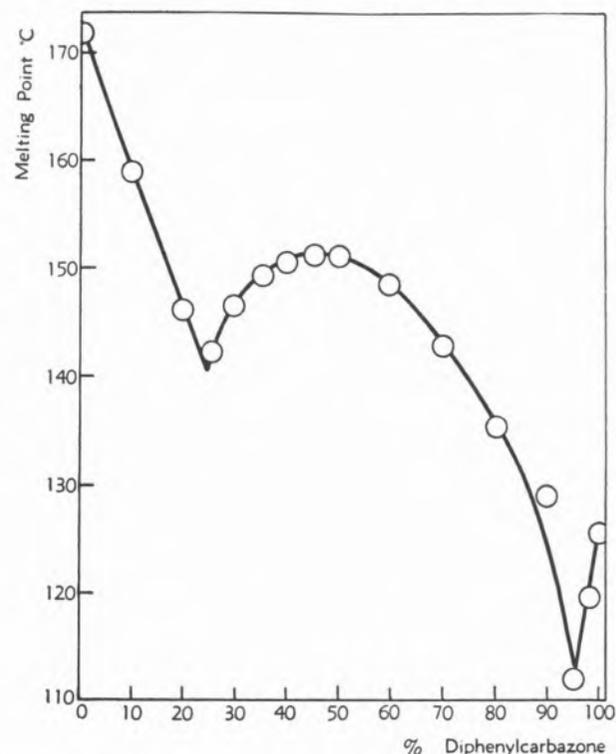


Fig. 2 — Melting-point diagram for equimolecular mixtures of diphenylcarbazine and diphenylcarbazine.

oxidised, even in the solid state, and its melting-point sinks progressively.

A melting-point diagram for equimolecular mixtures of diphenylcarbazine and diphenylcarbazine shows the behaviour already noticed by KRUMHOLZ and KRUMHOLZ (9) — fig. 2.

For mixtures rich in diphenylcarbazine there is a sharp decrease in melting point down to about 140°C due to the formation of an eutectic with 20-25% of this compound. Melting points then rise up to a maximum at 50% composition and fall slowly afterwards to another probable eutectic with 3-5% diphenylcarbazine which melts at about 110°C. Pure

diphenylcarbazone melts at 125-7°C as mentioned before.

The maximum at 50% indicates the formation of a 1:1 intermolecular compound of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone, as expected from the behaviour of the commercial product which can withstand successive recrystallizations without changing composition. The melting point of the maximum is lower than that of the pure intermolecular compound (157°C); this is due to the energy of formation of the dimer which involves some kind of bonding. Several samples of «purified» diphenylcarbazone were obtained melting at temperatures between 112-126°C. This agrees with the existence of the expected eutectic, rich in diphenylcarbazone and very close to it in the diagram. Using calculated extinction coefficients it is possible to estimate that this eutectic has 3-5% diphenylcarbazone; the limited accuracy of melting point data does not allow more rigorous conclusions.

The existence of a quite stable intermolecular compound of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone suggests that relatively strong bonding exists between

at all. It is only in aqueous alkaline solution that either complete dissociation occurs or the bonds are weakened to an extent that allows separation by extraction to be feasible. Consistent with the first hypothesis is the fact that determinations of the molecular weight of the dimer by an isopiestic method did not give evidence for associated species.

To characterize the pure compounds now obtained

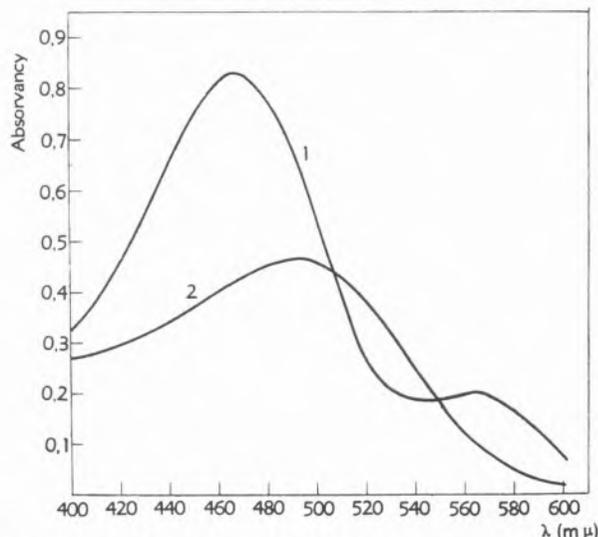


Fig. 4 — Visible spectra of diphenylcarbazone in carbon tetrachloride (1) and ethanol (2). Concentration 2.5×10^{-4} M.

and to get some information on their structure, UV, visible and IR spectra were recorded and are presented in figs. 3, 4 and 5.

The wavelength of maxima of absorption in UV and visible spectra and the respective molar extinction coefficients are summarized in table 1.

BALT and VAN DALEN, who recently started a systematic study of diphenylcarbazone metal complexes (16) and purified their reagent by KRUMHOLZ'S method, reported values for ϵ_{\max} close to ours but not quite so high, even if the error limits indicated are taken into account (17).

UV and visible spectra of these compounds have been briefly discussed by GRAMMATICAKIS (18) who concluded that in alcoholic solution diphenylcarbazone resembles azo compounds and differs from formazans, so that in the possible tautomeric equilibrium between the ketonic and enolic forms the first is predominant. BALT and VAN DALEN found, on the other hand, that in toluene and carbon tetrachloride the carbazone resembles the formazans more than it does in aqueous or alcoholic solutions (17); this was taken to indicate that in those solvents a considerable part of

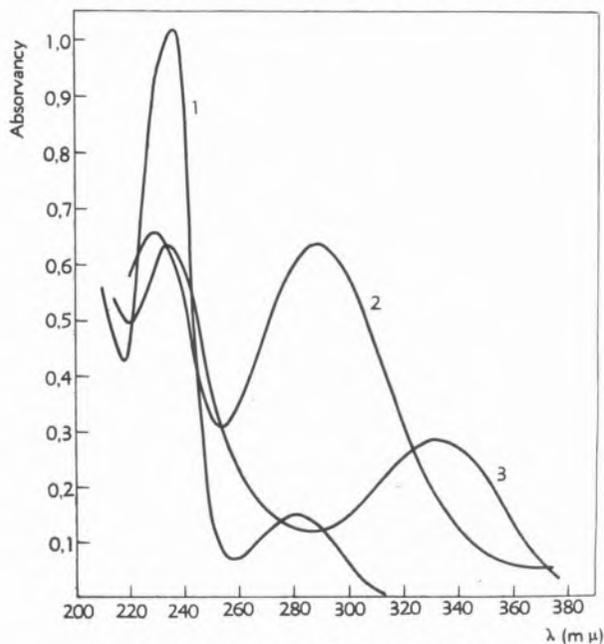


Fig. 3 — UV spectra of diphenylcarbazide (1) diphenylcarbazone (2) and diphenylcarbadiazone (3) in ethanol. Concentration 5×10^{-5} M.

the two molecules. It is worth pointing out that an attempted separation of the components by exhaustively extracting the solid sodium salt of the commercial product with organic solvents did not succeed

Table I

Compound	Solvent	λ_{max} m μ	ϵ_{max} cm ⁻¹ mol ⁻¹ l
Diphenylcarbazone	Ethanol	230	13 150
		285	12 800
		490	1 870
	Carbon tetrachloride	290	13 500
		466	3 300
Diphenylcarbazide	Ethanol	236	20 400
		286	2 990
Diphenylcarbadiazone	Ethanol	233	12 700
		330	5 800

the carbazone is present in the enolic form, and the authors accordingly suggested that the absorption at 560 m μ in carbon tetrachloride is probably due to the ketonic form of diphenylcarbazone.

The difference in behaviour certainly results from the fact that in alcoholic or aqueous solutions the lone pair of electrons in the carbonyl oxygens may be donated to the hydroxylic atom of the solvents, thus forming hydrogen bonds and stabilising the keto-tautomer.

Similar behaviour has been found in other cases of tautomeric equilibria (19).

IR spectra (fig. 5) which were obtained in KBr pellets, do not give much information on the structure of the compounds under consideration.

A complete discussion of these spectra is a matter of great difficulty, as for other urea derivatives, and will not be attempted. Only a few points will be briefly considered.

The spectrum of the intermolecular compound of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone (a) is almost the superimposition of the individual spectra of these reagents (b, c). There is no evidence for special bonds but there is a new band at 865 cm⁻¹ which could not be identified.

The —NH stretching frequency is located at 3280 cm⁻¹, as in several other cases of hydrogen bonded amides (20) but it is not clear whether intramolecular or intermolecular bonds are involved.

The same is verified in the spectra of pure diphenylcarbazone and of diphenylcarbazide, but in the latter a sharp band at 3440 cm⁻¹ indicates free —NH groups.

The carbonyl stretching frequency in the spectrum of diphenylcarbazide is found at 1660 cm⁻¹ and in

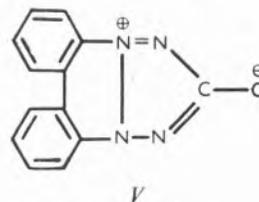
the cases of pure diphenylcarbazone and of diphenylcarbadiazone there are also bands at 1700 cm⁻¹ and 1655 cm⁻¹ which may correspond to carbonyl stretching frequencies; however, since the —C=N vibration may occur in the same position, the assignment is rather ambiguous.

On the other hand, —C—O— bands could not be precisely identified; it is likely that the vibrations at 985 cm⁻¹ in pure diphenylcarbazone and 988 cm⁻¹ in diphenylcarbadiazone correspond to stretching frequencies of this group, but no absolute proof can be given.

For the same substances a band at 928 cm⁻¹ is probably due to the grouping —C—N=N—C—, as suggested by TETLOW for some azo compounds (21); in the case of diphenylcarbadiazone a shoulder at 1626 cm⁻¹ can be ascribed to —N=N— stretching (22) and the splitting of bands at 750-790 cm⁻¹ may indicate a *cis*— structure relatively to the double —N=N— bond.

Unfortunately, these results are too vague to support reasonable hypothesis on the structure of the compounds studied.

For diphenylcarbadiazone, the betaine form suggested by BAMBERGER (10) seems likely, on the basis of the physical properties of the product (colour, explosive character, reduced solubility in non-polar solvents, etc.). Furthermore its solutions are sensitive to UV light turning yellow with time, probably due to the formation of (2,2'-diphenylene)-5-oxitetrazolium betaine —V—, similarly to what happens with other tetrazolium salts (23).



However, the IR spectrum of diphenylcarbadiazone is perhaps more easily understood in terms of the «diazone» structure and no conclusive evidence can be taken from the bands between 9 and 10 μ , which characterize the tetrazole ring, as suggested by LIEBER and col. (24). If a mesomeric form is accepted for the structure of this compound, this may imply the predominance of «diazonic» forms since the presumed carbonyl stretching is not shifted relatively to the frequency found in diphenylcarbazide.

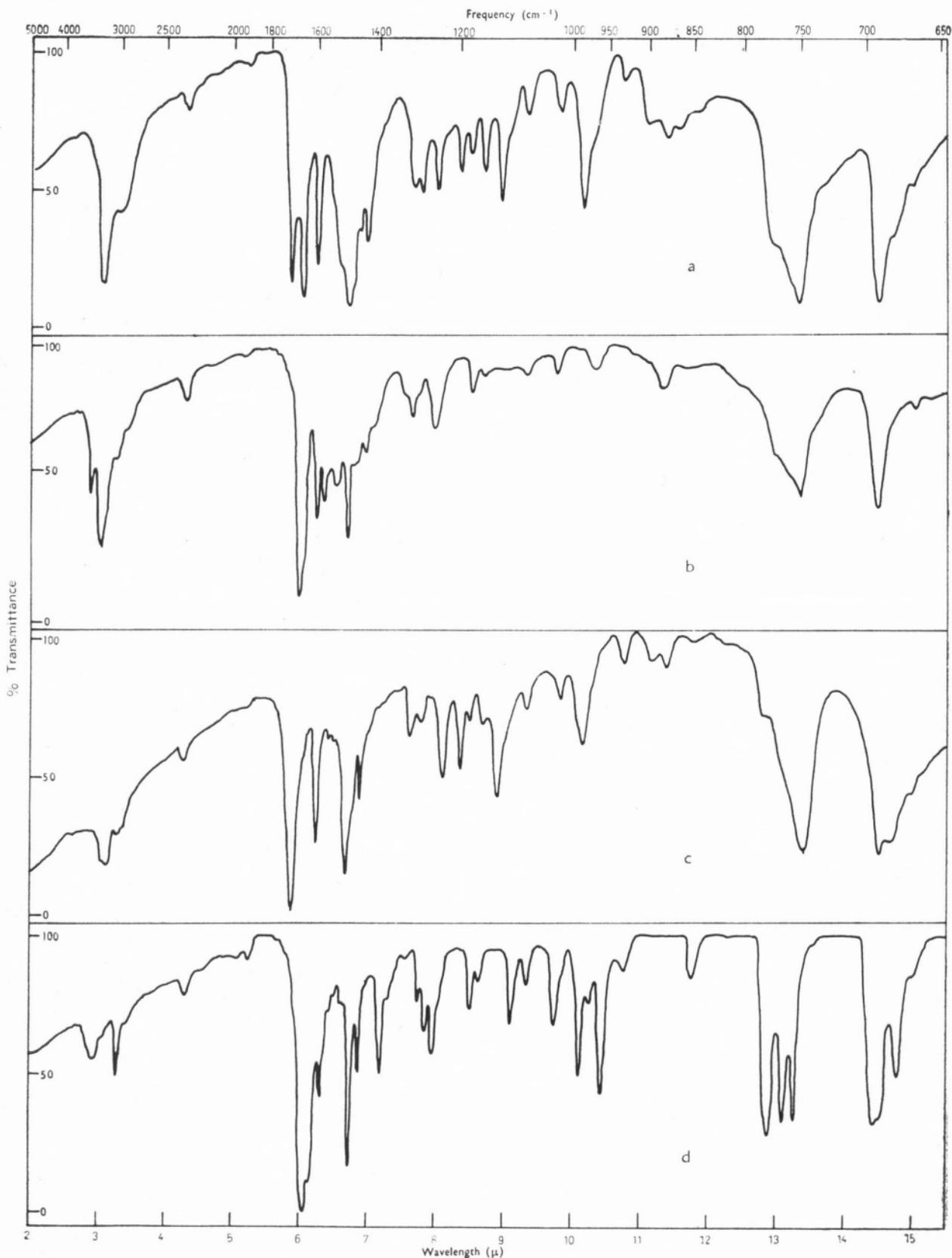
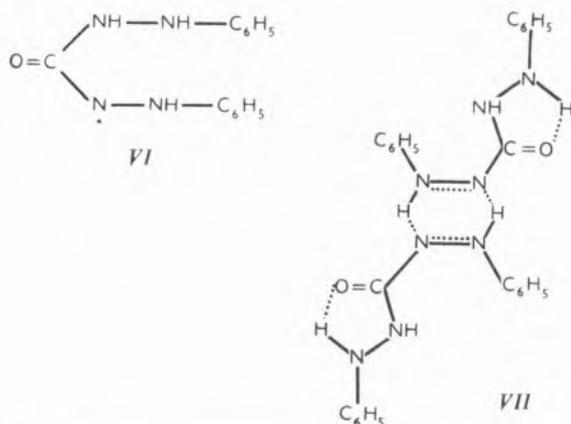


Fig. 5—IR spectra of commercial diphenylcarbazone (a), diphenylcarbazide (b), diphenylcarbazone (c) and diphenylcarbadiazone (d) in KBr pellets.

