



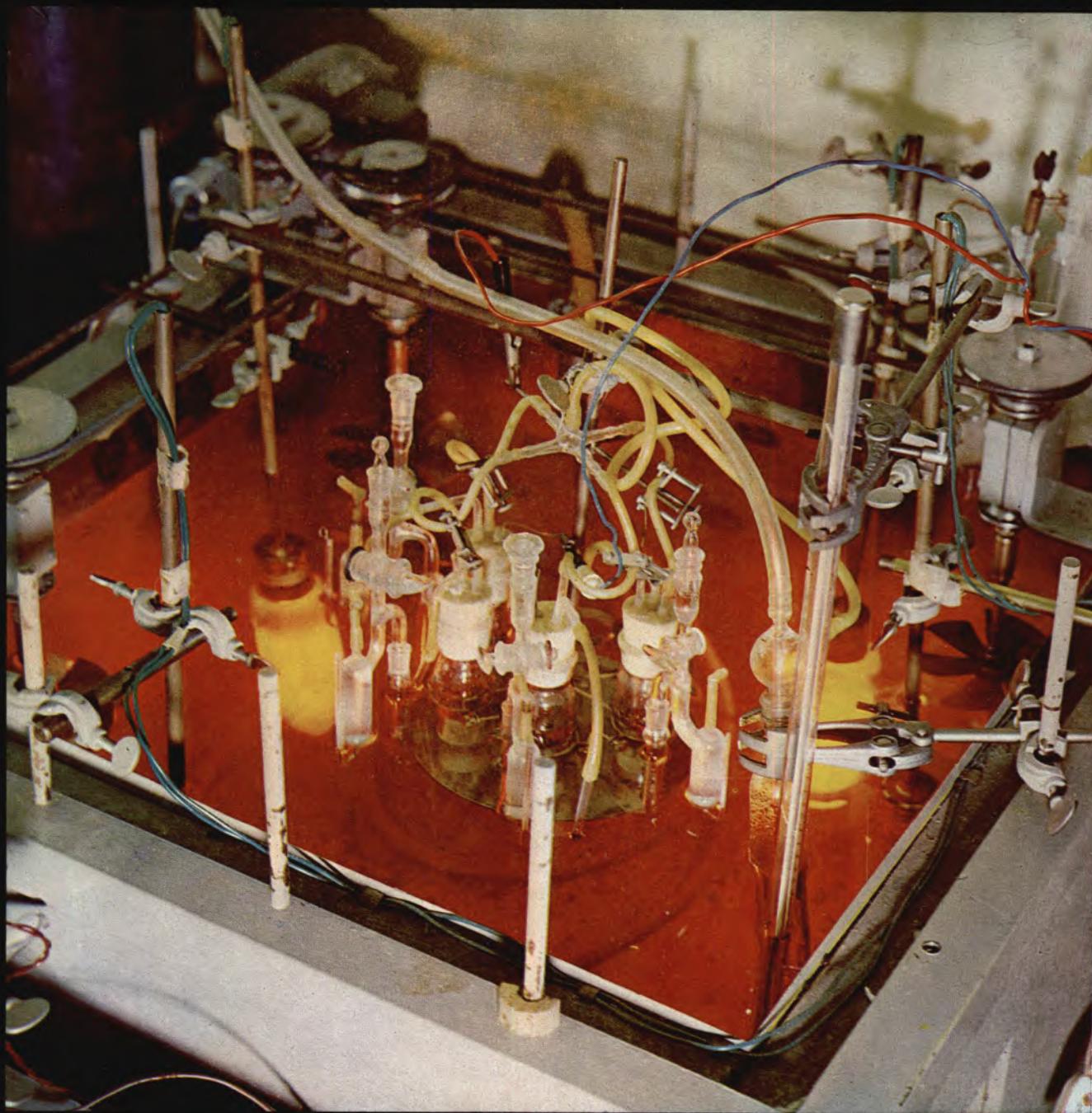
---

REVISTA PORTUGUESA DE

# QUÍMICA

---

Rev. Port. Quím., Lisboa – Vol. VI, N.º 4, Pág. 145/192 – 1964



## índice

- Eliahu Caspi 145 STEROIDS CONTAINING RING A AROMATIC. X.  
Peter Sykes 156 ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION  
Henrique Leotte 163 NITROSAMINES. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES  
ET UTILISATION  
Fernando Barreira 167 IONIC EXCHANGE BETWEEN SILVER AND COBALT

### *Indústria*

- H. M. Novais 174 APLICAÇÃO DE RADIOISÓTOPOS NA INDÚSTRIA  
J. M. Peixoto Cabral

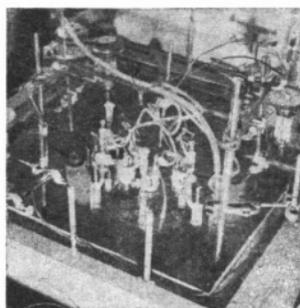
### *Actualidades*

- Kurt Jacobsohn 185 QUÍMICA DAS ALTAS TEMPERATURAS

### *Noticiário e Informações*

- 187 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA  
187 REUNIÕES INTERNACIONAIS  
190 PUBLICAÇÕES

*Termóstato para temperaturas entre 20 e 70°C.,  
com precisão superior a 0,01°C.  
utilizado em parte do trabalho experimental descrito  
no artigo publicado na pág. 167 deste número*  
Fotografia de Gustavo Leitão  
Arranjo 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*

---

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

---

*Subsidiada pelas seguintes empresas*

SACOR

SODA PÓVOA

COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE

SAPEC

SIDERURGIA NACIONAL

INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.

LABORATÓRIOS 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.

---

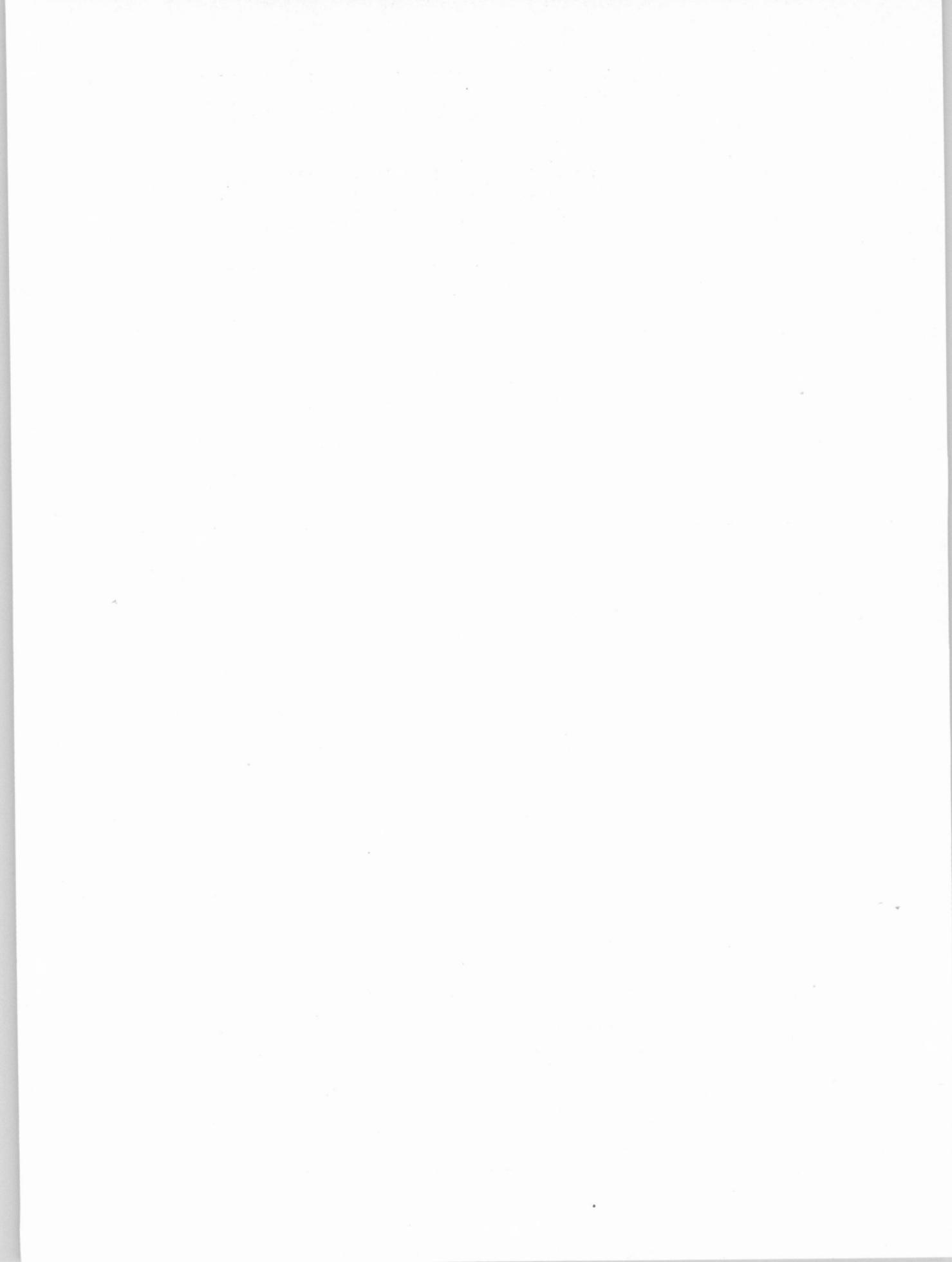
*Redacção e administração:* Faculdade de Ciências — Lisboa 2  
e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

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

---

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

---



REVISTA PORTUGUESA DE **QUÍMICA**

VOLUME VI 1964



Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

*Redacção e administração:*

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1 — Portugal

*Composição, impressão e gravuras:*

Sociedade Astória, Lda., e Fotogravura União

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

*Director* A. HERCULANO DE CARVALHO  
*Editor* C. M. PULIDO  
*Comissão redactorial* F. CARVALHO BARREIRA  
RENATO DA SILVA LEAL  
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA  
M. INÊS VALENTE SOARES  
*Delegado em Coimbra* V. PEREIRA CRESPO  
*Delegado no Porto* HERNÂNI MAYA

---

*Subsidiada pelas seguintes empresas*

SACOR  
SODA PÓVOA  
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE  
SAPEC  
SIDERURGIA NACIONAL  
INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.  
LABORATÓRIOS 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

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

1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880

1881

1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890

---

# resumos résumés summaries

---

## ESTERÓIDES CONTENDO ANÉIS AROMÁTICOS A. X.

CASPI, E.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 145, (1964) (em inglês)

*Apresenta-se a discussão da aplicação de métodos físico-químicos ao estudo mecanístico e estrutural dos esteróides.*

## NITROSAMINAS. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E UTILIZAÇÃO

LEOTTE, Henrique

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 163, (1964) (em francês)

*Mencionam-se algumas possibilidades de utilização das nitrosaminas, quer como produtos intermediários em reacções químicas, quer como matérias-primas industriais.*

## TROCA IÓNICA ENTRE A PRATA E O COBALTO

BARREIRA, F.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 168, (1964) (em inglês)

*A quantidade de cobalto depositado sobre a prata por troca iónica quando se mergulha uma lâmina deste metal numa solução de sal de cobalto é muito pequena. A actividade medida nas lâminas de prata, imediatamente a seguir a um período de troca cresce muito rapidamente. Não foi possível detectar qualquer efeito da difusão metálica. Os iões cobalto fixados sobre a prata podem ser retirados com muita facilidade pela simples imersão das lâminas em água ou numa solução de cloreto de cobalto estável. As auto-radiografias mostram que a superfície das lâminas não se comporta uniformemente no respeitante à troca.*

## SUBSTITUIÇÃO AROMÁTICA ELECTROFÍLICA

SYKES, P.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 156, (1964) (em inglês)

*Apresenta-se de uma maneira geral uma teoria qualitativa de substituição aromática electrofílica, com referência à influência dos complexos  $\pi$  e  $\sigma$  sobre o mecanismo reaccional. O conhecimento de dados mais precisos sobre a velocidade das reacções permite ainda o estabelecimento de uma teoria quantitativa, cuja maior dificuldade é a possibilidade de utilizar ou não o método de Hammett modificado. Discute-se, finalmente, o problema da relação o-/p-.*

*Rev. Port. Quím.*, **6**, (1964)

---

STEROÏDES AVEC DES ANNEAUX AROMATIQUES A. X.

CASPI, E.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 145, (1964) (en anglais)

*Discussion de l'application de méthodes physico-chimiques aux études de structure et de mécanisme des stéroïdes.*

SUBSTITUTION AROMATIQUE ELECTROPHYLIQUE

SYKES, P.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 156, (1964) (en anglais)

*On présente d'une façon générale une théorie qualitative de la substitution aromatique électrophylque, avec référence à l'influence des complexes  $\pi$  et  $\sigma$  sur le mécanisme de réaction. La possibilité d'avoir des données plus rigoureuses, a donné lieu à l'élaboration d'une théorie quantitative, dont le principal problème est de juger l'applicabilité du traitement de Hammett modifié. On discute, en suite, le problème de la relation o-/p-.*

NITROSAMINES. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET UTILISATION

LEOTTE, Henrique

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 163, (1964) (en français)

*Quelques possibilités d'utilisation des nitrosamines soit comme produits intermédiaires dans des réactions chimiques, soit comme matières premières industrielles, sont signalées.*

ECHANGE IONIQUE ENTRE L'ARGENT ET LE COBALT

BARREIRA, F.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 168, (1964) (en anglais)

*La quantité de cobalt fixée sur un disque d'argent par échange est très petite. L'activité des disques d'argent qu'on mesure immédiatement après la période d'échange augmente très rapidement. Nous n'avons pas détecté aucune diffusion. Si on plonge les disques dans l'eau ou dans une solution de chlorure de cobalt inactive ils perdent très facilement les ions de cobalt fixés par échange. Les autoradiographies montrent que la surface ne se comporte pas uniformément par rapport à l'échange.*

---

STEROIDS CONTAINING RING A AROMATIC A. X.

CASPI, E.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 145, (1964) (in English)

*Application of physico chemical methods to structural and mechanistic studies of steroids is discussed.*

ELECTROPHYLIC AROMATIC SUBSTITUTION

SYKES, P.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 156, (1964) (in English)

*This article is a general one which first traces the development of a qualitative theory of electrophilic aromatic substitution, touching on the participation of  $\pi$  and  $\sigma$  complexes in the rate-limiting step of the reaction. The availability of more precise rate data has allowed the elaboration of a quantitative theory and here the major question is whether a simple modified Hammett treatment is adequate or not. Finally, the o-/p- ratio problem is discussed.*

NITROSAMINES. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS

LEOTTE, Henrique

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 163, (1964) (in French)

*Some possibilities for using nitrosamines, both as intermediary products in chemical reactions and as industrial raw materials are mentioned.*

IONIC EXCHANGE BETWEEN SILVER AND COBALT

BARREIRA, F.