For diphenylcarbazone in the solid state the keto-form is again more likely and the same is true, of course, for diphenylcarbazide.

The structure of the intermolecular compound of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone could not be elucidated by the spectra. We think that it derives from the free radical VI, which may be formed in the first stage of mild oxidation of diphenylcarbazide; if this is the case, hydrogen bonds may be established between nitrogen atoms, as in VII, but these would not be revealed in the IR spectrum because their vibrations would be merged with the —CH vibrations at 3000 cm⁻¹.



The structure suggested cannot be proved; however it explains why mild oxidation of diphenylcarbazide stops at the 1:1 intermolecular compound, leaving exactly 1/2 of the diphenylcarbazide without being oxidized. This is, indeed, an intriguing feature of the reaction and the obvious conclusion is that the symmetrically placed nitrogen atoms of the intermolecular compound are in some way equivalent, as in VII.

More work is necessary for complete elucidation of these problems; NMR spectra will certainly help if solubility difficulties can be overcome, but their interpretation is likely to be still very difficult. Nevertheless, the characterization and control of purity of diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone, which was the main purpose of our work, is now easily feasible by means of the specified properties and spectra of the compounds. In particular, the UV spectrum of diphenylcarbadiazone shows a maximum of absorption at 330 m μ , which allows the detection and determination of the compound in the presence of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone. This is important when studying

the reactions of the latter with metals, because it enables one to verify if oxidations of the reagents did in fact occur.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Prof. A. C. RALHA for IR facilities in the Laboratório de Polícia Científica of Lisbon and for helpful discussions on the same subject.

RESUMO

Confirma-se, com base no diagrama de pontos de fusão e espectros no infra-vermelho, que a difenilcarbazona p.a. comercial é uma associação intermolecular de difenilcarbazona pura e de difenilcarbazida, nas proporções 1:1. Propõem-se novos métodos de separação da difenilcarbazona por extracção continua líquido-líquido e por cromatografia em camada fina. Indicam-se algumas propriedades físicas e químicas da difenilcarbazida e da difenilcarbazona pura, assim como do seu produto de oxidação, a difenilcarbadiazona, e discute-se a estrutura destes compostos a partir dos espectros no visível, no ultravioleta e no infravermelho.

REFERENCES

1. Cazeneuve, P., *Bull. Soc. Chim. France*, **25**, 758 (1901).
2. Feigl, F., «Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions», Academic Press, New York, 1949, p. 241.
3. Babko, A. K. and Palič, L. A., *Zh. Analit. Khim.*, **5**, 272 (1950).
4. Bose, M., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 201 (1954).
Bose, M., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 209 (1954).
5. Pflaum, R. T. and Howick, L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4826 (1956).
6. Das Sarma, B. and Ray, J. N., *Sci. Cult. (Calcutta)*, **21**, 477 (1956).
7. Lichtenstein, I. E. and Allen, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1040 (1959).
8. Zittel, H. E., *Anal. Chem.*, **35**, 329 (1963).
9. Krumholz, P. and Krumholz, E., *Monatsh.*, **70**, 431 (1937).
10. Bamberger, E., Padova, R. and Ormerod, E., *Ann. Chem.*, **446**, 260 (1926).
11. Urone, P., *Anal. Chem.*, **27**, 1354 (1955).
12. Silva, J. J. R. F. da, Calado, J. C. G. and Moura, M. L. de, *Talanta*, **11**, 983 (1964).
13. Ashley, S. E. and Murray, W. M., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition)*, **10**, 367 (1938).
14. Cazeneuve, P., *Bull. Soc. Chim. France*, **25**, 375 (1901).
15. Schefflan, L. and Jacobs, M., «The Handbook of Solvents», D. Van Nostrand, New York, 1953.
16. Balt, S., «Dissertation», Amsterdam, 1962.
17. Balt, S. and Van Dalen, E., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 507 (1961).
18. Grammaticakis, P., *Compt. Rend.*, **234**, 528 (1952).
19. Rao, C. N. R., «Ultraviolet and Visible Spectroscopy», Butterworths, London, 1961, p. 70.
20. Bellamy, L. J., «The Infrared Spectra of Complex-molecules», Methuen & Co., London, 1958, p. 207.
21. Tetlow, K. S., *Research (London)*, **3**, 187 (1950).
22. Meites, L., «Handbook of Analytical Chemistry», McGraw-Hill, New York, 1963, p. 6-140.
23. Nineham, A. W., *Chem. Rev.*, **55**, 355 (1955).
24. Lieber, E., Levering, D. R. and Patterson, L. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1594 (1951).

ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE CLOROCOMPLEXOS DE RUTÉNIO III¹

Estudou-se o comportamento do ruténio III em soluções fortemente clorídricas. Pela análise das curvas espectrais verificou-se que em soluções 6,46 e 6,36 M se estabelece equilíbrio entre os iões $RuCl_6^{3-}$ e os isómeros «cis» e «trans» de $Ru(H_2O)_2Cl_5^{2-}$. Em soluções 5,50 M o equilíbrio contém também o ião $Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$. Calculam-se as constantes de equilíbrio e a partir dos seus valores conclui-se quais as reacções que têm maior probabilidade de se verificar nas soluções 6,46 M a 6,36 M.

BRANCA EDMÉE MARQUES
MARIA DE LOURDES S. SIMÕES

Centro de Estudos de Radioquímica (I. A. C.)
Faculdade de Ciências — Lisboa

1 — INTRODUÇÃO

Estudos feitos por REMY e LUHRS (1) e por CHARONNAT (2) mostraram que dissolvendo tetróxido de ruténio em ácido clorídrico concentrado se produz rapidamente a redução do ruténio até ao estado IV e que, lentamente, uma parte do ruténio IV vai passando a ruténio III. Nessas soluções CHARONNAT encontrou 7% e 23% de ruténio III, conforme o processo que seguiu para fazer a avaliação.

Recentemente, no Centro de Estudos de Radioquímica de Lisboa, reconhecemos (3) que, nas soluções 6,0 M em ácido clorídrico, estão presentes os iões $RuCl_6^-$, $Ru(OH)Cl_5^{2-}$ e também ruténio III. Estes resultados vêm confirmar que em meio clorídrico só o ruténio III e o ruténio IV são estáveis.

Em continuação deste trabalho estamos reunindo informações sobre o comportamento do ruténio III nas soluções clorídricas de diferentes concentrações em ácido.

No presente artigo facultamos os primeiros resultados da nova fase de estudo, discutimos esses resultados e indicamos as tentativas que fizemos para os interpretar.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Servimo-nos da solução de reserva das nossas precedentes investigações. Ela é $1,443 \times 10^{-3}$ M em $K_2RuHOC l_5$ e 6,0 M em ácido clorídrico; foi feita a partir de tetróxido de ruténio preparado e purificado no laboratório por processos já descritos (4). Uti-

lizou-se ácido clorídrico purificado também no laboratório e que se verificou não conter quaisquer elementos interferentes.

A convenientes porções daquele líquido de reserva juntámos ácido clorídrico 7,74 M em quantidade suficiente para obtermos soluções com a mesma concentração em ruténio, $1,443 \times 10^{-4}$ M quando expressa em $K_2RuHOC l_5$, e concentrações diferentes de ácido, mas que pouco se afastassem da hexamolaridade. Esses títulos de ácido, calculados a partir de valores das densidades, determinados por gravimetria, ficaram 6,46 M, 6,36 M e 5,50 M.

A redução do ruténio IV a ruténio III realizou-se pela prata finamente dividida, como indicou JOERGENSEN (5). Cada solução foi agitada durante 15 minutos com a prata e seguidamente retirado um pequeno volume para as medições espectrofotométricas.

Utilizámos um espectrofotómetro Beckman DU, tendo incorporado um fotomultiplicador. Trabalhámos com a máxima sensibilidade, com largura de fenda compreendida entre 0,01 e 0,1 mm e lâmpada de tungsténio. As leituras tiveram lugar entre 320 e 550 m μ , a intervalos de 10 m μ , excepto nas regiões dos máximos, onde as medições foram feitas de 5 em 5 m μ . Durante as medições as soluções estiveram termotatadas entre 25 e 26°C e as leituras fizeram-se

(¹) Uma parte deste trabalho deu motivo a uma comunicação apresentada ao XXVII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências. O resumo dessa comunicação foi publicado com o título «Características de clorocomplexos de ruténio III».

contra um «branco» de concentração em ácido igual à da amostra mas sem compostos de ruténio ou qualquer outro produto. Os dados necessários ao traçado de cada curva de absorção levaram a obter cerca de 15 minutos.

A intervalos de tempo pré-fixados, repetimos idêntico trabalho de medição com as mesmas soluções; estas sempre estiveram à luz natural, no laboratório, por havermos verificado que ela não tinha influência que se reflectisse nos espectros.

3 — RESULTADOS

3,1— *Solução 6,46 M em ácido clorídrico.* De início esta solução dá motivo ao espectro de absorção representado na curva 1 da fig. 1, onde podemos notar máximos a 346 m μ e a 430 m μ e ainda ombros a 320 m μ e 390 m μ . O espectro modifica-se rapidamente, como pode reconhecer-se pelas curvas 2, 3 e 4 da fig. 1, cujos dados foram obtidos respectivamente a 1 hora e quarenta minutos, cinco horas e oito horas depois de preparada a solução. Decorridas 24 horas, o espectro tem a forma indicada na curva 5 da fig. 1 e mantém-se pelo menos durante vinte e um dias. Esta curva difere da curva inicial pelo desaparecimento do máximo a 430 m μ e por se haver esbatido quase completamente o ombro a 390 m μ . Simultaneamente, a densidade óptica a 346 m μ passou do valor 0,313 a 0,373. A 320 m μ foi aparecendo um máximo de densidade óptica crescente que, no equilíbrio, atingiu o valor 0,320; ao primitivo ombro correspondia a densidade óptica 0,243.

Tudo parece indicar que foi desaparecendo uma espécie química em benefício de outra, ou de outras, na solução.

3,2— *Solução 6,36 M em ácido clorídrico.* Com esta concentração de ácido os espectros apresentam características gerais análogas às das soluções 6,46 M; diferem nos valores das densidades ópticas, o que parece revelar que nas soluções 6,46 e 6,36 M se encontrarão as mesmas espécies químicas, mas em proporções diferentes.

3,3— *Solução 5,50 M em ácido clorídrico.* De início, uns 15 minutos depois de ter sido preparada a solução, a curva espectral apresenta um abaulado um tanto largo, cujo máximo se situa a 340 m μ , e dois ombros, sendo um deles a 390 m μ e o outro a 430 m μ

(curva 1 da fig. 2). Decorridas 24 horas o espectro já é outro, como pode ver-se pela curva 2 da mesma figura, e mantém-se pelo menos durante 10 dias. É de salientar que o máximo a 340 m μ se vai deslocando até 346 m μ ; que o ombro a 390 m μ se esbate quase completamente, e que o ombro a 430 m μ desaparece, como sucede com as soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico.

4 — DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Fixados estes factos, vejamos agora se será possível identificar os clorocomplexos de ruténio III que se encontram em cada uma daquelas soluções, no equilíbrio.

A persistência do máximo a 346 m μ deve indicar a presença do anião RuCl_6^{3-} . Com efeito, JOERGENSEN (5) atribuiu ao espectro de absorção provocado por este anião dois máximos, um a 307 m μ e outro a 349 m μ , e um mínimo a 327 m μ , tendo coeficientes de extinção molar respectivamente de valores $\epsilon_{307} = 2300$, $\epsilon_{349} = 3000$ e $\epsilon_{327} = 1800 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$. Mais recentemente, D. FINE (6) observou, com soluções clorídricas 12 M, de ruténio III, máximos a 307 m μ e 347 m μ e um mínimo a 326 m μ , sendo os coeficientes de extinção molar respectivamente $\epsilon_{307} = 2400$, $\epsilon_{347} = 3300$ e $\epsilon_{326} = 1880 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$; atribuiu estas características espectrais ao anião mencionado por JOERGENSEN.

D. FINE (6) diz também que isolou o complexo $\text{RuH}_2\text{OCl}_5^{2-}$, o qual, dissolvido em ácido clorídrico diluído, motiva um máximo espectral a 330 m μ ; e ainda afirma que, nas soluções de concentração superior a 6,0 M em ácido clorídrico, apenas existem as espécies RuCl_6^{3-} e $\text{RuH}_2\text{OCl}_5^{2-}$.

Ora, como nós a 330 m μ registámos um mínimo de coeficiente de extinção molar aparente $2086 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$, isto é, muito menos acentuado do que registou JOERGENSEN àquele comprimento de onda, para o complexo RuCl_6^{3-} (5) pensámos que nas soluções de ruténio III, 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico estariam presentes as duas espécies iónicas referidas por FINE e que entre elas e os cloretídeos da solução se estabeleceria o equilíbrio:



Sabe-se que o espectro de RuHOCl_5^{2-} apresenta um ombro a cerca de 390 m μ ; por isso a diminuição pro-

gressiva da convexidade e da extensão do ombro que notamos a 390 m μ , em função do tempo (curvas da fig. 1), poderia ser tomada como mais um sintoma da existência do complexo $\text{RuH}_2\text{OCl}_5^{2-}$ na solução. Todavia, um exame mais minucioso das modificações do espectro quando decorre o tempo (fig. 1) faz nascer dúvidas sobre a hipótese de trabalho que apresentámos.

Para a podermos ou confirmar ou infirmar, recorremos a uma análise matemática dos espectros. O processo que seguimos consistiu em exprimir a constante do equilíbrio indicado na equação 1, em função dos coeficientes de extinção molar das espécies complexas que estão em causa, em atender à aditividade das densidades ópticas e ainda à concentração em ruténio III em cada uma das soluções, 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico.

Com os resultados a que chegámos não foi possível reproduzir o espectro de equilíbrio (fig. 1), pelo que rejeitamos a hipótese apresentada.

Concebemos então que, além da espécie RuCl_6^{3-} , nas soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico, estariam presentes os dois isómeros «cis» e «trans» de fórmula $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$.

A existência destes isómeros já fora sugerida por D. FINE (6), mas em soluções muito mais diluídas em ácido clorídrico (1,5 a 3,0 M), quando do estudo do comportamento cromatográfico, em Dowex-1, das soluções de $\text{K}_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ em ácido diluído. Fazendo a eluição das colunas, do Dowex-1, com ácido clorídrico 2 M, esse autor notou que uma larga faixa rosada se deslocava na coluna; o efluente relativo à primeira porção dessa faixa deu um espectro com um único máximo a 332 m μ , e a porção final do efluente, relativo à mesma faixa, motivou um máximo a 323 m μ e um ombro a 360 m μ . Por considerações de vária ordem, FINE pensou que as referidas espécies deveriam ser os isómeros «cis» e «trans», a que nós acima aludimos, e determinou os coeficientes de extinção molar desses iões a diferentes comprimentos de onda.

Como os dois máximos, a 332 m μ e a 323 m μ , se situam na região dos comprimentos de onda em que o ião RuCl_6^{3-} produz um profundo mínimo, é aceitável pensarmos que eles contribuirão para atenuar este mínimo, tomando as curvas espectrais um andamento semelhante, ou até igual, ao das curvas da fig. 1. Nas características do espectro do RuCl_6^{3-} , e naquelas que ficaram descritas para as sugeridas espécies

«cis» e «trans», nada há que se oponha a que a nossa nova hipótese constitua uma interpretação satisfatória, pelo menos qualitativamente.