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 168, (1964) (in English)

*A very small exchange was detected on silver disks dipped in a cobalt salt solution. The measured activity of the silver disks increases very steeply immediately after an exchange period. No diffusion was detected. The picked-up activity is very easily removed by the simple contact with water or with a solution of stable cobalt chloride. The autoradiographies show that the behaviour of the surface is not uniform.*

# índice de autores

- A** ALBERTO, Emanuel Vieira — Consequências da Influência da Poluição Atmosférica sobre o Funcionamento de Instalações Fabris em Zonas Industriais. Análise dos Efeitos e Comportamento de Hidrocarbonetos em Unidades de Fracionamento de Ar Linde-Fraenkl 78  
ALVIM, Pedro  
vd. VAZ, Carlos Lopes
- B** BARREIRA, F. — Ionic Exchange between Silver and Cobalt 167
- C** CABRAL, J. M. Peixoto  
vd. NOVAIS, H. M.  
CALADO, J. Gonçalves  
vd. SILVA, J. J. R. Fraústo da  
CARVALHO, A. Herculano de — Composição Química dum Tubo de Chumbo da Época Romana (Caldas de Monchique) 35  
CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel 57  
CASPI, Eliahu — Steroids Containing Ring A Aromatic .X. 145  
CORREIA, A. F. Neiva, VEIGA, J. dos Santos — Interpretação do Espectro R. P. E. do *o*-Dimesitilbenzeno pelo Método das Orbitais Moleculares 67
- E** EJARQUE, Adolfo Gil, QUINTANILHA, Mário de — Etudes sur la Pollution Atmospherique de la Ville de Lisbonne 125
- F** FONSECA, A. J. Ribeiro da, MATOS, M. Helena Dias de, GODINHO, M. Manuela da Cruz — O Fosfomolibdato de Amónio como Permutador em Determinações de Césio Radioactivo nas Águas da Chuva 17  
FROHLY, L.  
vd. SAGET, P.
- G** GODINHO, M. Manuela da Cruz  
vd. FONSECA, A. J. Ribeiro da  
GRADE, M. Regina Sales — Comportamento das Soluções Azóticas de Tório na Amberlite IR-120 123
- J** JACOBSON, K. — Estrutura Química e Actividade Biológica. Estudos com Hormonas Proteicas 45  
JACOBSON, K. — Prémio Nobel de Química 1964 86  
JACOBSON, K. — Acerca de Compostos de Gases Raros 134  
JACOBSON, K. — Química das Altas Temperaturas 185
- L** LAURENT, Pierre A.  
vd. SOARES, M. Inês Valente  
LEAL, R. S. — The Incorporation of Acetate <sup>14</sup>C into the Phosphatides and Glycerides of Liver Slices as Affected by Rubidium 34  
LEOTTE, Henrique — Nitrosation des Amines Secondaires 108  
LEOTTE, Henrique — Nitrosamines. Propriétés Physico-Chimiques et Utilisation 163
- M** MARQUES, Branca Edmée, SIMÕES, M. Lourdes S. — Estudos Espectrofotométricos sobre a Identificação de Clorocomplexos de Ruténio III 29  
MATOS, M. Helena Dias de  
vd. FONSECA, A. J. Ribeiro da  
MOURA, M. Legrand de  
vd. SILVA, J. J. R. Fraústo da
- N** NASCIMENTO, J. M. — Os Cardenólidos e outros Constituintes das Folhas de *Asclepias glaucophylla* (Schlechter) 97  
NOVAIS, H. M., CABRAL, J. M. Peixoto — Aplicação da Radioisótopos na Indústria 174
- P** PERDIGÃO, José de Azeredo — Discurso de Inauguração do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular 87  
PIMENTA, Antónia Borges — Sobre a Interferência do Cobalto na Determinação do Níquel como Dietilditiocarbamato 63
- Q** QUINTANILHA, Mário de  
vd. EJARQUE, Adolfo Gil
- R** RAMOS, Gustavo Cordeiro — Discurso de Inauguração do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular 91
- S** SAGET, P., FROHLY, L. — Réalisation Française d'un Réservoir Sphérique à très Haute Pression

Suivant une Nouvelle Technique Multicouche	135	SYKES, Peter — Electrophilic Aromatic Substitution	156
SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA, M. Legrand de — Studies with Diphenylcarbazon. I — Purification and Characterization of Diphenylcarbazide, Diphenylcarbazon and Diphenylcarbadiazon	22	V VAZ, Carlos Lopes — Características Gerais da Indústria Petroquímica e sua Expansão na Península Ibérica	72
SILVA, J. J. R. Fraústo da, VAZ, M. Cândida Trigo de Abreu — Silver Complexes of Cinchona Alkaloids	49	VAZ, M. Cândida Trigo de Abreu vd. SILVA, J. J. R. Fraústo da	
SIMÕES, M. Lourdes S. vd. MARQUES, Branca Edmée		VEIGA, J. dos Santos — Espectros de Ressonância Paramagnética Electrónica dos Iões Positivo e Negativo do 2,6-Dimetilbifenileno	1
SOARES, M. Inês Valente, LAURENT, Pierre A. — Espectros Infravermelhos de Oxazolidinas. Oxazolidinas 2 e N Derivadas	5	VEIGA, J. dos Santos vd. CORREIA, A. F. Neiva	
SOARES, M. Inês Valente — Estudo por Espectrometria de Infravermelhos do Imidazol e de Alguns Derivados	112	VIANA, J. C. Gonçalves — Aspectos Gerais da Utilização de Válvulas na Indústria Petroquímica	38

## índice por assuntos

<b>A</b> ACTUALIDADES — Estrutura Química e Actividade Biológica. Estudos com Hormonas Proteicas ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	45	CÉSIO, ANÁLISE DE — O Fosfomolibdato de Amónio como Permutador em Determinações de Césio Radioactivo nas Águas da Chuva ( <i>A. J. Ribeiro da Fonseca, M. Helena Dias de Matos e M. Manuela da Cruz Godinho</i> )	17
— Prémio Nobel de Química 1964 ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	86	CHUMBO, ANÁLISE DE — Composição Química dum Tubo de Chumbo da Época Romana (Caldas de Monchique) ( <i>A. Herculano de Carvalho</i> )	35
— Acerca de Compostos de Gases Raros ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	134	COMPLEXOS — Estudos Espectrofotométricos sobre a Identificação de Clorocomplexos de Ruténio III ( <i>Branca Edmée Marques e M. Lourdes S. Simões</i> )	29
— Química das Altas Temperaturas ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	185	— Silver Complexes of Cinchona Alkaloids ( <i>J. J. R. Fraústo da Silva e M. Cândida Trigo de Abreu Vaz</i> )	49
— Réalisation Française d'un Réservoir Sphérique à très Haute Pression Suivant une Nouvelle Technique Multicouche ( <i>P. Saget e L. Frokly</i> )	135	CROMATOGRAFIA — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel ( <i>Rodrigo A. Guedes de Carvalho</i> )	57
ALTAS TEMPERATURAS — Química das Altas Temperaturas ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	185	<b>D</b> DIFENILCARBAZONA — Studies with Diphenylcarbazon. I — Purification and Characterization of Diphenylcarbazide, Diphenylcarbazon and Diphenylcarbadiazon ( <i>J. J. R. Fraústo da Silva,</i>	
AMINAS — Nitrosation des Amines Secondaires ( <i>Henrique Leotte</i> )	108		
ASCLEPIAS GLAUCOPHYLLA — Os Cardenólidos e outros Constituintes das Folhas de <i>Asclepias glaucophylla</i> (Schlechter) ( <i>J. M. Nascimento</i> )	97		
<b>C</b> CARDENÓLIDOS — Os Cardenólidos e outros Constituintes das Folhas de <i>Asclepias glaucophylla</i> (Schlechter) ( <i>J. M. Nascimento</i> )	97		

- J. Gonçalves Calado e M. Legrand de Moura*) 22  
 DIMESITOILBENZENO — Interpretação do Espectro R. P. E. do *o*-Dimesitoilbenzeno pelo Método das Orbitais Moleculares (*A. F. Neiva Correia e J. dos Santos Veiga*) 67  
 DIMETILBIFENILENO — Espectros de Ressonância Paramagnética Electrónica dos Iões Positivo e Negativo do 2,6-Dimetilbifenileno (*J. dos Santos Veiga*) 1  
 DISCURSO — Discurso de Inauguração do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular (*José de Azeredo Perdigão*) 87  
 — Discurso de Inauguração do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular (*Gustavo Cordeiro Ramos*) 91
- E** E. P. R. — Espectros de Ressonância Paramagnética Electrónica dos Iões Positivo e Negativo do 2,6-Dimetilbifenileno (*J. dos Santos Veiga*) 1  
 — Interpretação do Espectro R. P. E. do *o*-Dimesitoilbenzeno pelo Método das Orbitais Moleculares (*A. F. Neiva Correia e J. dos Santos Veiga*) 67  
 ELECTROFÍLICA, SUBSTITUIÇÃO — Electrophilic Aromatic Substitution (*Peter Sykes*) 156  
 ELECTROFORESE — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel (*Rodrigo A. Guedes de Carvalho*) 57  
 ESCÂNDIO — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel (*Rodrigo A. Guedes de Carvalho*) 57  
 ESTERÓIDES — Steroids Containing Ring A Aromatic X (*Eliahu Caspi*) 145
- F** FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA 190  
 FOSFATIDOS — The Incorporation of Acetate <sup>14</sup>C into the Phosphatides and Glycerides of Liver Slices as Affected by Rubidium (*R. S. Leal*) 34
- G** GASES RAROS — Acerca de Compostos de Gases Raros (*Kurt Jacobsohn*) 134  
 GLICÉRIDOS — The Incorporation of Acetate <sup>14</sup>C into the Phosphatides and Glycerides of Liver Slices as Affected by Rubidium (*R. S. Leal*) 34
- H** HORMONAS — Estrutura Química e Actividade Biológica. Estudos com Hormonas Proteicas (*Kurt Jacobsohn*) 45
- I** IMIDAZOL — Estudo por Espectrometria de Infravermelhos do Imidazol e de Alguns Derivados (*M. I. Valente Soares*) 112  
 INDÚSTRIA — Aspectos Gerais da Utilização de Válvulas na Indústria Petroquímica (*J. C. Gonçalves Viana*) 38  
 — Características Gerais da Indústria Petroquímica e sua Expansão na Península Ibérica (*Carlos Lopes Vaz e Pedro Alvim*) 72  
 — Aplicação de Radio-isótopos na Indústria (*H. M. Novais e J. M. Peixoto Cabral*) 174  
 ÍTRIO — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel (*Rodrigo A. Guedes de Carvalho*) 57
- L** LABORATÓRIO CALOUSTE GULBENKIAN DE ESPECTROMETRIA DE MASSA E FÍSICA MOLECULAR 87  
 — Discurso de Inauguração do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular (*José de Azeredo Perdigão*) 87  
 — Discurso de Inauguração do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular (*Gustavo Cordeiro Ramos*) 91  
 LANTANÍDEOS — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel (*Rodrigo A. Guedes de Carvalho*) 57
- N** NÍQUEL, ANÁLISE DE — Sobre a Interferência do Cobalto na Determinação do Níquel como Dietilditiocarbamato (*Antónia Borges Pimenta*) 63  
 NITROSAÇÃO — Nitrosation des Amines Secondaires (*Henrique Leotte*) 108  
 NITROSAMINAS — Nitrosamines. Propriétés Physico-Chimiques et Utilisation (*Henrique Leotte*) 163  
 NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES 47, 87, 138, 187
- O** OXAZOLIDINAS — Espectros Infravermelhos de Oxazolidinas. Oxazolidinas 2 e N Derivadas (*M. Inês Valente Soares e Pierre A. Laurent*) 5
- P** PERMUTA IÓNICA — Ionic Exchange between Silver and Cobalt (*F. Barreira*) 167  
 — O Fosfomolibdato de Amónio como Permutador em Determinações de Césio Radioactivo nas Águas da Chuva (*A. J. Ribeiro da Fonseca, M. Helena Dias de Matos e M. Manuela da Cruz Godinho*) 17  
 — Comportamento das Soluções Azóticas de Tório na Amberlite IR-120 (*M. Regina Sales Grade*) 123  
 PETROQUÍMICA — Características Gerais da Indústria Petroquímica e sua Expansão na Península Ibérica (*Carlos Lopes Vaz e Pedro Alvim*) 72  
 — Aspectos Gerais da Utilização de Válvulas na Indústria Petroquímica (*J. C. Gonçalves Viana*) 38  
 POLUIÇÃO — Consequências da Influência da Poluição Atmosférica sobre o Funcionamento de Instalações Fabris em Zonas Industriais. Análise dos Efeitos e Comportamento de Hidrocarbonetos em Unidades de Fraccionamento de Ar Linde-Fraenkl (*Emanuel Vieira Alberto*) 78

— Etudes sur la Pollution Atmosphérique de la Ville de Lisbonne ( <i>Adolfo Gil Ejarque e Mário de Quintanilha</i> )	125	a Identificação de clorocomplexos de Ruténio III ( <i>Branca Edmée Marques e M. Lourdes S. Simões</i> )	29
PRÉMIO NOBEL — Prémio Nobel de Química 1964 ( <i>Kurt Jacobsohn</i> )	86	S SOCIEDADE ESPANHOLA DE FÍSICA E QUÍMICA, REAL	140
PUBLICAÇÕES	42, 142, 190	SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA	47, 95, 138, 187
Q QUINA, ALCALÓIDES DA — Silver Complexes of Cinchona Alkaloids ( <i>J. J. R. Fraústo da Silva e M. Cândida Trigo de Abreu Vaz</i> )	49	T TÓRIO — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel ( <i>Rodrigo A. Guedes de Carvalho</i> )	57
R R. P. E. — Espectros de Ressonância Paramagnética Electrónica dos Iões Positivo e Negativo do 2,6-Dimetilbifenileno ( <i>J. dos Santos Veiga</i> )	1	— Comportamento das Soluções Azóticas de Tório na Amberlite IR-120 ( <i>M. Regina Sales Grage</i> )	123
— Interpretação do Espectro R. P. E. do <i>o</i> -Dimetiloilbenzeno pelo Método das Orbitais Moleculares ( <i>A. F. Neiva Correia e J. dos Santos Veiga</i> )	67	U UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA	47
RADIOISÓTOPOS — Aplicação de Radioisótopos na Indústria ( <i>H. M. Novais e J. M. Peixoto Cabral</i> )	174	UNIVERSIDADE DE COIMBRA	138
RESERVATÓRIOS, CONSTRUÇÃO DE — Realisation Française d'un Réservoir Sphérique à très Haute Pression Suivant une Nouvelle Technique Multicouche ( <i>P. Saget e L. Frohly</i> )	135	URÂNIO — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel ( <i>Rodrigo A. Guedes de Carvalho</i> )	57
REUNIÕES INTERNACIONAIS	48, 95, 150, 187	V VÁLVULAS — Aspectos Gerais da Utilização de Válvulas na Indústria Petroquímica ( <i>J. C. Gonçalves Viana</i> )	38
RUTÉNIO — Estudos Espectrofotométricos sobre		Z ZIRCÓNIO — Separação de Escândio, Ítrio, Lantanídeos, Tório, Zircónio e Urânio por Electroforese e Cromatografia de Adsorção e Partição em Papel ( <i>Rodrigo A. Guedes de Carvalho</i> )	57

#### ERRATA

Na página 34, as primeiras duas linhas do artigo «The Incorporation of Acetate <sup>14</sup>C...» devem ser substituídas por (on page 34, first two lines of text should read):

The ability of liver slices to convert labeled acetate into the lipide molecule has been used by a number

Application of physico chemical methods to structural and mechanistic studies of steroids is discussed.

## STEROIDS CONTAINING RING A AROMATIC (<sup>1, 2</sup>) X

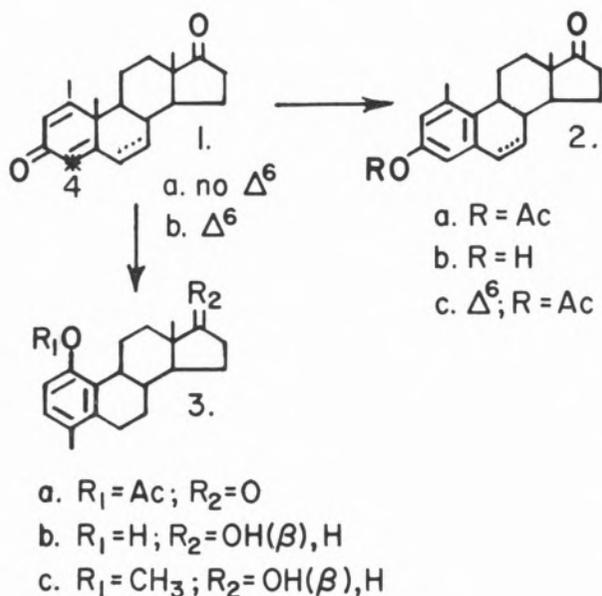
ELIAHU CASPI (<sup>3</sup>)

Worcester Foundation for Experimental Biology  
Shrewsbury, Massachusetts, U. S. A.

I wish to take this opportunity to thank the Sociedade Portuguesa de Química e Física for kindly inviting me to speak to you. As you most certainly know, speakers are faced with a rather challenging decision in selecting a seminar topic for a new audience. Usually one selects for his lecture a piece of work recently completed in his laboratory and hopes that the topic will be of interest to the audience. As you probably realize, I was faced with the same problem. After some thought, I finally decided to

speak on the dienone-phenol rearrangement of steroidal 1,4-dien-3-one's. In working on the problem we have encountered some new and, at least to us, interesting chemistry which we have solved predominantly by physicochemical methods. In addition, the problem is based on the application of tracer methodology, i.e., <sup>14</sup>C-technique to mechanistic studies. I hope you will find the work interesting — as we did.

By varying reaction conditions (1), acid catalysts, or substituents (2, 3, 4) on the substrates, phenols 2 or 3 are obtained as predominant products from the rearrangement of steroidal 1,4-dien-3-one's 1a. It is usually assumed (1, 5) that *meta*-phenols 5 (flow sheet 1) are formed by a shift of the C-10 methyl to C-1 via 4 (pathway A). However, an alternative route (1, 5) to such 3-hydroxy-1-methyl-1,3,5 (10)-triene's through 4-6-7-8 (pathway B) can be visualized. If in cation 4, resulting from protonation of 1a, the 19-methyl migrates to C-5 rather than to



Flow sheet 1

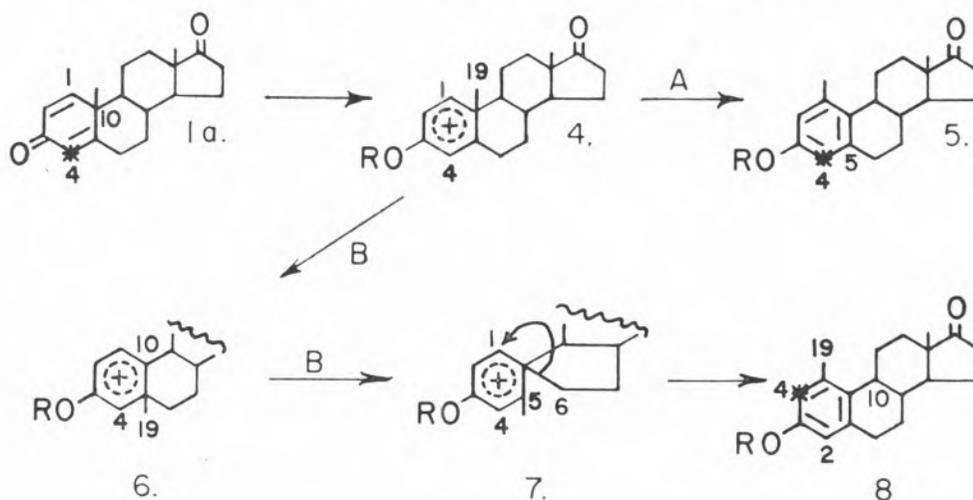
(<sup>1</sup>) Presented at the Sociedade Portuguesa de Química e Física, January 11, 1965.

This work was supported by grants CA-04663, A-5326, and CA-07137 from the U. S. Public Health Service.

(<sup>2</sup>) We wish to thank the editors of the *Journal of the American Chemical Society*, the *Journal of Organic Chemistry* and the *Journal of the Chemical Society* (London) for permission to publish certain portions of this paper.

(<sup>3</sup>) Recipient of a U. S. Public Health Research Career Program Award CA-K3-16614 from the National Cancer Institute.

C-1, intermediate 6 could be obtained. Subsequent cleavage of 5,6-bond and attachment of C-6 to C-10 could provide the spiro-cation 7. Finally, shift of C-6 to C-1 and proton elimination would yield phenol 8. Although phenols 5 and 8 bear a gross similarity, they differ in the distribution of ring A carbons.



Flow sheet 2

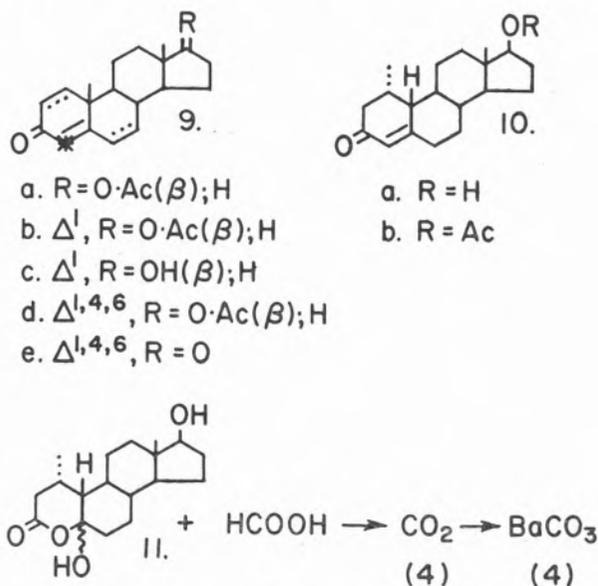
While 5 retained the same distribution of ring A carbons as its precursor 1a, in phenol 8, C-4 of the dienone 1 became C-2.

Obviously, should it be possible to compare the relative distribution of ring A carbons in phenol 2 and dienone 1a, pathways A and B could be differentiated (flow sheet 2). Indeed, this is the case, since the problem lends itself to solution with the use of a 4-<sup>14</sup>C-1,4-dien-3-one, 1a. The approach we chose was to rearrange the 4-<sup>14</sup>C-1,4-dien-3-one, 1a and to locate the tracer in the derived phenol 2. Since the 3-hydroxy-1-methyl-1,3,5 (10)-trienes can be obtained (4) from the 1,4-dien-3-one 1a and 1,4,6-trien-3-one 1b, it was deemed necessary to investigate the mechanism in both cases.

For the present studies 4-<sup>14</sup>C-testosterone acetate (9a) was dehydrogenated (6, 7) to yield the 1,4-dienone 9b (flow sheet 3). Saponification of 9b gave 9c which was oxidized to 1a. The dienedione 1a was treated with aqueous acetic acid - hydrochloric acid (8) giving a mixture of *p*-(4,1) and *m*-(1,3) methyl phenols from which 2b was obtained after saponification. Alternatively, 4-<sup>14</sup>C-testosterone acetate 9a was converted in two steps (7, 9) to the 1,4,6-trien-3-one 9d which was saponified and oxidized to 9e. The trienedione 9e was rearranged with acetic anhy-

dride - *p*-toluenesulfonic acid (10). The obtained methylphenol acetate 2c was reduced catalytically, then saponified to provide 2b. The phenols 2b, obtained through the two routes, were converted *via* Birch reduction of their methyl ethers (11) to 17 $\beta$ -hydroxy-1 $\alpha$ -methylene-4-en-3-one 10a. Ozonolysis of the ace-

tates 10b provided formic acid (12), derived from C-4. Subsequently, the formic acid was oxidized to carbon dioxide, which was isolated as barium carbonate. From the non-volatile ozonization residue the lactol 11 was recovered (13). The distribution of radioactivity in the products is summarized in table I. It is apparent that in both cases the radioactivity



Flow sheet 3

was located at C-4 of 17 $\beta$ -acetoxy-1 $\alpha$ -methyl-4-en-3-one (10a) independent of whether it was derived from dienone 1a or trienone 1b. Thus, it can be concluded with certainty that in both cases the

Table I

DISTRIBUTION OF  $^{14}\text{C}$  IN PRODUCTS DERIVED FROM 3-HYDROXY-1-METHYLESTRA-1,3,5 (10)-TRIEN-17-ONE (2b)

Compound	Specific activity (Counts. min. $^{-1}$ .mMole $^{-1}$ .10 $^3$ )	
	Compound rearranged	
	(dienone 1a)	(trienone 1b)
10a	42	50
11	None	None
BaCO $_3$ (C-4)	39	48.5

of this rearrangement rests on the assignment of structure 10. Although this product was previously prepared (11), unequivocal proof of its structure was lacking. Its confirmation was especially desired since the n.m.r. spectrum (1) of 10 does not lend itself to facile interpretation (fig. 1). At first glance it is difficult to assign the signals at 7.62, 7.83 and 8.38 and the critically important signal for the secondary methyl is obscured. In cooperation with Prof. A. S. Dreiding at the University of Zurich, we have proven the correctness of structure 10 by two routes (2). Prof. Dreiding and his group have revealed the presence in 10 of the secondary methyl at C-1 by n.m.r. spin decoupling method. On the other hand, we have investigated the n.m.r. spectrum of 5,17 $\beta$ -dihydroxy-1 $\alpha$ -methyl-4-oxaestr-3-one (11) (fig. 2), in which the signal for the secondary methyl at 8.99 (J=5.5 c.p.s.) is unmistakable. The signal at 3.72 equivalent to two protons is due to the hydrogens of the C-5 and C-17 hydroxyls.

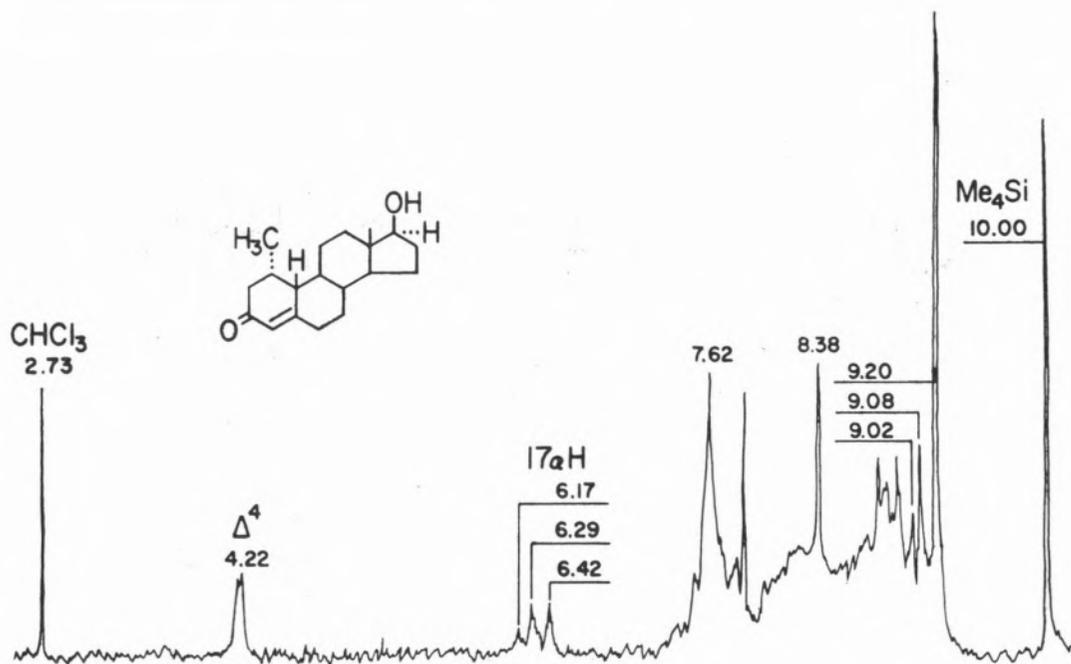


Fig. 1

rearrangement leading to 3-hydroxy-1-methyl-1,3,5 (10)-trienes proceeds by route «A», namely, scission of the C-10 (19) bond and migration of the methyl to C-1. This excludes the alternative route «B» involving intermediates 6 and 7.

It is apparent that the evidence for the mechanism

Having completed the investigation of the *m*-phenols 2, we turned our attention to the mechanism involv-

(1) The n.m.r. results are expressed in  $\tau$  scale.

(2) A full report on this and related work will be published elsewhere.

ing formation of 1-hydroxy-4-methyl-1,3,5 (10)-trienes **3**. This reaction (14) is assumed to proceed through the spiro cation, **12**. Migration of the more substituted 5,9-bond to C-4 and proton elimination should then yield **3** (flow sheet 4). For the evaluation of this

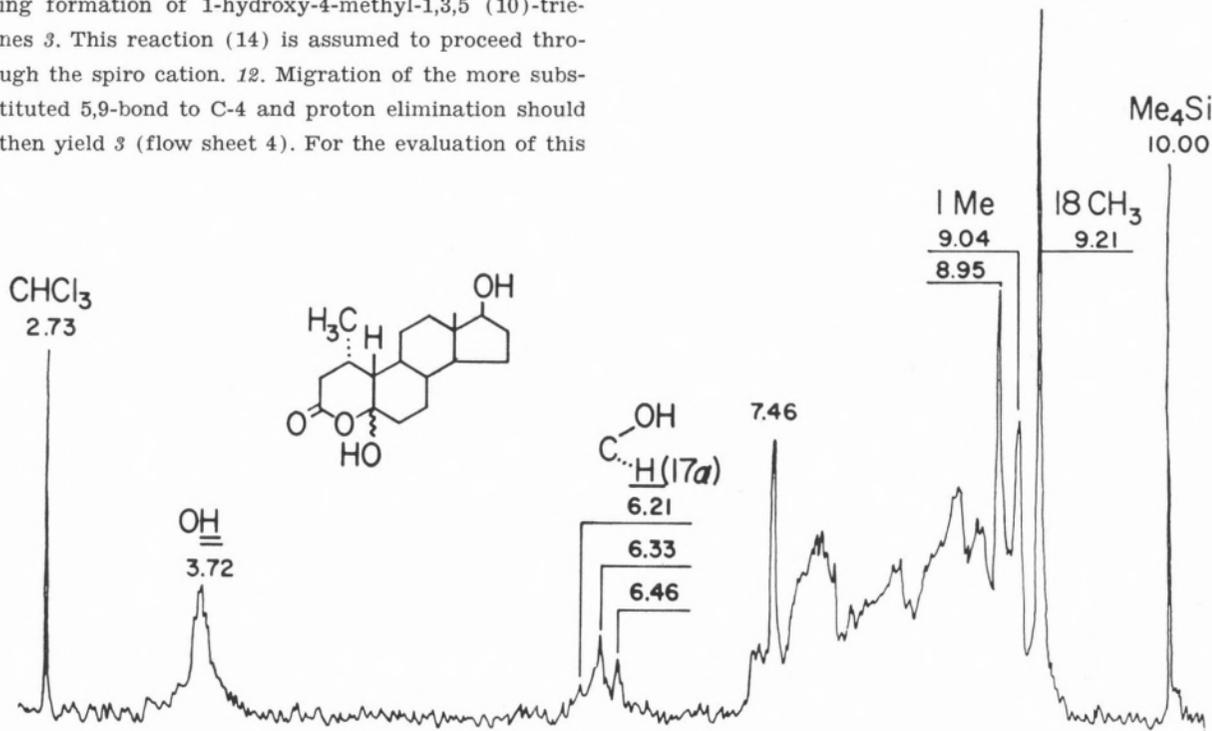
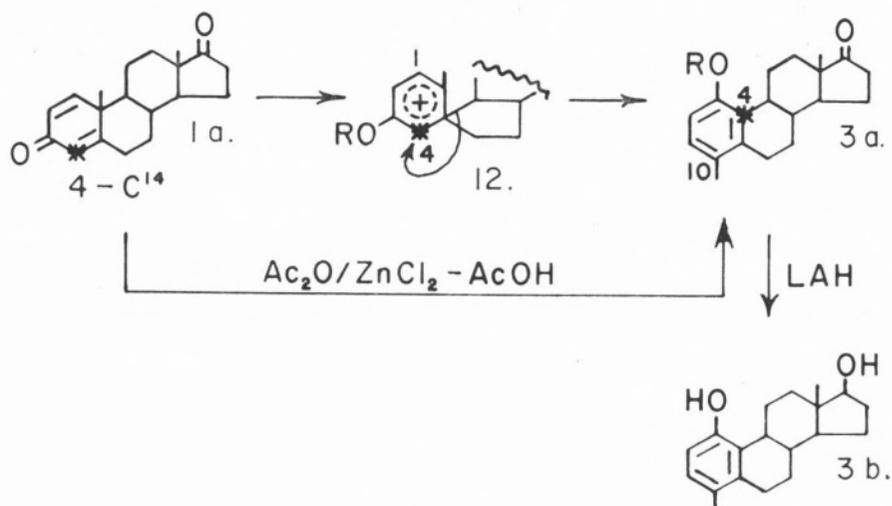