Vejamos agora sob o ponto de vista quantitativo. Se nos basearmos nos valores dos coeficientes de

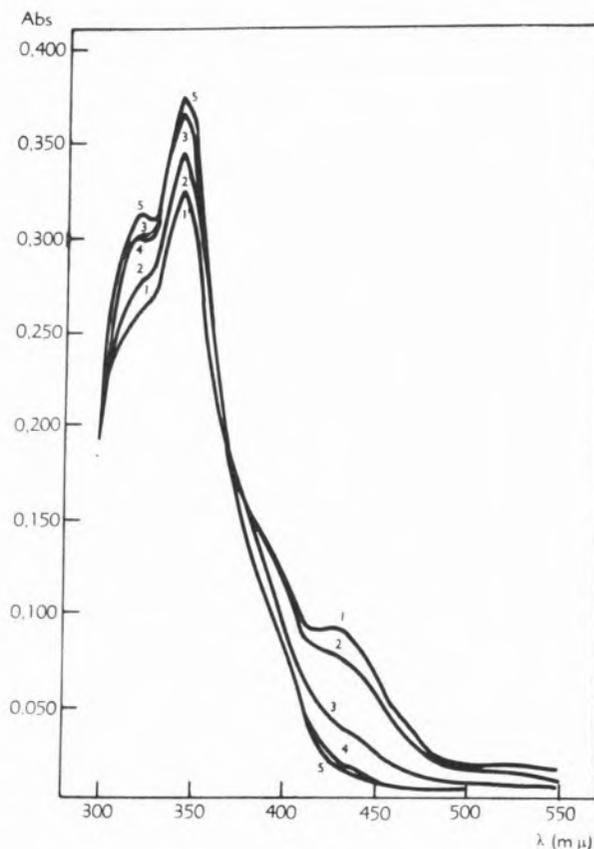


Fig. 1

extinção molar, a fixados comprimentos de onda, facultados pela bibliografia para os iões agora em foco, podemos calcular as concentrações em que eles se encontram misturados.

Para isso estabelecemos doze equações do tipo:

$$D - \epsilon_6 c_{\text{Ru}} = (\epsilon_4 - \epsilon_6) c_4 + (\epsilon_4' - \epsilon_6') c_4' \quad (2)$$

cada uma delas respeitante a um dado comprimento de onda.

Nesta equação, D representa a densidade óptica, a um dado comprimento de onda;

ϵ_4 , ϵ_4' e ϵ_6 são os coeficientes de extinção molar dos dois isómeros (Y) e (X) de fórmula $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4^-$; ϵ_6 o do complexo RuCl_6^{3-} , tudo ao mesmo

comprimento de onda. Passamos a designar por Y e por X cada um dos referidos isómeros, visto não podermos distinguir qual deles é o «cis» ou o «trans».

c_{Ru} é a concentração total em ruténio III na solução;

c_4 e c'_4 são respectivamente as concentrações molares dos dois isómeros, Y e X.

Aplicando ao sistema das 12 equações, relativo às soluções 6,46 M em ácido clorídrico, o método dos mínimos quadrados, encontrámos os seguintes valores:

$$c_4 = 0,301 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c'_4 = 0,417 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_6 = 0,725 \times 10^{-4} \text{ M}$$

onde c_6 é a concentração em RuCl_6^{3-} .

Aos valores c_4 , c'_4 e c_6 correspondem respectivamente as percentagens 20,9 %, 28,9 % e 50,2 %.

Com aqueles valores pudemos reconstituir, com uma grande fidelidade, o espectro de equilíbrio indicado pela curva 5 da fig. 1. A média dos módulos dos desvios, relativos aos valores das densidades ópticas, é apenas de 0,003, excepto para 320 m μ e 346 m μ em que a dita média atingiu 0,010.

De modo análogo, para a solução 6,36 M em ácido clorídrico, encontrámos as concentrações:

$$c_4 = 0,373 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c'_4 = 0,400 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_6 = 0,670 \times 10^{-4} \text{ M}$$

valores correspondentes às percentagens 25,8 %, 27,8 % e 46,4 %.

Como aconteceu com a solução 6,46 M em ácido clorídrico, também com estes valores estabelecemos uma curva que se adaptou perfeitamente à curva experimental. A média dos módulos dos desvios, igualmente das densidades ópticas, é 0,003, excepto para 346 m μ e 351 m μ , em que é de 0,011.

No caso da solução 5,50 M em ácido clorídrico, para podermos matematicamente reproduzir a curva experimental de equilíbrio, curva 2 da fig. 2, foi necessário admitir que, além da espécie RuCl_6^{3-} e dos isómeros Y e X de fórmula $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$, também

existe a espécie $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$. Com esta hipótese chegámos às concentrações seguintes:

$$c_4 = 0,358 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c'_4 = 0,310 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_5 = 0,334 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c = 0,441 \times 10^{-4} \text{ M},$$

onde c_5 representa a concentração molar de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$.

Os valores registados correspondem às percentagens 24,8 %, 21,5 %, 23,1 % e 30,6 %, respectivamente.

Na fig. 1, curvas 1 e 2, o máximo a 430 m μ e na fig. 2 o ombro, pelo mesmo comprimento de onda, devem ser devidos a qualquer espécie química do ruténio II. A afirmação deriva de não termos conse-

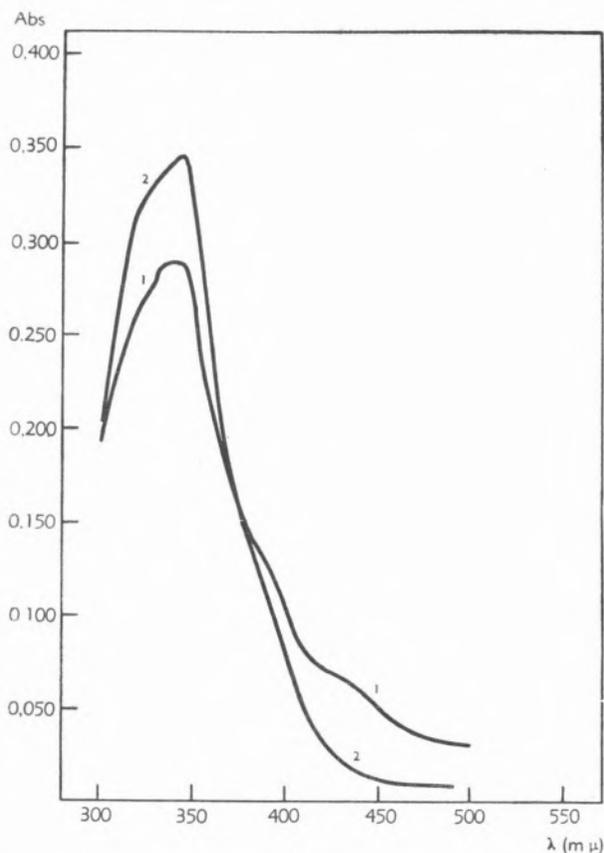


Fig. 2

guido reconstituir matematicamente essa região do espectro quando apenas fizemos intervir espécies de ruténio III. Um facto corroborante é a levíssima tonalidade azul apresentada por algumas soluções durante os primeiros minutos após o momento em que foi feita a sua preparação.

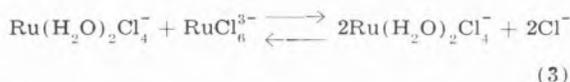
Em conclusão, os resultados a que chegámos são consideravelmente satisfatórios, e assim autenticam a validade das nossas hipóteses de trabalho.

A ajustar-se àquelas manifestas evidências vêm ainda os resultados de uma comparação de valores de constantes de equilíbrio.

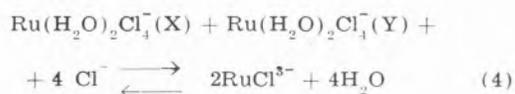
É certo que neste domínio não ultrapassámos valores «aparentes»; mas, apesar disso, eles não são completamente destituídos de interesse, e por isso os vamos aqui referir.

A comparação de comportamentos incidiu somente sobre as soluções 6,46 M e 6,36 M em clorídrico. Nestes dois casos as curvas espectrais são muito semelhantes e, a cada comprimento de onda, também são próximos os valores das densidades ópticas; também a diferença da força iónica das duas soluções não atinge grandeza que exclua a possibilidade de qualquer comparação.

Diversas hipóteses podem ser avançadas quanto às reacções que se dão nessas soluções, no equilíbrio. Entre elas teremos, por exemplo, as que exprimem por:



ou:



ou:



Feitos os cálculos para cada um destes casos e para cada uma das soluções, 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico, reconhecemos que a hipótese mais favorável é a que se traduz pelo esquema 5. Encontrámos para k_1 e k_2 , constante de equilíbrio aparente, respectivamente para cada uma das soluções, e à temperatura a que elas se encontravam (25 a 26°C) os seguintes valores:

$$k_1 = 4,166 \times 10^{-2}$$

e

$$k_2 = 4,147 \times 10^{-2}$$

Com as reacções traduzidas pelo esquema 4 chega-se a valores de k_1 e de k_2 que diferem cerca de 20%; com as reacções 3 o afastamento corresponde a uma percentagem superior à precedente.

Não obstante uma certa ressalva, quanto ao limite do erro de cada valor de k (constante de equilíbrio), podemos tirar uma conclusão: nas soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico e que encerrem ruténio III, é de crer que se passem as reacções indicadas pelo esquema 5. Como consequência, retira-se que nessas soluções existem as espécies $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ e RuCl_6^{3-} .

Outras experiências estão em curso, para melhor se caracterizar estas espécies químicas.

5 — CONCLUSÕES

O ruténio III em soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico distribui-se pelos complexos RuCl_6^{3-} e isómeros «cis» e «trans» de $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ que foram identificados por via espectrofotométrica. Pelas sucessivas modificações dos espectros reconheceu-se que entre aquelas espécies rapidamente se atinge um equilíbrio; e, fazendo uma análise matemática das curvas de equilíbrio, determinaram-se as percentagens com que intervêm aqueles complexos na mistura. Nenhum outro complexo de ruténio III ocorre naquelas soluções. Nas soluções 5,50 M em ácido clorídrico, além das espécies já indicadas, também se encontra o complexo $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$. Apresentaram-se hipóteses sobre as reacções que se passam nas soluções de ruténio III fortemente clorídricas; determinaram-se valores das constantes de equilíbrio; e, pela proximidade desses valores, também se determinou a de maior probabilidade entre elas.

SUMMARY

The behaviour of the ruthenium III has been studied in solutions 6.46, 6.36 and 5.50 M in hydrochloric acid. The concentrations of the complex species existing in the equilibrium have been calculated by mathematical means applied to spectrophotometric experimental data. The equilibrium established between the complexes of the 6.46 M and 6.36 M solutions has been presumed, attending to the proximity of the calculated values of the equilibrium constant.

BIBLIOGRAFIA

1. Remy, H. e Luhrs, A., *Ber.*, **61B**, 917 (1928).
2. Charonnat, R., *Ann. Chim. (Paris)*, **16**, 5 (1931).
3. Cardoso, M. F. L., Marques, B. E. e Miranda, C. A. F. de, «Spectrophotometric Study of Ruthenium Tetroxide Solutions in Concentrated Hydrochloric Medium». Trabalho não publicado.
4. Cardoso, M. F. L., Marques, B. E. e Miranda, C. A. F. de, «Direct Estimation of Ruthenium in Hydrochloric Solutions». Trabalho não publicado.
5. Joergensen, C., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 518 (1956).
6. Fine, D. A., «Thesis», Univ. Calif. Doc. U. C. R. L., 9059, 1960.

NOTAS

THE INCORPORATION OF ACETATE-¹⁴C INTO THE PHOSPHATIDES AND GLYCERIDES OF LIVER SLICES AS AFFECTED BY RUBIDIUM

Studies on the effects exerted by certain di- and trivalent cations on lipid metabolism have shown of investigators to study hepatic lipogenesis under the influence of various factors.

Studies on the effects exerted by certain di- and trivalent cations on lipid metabolism have shown that some of them can markedly alter the rate of lipid biosynthesis in rat liver (1, 2). There is, however, little information available on the influence exerted by the group of elements known as alkali metals on the metabolic pathways leading to lipid synthesis.

Both lithium and potassium ions are known to affect cholesterol synthesis from acetate (3, 4) and a stimulatory effect of potassium ion on lipogenesis from glucose has also been reported (5). On the other hand, KLINE and DE LUCA (6) did not find a consistent effect of potassium ion, added to the incubation medium, on phospholipid synthesis from acetate in liver slices. Recent work by MINARD and DAVIS (4) has shown that the rate of incorporation of labeled acetate into the lipids of rat liver slices is strongly enhanced by potassium ion.

It is the purpose of this communication to report on the influence exerted by rubidium ion on lipid synthesis as studied by acetate incorporation into the phosphatides and gliceride fatty acids of rat liver slices.

Adult male hooded rats were used as experimental animals. 700 mg of liver slices were cut with the aid of a Stadie-Riggs slicer (7) and were suspended in 6 ml of a modified Krebs-Ringer phosphate buffer (8), pH 7.4, in which sodium and potassium chlorides were replaced with the chloride of the metal to be investigated in the presence of ¹⁴C-carboxyl-labeled acetate with oxygen as gas phase. A single rat liver provided all the slices for each experiment. The flasks were incubated at 37° for 90 minutes with shaking. The incubation was terminated by the addition of 5 ml of ice-cold 10 % trichloroacetic acid, the slices were removed by centrifugation, homogenized in 5 ml of 5 % cold trichloroacetic acid and the lipids were extracted with a mixture of ethanol-ether (3:1). The purification of lipids and the isolation and purification of the phosphatides by precipitation as their magnesium complexes from acetone solution were as described previously (9). The nonphosphatides remaining in the acetone solution were saponified in hot 5 N KOH and the unsaponified fraction was extracted by petroleum ether. After acidification of the aqueous layer the fatty acids were extracted by petroleum ether and aliquots were plated at infinite thickness on nickel planchets and weighed and the radioactivity from ¹⁴C was measured in a windowless gas-flow counter.

Table I

INCORPORATION OF ¹⁴C FROM ACETATE INTO THE PHOSPHATIDES OF RAT LIVER SLICES (*)

Experiment no.	Specific radioactivity c. p. m./mg		
	Sodium	Potassium	Rubidium
I	1554	2260	2051
II	1164	2052	1748
III	1228	2660	1950
IV	1120	2182	1881
V	1601	3240	2708

(*) Each flask contained initially in a total volume of 6 ml: 93.6 μ moles of sodium phosphate buffer, pH 7.4, 7.2 μ moles of MgSO₄, 15.4 μ moles of CaCl₂, 750 μ moles of the metal to be investigated as its chloride, 0.6 microcuries of carboxyl labeled acetate and 700 mg of rat liver slices.

Tables I and II show the results of some experiments in which rubidium is compared to potassium and sodium in its effect on the rate of incorporation of acetate-1-¹⁴C into the complex lipids of rat liver slices. In each of the five experiments the levels of radioactivity incorporated into the liver lipids are higher when potassium is present in the medium. At the concentration used rubidium appears to be slightly less active than potassium in its effect on lipid synthesis but its activity is still well above that of sodium.

Table II

INCORPORATION OF ¹⁴C FROM ACETATE INTO THE GLYCERIDE FATTY ACIDS OF RAT LIVER SLICES (*)

Experiment no.	Specific radioactivity c. p. m./mg		
	Sodium	Potassium	Rubidium
I	6016	9864	8010
II	4795	10925	6665
III	4190	6225	6206
IV	3001	5665	5240
V	4107	8096	7802

(*) Conditions of incubation were as described in table I.

The similarities observed in the phosphatide and glyceride fractions might mean that the pathway of lipide synthesis is affected by those ions at some point before the formation of diglycerides which are common precursors for both phosphatides and triglycerides (10). This part of the metabolic pathway includes fatty acid biosynthesis and ester formation, and the effect of rubidium ion on these two parts of the over-all process is now being further examined.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges a grant from the Centro de Estudos de Radioquímica (Faculdade de Ciências de Lisboa) da Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.).

REFERENCES

1. Curran, G. L. and Clute, O. L., *J. Biol. Chem.*, **204**, 215 (1953).
2. Curran, G. L., *J. Biol. Chem.* **210**, 765 (1954).
3. Leal, R. S., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 157 (1963).
4. Minard, F. N. and Davis, R. V., *J. Lipid. Res.*, **2**, 369 (1961).
5. Ashmore, J., Weber, G. and Landau, B. R., *Cancer Res.*, **18**, 974 (1958).
6. Kline, D. L. and DeLuca, H. A., *Canad. J. Biochem. Physiol.*, **34**, 429 (1956).
7. Stadie, W. C. and Riggs, B. C., *J. Biol. Chem.*, **154**, 687 (1944).
8. Umbreit, W. W., Burris, R. H. and Stauffer, J. F., «Manometric Techniques», Burgess Publishing Co., Minneapolis, 1959, p. 149.
9. Leal, R. S. and Greenbaum, A. L., *Biochem. J.*, **80**, 27 (1961).
10. Kennedy, E. P., *Ann. Rev. Biochem.*, **26**, 119 (1957).

R. S. LEAL

Instituto Bento da Rocha Cabral (1)
Lisboa 1, Portugal

(1) Supported by a grant from Fundação Calouste Gulbenkian.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DUM TUBO DE CHUMBO DA ÉPOCA ROMANA (CALDAS DE MONCHIQUE) (*)

As nascentes de água sulfúrea-alcalina (ou sulfúrea-sódica) são muito abundantes no norte e centro de Portugal Continental, mas são raras na região ao sul do rio Tejo. Na província do Algarve — que ocupa o extremo sul do País — são conhecidas apenas, como pertencentes a esse tipo, as das Caldas de Monchique, dando-se o caso de elas apresentarem o mais alto valor da alcalinidade real entre todas: pH = 9,58. As Caldas, situadas na vertente sul da serra de Monchique, possuem remotas tradições de virtudes curativas, encontrando-se a tal respeito referências bibliográficas a partir dos fins do século XV.

Nas próprias Caldas ou seus arredores (Alcaria, Buço Preto, Vagarosa, etc.) foram achadas estações arqueológicas de várias épocas, recuperando-se delas abundante material, como se pode ver pela leitura

(*) Nota apresentada ao XXVII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências (Bilbau, Julho de 1964)

duma obra dos Dr. JOSÉ FORMOSINHO, OCTÁVIO VEIGA FERREIRA e ABEL VIANA, publicada em 1953 pelo Centro de Estudos de Etnologia Peninsular (Porto) do Instituto de Alta Cultura (1).

A propósito da hipótese, referida em 1939 pelo Dr. AUGUSTO DA SILVA CARVALHO (2), de que existiram umas termas romanas nas Caldas de Monchique, aqueles autores dão relação de numerosos objectos da época romana que foram achados quando dos últimos trabalhos de captagem das nascentes, levados a efeito por iniciativa da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos (1942-49).

No decorrer duma visita que, há tempos, fizemos às Caldas de Monchique, ainda em vida do Dr. JOSÉ DE SOUSA COSTA, que foi director clínico e grande entusiasta dessa estância termal, mostrou-nos ele um pequeno museu onde se guardavam algumas peças recuperadas durante os citados trabalhos.

Entre elas, chamaram a nossa atenção uns fragmentos de tubo do chumbo, formado por folha desse metal enrolada em cilindro e cujos bordos longitudinais se encontravam ligados apenas por simples compressão (martelamento). A hipótese mais plausível é a de que os Romanos usavam esse tubos para a condução de vapor. Conheciam e utilizavam largamente o chumbo, como hoje se sabe, e OVIDIO, nas *Metamorfoses*, faz até referência a tal emprego dos tubos desse metal.

Perante o nosso interesse, o Dr. SOUSA COSTA pôs gentilmente à nossa disposição um dos fragmentos em causa, que depois utilizámos para análise completa, a fim de fazer ideia da qualidade do chumbo obtido pela metalurgia daqueles tempos.

Certamente devem existir estudos semelhantes de material encontrado no estrangeiro, mas não nos foi possível descobrir a respectiva bibliografia. Diga-se de passagem que, tendo nós em vista apenas o prestar modesta contribuição de índole químico-analítica do assunto, não nos preocupámos com um trabalho de rebusca que, aliás, excederia as nossas possibilidades.

Em Portugal, porém, cremos ser a primeira vez que se analisa um objecto de chumbo da época da ocupação romana da Península e parece-nos de interesse apresentar os resultados respectivos, que mais não seja como termo de comparação para os estudiosos na matéria, nomeadamente dos nossos colegas espanhóis.

Assim se justifica a presente nota.

O metal do tubo apresentava-se bastante corroído e com camada superficial de produtos de alteração, quase exclusivamente constituídos por carbonatos básicos de chumbo.

Assim, foi necessário preparar a amostra, primeiro por imersão em ácido azótico diluído e depois por limpeza mecânica.

Como é habitual neste género de análises, partimos duma amostra «grande» (cerca de 10 g), em duplicado, dissolvendo em HNO_3 , filtrando o pequeno residuo e precipitando, no filtrado, a maior parte do chumbo por H_2SO_4 . Procedendo convenientemente, o precipitado volumoso de PbSO_4 , não absorve praticamente qualquer impureza. No segundo filtrado do-searam-se então, sucessivamente e após as necessárias separações, os outros metais. A prata doseou-se por copelação directa e o cobre e o bismuto separaram-se por electrólise interna, a quente, em solução acética, com cátodo de chumbo puro. Nos doseamentos finais usaram-se de preferência métodos colorimétricos ou volumétricos em escala de semimicro. O chumbo, como é da praxe nestes casos, avaliou-se por diferença.

RESULTADOS

(médias do duplicado)

	Porcentagem
Cobre (Cu)	0,039
Bismuto (Bi)	0,072
Antimónio (Sb)	0,003
Ferro (Fe)	0,044
Alumínio (Al)	0,005
Prata (Ag)	0,015
Zinco (Zn)	0,000
Estanho (Sn)	0,000
Manganês (Mn)	0,000
Arsénio (As)	menos de 0,001
Chumbo (Pb)	99,82 (2)
	<hr/> 100,00 <hr/>

Considerações sobre os resultados — Trata-se dum metal *bastante puro*, o que mostra que os Romanos já praticavam bem a metalurgia do chumbo.

Proviria este metal de galenas portuguesas? Pelo que diz respeito à exploração coeva da mina do

Braçal e Malhada, não restam hoje dúvidas de que ela existiu (3).

Mas há circunstâncias da composição acima apresentada que *parecem* indicar que o chumbo dos tubos das termas romanas de Monchique não foi extraído desse minério lusitano.

Com efeito, a impureza de mais elevado teor é o bismuto e o teor de antimónio é, pelo contrário, muito baixo.

Ora, consultando o arquivo do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, encontrámos quatro análises, de amostras diferentes, de chumbo extraído contemporaneamente da galena do Braçal.

Comparemos os resultados pelo que respeita às concentrações naqueles dois elementos:

A alteração do metal é aqui bastante mais profunda e, portanto, mais difícil a obtenção duma amostra válida. Oportunamente daremos conta dos resultados que obtivermos, mas desde já temos elementos para afirmar que a pureza do chumbo de Conimbriga é bastante menor, sendo muito superiores, por exemplo, os teores de cobre e de estanho (praticamente ausentes na amostra das Caldas de Monchique). Pelo contrário, a percentagem de bismuto é muito pequena. Há ainda a notar que a sutura longitudinal do tubo tem aspecto diferente, sendo muito mais espessa e saliente no tubo de Monchique. É de pôr aqui a hipótese de soldadura com estanho.

O que podemos já concluir com segurança é que o metal nos dois tubos é nitidamente diferente.

Quadro I

Elemento	p. p. m. no metal		Percentagem das impurezas	
	Braçal	Tubo de Monchique	Braçal	Tubo de Monchique
Bismuto (Bi)	16 a 91	720	6,5 a 18,5	40,5
Antimónio (Sb)	200 a 600	30	24,0 a 53,1	1,7

As diferenças são muito nítidas e autorizam a hipótese acima enunciada, se bem que se possa argumentar que particularidades da operação metalúrgica, só por si, explicariam essas diferenças.

Já depois de preparada esta nota, vimos nas ruínas romanas de Conimbriga e no museu anexo tubos de chumbo semelhantes aos das Caldas de Monchique. Por amável intermédio do Sr. Prof. COTELO NEIVA, obtivemos também um exemplar cuja análise está em curso.

BIBLIOGRAFIA

1. Formozinho, J., Ferreira, O. V. e Viana, A., «Estudos Arqueológicos nas Caldas de Monchique», Centro de Estudos de Etnologia Peninsular, Porto, 1953.
2. «Memórias das Caldas de Monchique», Comissão Administrativa das Caldas de Monchique, Lisboa, 1939.
3. Castro, L. A., *Estud. Notas Trabal. Serv. Fomento Mineiro (Port.)*, 2, 108 (1946).
4. Castro, L. A., *Estud. Notas Trabal. Serv. Fomento Mineiro (Port.)*, 14, 28 (1960).

A. HERCULANO DE CARVALHO
Laboratório de Química Analítica
Intituto Superior Técnico — Lisboa

JOSÉ CARLOS GONÇALVES VIANA
Sociedade Portuguesa de Petroquímica
Lisboa

A função duma válvula é sempre a mesma, qualquer que seja a indústria em que se aplique; mas foram as exigências de algumas delas que impulsionaram os progressos realizados ultimamente neste género de equipamento. Em particular a indústria petroquímica, necessitando instalações trabalhando com gases, líquidos e sólidos, por vezes (aliás frequentes) em condições de pressão e temperatura bastante difíceis, tem exigido progressos notáveis no fabrico de válvulas e principalmente na utilização de materiais que permitam suportar satisfatoriamente aquelas condições.

Para melhor apreciarmos os problemas postos por este equipamento, começamos por apresentar resumidamente os seus tipos principais.

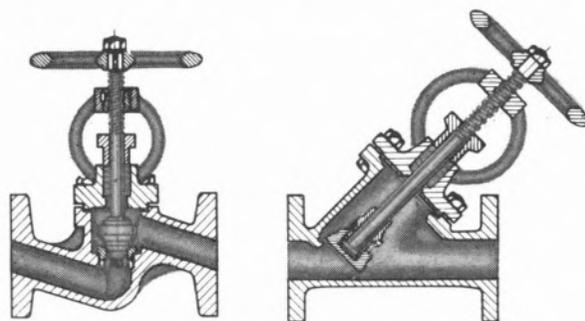
Para isto considerá-las-emos em primeiro lugar do ponto de vista da sua finalidade.

Assim, teremos os 5 grupos fundamentais seguintes:

- 1 — Válvulas de passagem
- 2 — » » regulação
- 3 — » » modificação
- 4 — » » retenção
- 5 — » » segurança

Antes de particularizarmos os vários grupos indicados, convém chamar a atenção para o facto de termos considerado apenas válvulas de comando manual, i.e., sem interferência de sistemas automáticos,

as quais pertencem às chamadas válvulas de *contrôle*, e válvulas comandadas unicamente pelas condições do próprio fluido. Neste último caso só consideramos o sentido do movimento deste e os aumentos excessivos de pressão e velocidade. Estas limitações são de certo modo discutíveis, mas quer a sua discussão quer a consideração de todos os tipos existentes daria a esta comunicação grandeza incompatível com as pos-



Figs. 1 e 2

sibilidades. Aliás, os grupos apresentados correspondem ao material de uso mais comum a instalações petroquímicas. Mesmo no caso das válvulas de passagem, onde estas distinções são ainda correntes, se encontram instalados cada vez mais sistemas de comando automático, o que mais enfraquece a classificação apresentada. Estamos convencidos de que dentro em breve estes aspectos gerais, que actualmente atravessam um período de transição e que

nós considerámos ainda do ponto de vista clássico, terão forçosamente de ser alterados de forma a englobar todos os tipos de válvulas, independentemente dos seus sistemas de comando.

1 — *Válvulas de passagem* — Utilizadas para interromper totalmente a passagem do fluido, trabalhando em regime de tudo ou nada. Como exemplos característicos temos as vulgares válvulas correntemente chamadas de cunha e as de macho. Em princípio, a maioria dos tipos correntes de válvulas deste grupo não devem senão trabalhar completamente abertas ou fechadas, deteriorando-se rapidamente quando em posições intermédias. Constituem a maioria das válvulas utilizadas, atingindo correntemente a proporção de 75 a 90 % da totalidade de válvulas montadas. Esta proporção tende a aumentar, dado que as de regulação manuais tendem rapidamente a ser substituídas por válvulas de *contrôle* ligadas a sistemas automáticos.

Apresentam-se em seguida os principais tipos de válvulas de passagem utilizados, tendo sido assinalados com asterisco aqueles que, com pouca ou nenhuma alteração, podem servir também para regulação. Mais precisamente, só nas de globo direitas e angulares se altera a forma do obturador e eventualmente da sede e o passo da rosca da haste. Nas restantes, quando muito, altera-se o passo do comando. Isto para falar apenas dos casos mais correntes.

- Globo {
 - direita * (fig. 1)
 - inclinada (fig. 2)
 - angular * (fig. 3)
 - agulha * (fig. 4)
 - axial * (fig. 24)

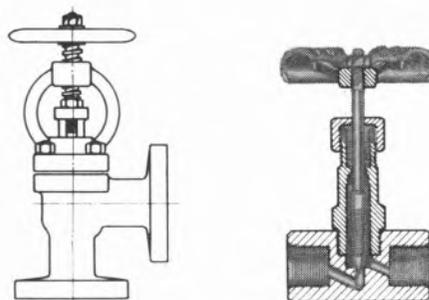
- Corrediça {
 - Cunha {
 - corpo oval
 - corpo redondo
 - Plana {
 - corpo chato
- {
 - Rosca da haste exterior
 - Rosca da haste interior
 - Cunha flexível
 - Cunha rígida

- Macho {
 - Cónico (fig. 7)
 - Cilíndrico (fig. 8)
 - Esférico (válv. de bola (ig. 9).
- {
 - c/ lubrificação
 - s/ lubrificação

- Membrana * (ou diafragma) {
 - lateral (fig. 10)
 - circular (fig. 23)
- Borboleta * (fig. 13)
- Tubo estrangulado * (fig. 14)
- Êmbolo * (fig. 11)

Convém chamar a atenção para a utilização crescente das válvulas de macho, especialmente as de macho esférico ou de bola (fig. 9) (por analogia com a sua classificação em inglês *ball valve*), embora ainda com fortes limitações das temperaturas de funcionamento. O aparecimento de novos materiais para o fabrico dos anéis de vedação veio possibilitar o aproveitamento das suas facilidades de manobra e manutenção.