Fig. 2

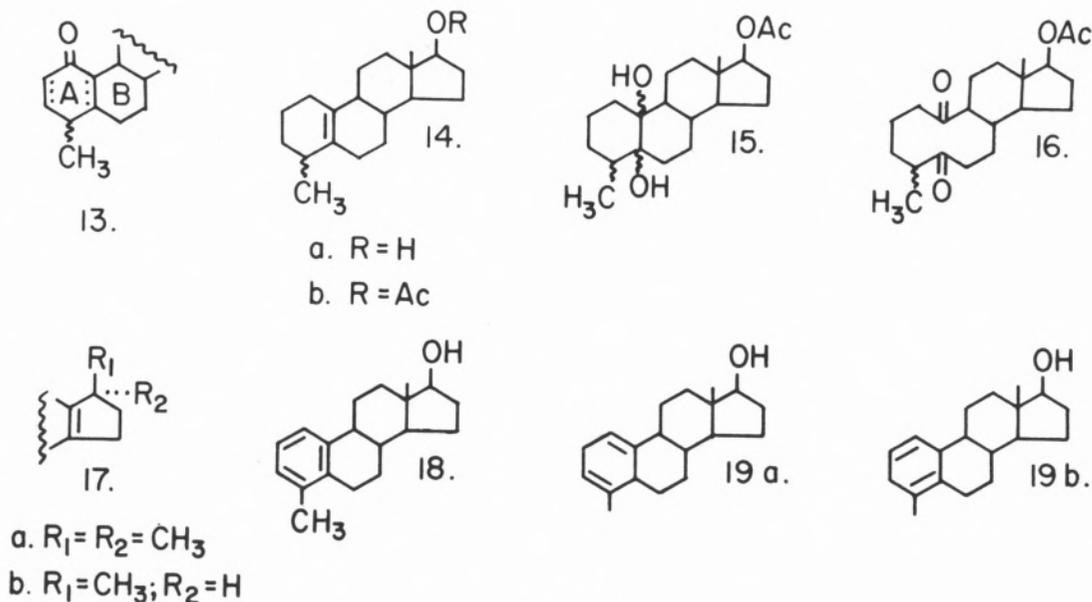


Flow sheet 4

hypothesis we have selected a similar approach to that used above, namely, to compare the distribution of ring A carbon atoms in the dienone **1** and the derived *p*-phenol **3**. Should intermediate **12** be involved in the rearrangement, the C-4 of the dienone **1a** would be located at C-10 of the phenol **3**. The 4-<sup>14</sup>C-dienone **1a** was rearranged with zinc chloride - acetic

anhydride (**15**) and the product **3a** was reduced with lithium aluminum hydride to yield **3b**. We had now at hand the <sup>14</sup>C-labelled phenol and it was necessary to develop a procedure for the degradation of ring A and isolation of the products.

Our initial approach was to utilize again the Birch reduction (16). It was hoped that reduction of



Flow sheet 5

1-methoxy ether *3c* would yield, after processing, the conjugated ketone *13* with a double bond either at 5 (10) or 2 (3). Soon it became clear that this was not the case, and that the reduction of *3c* proceeds differently (17, 18) from the expected (flow sheet 5).

Reduction of *3c* was realized with excess lithium in liquid ammonia or ethyl amine (17). Though elemental analysis and ultraviolet and infrared spectra of the major product *14a* revealed the reduction of

the benzenoid ring, no conclusive structural assignment could be made (17, 18). Acetylation of *14a* gave acetate *14b* whose n.m.r. spectrum (fig. 3) had bands at 5.18 for the C-17 hydrogen, 7.98 for the methyl of the acetate moiety, 9.05 ( $J=6.2$  c.p.s.) for a secondary methyl, and 9.18 for the C-18 methyl. The spectrum was devoid of bands for vinylic protons. Treatment of *14b* with osmium tetroxide yielded a ditertiary glycol *15*. Alternatively, *15* was formed by acetylating the glycol resulting from *14a* and osmium

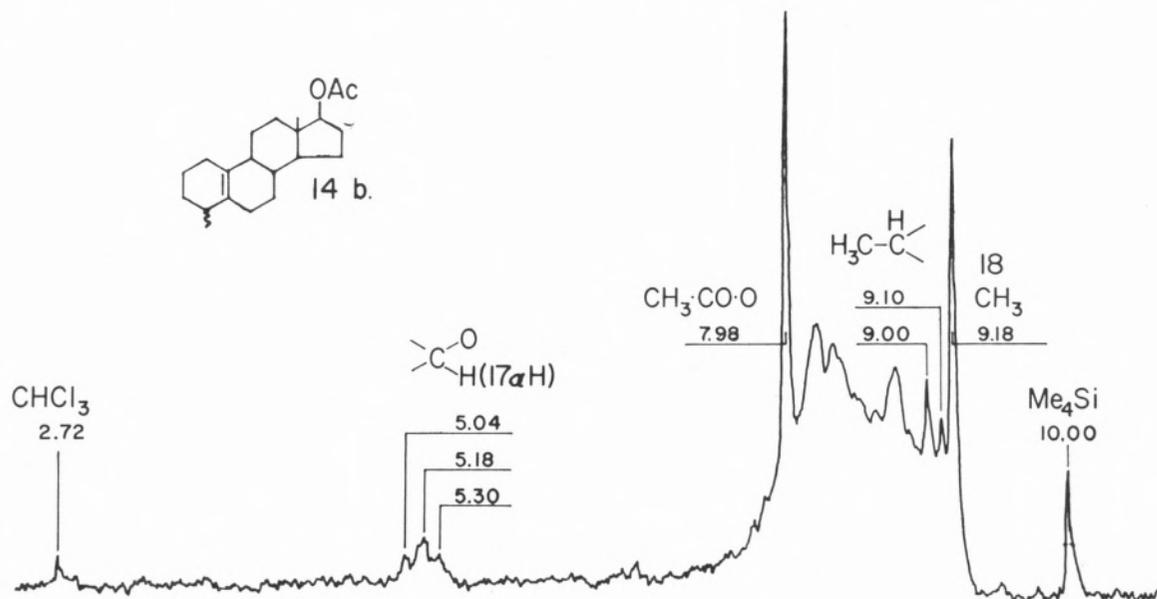


Fig. 3

tetroxide. The n.m.r. spectrum of 15 had among others a signal at 9.11 ( $J=6.0$  c.p.s.) for a secondary methyl. Oxidation of glycol 15 with lead tetraacetate or periodic acid<sup>(1)</sup> resulted in a ten-membered ring diketone 16, which analyzed as  $C_{21}H_{32}O_4$ . Its infrared spectra had bands for the ketones at  $1690\text{ cm}^{-1}$  in potassium bromide and at  $1700\text{ cm}^{-1}$  in chloroform. The chemical shift for the secondary methyl of 16 was observed at 8.93 ( $J=6.5$  c.p.s.). Thus it became apparent that the reduction of 3c leads to a ditertiary monoene. Incidentally, the same monoene 14a was obtained upon reduction of the benzenoid (17, 19) product 18 with lithium in ethylamine.

While we were investigating the acid-catalyzed rearrangement of  $17\beta$ -hydroxy- $17\alpha$ -methyl products, formation of compounds with a 17a structure was observed (20, 21). The chemical shift for the *gem* C-17 allylic methyls was about 9.05. Similarly, in the case of the  $17\beta$ -methyl compound (22) 17b, the signal for this methyl was 9.03 with a coupling constant of 6.3 c.p.s. Analogous observations were reported for other allylic compounds, e.g., 2,3-seco-1,2-ene-19-methyl (23), in which the resonance for the 19-methyl was 8.99. Thus it seems that allylic methyls give signals at about 9.00-9.05 and that the coupling constant for such secondary methyls is about 6.3 c.p.s. In the case of 17b, the observed chemical shift was 9.05 with a coupling constant of 6.2 c.p.s. It was also noted that the secondary methyl in 15 is shifted upfield by 0.06 p.p.m. in respect to the shift of this methyl in 14. This effect is analogous to the shift of a 19-methyl when a  $5\alpha$ -hydroxyl is introduced in place of a  $5\alpha$ -hydrogen (24). In diketone 16 the chemical shift of the C-4 methyl (8.93;  $J=6.5$  c.p.s.) is similar to that of the  $2\alpha$ -methyl in steroids of the  $5\alpha$ -series having a 3-ketone (21). It seems, therefore, that the presented evidence is consistent with the methyl group being in an allylic relation to the double bond. Hence, the double bond in 14 was assigned at C-5 (10), (25). *It must be kept in mind, however, that these analogies were made in systems not fully comparable in terms of rigidity of rings and conformation of substituents.* An analogous hydrogenolysis and reduction of 3-methoxyestra-1,3,5 (10)-trienes to estr-4-enes takes place with lithium in amines (26), while in liquid ammonia normal Birch reduction occurs (16). Recently, Benkeser *et al.* (27) have investigated the reduction of alkylbenzenes and

have shown that different monoenes are formed depending on the nature of amine and the amounts of lithium and alcohol.

It was surprising and difficult to rationalize the reduction of the methylether 3 «exclusively» to monoene (28) 14a. Furthermore, the same monoene 14a was obtained from 18 and was apparently not accompanied by conjugated diene 1. In order to find the possible intermediates *en route* to compound 14a, a controlled study of the reduction was undertaken. For these investigations, ethyl amine was employed, since it offered the advantages of a convenient reaction medium and solvent for the steroid. When 3c was added to 6.5 equiv. of lithium in ethyl amine and the reaction was terminated shortly thereafter with ammonium chloride, some crystalline 14a was isolated. Gas-liquid partition chromatography of the

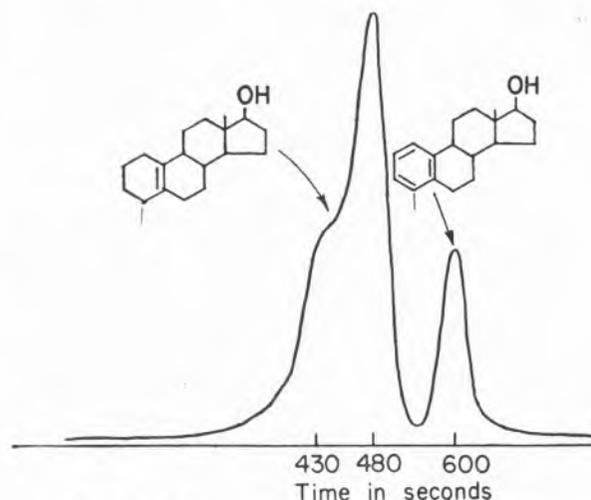


Fig. 4—Gas-liquid partition chromatography. The chromatography was performed on an F.M. 720 instrument at  $250^\circ$  using a stainless steel 2 ft.  $\times$  0.25 in O.D. column packed with 20% silicon gum rubber on chromosorb p (60-80 mesh) with a helium flow rate of 30 ml./min.

mother liquor exposed the presence of *three compounds* (fig. 4). The most mobile and least mobile bands were identified as 14a and 18, respectively, by the addition of known materials. The third or *unknown compound* was found to overlay with the most mobile material. Reduction of 18 by 5 equiv. of lithium in ethyl amine was also found to yield the unknown

(<sup>1</sup>) If the periodic acid oxidation was extended over a longer time (16 hr. instead of 3 hr.), a complex mixture was obtained probably due to aldol condensation of 16 in several directions.

material, as well as *14a*, with little or no *18* present. Though attempts to achieve a better separation of the overlapping product were not fruitful, *enrichment* of the unknown was accomplished by collecting the eluate on the decreasing slope of the overlapping peaks (fig. 4). An ultraviolet spectrum of the material exhibited no specific absorption in the 215-270 m $\mu$  region. Inspection of the n.m.r. spectrum (fig. 5) indicated that the eluate is a mixture, but apparently contains one major component. The spectrum showed