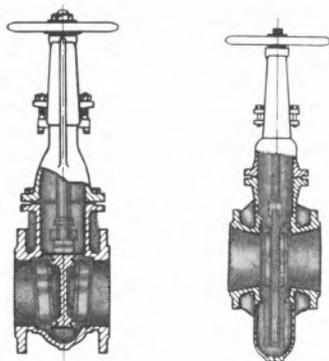
Embora as válvulas de corrediça tenham manutenção cara e em muitos casos difícil, continuam a ser as mais utilizadas. Os problemas resultantes das tensões térmicas e dos esforços exercidos pelas tubagens e que afectam a estanqueidade são, no entanto, resolvidos por sistemas de corrediças e respectivos guiamientos, que se adaptam às variações de posição das sedes. Alguns destes sistemas permitem ainda purgar o corpo da válvula de modo a garantir totalmente o isolamento entre os dois ramos de canalização.



Figs. 3 e 4

Trabalhando com fluidos corrosivos ou altas temperaturas, a rosca da haste deverá ser exterior, sistema que apresenta ainda a vantagem de indicar qual a posição da corrediça. No sistema de rosca interior, embora mais barato, a posição da corrediça não pode ser determinada facilmente e, além disto, surgem por vezes dificuldades na rosca da haste. Para pressões superiores a 25 kgf cm⁻² e diâmetros superiores a DN 100, convém prever linhas de *by pass*, de modo a equilibrar as pressões antes de abrir.

Os restantes tipos de válvulas, usadas até aqui em percentagem muito pequena e para fins especiais, principalmente para fluidos muito corrosivos, têm na maioria dos casos fortes limitações, em particular no baixo limite das temperaturas de utilização. Só muito recentemente a utilização de materiais especiais, como o teflon, por exemplo, permitiu alargar extraordinariamente o campo da utilização das válvulas de macho e de membrana, para falar apenas das principais.



Figs. 5 e 6

2 — *Válvulas de regulação* — Utilizadas para alterar as condições do fluido por meio de introdução de perda de carga variável. Como consequência do que anteriormente se disse, apenas consideramos neste tipo o problema do conjunto sede-obturador e da passagem do fluido através dele. Com efeito, o aumento de velocidade nesta zona, principalmente quando se trata de líquidos que nestas condições libertam gás, implica o desenho muito cuidadoso das curvaturas da sede, do obturador e da câmara de jusante, de modo a se obter a lei de regulação pretendida e simultaneamente a duração conveniente do material utilizado. Esta duração conveniente está intimamente ligada à manutenção da unidade, devendo portanto corresponder ao período entre paragens sempre que se trate de equipamento cuja reparação afecte o funcionamento daquela.

Tanto as sedes como os obturadores são construídos quase sempre substituíveis e utilizando materiais especiais, na totalidade ou aplicados por meio de soldadura ou qualquer outro processo. É o caso, por exemplo, da stelite.

Estes materiais não basta serem muito duros

e resistirem à erosão, pois deverão apresentar excelente resistência à corrosão, dado que muitos fluidos nestas condições se revelam extraordinariamente agressivos.

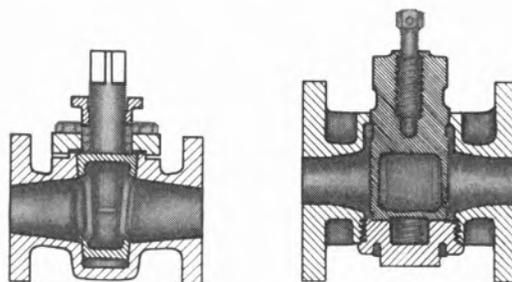
- 3 — *Válvulas de modificação* — Utilizadas para modificar a circulação de um ou mais fluidos em diversas tubagens ou para os misturar. É o caso, por exemplo, das válvulas de 3 vias (figs. 18 e 19), 4 vias (fig. 20), etc.
- 4 — *Válvulas de retenção* — Destinadas a permitir a passagem do fluido apenas num sentido. Os tipos correntes indicam-se a seguir:

de batente (fig. 15)

de obturador $\left\{ \begin{array}{l} \text{axial (figs. 12 e 17)} \\ \text{globo (fig. 16)} \end{array} \right.$

de membrana

Trabalham automaticamente, sem intervenção manual, e é frequente, quando se utilizam os tipos correntes, não se ter garantia convincente da sua eficiência, o que tem levado alguns fabricantes a criarem tipos especiais, em que, à acção do próprio fluido, se adiciona uma força exterior que melhore as condições de obturação.



Figs. 7 e 8

- 5 — *Válvulas de segurança* — De todos os tipos, são as mais delicadas, tanto do ponto de vista de fabrico como de manutenção (figs. 21 e 22).

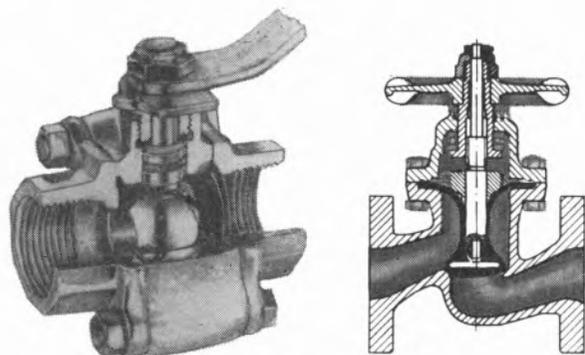
Destinam-se, em princípio, a automaticamente descarregarem excessos de fluidos de um sistema, evitando deste modo aumentos perigosos de pressão. Poderão incluir-se neste grupo as válvulas de excesso, destinadas a interromper a passagem do fluido por excesso de velocidade.

A inclusão deste tipo de válvulas juntamente com as anteriores pode levantar controvérsia, porquanto é frequente encontrar-se na literatura da especialidade incluído nas válvulas de *contrôle*.

Os pontos fundamentais a considerar são: o modo de garantir a estanqueidade após disparos, pressão de disparo e sua regulação, principalmente para elevadas temperaturas de funcionamento e quando estão sujeitas a vibrações, pressão de fecho após disparo, secções de passagem, guiamento do obturador, fragilidade das molas, curvas características de descarga.

Sempre que se previr utilização frequente, deverão montar-se válvulas de segurança duplas a seguir a uma de 3 vias, de tipo tal que esteja sempre uma delas em ligação com o sistema a defender. Evidentemente deverá atender-se, quando da sua localização, à facilidade da respectiva manutenção.

Para a escolha das válvulas a utilizar há que considerar cuidadosamente qual o código a adoptar, pois há por vezes grandes divergências entre estes, que equivalem a aumentos de despesa em montagem para a segurança da instalação.



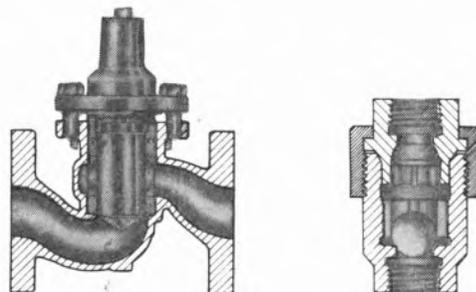
Figs. 9 e 10

Do ponto de vista de ligação, teremos:

Flangeadas — geralmente empregadas. Fáceis de desmontar, excepto em alguns casos, quando se utilizam flanges com caixa em troços de tubagens apertadas. Para pressões e temperaturas elevadas exigem montagem cuidadosa, para evitar fugas.

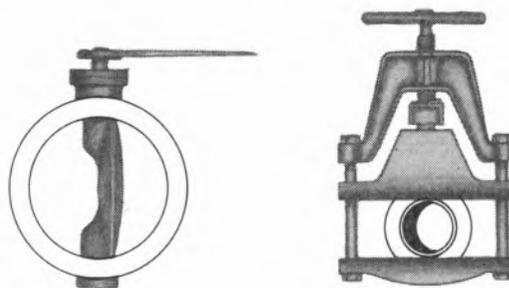
Roscadas — só para pequenos diâmetros. Normalmente mais difíceis de desmontar quando incluídas em canalizações complexas.

Soldadas — evitam fugas mas implicam válvulas que se possam reparar sem desmontar o corpo, pois este trabalho implica novas soldaduras, que nesta indústria ou não são possíveis ou são de evitar.



Figs. 11 e 12

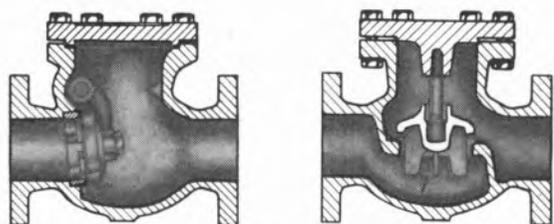
Do ponto de vista de processos de fabrico, teremos corpos fundidos, forjados e soldados. Os primeiros são os mais frequentes, pela variedade de materiais que se podem utilizar e de formas que é possível obter.



Figs. 13 e 14

Os segundos usam-se para diâmetros pequenos $DN \leq 50$ ou 65, principalmente em válvulas roscadas de uso corrente. Além disto, é o processo geralmente utilizado para o fabrico de válvulas destinadas a suportar pressões muito elevadas. Por último, os corpos soldados são ainda pouco usados, embora apresentem a vantagem da leveza em comparação com os correspondentes fundidos, particularmente para grandes diâmetros e pequenas pressões. Os materiais metálicos mais comuns para fabrico do corpo são o ferro fundido, o ferro fundido com gra-

fite nodular (ou similares), o bronze, o aço carbono, aços inox 18/8 e 18/8/3, aços Cr-Mo de elevada resistência ao calor, Monel e Inconel. Dos materiais não metálicos poderemos indicar o vidro, o teflon, o polietileno, o neoprene, a borracha, etc., que podem ser utilizados isoladamente ou aplicados como revestimento. Para estas aplicações usam-se ainda muitos outros produtos, como ebonite, resinas etoxilinas, etc.



Figs. 15 e 16

Há que notar um facto muito importante na indústria petroquímica, onde abundam os fluidos inflamáveis: o perigo de incêndio.

Esta circunstância impede o uso de muitos destes materiais, desde que em caso de incêndio não tenhamos, do material utilizado, em tubagens conduzindo fluidos agressivos ou inflamáveis, a garantia de resistência ao calor provocado pelo fogo e ao arrefecimento brusco resultante do ataque por meio de água, espuma ou qualquer outro meio.

Para as peças de contacto metálicas, os materiais mais utilizados são: o latão, o bronze, aço 13%, Cr aço 18/8 e 18/8/3 e ainda revestimentos especiais, como stelite, castolin, etc.

Por vezes usam-se processos de reparação que se tornam autênticos processos de fabrico. Apresenta-se a seguir um caso típico passado connosco.

Em determinada zona de uma unidade fornecida inicialmente em aço carbono as condições processuais do fluido (água com negro de fumo e CO₂) originavam corrosões violentíssimas que destruíam rapidamente o material existente. A tubagem inicial foi imediatamente substituída por outra de aço inoxidável 18/8; mas conseguir prazos de entrega imediatos para algumas dezenas de válvulas neste material não era possível. Ensaíamos então o revestimento interno total por meio de depósito por soldadura eléctrica com eléctrodos deste aço. Particularmente nas válvulas de pequeno diâmetro, o trabalho revela-se difi-

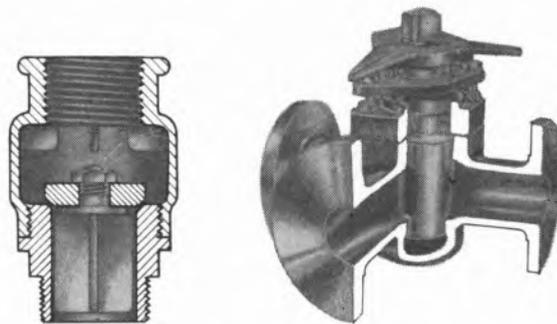
cil de executar e principalmente de verificar, se não ficava qualquer descontinuidade. Isto aconteceu de facto algumas vezes, o que nos leva a supor ser um dos motivos por que os fabricantes não usam tal processo. No entanto, o custo total duma válvula tratada desta forma fica muito abaixo do de idêntica totalmente fabricada com o mesmo aço. Este facto tem-nos levado a modificar vantajosamente numerosas válvulas, com economia de investimento de 30 a 40 %.

Especificações (Código)

Uma especificação correcta não só possibilita ao utilizador comprar o material mais apropriado pelo melhor preço mas também, de certo modo, contribuir para exercer um efeito disciplinador nos fabricantes, pelo motivo de que automaticamente deve eliminar todo o material que não possua as condições técnicas mínimas de aceitação.

Assim, a especificação que serve de base à consulta deverá indicar explicitamente:

- 1 — Que a falta de quaisquer condições indicadas poderá levar à anulação da proposta correspondente.
- 2 — Qual a norma de fornecimento e recepção.
- 3 — Quais os exames suplementares à norma anterior considerados de interesse, como, por exem-

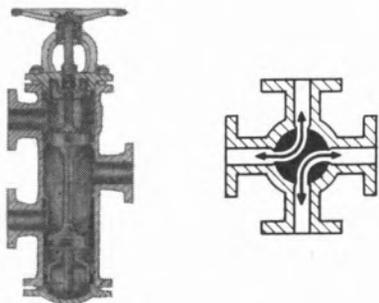


Figs. 17 e 18

plo, desmontagem e verificação de acabamentos interiores.

- 4 — A entidade que procederá aos ensaios e o modo como estes são realizados.
- 5 — A obrigatoriedade de o fornecedor permitir, em qualquer fase da fabricação, a inspecção por um representante do comprador.

6 — Os materiais em que se pretendam as válvulas, caso já haja experiência bastante, ou as condições de funcionamento, exigindo-se neste caso, do fornecedor, a indicação pormenorizada e completa de todos os materiais de construção, incluindo juntas, revestimentos, desenho das se-



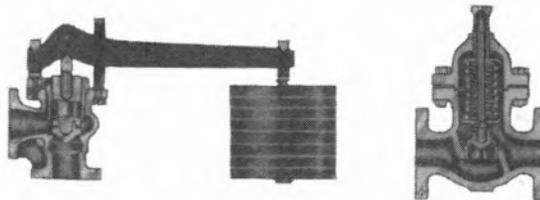
Figs. 19 e 20

des, empanques, etc., e em alguns casos referências doutras instalações similares onde estejam instaladas válvulas idênticas.

- 7 — Em princípio, as válvulas deverão poder funcionar em qualquer posição (exceptuam-se as válvulas de segurança e algumas válvulas especiais).
- 8 — Se se pretende ou não que as válvulas permitam efectuar a mudança de empanque com a linha em carga.
- 9 — A obrigatoriedade do fornecimento de certificados dos materiais, sendo todas as válvulas marcadas com a identificação dos respectivos lotes de fundição. Principalmente quando se tratam condições de funcionamento de temperaturas elevadas ($> 400^{\circ}\text{C}$), há que verificar muito cuidadosamente principalmente as percentagens dos elementos de liga que garantem a resistência àquelas temperaturas.
- 10 — Normas de distância entre flanges, de flanges e de juntas, e outras que possam interessar ao caso tratado.
- 11 — Qual o tipo de embalagem exigido.
- 12 — Se se pretende ou não que sejam fornecidas marcas de acordo com marcação indicada.
- 13 — Quais os tipos de comando adoptados.

Um dos problemas fundamentais que se apresentam ao elaborar-se uma especificação é o da normaliza-

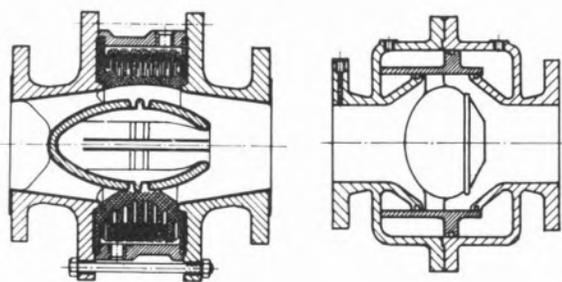
ção. Por um lado, convém reduzir a diversidade de tipos utilizados, com vista à economia de investimento em reservas e à facilidade de manutenção resultante de ferramental menos diverso e mais especializado; por outro lado, tem de se pensar se de facto a redução da diversidade é mais económica, porquanto a



Figs. 21 e 22

generalização de equipamento se faz normalmente por cima, i.e., pelo material mais caro. Na escolha do critério a seguir há que ter em conta ainda a dimensão da instalação a que diz respeito.

Por exemplo, numa instalação de produção de NH_3 , não se podem usar, como é do conhecimento geral, peças de ligas contendo Cu, o que nos leva a nunca utilizar tais materiais nas válvulas comuns com aquela unidade.



Figs. 23 e 24

Assim, nascem numa instalação diversas classes de fluidos e respectivas condições de serviço, caracterizadas fundamentalmente pelos materiais e dimensões comuns que exigem. Na elaboração destas classes temos de considerar, pois, simultaneamente, o problema da normalização dos materiais e dos fluidos em jogo.

Além do problema da normalização interna, põe-se ainda o da escolha das normas nacionais ou internacionais que se deverão seguir. Este problema depende de vários factores económicos e técnicos, que não só transcenderia o âmbito desta comunicação mas também porque parece tender internacionalmente para uma única solução possível. Há, no entanto, ainda muitas dificuldades a vencer bem patentes, não só pelos relatórios da ISO mas também pelas recomendações já publicadas por este organismo e principalmente pelas que ainda não foram publicadas, embora se conheça perfeitamente a falta que fazem. Para finalizar, vejamos quais os progressos a esperar no futuro próximo para as válvulas:

1 — Do mesmo modo que em muitos outros tipos de equipamento, o factor fundamental do progresso consiste na resolução de problemas de materiais de construção. Um dos exemplos mais frizantes deste facto é o aumento de uso das válvulas de bola.

Dentro de todos os problemas de materiais a

resolver ou melhorar as actuais soluções, temos como principais: resistência a altas temperaturas, à corrosão e à erosão. A estas qualidades (isoladas e mais frequentemente algumas simultâneas) há que juntar as tecnológicas que permitam fabricar economicamente as peças pretendidas.

2 — Do ponto de vista construtivo, interessa fundamentalmente evitar mudanças frequentes de empanques e fugas em juntas e utilizar sistemas que permitam, durante as paragens normais para manutenção preventiva das instalações, reparar as válvulas sem as desmontar, como seja, por exemplo, sedes substituíveis.

3 — Do ponto de vista normalização interessa a universalização de um único sistema de normas, de modo a, reduzindo-se a diversidade, se tornar possível obter material em melhores condições de preço e de prazo de entrega, o que equivale a diminuir substancialmente os investimentos iniciais e de reserva.

ACTUALIDADES

ESTRUTURA QUÍMICA E ACTIVIDADE BIOLÓGICA

ESTUDOS COM HORMONAS PROTEICAS

É um dos problemas mais prementes da bioquímica libertar a farmacologia das suas teias empíricas, ou seja, conhecer a correlação que existe entre a actividade fisiológica dum composto natural ou sintético e a sua constituição química. Os estudos em causa aliam-se às sínteses químicas de compostos da Natureza de acção farmacêutica reconhecida, sínteses essas em que se imitam os processos bioquímicos em prol da saúde humana e também da ciência pura. Vêm estas considerações a propósito da síntese total duma hormona proteica, a ACTH, ou seja, a hormona adreno-córtico-trópica, segregada pelo lobo anterior da hipófise para as vias sanguíneas.

A história desta hormona começa com os estudos sobre a actividade fisiológica do córtex das glândulas supra-renais e sobre a discutida cortisona. Durante estes trabalhos observou-se a formação, na hipófise, dum composto activo, indirectamente, através das supra-renais do organismo vivo em causa, a ACTH, que, tal como a cortisona, se revelou como droga milagrosa no artritismo, reumatismo, etc., permitindo assim que as supra-renais do doente passassem a cumprir a sua função.

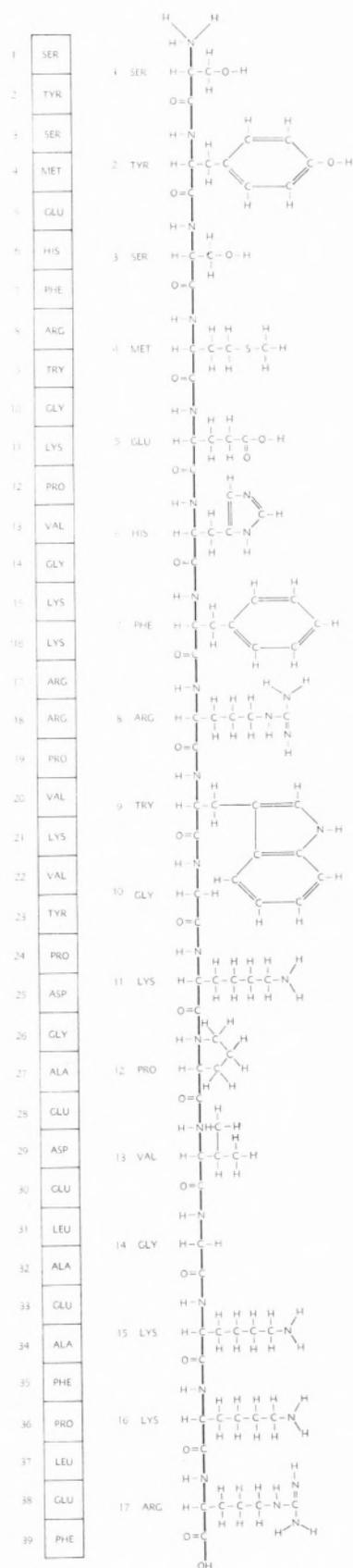
É evidente que os matadouros não estão habilitados a fornecer em quantidades suficientes aquela hormona hipofisária; aqueles produtos animais permitiam, contudo, estudos electroforéticos, cromatográficos, etc., que preparavam o terreno da síntese pela

separação da ACTH em estado puro e pelo esclarecimento da sua constituição química.

Já desde 1955 se sabe ser a hormona ACTH uma holoproteica constituída por 39 aminoácidos ligados uns aos outros pela função peptídica ($M = 4\ 500$).

Se não foi difícil saber, mediante hidrólise, quais os aminoácidos que fazem parte da cadeia polipeptídica da hormona, já não foi tarefa fácil determinar a ordem, ou seja, a sequência dos 39 aminoácidos, a seguir indicados, através da respectiva cadeia, segundo as recentes experiências dos autores suíços R. SCHWYZER e P. SIEGER (Ciba-Basileia), que realizaram a síntese da ACTH.

É evidente que a confirmação de que esta síntese conduzia à formação de um conjunto igual ao fisiológico apenas podia conseguir-se mediante experiências no animal e que permitiram chegar a conclusões surpreendentes. Verificou-se, por exemplo, que a hormona humana se distingue das de outros animais apenas por pequenas diferenças na parte da cadeia entre os aminoácidos 24.º e 34.º, sendo os últimos elos de pouca importância endocrinológica, observação essa extremamente importante, não só sob o ponto de vista da ciência pura, mas também, como veremos, da aplicada. Mas era sintomático que a falta do primeiro aminoácido já privava completamente o resto da molécula da sua eficácia. Para obter um



polipeptido activo e começando a síntese de cima para baixo, foram precisos 17 aminoácidos, que, no entanto, corresponderam só a 5% da actividade do polipeptido completo, aumentando esta até 40, 90 e 100% pelo acréscimo de elos que correspondem, respectivamente, a 19, 23 e 24 aminoácidos. Parece que os primeiros elos pouco activos produzem a «dissolução» de lípidos, função essa que poderia ser interessante no estudo da arteriosclerose.

Seria interessante acompanhar os cientistas suíços nos seus trabalhos, quer químicos, ao procurar a síntese total da proteína, quer biológicos, ao estudar a actividade fisiológica *in vivo*, mas a descrição destes estudos afastar-nos-ia demasiado do nosso objectivo.

Deve, todavia, salientar-se que os referidos estudos abriram novos horizontes na química das proteínas funcionais, por exemplo, nos trabalhos sobre a insulina e a hormona do crescimento. Tem esta uma cadeia de 250 aminoácidos. A insulina já foi obtida por síntese nos laboratórios dos Profs. HELMUT ZAHN e P. G. KATSCYANNIS. Apresenta-se esta hormona com duas cadeias ligadas uma à outra por dois átomos de enxofre, provenientes de grupos sulfidrilos das moléculas de cisteína que fazem parte daquelas cadeias. Têm estas 51 aminoácidos e uma massa molecular de 6 000.

Mas talvez não seja necessária a síntese técnica de toda a molécula, como se viu no caso da ACTH, para conseguir resultados que permitam a sua aplicação no tratamento de várias enfermidades.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

PRIMEIRA REUNIÃO DE MAIO

Aos dezoito dias do mês de Maio de mil novecentos e sessenta e quatro, reuniu no anfiteatro de química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Prof. R. S. Nyholm, da Universidade de Londres, intitulada «Magnetismo e química inorgânica». Esta conferência foi realizada com o patrocínio do British Council.

SEGUNDA REUNIÃO DE MAIO

Aos dezanove dias do mês de Maio de mil novecentos e sessenta e quatro, reuniu no anfiteatro de química do Instituto Superior Técnico a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Prof. R. S. Nyholm, da Universidade de Londres, intitulada «Ligações metal-metal em compostos químicos». Esta conferência foi realizada com o patrocínio do British Council.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

XXIII CONFERÊNCIA INTERNACIONAL

Conforme foi já anunciado [*Rev. Port. Quím.*, 5, 171, (1963)], realizar-se-á em Paris, de 2 a 9 de Julho de 1965, a XXIII Conferência Internacional da I. U. P. A. C., seguida do xx congresso, a realizar em Moscovo.

CONFERÊNCIA SOBRE PROPRIEDADES E USOS DE PLASMA MOSCOVO, 19 A 21 DE JULHO DE 1965

Por ocasião do próximo congresso da I. U. P. A. C., a realizar em Moscovo a seguir à XXIII conferência, a realizar em Paris, haverá uma conferência sobre «Propriedades e Usos de Plasma», que deverá essencialmente abranger o plasma acima da temperatura normal da chama, quando a ionização for apreciável, por exemplo superior a 1%. Pode também estabelecer-se um limite arbitrário de temperatura, de aproximadamente 2500°K.

Serão dedicados 3 dias a esta conferência, os quais deverão permitir a discussão de cerca de 40 trabalhos. Espera-se poder dividir a conferência em três partes: física e química do plasma e possibilidades de utilização. Os professores LOCHTE HOLTGREVEN e SCHEYNDLIN foram convidados a apresentar conferências especializadas.

Atendendo ao pouco tempo disponível para organização, foram designados diversos organizadores e secretários correspondentes, cada um dos quais deverá tomar a seu cargo a representação de certo número de países. O encarregado do grupo de países a que pertence Portugal é o Prof. M. W. THRING, Queen Mary College, Dept. of Mech. Engineering, Mile End Road, London, E. 1, e o secretário correspondente é o Dr. I. A. McGRATH, Shell Research Ltd., Central Labs., Whitehall Lane, Egham, Surrey, Inglaterra.

Os títulos das comunicações a propor devem ser indicados até 15 de Dezembro de 1964, de modo a permitir tomar uma decisão quanto à sua inclusão. Os resumos devem ser enviados até 1 de Fevereiro de 1965 e a redacção final até 15 de Maio. Títulos, resumos e redacção final devem ser enviados ao secretário correspondente indicado acima, incluindo uma tradução em inglês, se não for essa a língua do original.

 REUNIÕES INTERNACIONAIS

PREVENÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A Nordwestdeutsche Ausstellungs- und Messe-Gesellschaft mbH, de Düsseldorf, está a organizar um congresso e exposição sobre «Purificação do ar», que deverá ter lugar pela primeira vez em Düsseldorf, de 5 a 9 de Abril de 1965. Esta demonstração terá por objectivo o estudo de problemas actuais relacionados com a poluição do ar e apresentará as possibilidades técnicas para preservação da pureza atmosférica.

Haverá uma sala de informação técnica sobre todos os problemas actuais relacionados com efeitos da poluição atmosférica, com apresentação das possibilidades técnicas de prevenção e dos princípios de medida da poluição. Serão igualmente tratados problemas sobre poluição de ar devida ao tráfego e seus efeitos sobre a expansão das zonas urbanas. A exposição que estará patente durante o congresso apresentará os últimos tipos de material e equipamento para manutenção da pureza do ar, como sejam: precipitadores de poeiras (eléctricos, mecânicos e húmidos), filtros, instalações de purificação de gases, queimadores catalíticos de escape, equipamento de perfuração com água para minas, aspiradores, supressores industriais de poeiras, ejectores, instrumentos de medida para determinação de poeiras e gases, meios de protecção, máscaras contra poeiras e gases, etc. Todas as informações podem ser dadas por: Nordwestdeutsche Ausstellungs- und Messe-Gesellschaft mbH - NOWEA - 4 Düsseldorf 10, Postfach 10 203, Alemanha.

 PUBLICAÇÕES

CHEMICAL COMMUNICATIONS

As comunicações prévias apresentadas à Chemical Society passam a ser publicadas em revista própria, com o título indicado acima, a partir de Janeiro de 1965, deixando, portanto, de ser publicadas nos *Proceedings*.

A nova revista destina-se especialmente a este tipo de publicações, as quais, embora sujeitas a revisão crítica prévia, devem poder ser publicadas mais rapidamente do que até agora. Editor: Publications Sales Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W. 1.

CHEMISTRY IN BRITAIN

A Chemical Society e o Royal Institute of Chemistry anunciam a fusão dos *Proceedings of the Chemical Society* e do *Journal of the Royal Institute of Chemistry* numa única publicação, *Chemistry in Britain*, a partir de Janeiro de 1965. Esta nova revista conterá as comunicações até agora publicadas nos *Proceedings*, além de artigos de índole científica, profissional e industrial. Será enviada, sem aumento de preço, aos assinantes do *Journal of the Chemical Society*, mas pode também ser assinada em separado, ao preço de cinco libras por ano. Editor: The Publications Sales Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W. 1.