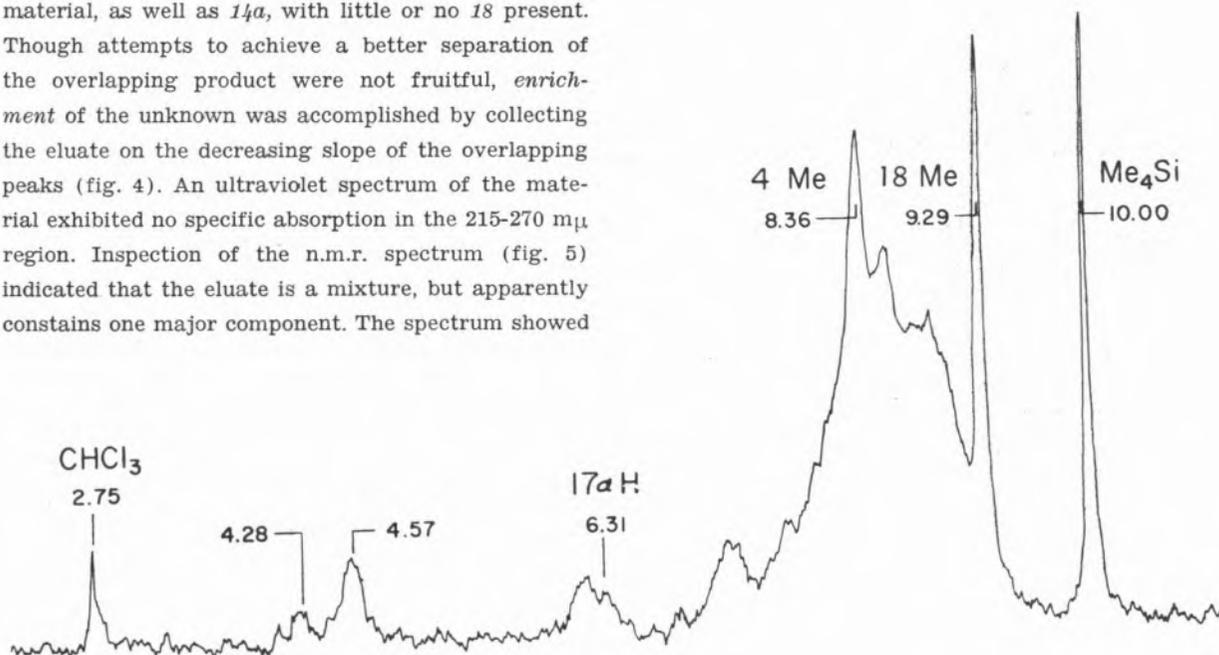


Fig. 5

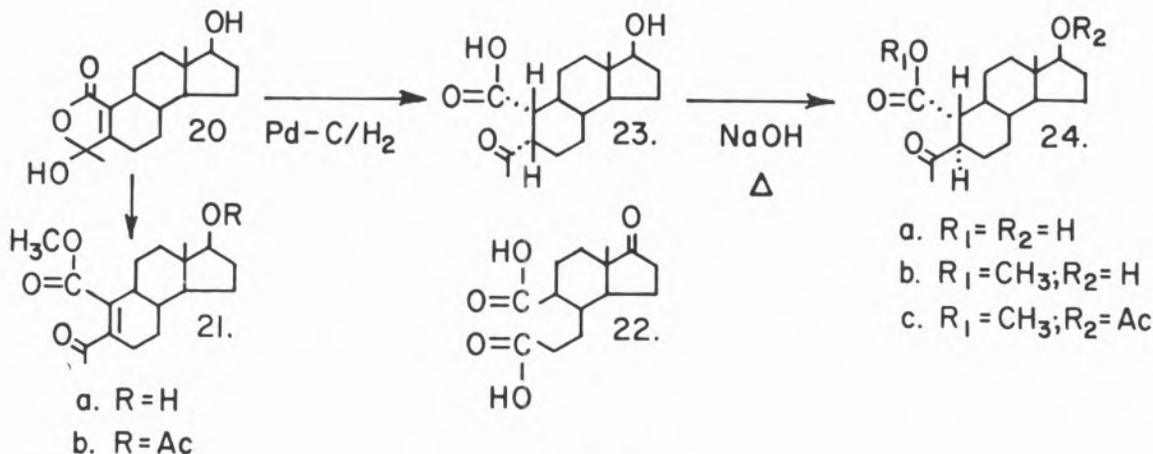
signals at 4.57 for vinylic protons, at 6.31 for the  $17\alpha$ -hydrogen, at 8.36 probably for a methyl group on a double bond, and at 9.29 for the C-18 methyl. The finding of an intense signal for vinylic protons at 4.57 and of a «methyl group on a double bond» at 8.36 allows us tentatively to assume that the major product might be *19a*. Structure *19b* is less probable since such a diene would have given a more complex pattern of signals for vinylic protons. However, *other signals were also discernible in the vinylic region of the spectrum* (fig. 5) indicating that the eluate was *not homogeneous* and probably contained other dienes. Benkeser *et al.* (27) have suggested that the reduction of alkyl-benzenes to various alkyl-monoenes proceeds through intermediate, rapidly isomerizing dienes. Our isolation of a monoene and evidence for the presence of a diene tend to agree with this suggestion.

Till now, attempts to isolate the diene in crystalline form, *if indeed present*, were not successful. The product proves unstable and rearranges upon standing to the aromatic *18*. This fact was evidenced by gas chromatography since a decrease in the intensity of the «diene» band occurred with a concomitant increase of intensity of the aromatic band. It was also noted that the intensity of the peak for *18* far surpassed the peak for *14a* as time of storage progressed. If

the response of the gas chromatography detector to the three compounds in the mixture can be taken as being approximately equal, then it appears that there is no disproportionation of *19* to *18* and *14a*. Consequently, conversion of *19a* to *18* appears to be more reasonable. In fact, after a prolonged period (ca. 2 months), crystalline *18* could be obtained by trituration of the sirupy reaction product with methanol. It is feasible that the aromatization proceeds by air oxidation. This assumption finds support in the facile oxidation of a 3-methoxy-2,5(10)-diene (29) and a 2,5(10)-diene (30) to the corresponding aromatic compounds. These dienes were isolated in pure, crystalline forms, while in our case aromatization was occurring continuously as was evidenced by gas chromatography.

Though the above results of the Birch reduction of *3c* and *18* were of interest, they were not applicable to the problem at hand. Although several other approaches were explored, we will now describe only the method which was finally evolved.

When 1,17 $\beta$ -dihydroxy-4-methylestra-1,3,5(10)-triene (*3b*) was oxidized with alkaline hydrogen peroxide, it was observed that the acid products formed could be differentially partitioned into sodium hydroxide and sodium hydrogen carbonate soluble fractions (31, 32, 33, 34). This separation, however, is not al-



Flow sheet 6

ways complete and a certain overlap of products occurs.

From the sodium hydroxide soluble fraction, after acidification, the lactol **20** was isolated in somewhat variable yields (flow sheet 6). The compound analyzed for  $C_{17}H_{24}O_4$  and absorbed ultraviolet light at  $215\text{ m}\mu$ , indicating either a conjugated carboxylic acid or a strained conjugated carbonyl function. The infrared spectrum (KBr) had bands at  $3580, 3350\text{ cm}^{-1}$  (sharp) for hydroxyls; at  $1760$  (shoulder),  $1740, 1720$ , and  $1700\text{ cm}^{-1}$  in the carbonyl region; and at  $1665\text{ cm}^{-1}$  probably for a conjugated double bond. Though the compound was base soluble, its infrared spectrum was lacking the broad associated hydroxyl bands in the  $3200$  and  $2700\text{ cm}^{-1}$  regions, characteristic of carboxylic acids. A clue to the structure was provided by a n.m.r. spectrum (fig. 6) which did not show signals for vinylic protons but had, in addition to the resonance for the C-18 methyl at  $9.22$ , a signal at  $8.45$ , equivalent to three protons on a tertiary carbon. The chemical shift of the  $8.45$  resonance was consistent for a methyl on a fully substituted carbon bearing two oxygen atoms. Treatment of lactol **20** with ethereal diazomethane provided the acetyl methyl ester **21a**. The esterification was accompanied by a change of the ultraviolet light absorption to  $240\text{ m}\mu$ , revealing the formation of a new conjugated moiety. This assumption was corroborated by a n.m.r. spectrum which had signals for a carbomethoxy group ( $6.23$ ), acetyl ( $7.76$ ), and 18-methyl ( $9.22$ ). It was apparent that the group giving the  $8.45$  signal was converted to an acetyl group in **21a**. Since **21a** showed conjugation ( $240\text{ m}\mu$ ) in the absence

of vinylic protons, the C-5(10) location of the double bond was substantiated. Furthermore, oxidation of **20** with potassium permanganate in acetone gave, among others, dicarboxylic acid **22**.

The product **20** might be expected to exist as a mixture of lactol, open  $\delta$ -keto acid, associated acids, etc.; hence the complexity of carbonyl bands in the infrared spectrum (35). Unfortunately, its limited solubility in chloroform prevented the recording of a

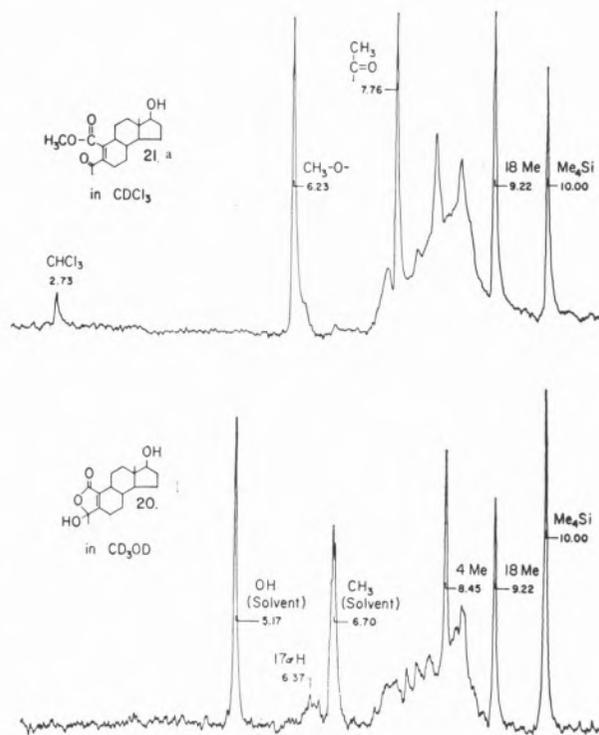
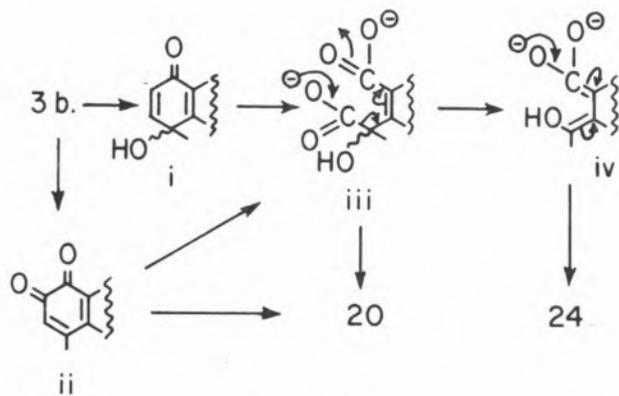


Fig. 6



Flow sheet 7

good spectrum in solution. However, the singlets at 8.45 for the 4-methyl and 9.22 for the 18-methyl in the n.m.r. spectrum in CD<sub>3</sub>OD seem to indicate that in methanol the preponderant species is the lactol. On the other hand, facile formation of the acetyl ester can be viewed as indicative of the existence of keto acid-lactol equilibrium which is easily displaced by methylation towards 21a.

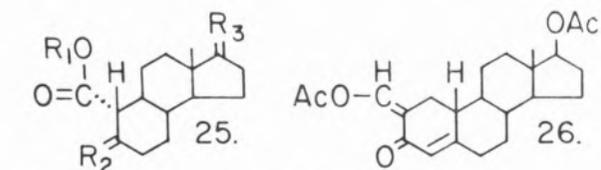
Catalytic hydrogenation of 20 gave the *cis* acid 23, which on warming with base epimerised to 24a. Acid 24a was also isolated (40-60 %) from the sodium hydrogen carbonate soluble fraction. Substance 24a was found to exist in two forms probably as the open

acid and the lactol each giving rise to different infrared spectra. Treatment of 24a with diazomethane gave ester 24b, subsequently acetylated to 24c.

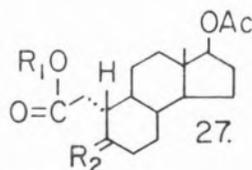
A possible mechanism for the described oxidation of the phenol can be rationalized (flow sheet 7) by assuming the initial formation of para-quinol *i* or ortho-quinone *ii*. These compounds on further oxidation could yield the products 20 and 24. Formation of 20 requires an oxidative cleavage of the C-C bond in the  $\alpha$ -hydroxy acid *iii*, whereas formation of 24 would proceed by the indicated decarboxylation. Obviously, alternative mechanisms can also be written.

The problem of the stereochemistry of 24 and 23 still remained unsolved. In connection with another project, we had prepared 25a. Conversion of 25a and 24 to a common compound of known stereochemistry would provide a sound argument for the stereochemistry of 24 and 23.

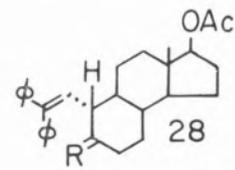
For the synthesis of 25a (flow sheet 8), 19-nortestosterone was condensed with ethyl formate and the formed 2-hydroxymethylene compound was acetylated to 26 and ozonised (36) to yield the seco acid 27a. Esterification with diazomethane provided 27b, which was converted to the 5-ethylenedioxi 27c. Carbon-2 was removed by the Barbier-Wieland degradation procedure. Ester 27c was treated with phenylmagne-



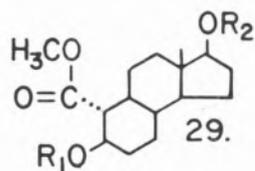
- a. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = O; R<sub>3</sub> = O·Ac( $\beta$ ), H
- b. R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = ; R<sub>3</sub> = O·Ac( $\beta$ ), H
- c. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = O; R<sub>3</sub> = O



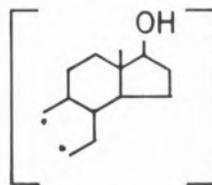
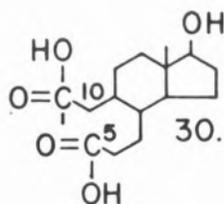
- a. R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = O
- b. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = O
- c. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> =



- a. R = O
- b. R =



- a. R<sub>1</sub> = Ac; R<sub>2</sub> = CO·CF<sub>3</sub>
- b. R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H



31.

Flow sheet 8

sium bromide and the crude product dehydrated to yield **28a**. After reketalization, **28b** was cleaved with ruthenium tetroxide - sodium periodate (37) to **25b**. The acid **25b** was esterified and the ethylenedioxiide moiety was removed to provide **25a**.

The 17-keto analog **25c** was previously prepared (37).