PURE AND APPLIED CHEMISTRY

Pela editora, Butterworth Scientific Publications, de Londres, foram ultimamente publicados os seguintes suplementos desta revista, órgão da União Internacional de Química Pura e Aplicada:

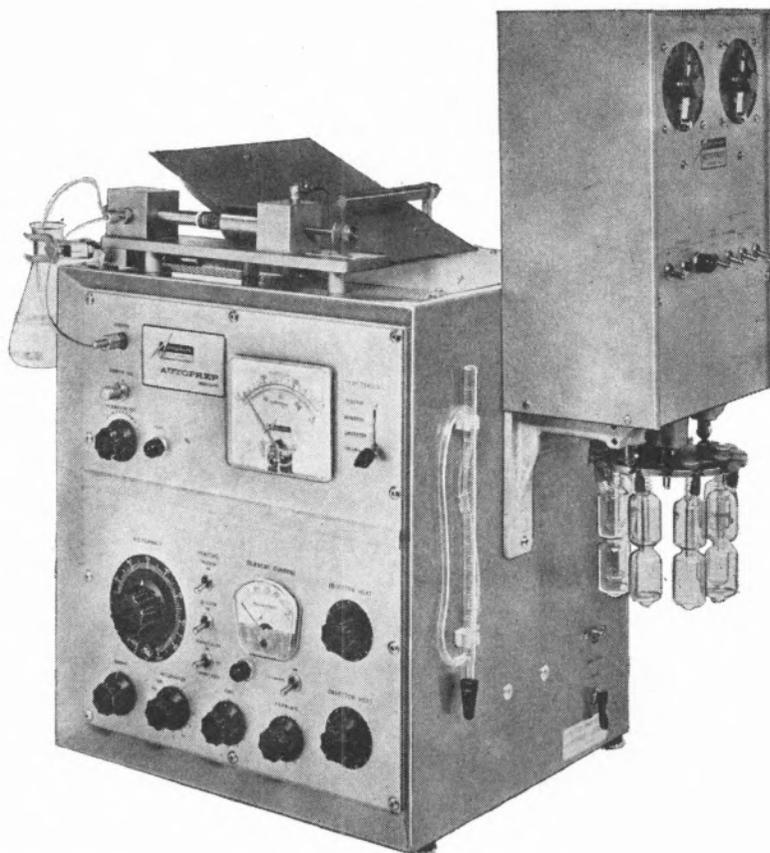
- «Proceedings of the Symposium on the Chemistry and Biochemistry of Fungi and Yeasts»; Dublin, Ireland, July 1963 (Vol. 7, No. 4);
- «Reagents and Reactions for Qualitative Inorganic Analysis» — 5th Report of the Commission on Analytical Reactions (Vol. 8, No. 1);
- «Plenary Lectures presented at the Symposium on Thermodynamics and thermochemistry»; Lund, Sweden, July 1963 (Vol. 8, No. 2);
- «The Standard Methods of Oils and Fats»; Division of IUPAC, 1964, special supplement.



"SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL





AUTOPREP A-700

o aparelho de cromatografia preparativo e analítico

O AUTOPREP A-700 é um cromatógrafo de fase gasosa que pode ser usado como aparelho analítico ou como aparelho de separação preparativa. Devido ao grande diâmetro das colunas é possível obter quantidades relativamente grandes de amostras com uma excelente separação.

Como preparativo e analítico o AUTOPREP A-700 tornou-se o instrumento mais procurado no mundo inteiro. Não hesite em nos consultar sobre o seu problema particular.

Os nossos serviços bibliográficos e de investigação estão ao seu dispor.

WILKENS INSTRUMENT & RESEARCH A. G., Basileia, Suíça
FABRICANTES DA MAIS COMPLETA LINHA DE CROMATÓGRAFOS

REPRESENTANTES EM PORTUGAL

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^ª, LDA.

Rua Santo António, 137 - Porto - Telef. 2 02 54/5/6
Rua Antero de Quental, 17-1.^ª - Lisboa - Telef. 55 33 66

NITRATOS DE PORTUGAL

Rua dos Navegantes, 53-2°
LISBOA

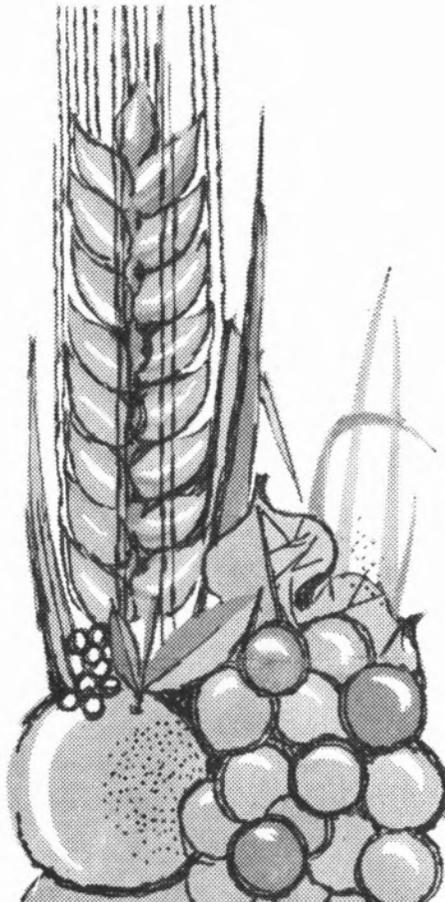
Produziram em 1963
mais de 120 000 toneladas de:

NITROLUSAL com 20,5 % e 26 % de azoto
metade nítrico, metade amoniacal.

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto.

NITRAPOR — Binário com 20 % de azoto e 18 %
de potássio

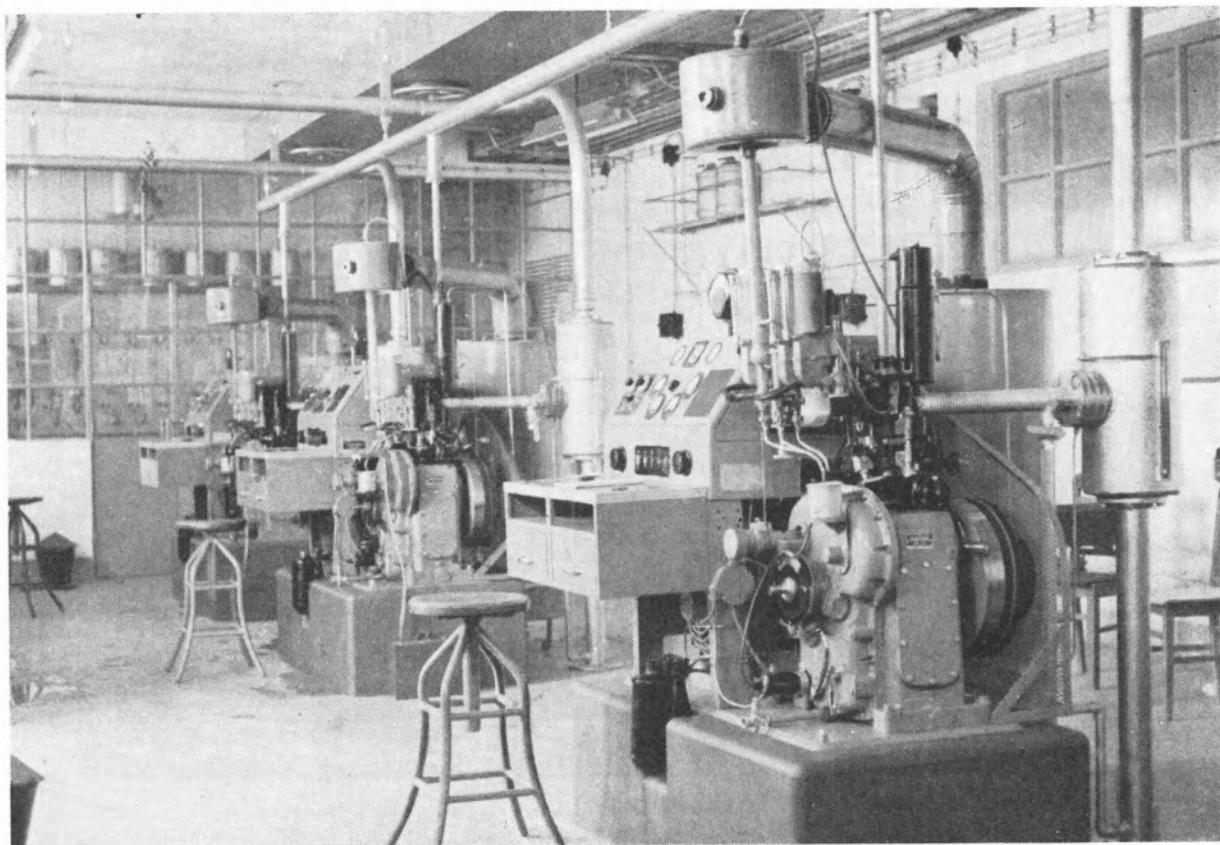
Destes quantitativos foram exportadas na Campanha de
1963/64 para o estrangeiro, nomeadamente Espanha,
Checoslováquia, Roménia e África do Sul algumas
dezenas de milhar de toneladas que corresponderam
a cerca de 70 000 contos de divisas entradas no País.



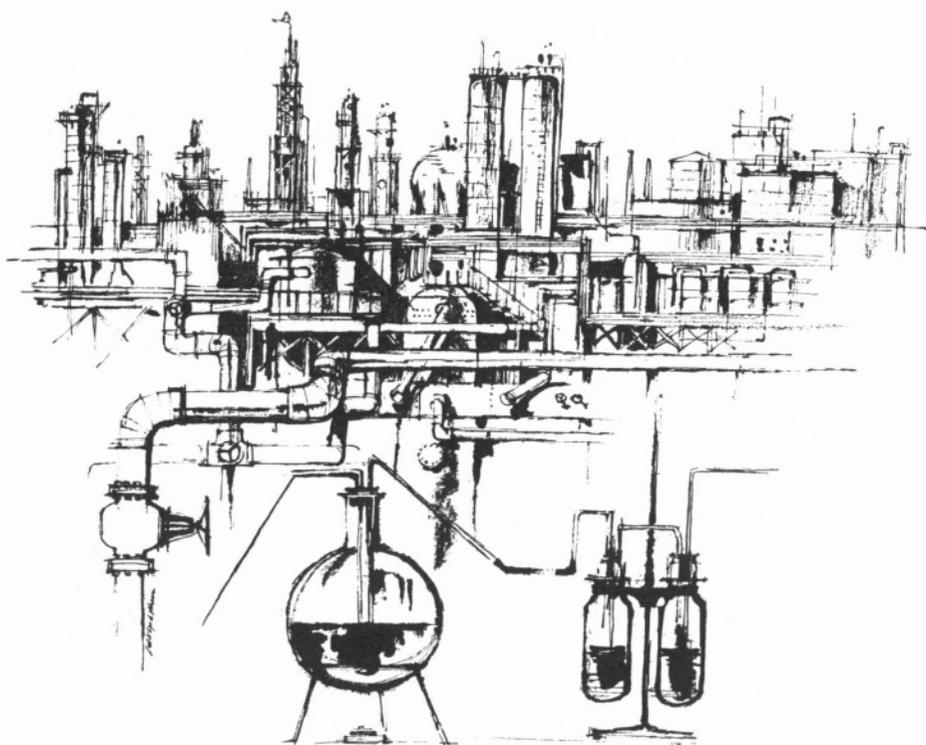
NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.



Os adubos dos NNNN são, sem dúvida, os
ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS. Prefira-os.



ao permanente controle laboratorial
na Refinaria de Cabo Ruivo
deve-se o elevado grau de qualidade
dos produtos SACOR .



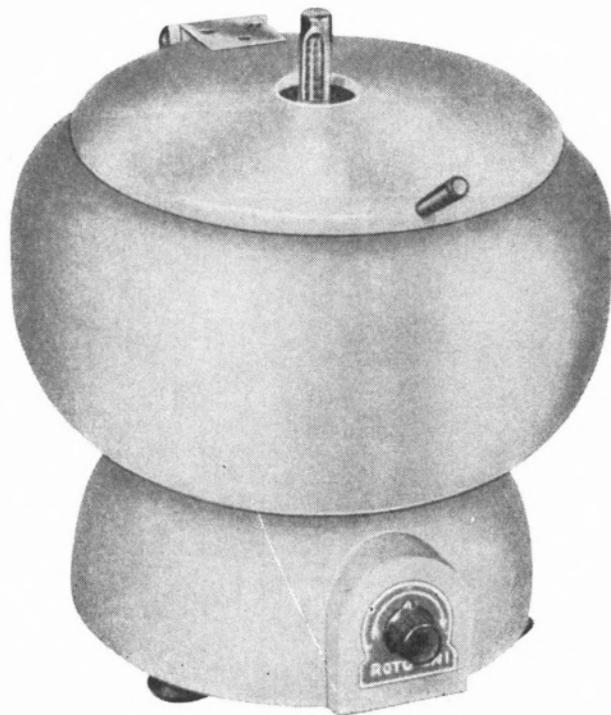
SACOR

CENTRÍFUGAS

MODELO

BHG *Roto-Uni*

- GRANDE VARIEDADE DE MODELOS
- DIVERSOS TIPOS DE CABEÇAS PARA VARIOS FINS
- Centrifugas auto-equilibradas: NÃO SE TORNA NECESSÁRIA A CALIBRAÇÃO DOS TUBOS
- CABEÇAS ANGULARES E FIXAS — ATÉ 4 × 50 ML



Berthold Hermle, Alemanha

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS

SANITAS

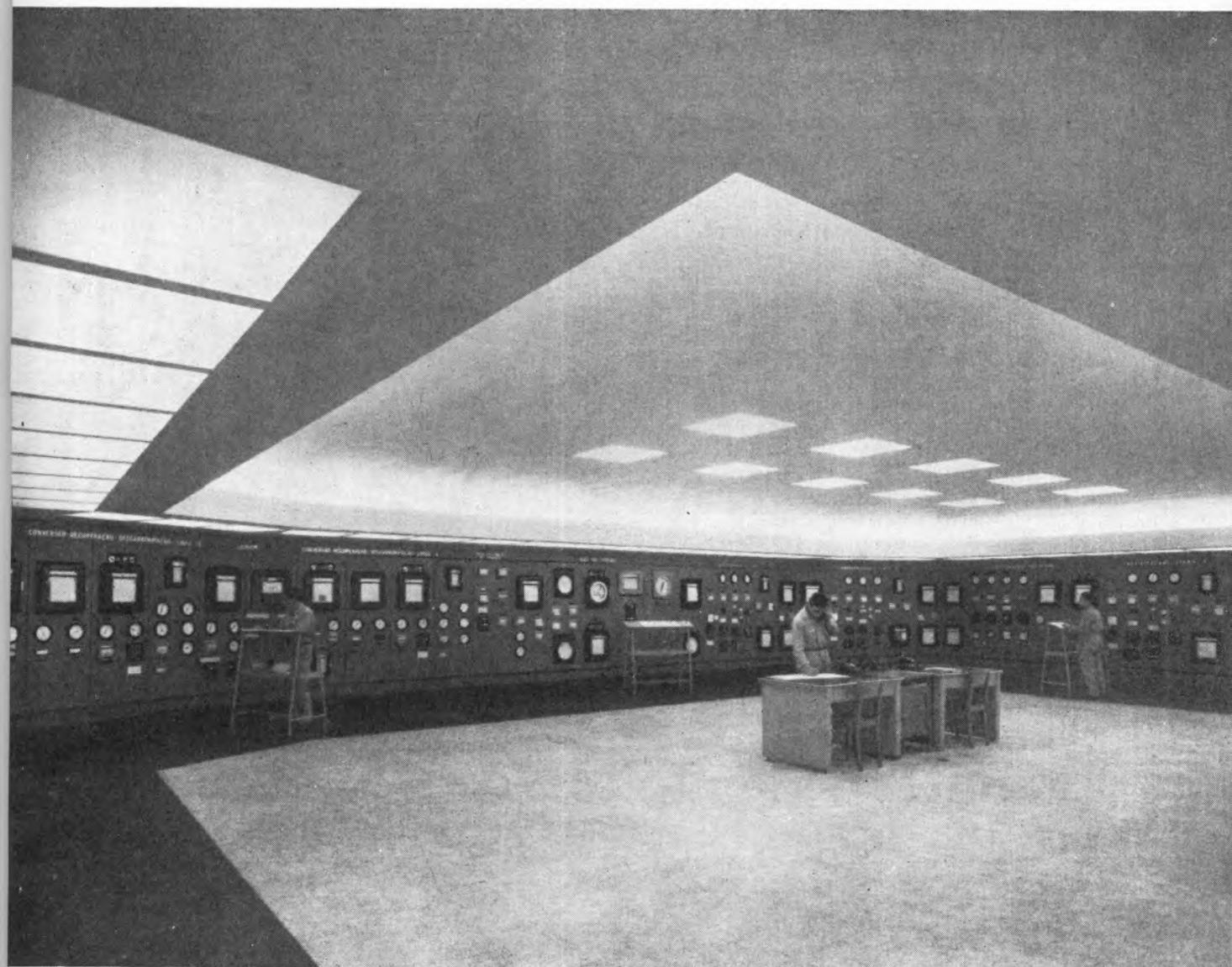
SECÇÃO DE MATERIAL DE LABORATÓRIO
TRAVESSA DO CARMO, 11, 1.º • LISBOA • TELEFONE 3 11 82