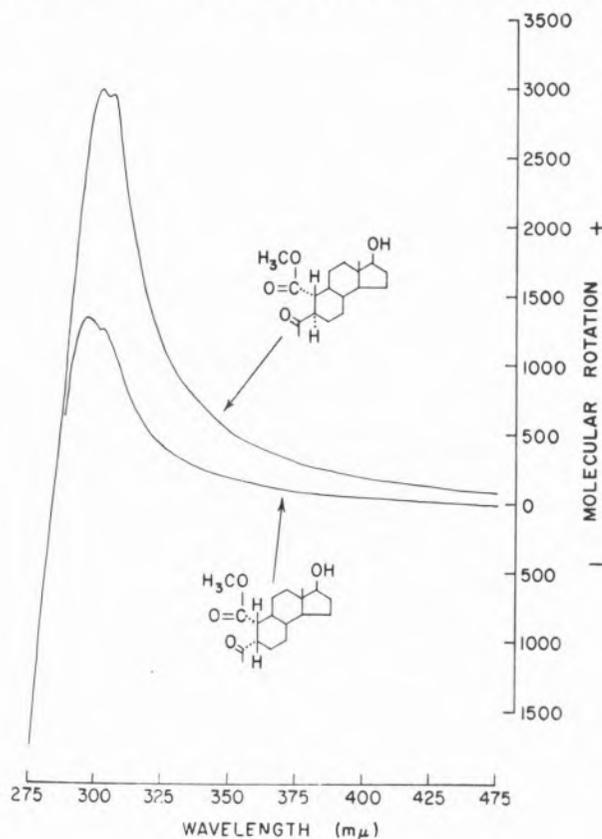


Fig. 7

It was proven that this  $\beta$ -ketoester is rather non-enolic and the carbomethoxy moiety is  $1\alpha$ -equatorial (37). To avoid possible ring opening (see below) during the conversion of **25a** to **25c**, the C-5 ketone was first reduced with sodium borohydride, then the mixture was saponified. The crude product was methylated and oxidised to give **25c**, whose physical constants were in agreement with those reported (37). Bayer-Villiger oxidation (38) of **24b** with trifluoroacetic acid gave **29a**, which was saponified and methylated to **29b**. Oxidation of **29b** with chromic acid in acetic acid provided **25** in two polymorphic forms, m.p. 128-130° and m.p. 146-148°, identical to the above product derived from 19-nortestosterone. Since the described sequence of reactions establishes the  $1\alpha$ -equatorial configuration of the carboxylic group in **24**, our attention turned to the other center

of asymmetry at C-5. In the hydrogenation product **23**, both functional groups at C-1 and C-5 must be *cis* oriented, i.e., either both are  $\alpha$  or  $\beta$ . Considering that an axial acetyl group would be more susceptible to base catalyzed isomerisation than an equatorial carboxylate moiety and that the configuration of the carboxyl group in **24** and **25** is  $\alpha$ , the indicated  $1\alpha$ ,  $5\alpha$  configuration for **23** is the more likely one. Further support for this assignment is provided by the optical rotatory dispersion curves of **24** and **23** (fig. 7). The Cotton effect is essentially related to the car-

Table II

SPECIFIC ACTIVITY OF DEGRADATION PRODUCTS OF 1,17 $\beta$ -DIHYDROXY-4-METHYLESTRA-1,3,5 (10)-TRIENE (3b) SYNTHESIZED FROM 4-<sup>14</sup>C-ANDROSTA-1,4-DIENE-3,17-DIONE (1a)

Compound	Specific activity (*) (Counts/min./mMole $\times 10^3$ )
3b	125
24b	115
29a	125
29b	119
25c	125
30	129
BaCO <sub>3</sub> (C-1 + C-5)	1.2
31	

(\*) All counts are corrected for the same dilution and thickness on the planchets.

bonyl group, i.e., the acetyl moiety. A change of orientation of the acetyl group or in its immediate environment is usually associated with a pronounced modification of the Cotton effect. In contrast, should the change be associated with the carboxyl group, little or no change of the Cotton effect should be observed. As expected, the O.R.D. curves of **24** and **23** differed considerably in shape and in amplitude, corroborating the structural assignments.

We had now at hand a convenient method (compounds **3**, **24**, **29**, **25**) for the elimination of carbons 2, 3, 4, and «19» from the para-phenol **3**. However, it was desirable to provide means for the elimination of carbons 1 and 5. Consequently, the  $\beta$ -keto ester **25a** was cleaved with methanolic potassium hydroxide to the dicarboxylic (37) acid **30**. Kolbe electrolysis (39, 40, 41) of **30** yielded carbon dioxide, isolated as barium carbonate (78%), derived from both C-1 and C-5. On processing the residue from the electrolytic de-

carboxylation, a neutral fraction was obtained which can be presented schematically as 31. The products 3b, 24b, 29a, 29b, 25c and 30, the barium carbonate, and the residue 31 were assayed for their <sup>14</sup>C content. The results are summarized in table II. It is apparent that carbons 1, 2, 3, 4, 5, and the «19»-methyl are devoid of radioactivity and the tracer is located at C-10. This is fully corroborated by finding the <sup>14</sup>C in 31. The fact that 31 contains only 80 % of the expected radioactivity is very likely the result of difficulties in purifying and drying the viscous sirup. The finding of about 1 % of carbon-14 in the carbon dioxide derived from C-1 and C-5 can be rationalized by assuming a partial anodic oxidation of 31 (or its analog) followed by decarboxylation. The evidence presented constitutes conclusive proof that C-4 of androsta-1,4-diene-3,17-dione became C-10 in the 1-hydroxy-4-methyl-1,3,5 (10)-triene 3

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out by Drs. P. K. Grover, D. M. Piatak, and Y. Shimizu. I am greatly indebted to them for their efforts.

RESUMO

Apresenta-se a discussão da aplicação de métodos físico-químicos ao estudo mecanístico e estrutural dos esteróides.

REFERENCES

1. Caspi, E., Grover, P. K. and Shimizu, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2463 (1964).
2. Kropp, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3280 (1963).
3. Davies, B. R. and Halsall, T. G., *J. Chem. Soc.*, 1833 (1962).
4. Fieser, L. and Fieser, M., «Steroids», Reinhold Publishing Corp., New York, 1959, p. 327.
5. Caspi, E. and Grover, P. K., *Tetrahedron Letters*, 591 (1963).
6. Burn, D., Kirk, D. N. and Petrow, V., *Proc. Chem. Soc.*, 14 (1960).
7. Caspi, E., Cullen, E. and Grover, P. K., *J. Chem. Soc.*, 212 (1963).
8. Dreiding, A. S., Pummer, W. J. and Tomaszewski, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3159 (1953).
9. Ringold, H. J. and Turner, A., *Chem. Ind. (London)*, 211 (1962).
10. Djerassi, C., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4540 (1950).

11. Ringold, H. J., Rosenkranz, G. and Sondheimer, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2477 (1956).
12. Caspi, E., Khan, B. T. and Schmid, W., *J. Org. Chem.*, **26**, 3894 (1961).
13. Caspi, E., Schmid, W. and Khan, B. T., *Tetrahedron*, **18**, 767 (1962).
14. Woodward, R. B., in «Perspectives in Organic Chemistry», Interscience, New York, 1956, p. 178.
15. Dreiding, A. S. and Voltman, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 537 (1954).
16. Birch, A. J. and Smith, H., *Quart. Rev. (London)*, **12**, 17 (1958).
17. Caspi, E. and Piatak, D. M., *J. Org. Chem.*, **29**, 2948 (1964).
18. Caspi, E., in «Structure and Metabolism of Corticosteroids», Academic Press, London, 1964, p. 3.
19. Caspi, E., et al., *J. Chem. Soc.*, 1710 (1962).
20. Caspi, E. and Piatak, D. M., *Chem. Ind. (London)*, 1984 (1962).
21. Caspi, E. and Piatak, D. M., *Can. J. Chem.*, **41**, 2294 (1963). In table 1, compound ix, the coupling constant is misprinted and should be 5.5 c.p.s.
22. Knox, L. H., et al., *Tetrahedron Letters*, 1249 (1962).
23. Zürcher, R. F. and Kalvoda, J., *Helv. Chim. Acta*, **44**, 198 (1961).
24. Zürcher, R. F., *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2054 (1963).
25. Johnson, W. S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1409 (1953).
26. «Brit. Pat. 841,411», 1960 [*Chem. Abstr.*, **55**, 9475 (1961)]. «Dutch Pat. 90,782», 1959 and «Dutch Pat. 90,774», 1959 [*Chem. Abstr.*, **54**, 13178 (1960)]. «Dutch Pat. 89,813», 1958 [*Chem. Abstr.*, **54**, 2424 (1960)].
27. Benkeser, R. A., et al., *J. Org. Chem.*, **29**, 1313 (1964).
28. Wilds, A. L. and Nelson, N. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5360 (1953).
29. Ringold, H. J., Rosenkranz, G. and Sondheimer, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2477 (1956).
30. Johns, W. F., *J. Org. Chem.*, **29**, 1490 (1964).
31. Caspi, E., et al., *J. Chem. Soc.*, in press (1965).
32. Caspi, E., Grover, P. K. and Piatak, D. M., *Chem. Ind. (London)*, 1495 (1963). Compd. II in ref. should read:  
 $\lambda_{\text{MeOH}}^{\text{máx.}}$  215 m $\mu$ .
33. Piatak, D. M. and Caspi, E., *Steroids*, **3**, 631 (1964).
34. Piatak, D. M., Dorfman, R. I. and Caspi, E., *J. Med. Chem.*, **7**, 590 (1964).
35. Pascual, C., et al., *Helv. Chim. Acta*, **47**, 213 (1964).
36. Weisenborn, F., Remy, D. C. and Jacobs, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 552 (1959).
37. Sondheimer, F., Mechoulam, R. and Sprecher, M., *Tetrahedron*, **20**, 2473 (1964).  
 Sondheimer, F., Mechoulam, R. and Sprecher, M., *Tetrahedron Letters*, 38 (1960).
38. Pettit, G. R., et al., *Tetrahedron*, **18**, 953 (1962).
39. Cornforth, J. W., Youhotsky, I. and Popjak, G., *Biochem. J.*, **65**, 94 (1957).
40. Caspi, E., *Proc. Intern. Congr. Biochem. (Moscow)*, **7**, 347 (1963).
41. Caspi, E., et al., *J. Biol. Chem.*, **237**, 2085 (1962).

## ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION (1)

This article is a general one which first traces the development of a qualitative theory of electrophilic aromatic substitution, touching on the participation of  $\pi$  and  $\sigma$  complexes in the rate-limiting step of the reaction. The availability of more precise rate data has allowed the elaboration of a quantitative theory and here the major question is whether a simple modified Hammett treatment is adequate or not. Finally, the o-/p- ratio problem is discussed.

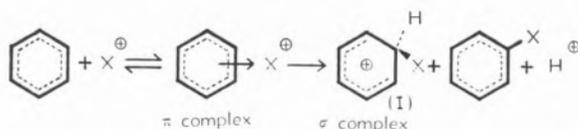
P. SYKES

Department of Organic Chemistry  
The University — Cambridge — England

I think it can reasonably be said that interest in, and knowledge of, electrophilic aromatic substitution has developed essentially in four successive stages:

- 1) An initial accumulation of experimental data;
- 2) The empirical rules of Crum-Brown (1892), Hammett and Illingworth (1930) and others;
- 3) The justification of these rules in electronic terms leading to a generalised *qualitative* theory;
- 4) Moves towards a generalised *quantitative* theory.

I feel we should not lightly pass over stage 1), where the data obtained by KÖRNER, FLÜRSCHHEIM, HOLLEMAN and others was really quite remarkable bearing in mind the relatively primitive isolation and analytical tools that they had at their disposal. Then, in turn, the empirical rules were useful but were essentially no more than summaries of experimental data: they could not effectively be justified on the basis of any more general underlying theory. A basic theory of electrophilic attack on benzene, as I am sure you are all aware, can be summarised as follows:



in which the attacking electrophile, here  $X$ , first becomes associated with the  $\pi$  electron system of

the aromatic ring, followed by actual bonding to carbon to form the  $\sigma$ -complex (I), and then removal of  $H^+$  by base, possibly the solvent, to yield the substituted product.

The more detailed interpretation of such a generalised scheme could take a number of possible forms, including, for instance:

- 1) The formation of the  $\pi$ -complex from the original substrate could be the rate-limiting stage of the reaction;
- 2) The formation of the  $\sigma$ -complex could be the rate-limiting stage of the reaction;
- 3) The removal of  $H^+$  from the  $\sigma$ -complex could be the rate-limiting stage of the reaction;
- 4) There could be a concerted process e.g. cleavage of the C-H bond as the C-X bond is formed

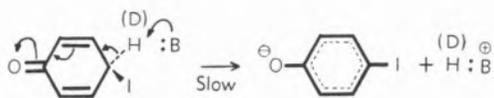
Hardly surprisingly, we find in practice that there is no unique answer: examples of most of the above mechanisms can be found among the mass of aromatic electrophilic substitution reactions. Thus, nitration of  $ArH$  under normal conditions, e.g. conc.  $HNO_3$ /conc.  $H_2SO_4$ , tends to follow the generalised kinetics:

$$\text{Rate} \propto [ArH] [NO_2^+]$$

but the fact that the reaction exhibits no significant kinetic isotope effect when deuterated or tritiated

(1) Presented at the Sociedade Portuguesa de Química e Física, the 6th April, 1965.

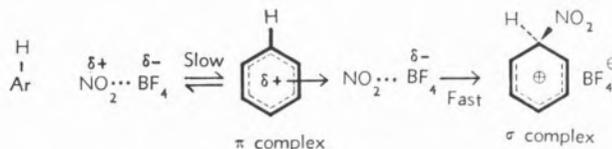
Ar«H» is used rules out the possibility of 3) and 4) above in this case. With sulphonation, however, there often is such a significant isotope effect indicating that, in this case, 3) may play at least some part in the rate-limiting stage of the reaction; this is also the case with the iodination of phenol in buffered solution, which shows an isotope effect with the 2, 4, 6-trideuterated phenol, i.e.



In this latter case the explanation is probably the relative stability of the postulated intermediate. Such a mechanism, involving as it does slow removal of proton, is otherwise pretty exceptional, and the reason why this should be so is not far to seek. In nitration and most other reactions the energy provided by the formation of the C-X linkage will be available to help bring about the breakage of the C-H bond, i.e. the activation energy is not then as great as might *a priori* have been expected, and by removal of H<sup>+</sup> the nucleus is able to regain its truly aromatic character with consequent gain in stability.

A major point still at issue is whether 1) or 2) is usually the rate-limiting stage of the reaction. On the above energetic argument it would be expected to be 2) in that loss of aromaticity occurs in the formation of a  $\sigma$ -complex but not in the formation

of a  $\pi$ -complex; a higher activation energy thus being expected for the formation of the former than of the latter. In practice, it is generally found that 2) is indeed the rate-limiting stage of the reaction. This may be confirmed by measuring the stability constants of  $\pi$ - and  $\sigma$ -complexes for a series of aromatic species and seeing which set of constants correlates better with the observed rates of electrophilic substitution for the series of species, e.g. aromatic hydrocarbons form  $\pi$ -complexes with HCl (also Ag<sup>+</sup>, I<sub>2</sub>, etc.) and  $\sigma$ -complexes with e.g. HF/BF<sub>3</sub> (table 1). OLAH has, however, investigated a number of electrophilic substitution reactions in Me.NO<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> and other organic solvents of low basicity, and has observed relative rates that parallel  $\pi$ -complex stability, e.g. «nitrations with nitronium salts in organic solvents cannot be considered as interaction of free NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion with aromatics, but as nucleophilic displacement of the solvated NO<sub>2</sub><sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ion pair by the aromatics. An interaction of this type is in accordance with substantial activation energy needed for the formation of a  $\pi$ -complex type activated state».

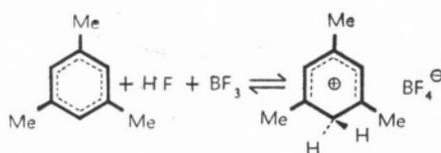


Under the substitution conditions normally employed preparatively, however, it seems likely that  $\sigma$ -complex

TABLE 1

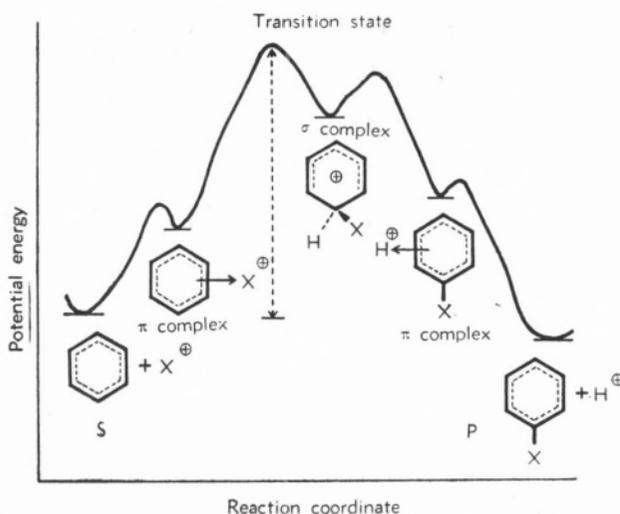
SPECIES	$\pi$ -COMPLEX STABILITY	$\sigma$ -COMPLEX STABILITY	RELATIVE RATES		
			BROMINATION	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> NITRATION	Me <sub>2</sub> CH : Br/AlCl <sub>3</sub> in MeNO <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.61	0.01	0.004	1.0	1.0
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Me <sub>2</sub>	1.00	1	1.0	1.96	2.7
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Me <sub>2</sub>	1.13	2	2.1	—	—
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Me <sub>2</sub>	1.26	20	204	2.5	2.8
1, 2, 4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .Me <sub>3</sub>	1.36	40	600	—	—
1, 2, 3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .Me <sub>3</sub>	1.46	≈ 40	660	—	—
1, 3, 5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .Me <sub>3</sub>	1.59	2,800	75,000	2.7	0.5

formation is usually the rate-limiting stage of the reaction (a few  $\sigma$ -complexes have indeed been isolated e.g.



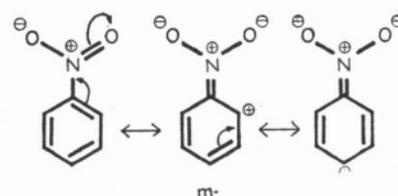
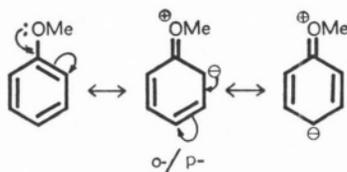
Yellow solid, m.p.  $-15^{\circ}\text{C}$ .

We must, however, recognise that in a generalised reaction profile such as:

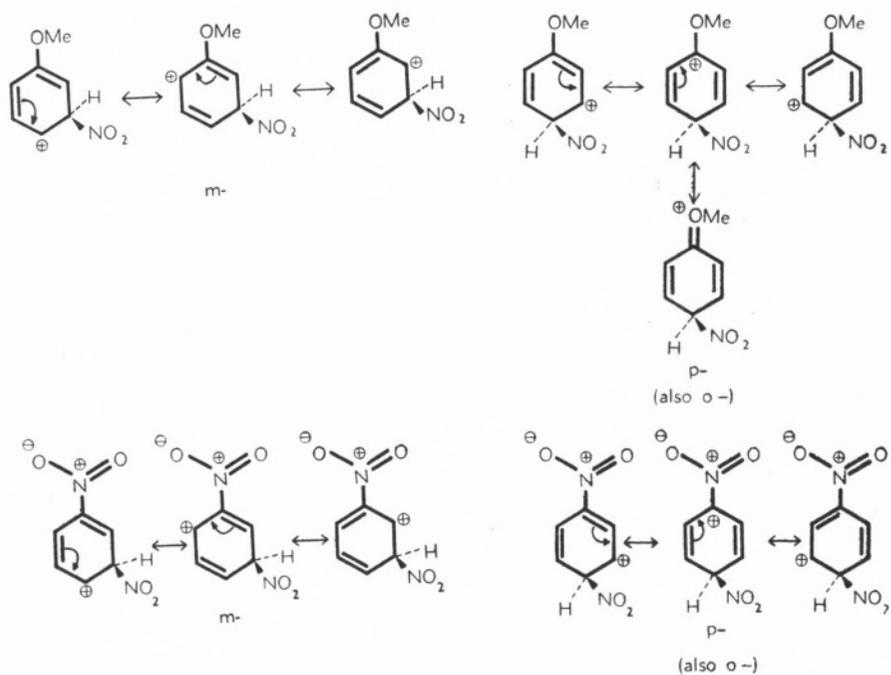


we have been making rate correlations with *intermediates*, i.e.  $\sigma$ -complexes and *not* with actual transition states.

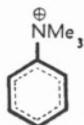
The rate of reaction ( $S \longrightarrow P$ ) is determined by the energy difference between the substrate and the transition state; we are therefore anxious to have as much information as possible about the structure of this transition state: unfortunately it is seldom possible to obtain this information. What we are obliged to do in trying to compare reactivities is to approximate and we could, in theory, consider *either* the effect of a substituent in influencing electron-availability in the *starting material*: e.g.



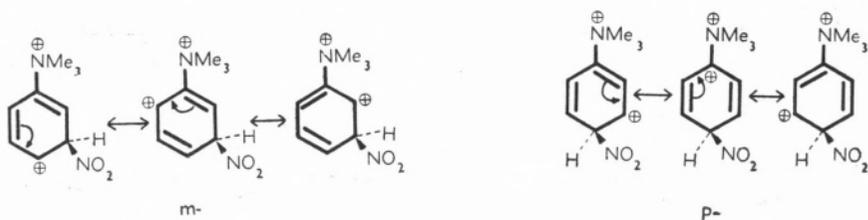
or to consider the effect of a substituent in stabilising (i.e. lowering the energy content of) the relevant  $\sigma$ -complexes:



With the examples above either approach provides an answer that is in agreement with experimental data. In the case of:



this is not so, however. The  $\text{NMe}_3^+$  would be expected to withdraw electrons more powerfully from the *m*-position than the *p*- because it is nearer at hand (inductive effect falls off with distance); this is borne out by the fact that the *m*-carboxylic acid is stronger than the *p*. We should thus expect, considering the starting material, readier electrophilic attack at the *p*-position. In fact, however, on nitration the *m*-product predominates (rate is much lower than on benzene, of course), a result that is correctly predicted by a consideration of the relative stability of the two  $\sigma$ -complexes:



A rationalisation of this is that attack of  $^+\text{NO}_2$  on the positively charged  $\text{PhNM}_3^+$  is likely to have a pretty high activation energy and the energies of the relevant transition states are clearly likely to be closer to the energies of the corresponding  $\sigma$ -complexes than usual.

What we are really debating about is the extent to which the C-X bond has formed in the transition state (it is of course complete in the  $\sigma$ -complex) and this will clearly also depend on the nature of the reagent. What we observe with toluene, for example, is:

PARTIAL RATE FACTORS

Toluene	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	<i>p</i> -/ <i>m</i> -
$\text{Me}_2\text{CH}^+$	2.4	1.8	4.3	2.4
$^+\text{NO}_2$	40.3	3.0	51	17
$\text{Cl}_2$	611	5.3	887	167

i.e. increased *selectivity* in position attacked as reactivity of reagent decreases. The less reactive the reagent, the more the C-X bond has formed in the transition state the more the transition state thus resembles the  $\sigma$ -complex and the more its formation is promoted by features that stabilise the  $\sigma$ -complex, i.e. the more a given substituent is able to exert its effect in stabilising the transition state. We are in the position then that electronic theory here supplies us overall with a very satisfactory qualitative picture.

But what happens when we try to develop a quantitative theory? Until relatively recently one was in considerable difficulties for two main reasons:

- 1) Data wasn't available on a sufficient number of reactions;
- 2) What data there was, in many cases wasn't precise enough.

Both these difficulties have now been largely overcome. Data has accumulated not only on *substitution reactions* i.e. electrophilic replacement of hydrogen, but also on *displacement reactions* in which it is not hydrogen that is replaced but groups such as:



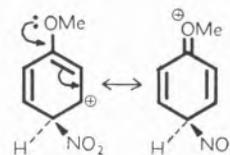
The overcoming of the second difficulty that I mentioned above has stemmed chiefly from the use of spectroscopic and gas chromatographic methods, which have supplied enormously powerful tools for analysis of products, etc., compared to dependence on actual isolation in the early days.

In seeking a *quantitative* theory the fairly obvious starting point is the generalisation that HAMMETT had found so useful in assessing, in quantitative terms, the effect of substituents on the rates of reactions in aromatic side chains:

$$\log k_R/k_H = \rho\sigma$$

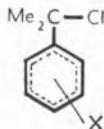
where  $k_R$  is the rate constant for a compound with ring substituent R,  $k_H$  the same for the unsubstituted (substituent H) compound and  $\rho$  and  $\sigma$  are constants characteristic of the reaction and the substituent, respectively. You may remember that HAMMETT found that his relation held only for *m*- and *p*-substituted compounds as the intervention of steric, and possibly other, effects with *o*-substituents invalidated the above relation. His original, empirical expression is in fact a linear free-energy relation: that is the free energies of activation for reactions of the members of a series with a particular reagent are linearly related to the  $\sigma$  values.

An initial endeavour to use the substituent constants, ( $\sigma$ ) originally obtained by HAMMETT, to correlate reactivities in aromatic electrophilic substitution reactions was found not to work out, the *m*-values were not too bad, but in many cases the *p*-values just did not apply. But this is hardly surprising for the  $\sigma$  constants relate to *inductive* effects exerted in transition states by the substituents; whereas in an electrophilic substitution *p*-substituents, particularly, are able to exert, in addition, a mesomeric effect in the transition state i.e. in stabilising a  $\sigma$ -complex as we have already seen:

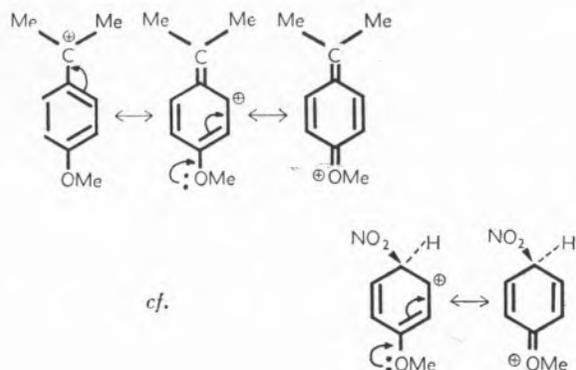


A connecting link between side-chain reactions and electrophilic substitutions is provided, however, by a

consideration of the solvolysis of *m*- and *p*-substituted cumyl chlorides in aqueous acetone:



for these very largely follow an  $S_N1$  type reaction in which the intermediate involves a carbonium ion and its positive charge can be delocalised over the nucleus, thus providing a close analogy to the  $\sigma$ -complexes of electrophilic substitution:



From this reaction, H. C. BROWN and his collaborators calculated a series of  $\sigma^+$  substituent constants. As expected for *p*-substituents  $\sigma^+$  differed markedly from  $\sigma$  while with *m*-substituents this was much less the case. (Alternatively by using  $\sigma_m$  for  $\sigma^+_m$ ,  $\rho^+$  could be evaluated and  $\sigma^+_p$  thus obtained).

These values were found to correlate successfully the rates of a number of electrophilic substitutions such as nitration, bromination and also a number of the newer electrophilic displacement reactions. Most attention has subsequently been focussed on whether this simple modification of Hammett's relation provides an adequate correlation or whether a more sophisticated treatment is required: BROWN and his collaborators say that it does (*p*-F and *p*-Ph, poor however) his critics that it doesn't!

The point, essentially, is: does  $\sigma^+$ , for *p*-substituents at least, vary with  $\rho$ , i.e. the nature of the reaction? What one might expect is the less reactive the reagent the more the new bond is formed in the transition state, the nearer this therefore resembles the relevant  $\sigma$ -complex and the greater the effect of a given substituent is likely to be. That there is sub-

stance to this point of view is shown by careful plots of the available data, through not perhaps as much as one might, *a priori*, have expected.

The suggestions of the critics are designed in various ways to account for this supposed variable electronic contribution of a *p*-substituent by the use of extended expressions such as

$$\log k_R/k_H = \rho(\sigma_G + \sigma_P\rho)$$

where  $\sigma_G$  is a measure of the permanent polarisation at a nuclear position relative to benzene (*cf.* simple Hammett  $\sigma$ ),  $\sigma_P$  represents the ability of the substituent to supply electrons by delocalisation at the demand of the reagent. This is really trying to treat the transition state as a «mixture» of the substrate and the  $\sigma$ -complex, but apart from the difficulties in evaluating  $\sigma_G$  and  $\sigma_P$ , is it really worth it? BROWN and his collaborators admit that there are deviations from the simple treatment he advocates but believes that they do not arise from simple circumstances of direct dependence of  $\sigma^+$  on  $\rho^+$ , for which the modified relations seek to account. He believes that the observed deviations are essentially random rather than showing a direct relation to change in  $\rho$ —I think he may well be right—and that they stem from such causes as:

- Complexing of the substituent with the electrophilic reagent or catalyst (e.g. halogenation of halo-benzenes),
- The involvement of  $\pi$ -complex character in the transition state for the reaction (nitration with nitronium fluoroborate, benzylation),
- Rate effects originating in the rupture of C-H bonds (sulphonation, iodination of phenols, anilines in buffered solution).
- Differential solvation of the (electron-deficient) transition states.

To sum up: that the principal limitations are imposed by variations in the location of the transition state along the reaction co-ordinate induced by a variety of subtle effects operative in the transition state and not expressible in any coherent, simple relation.

Now to date we have entirely omitted the subject of *o*-substitution from our considerations, and it is time that this difficulty, usually referred to as the

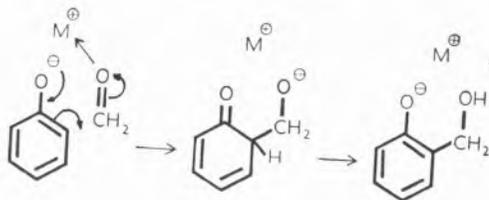
ortho/para ratio problem, was grappled with. What we really have to cope with here is:

- Steric effects as such, including steric acceleration,
- Complexing with the reagent,
- Relative electronic effect of a substituent in *o*- and *p*-positions.

A simple case of an apparently straightforward bulk effect is provided by the nitration of alkylbenzenes. Here differential electronic effects are small as shown by the fact that the *m*-/*p*- ratio changes very little along the series. On going  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Me.CH}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{CH} \rightarrow \text{Me}_3\text{C}$  *o*-/*p*- ratio drops markedly. A similar effect is seen on alkylating toluene as one progresses from methylation  $\rightarrow$  ethylation  $\rightarrow$  isopropylation.

When however we are displacing a bulkier substituent than H with a small electrophile, steric compression between the group being displaced and an *o*-substituent in the substrate may be relieved on passing to the transition state and steric acceleration thus observed. This has been especially observed where the incoming group is H as might have been expected (e.g.  $\text{H}^+$  on *o*- $\text{Me.C}_6\text{SiMe}_3$ ).

High *o*-/*p*- ratios may also be observed where substituents can interact with the attacking electrophile as is believed to happen in the reaction between formaldehyde and phenoxide ion:



where the high proportion of *o*-isomer obtained is believed to be due to coordination of formaldehyde by the metal ion of the metal/phenoxide ion pair, leading via electron-shifts in a 6-membered cyclic transition state to the intermediate for *o*-substitution; and there are a considerable number of other examples.

To date, however, we have not considered electronic effects at all. In its crudest terms we might expect the inductive effect of a given substituent to be exerted more powerfully on an *o*- than a *p*-position because it is nearer, but the relative stabilisation

of transition states by mesomeric and related effects is more difficult to forecast; dissociation from attendant steric considerations is also difficult though some work has been done with reaction of low steric demands such as deuterium exchange. That electronic effects are, hardly surprisingly, still potent is confirmed by a study of the nitration of halogenobenzenes where the *o*-/*p*- ratio *increases* as we go  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$  *despite* the marked increase in size of the substituent *o*- to the position attacked. This whole problem of *o*-/*p*- ratios is a complex one, reliable data is still short and there is a long way to go before anything approaching an adequate quantitative treatment can be realised. But in this as in the other problems we have discussed the advance in recent years has been startling and the degree of order that has been brought to the whole field of aromatic electrophilic substitution is a triumph indeed!