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º

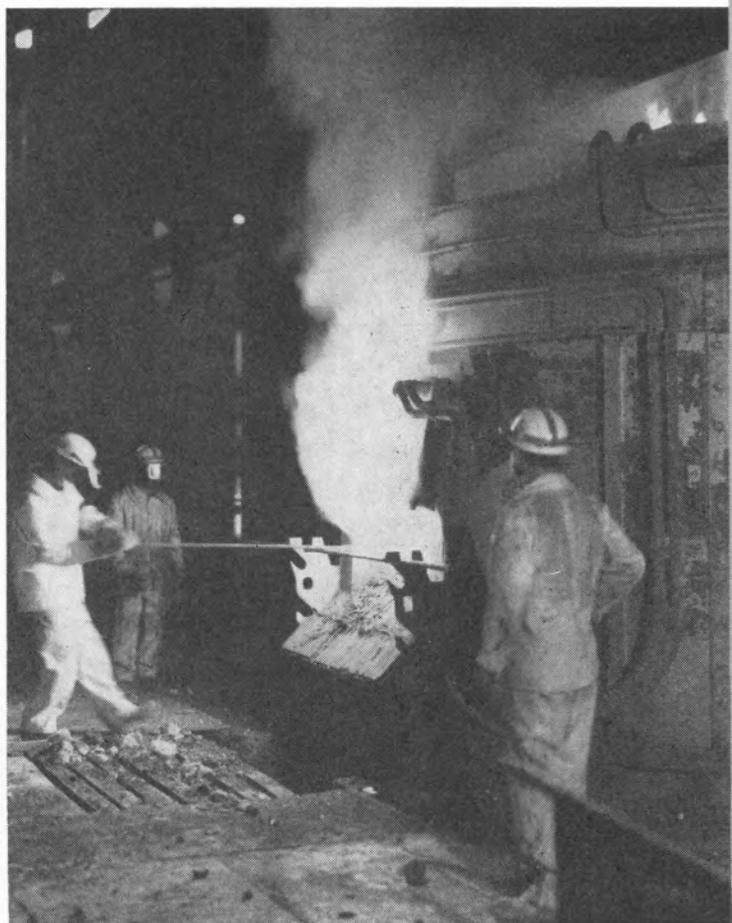
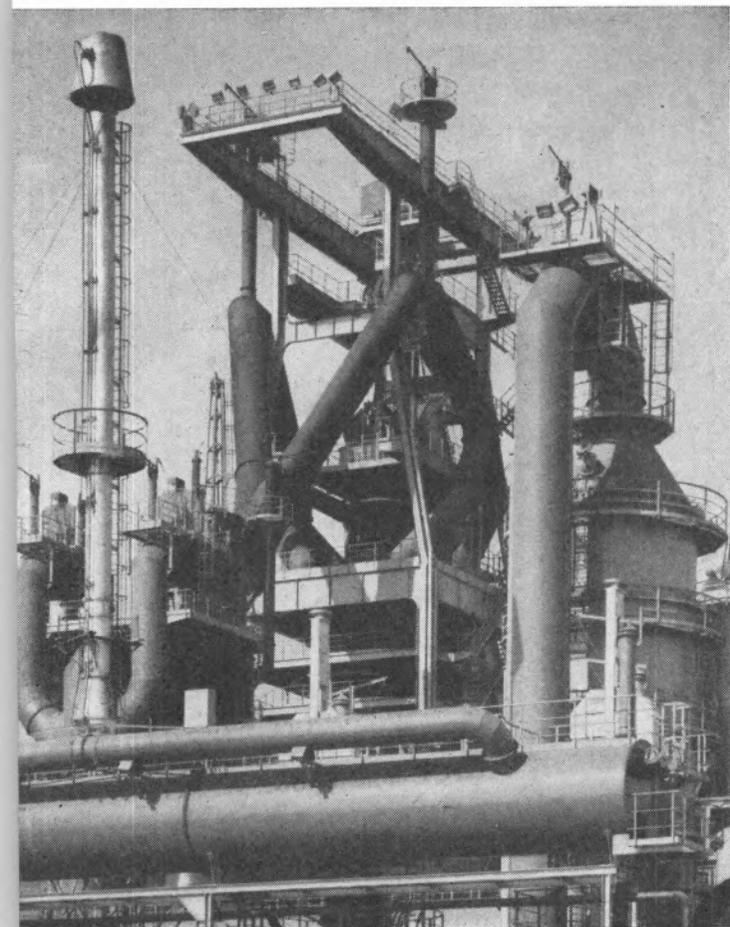


*Sala de «contrôle» das instalações
de produção de Hidrogénio e de
Gás de cidade.*

Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco;
300 000 m³/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m³/dia de Oxigénio;
40 000 m³/dia de Hidrogénio e 10 000 m³/dia de Azoto.

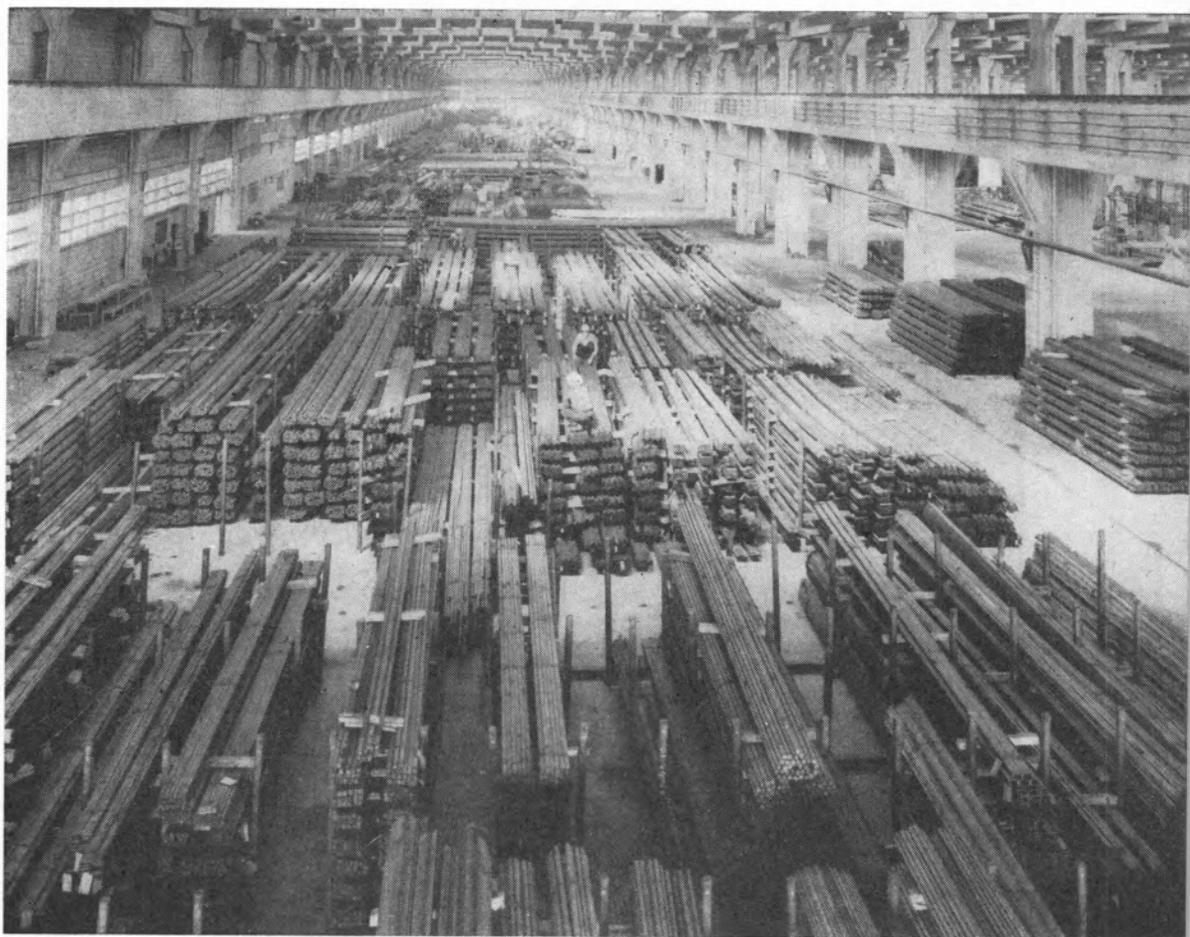
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE.

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



aço português **produtos siderúrgicos**





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

Elegância e distinção

ATKINSON

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

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

B A R R E N A S • B I T S • F E R R O S D E T O R N O
M A T E R I A L P A R A M Á Q U I N A S F E R R A M E N T A S
P A S T I L H A S • F I E I R A S • E B O N I T A G E M
L I G A S C O M F O R T E T E O R D E T U N G S T É N I O P A R A C O N T A C T O S E L É C T R I C O S

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

Travessa da Espera, 3
Telef. P. B. X. 3 35 51 (9 linhas)
Lisboa

*produtos químicos
e farmacêuticos*

*fornecimentos para
farmácias e hospitais*

Medicamentos desde 1775

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

FARMÁCIA AZEVEDO, IRMÃO & VEIGA
24, Rua da Misericórdia, 32 — Telef. 32 35 40

FARMÁCIA AZEVEDO, FILHOS
31, Rossio, 32 — Telef. 32 74 78

SUCURSAIS: **PORTO** R. do Bonjardim, 215, 1.º

FARO Largo dos Mercados

CALDAS DA RAINHA

COIMBRA P. do Comércio, 39, 2.º

C. BRANCO Av. Marechal Carmona

TORRES NOVAS

WISEU R. Formosa, 111

ÉVORA R. Miguel Bombarda, 32

RÉGUA Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**

AÇORES

S. TOMÉ E PRÍNCIPE

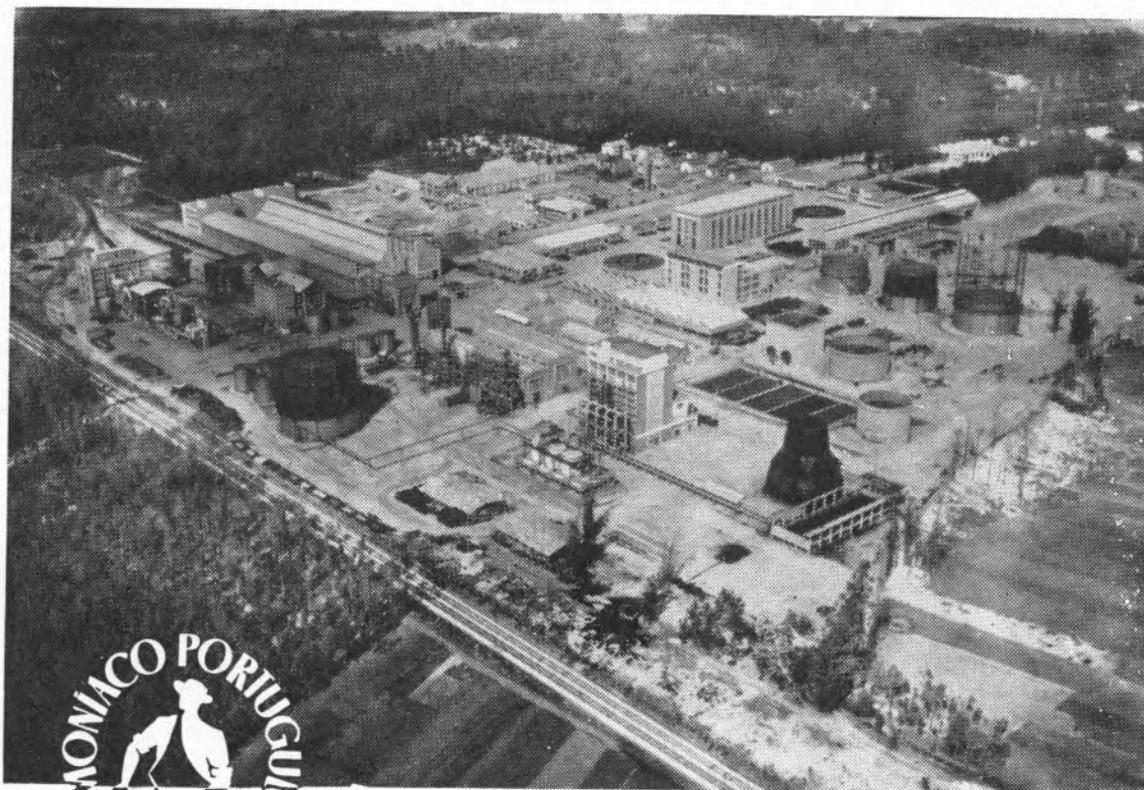
GUINÉ

CABO VERDE

ANGOLA

MOÇAMBIQUE

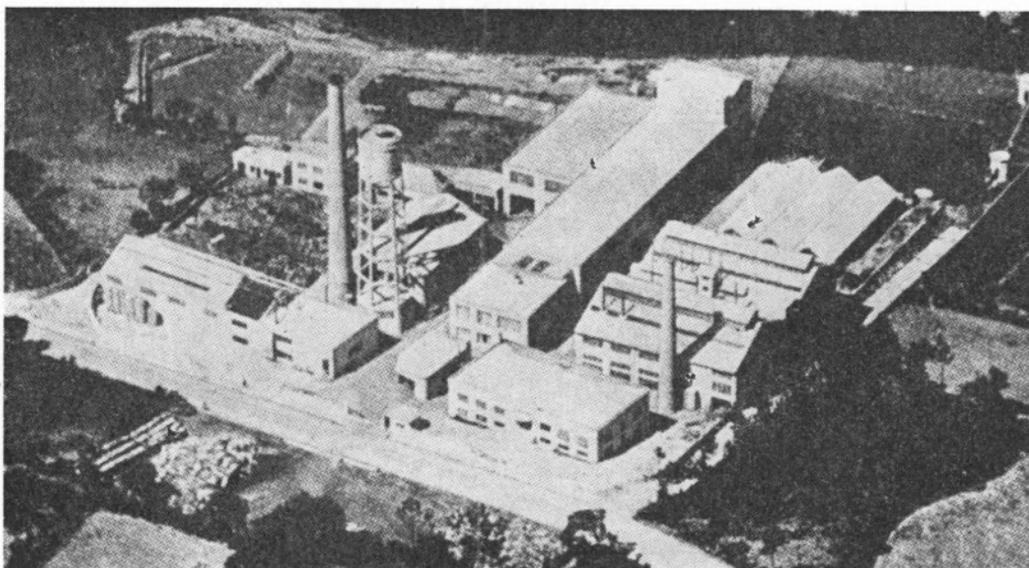
"AMONÍACO PORTUGUÊS", S. A. R. L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

Capital realizado	Esc.: 110 000 000\$00
Investimentos	Esc.: 528 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que a
Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**



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
Hipossulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus sais