## REFERENCES

- Brown, H. C. and Stock, L. M., «Advances in Physical Organic Chemistry», vol. 1, Academic Press, New York, 1963, p. 35.
- Leffler, J. E. and Grunwald, E., «Rates and Equilibria of Organic Reactions», John Wiley & Sons, New York, 1963.
- Norman, R. O. C., «Quantitative Aspects of Aromatic Substitution», R. I. C. Lectures Series n.º 2, 1963.
- Norman, R. O. C. and Taylor, R., «Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds», Elsevier, Amsterdam, 1965.
- Olah, G. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3687 (1962).  
Olah, G. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1046 (1964).
- Streitwieser Jr., A., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, New York, 1961, p. 307.
- Wells, P. R., *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963).

## RESUMO

*Apresenta-se de uma maneira geral uma teoria qualitativa de substituição aromática electrofílica, com referência à influência dos complexos  $\pi$  e  $\sigma$  sobre o mecanismo reaccional. O conhecimento de dados mais precisos sobre a velocidade das reacções permite ainda o estabelecimento de uma teoria quantitativa, cuja maior dificuldade é a possibilidade de utilizar ou não o método de Hammett modificado. Discute-se, finalmente, o problema da relação *o*-/*p*-.*

Quelques possibilités d'utilisation des nitrosamines soit comme produits intermédiaires dans des réactions chimiques, soit comme matières premières industrielles, sont signalées.

## NITROSAMINES. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET UTILISATION

HENRIQUE LEOTTE

Sociedade Portuguesa de Explosivos  
Desenvolvimento e Investigação  
Fábrica do Pinheiro da Cruz  
Corroios — Portugal

### 1 — INTRODUCTION

Les nitrosamines sont en général des huiles jaunâtres, solubles dans l'eau, assez stables thermiquement, pouvant être portées à l'ébullition sans se décomposer [(CH<sub>3</sub>)NNO E.: 149°C et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NNO E.: 177°C]. Elles montrent des propriétés basiques assez faibles (1).

Les nitrosamines aromatiques simples telles que méthyl phényl nitrosamines sont généralement des solides à bas point de fusion, jaunâtres, pouvant être distillés à pression réduite, insolubles dans l'eau, avec une légère odeur de noix (2).

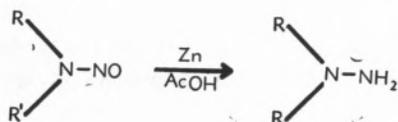
Le comportement chimique de ces composés est assez vaste,

### 2 — REDUCTION

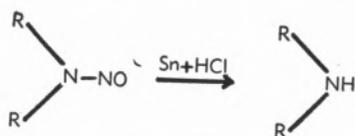
La réduction des nitrosamines donne naissance à l'hydrazine ou à l'amine correspondante suivant les conditions expérimentales employées.

En vertu du grand essor des hydrazines dissymétriques pour les combustibles des fusées, l'intérêt de cette réaction peut être remarquable (3).

Ainsi, avec des agents doux comme le zinc dans l'acide acétique en obtient l'hydrazine,



et avec des agents plus forts comme l'étain dans l'acide chlorhydrique cette réduction donne lieu à la formation de l'amine secondaire de départ,



mais l'emploi de chlorure mercurique comme catalyseur peut éviter cet inconvénient (4).

La réduction par l'hydrure de lithium et aluminium a été utilisée aussi avec de bons rendements (5). Le produit final de cette réaction, l'amine ou hydrazine, dépend de la nitrosamine mise en jeu.

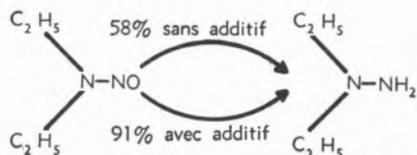


La méthylhydrazine a été aussi employée comme agent réducteur (6).

## 3 — HYDROGENATION CATALYTIQUE

L'hydrogénation catalytique donne aussi naissance à l'hydrazine et à l'amine, suivant le catalyseur employé et le sel ajouté.

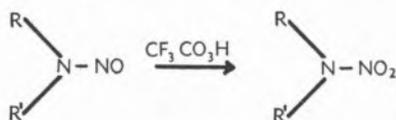
Ainsi, avec le charbon platiné et palladié à 10 % et le charbon rhodié à 5 % en présence d'acétate d'ammonium, de chlorure de calcium, de carbonate de lanthanum, sulfate de magnésium, on augmente le pourcentage d'hydrazine par rapport à l'amine (7).



L'hydrogénation catalytique par le nickel Raney donne prédominance d'amine secondaire.

## 4 — OXYDATION

L'oxydation des nitrosamines a été effectuée par l'acide trifluoropercétique (8) suivante la réaction:

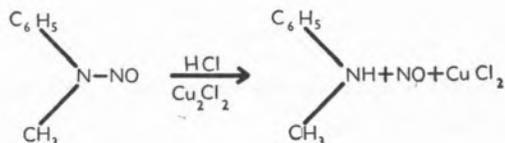


## 5 — HYDROLYSE ET REARRANGEMENT

En présence d'acide fort, les nitrosamines sont instables, se décomposent en amines de départ et acide nitreux, ou en amines et produits de décomposition de cet acide. Dans certains cas, le chlorure de nitrosyle peut être détecté dans les produits de la réaction; son existence est assez éphémère car il se décompose en acide nitreux ou produits de sa décomposition.

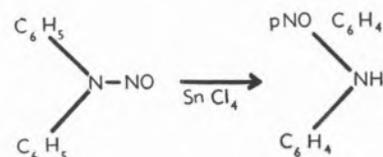


Dans le cas des nitrosamines aromatiques, l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique est plus complexe, parce qu'il y a équilibre entre les divers produits formés pendant la réaction. Pour déplacer cet équilibre, on ajoute de l'urée (2) au chlorure cuivreux ou ferreux.



Cependant, dans certains cas, l'équilibre se déplace lentement sans additionner aucun produit, car l'acide nitreux formé attaque le noyau benzénique et forme la *p*-nitrosamine. On se trouve dans le cas de la transformation de FISCHER-HEPP (9).

D'autres auteurs ont effectué cette transposition avec le pentachlorure de phosphore, chlorure d'aluminium et chlorure d'étain, employant des solvants non anhydres (10).

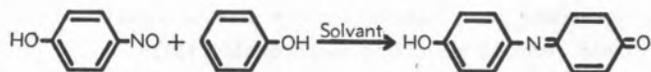


Cette réaction, comme d'autres transformations du même genre, n'est pas un réarrangement, car elle s'effectue en deux étapes: la rupture entre les atomes d'azote suivie de la nitrosation du noyau benzénique. Le simple fait qu'en employant l'acide sulfurique alcoolique on n'effectue pas cette réaction montre que l'acide chlorhydrique joue un rôle important dans la réaction probablement en raison d'une formation de chlorure de nitrosyle.

Ce n'est pas un réarrangement du cation de la nitrosamine.

## 6 — IDENTIFICATION

Sur le point de vue analytique, les nitrosamines peuvent être toujours identifiées par la réaction de Liebermann. La substance est chauffée avec du phénol dans l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'une solution rouge soit formée; par dilution avec de l'eau et neutralisation par la soude, elle vire au bleu. La couleur bleue est dérivée de la formation de l'indophénol.



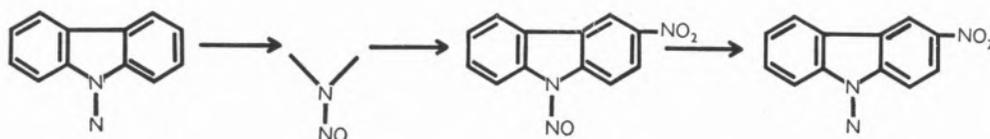
Des microtests (11) employant la *p*-phénylazoaniline ont été récemment étudiés pour l'identification des nitrosamines. D'autres auteurs ont également effectué des études polarographiques et spectrographiques (12) sur diverses nitrosamines.

7 — POSSIBILITES D'UTILISATION ET CONCLUSION

Après un bref aperçu des principales méthodes de préparation du mécanisme de la réaction et des propriétés physico-chimiques des nitrosamines, nous allons passer en revue les possibilités d'utilisation les plus caractéristiques; c'est dans ce domaine que se révèle leur importance comme produits chimiques. Comme intermédiaire intéressant, voici les principales utilisations.

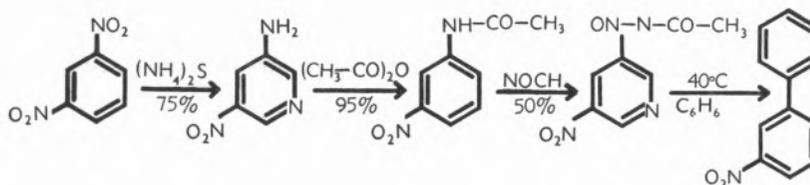
7.1 — INTERMÉDIAIRE DE NITRATION

Dans la nitration de composés contenant un groupement amine secondaire facilement attaqué (13):



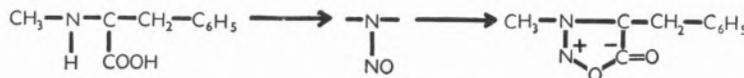
7.2 — REACTIONS PAR RADICAUX LIBRES

Dans les réactions employant la nitrosamine comme source de radicaux libres (14):



7.3 — FABRICATION DES SYDNONES

L'acide nitrosocarboxylique se transforme en sydnones (15), (16):



7.4 — AUTRES UTILISATIONS INDUSTRIELLES

Dans l'industrie, on peut signaler l'utilité des nitrosamines comme anticorrosifs quand on les additionne dans les huiles lubrifiantes (17), (18). Elles trouvent

aussi un emploi comme insecticides, initiateurs de polymérisation (19), agents antibrûlure superficielle dans la vulcanisation du caoutchouc ou autres polymères (20).

Leur photosensibilité comme agent polymérisant dans des compositions à base de résine époxy leur confère la possibilité de fabrication de plaques d'impression directement à partir du négatif de l'image que l'on veut imprimer (21).

Jusqu'à présent, les nitrosamines n'ont pas retenu l'attention en tant qu'explosifs, en raison de leur faible teneur en oxygène, leur faible stabilité aux chocs et à la flamme. Cependant, les nitrosoguanidines et leurs sels (22), qui peuvent entrer dans cette catégorie de produits, peuvent aussi former des explosifs, avec une assez bonne sensibilité à la flamme

quand on les mélange avec d'autres explosifs de la même famille.

Le nitrosoguanidines sont utiles en raison de leur sensibilité à la friction, aux chocs et à la tempéra-

ture (explosent à 165°C) ainsi que par leur faible température d'explosion et faible détonation (rate of detonation).

Dans la pyrotechnie, elles peuvent être utiles, car des sels métalliques de produits intermédiaires de leur fabrication donnent diverses couleurs quand ils brûlent (23).

Pour terminer, on peut enfin signaler leur grande importance dans la préparation des hydrazines dissymétriques, matières très employées comme combustible pour fusées.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Layne, W. S., *Dissertation Abstr.*, **22**, 2586 (1961).
2. Sidgwick, N. V., «Organic Chemistry of Nitrogen», Oxford at the Clarendon Press, 1937, p. 461.
3. Batty, W. E., *Rept. Progr. Appl. Chem.*, **135** (1962).
4. Derr, P., «U. S. Pat. 2.961.467», 1960.
5. Schueler, F. W. et Hanna, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4996 (1951).  
Schueler, F. W. et Hanna, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3693 (1952).
6. Henry, R. A. et Smith, B. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1858 (1951).
7. Smith, G. W., *Ind. Eng. Progr. Rev. Dev.*, **1**, 117 (1962).
8. Emmons, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3468 (1954).
9. Czeiza, O., «Aust. Pat. 163.203», 1949.
10. Roberts, S., «U. S. Pat. 2.560.892», 1951.

11. Sawicki, E., Stanley, T. W. et Elbert, W. C., *Mikrochim. Acta*, 891 (1961).
12. Zaharaderik, R., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 347 (1959).
13. Fürst, H., *Ber.*, **84**, 83 (1951).
14. Cram, D., «Organic Chemistry», McGraw-Hill, New York, 1959, p. 423.
15. Brookes, P., *J. Chem. Soc.*, 4409 (1957).
16. Függer, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1843 (1955).
17. Leath, W., «U. S. Pat. 2.515.520», 1950.
18. «Deut. Pat. 71.374», Bataafsche Petroleum Maatschappij, 1952.
19. Hrubesch, A. (Badische) «Ger. Pat. 1.110.864», 1961.
20. Kancko, T., *Nippon Gomu Kyokaiishi*, **34**, 1010 (1961).
21. «Brit. Pat. 912.022», Minnesota Mining & Manufacturing Co., 1962.
22. Kuras, M., *Chem. Listy*, **45**, 49 (1951).
23. Reilly, E. L. (Du Pont) «Brit. Pat. 867.992», 1961.

#### RESUMO

Mencionam-se algumas possibilidades de utilização das nitrosaminas, quer como produtos intermediários em reacções químicas, quer como matérias-primas industriais.

## IONIC EXCHANGE BETWEEN SILVER AND COBALT

*A very small exchange was detected on silver disks dipped in a cobalt salt solution. The measured activity of the silver disks increases very steeply immediately after an exchange period. No diffusion was detected. The picked-up activity is very easily removed by the simple contact with water or with a solution of stable cobalt chloride. The autoradiographies show that the behaviour of the surface is not uniform.*

F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)

Lisboa

### 1 — INTRODUCTION

The mechanisms operating in the interface between a metal and an electrolytic solution have been clarified by the use of natural and artificial radioisotopes as labelling agents. Good experimental evidence of the ionic exchange between the metal and the solution has been given and the exchange is generally accepted. The early work was done with the natural radioisotopes available, but has later been extended to several metals with the introduction of the artificially produced radioisotopes (1).

The experimental work has been mainly directed to the study of the exchange between a metal and its own ions, but it is possible to detect exchange, even when the ions of the metal are not present in the solution at the beginning (2, 3).

There is a marked difference between these two classes of experiments. In the first class (metal and its own ions) the exchange has always been observed, while it is sometimes not operative when the solution does not contain the ions of the metal (2, 3). The kinetics of the exchange varies largely from system to system, the differences being in part related with the different states of the metallic surfaces. The analysis of the exchange kinetics would throw much light on the relevant mechanisms if the kinetic factors could be equated. One of the major difficulties comes from the circumstance that it is very difficult to get a clean metallic surface and to keep it free

from oxide films, after the contact with the solutions. The films can by themselves play a very important role on the exchange process.

With a double labelling technique it is possible to study the exchange in both directions at once, but it is easier to label one of the two phases and study each one of the integrating processes at a time. The transport of ions from the solution to the metal and in the opposite direction are not unique whereas the diffusion can play a very important kinetic role. The diffusion in the liquid phase is a relatively rapid process and can be accelerated by stirring, otherwise the metallic diffusion is slow and must be taken on account to the study of the kinetics. When the metal is dipped in the solution a polarization occurs spontaneously in the vicinity of the surface of contact resulting from the charge separation. There is a charge concentration on the side of the metal and a diffuse layer on the side of the solution (4).

The ions travelling during the exchange must cross this potential barrier, and the bound ions of the metal must acquire the necessary energy to surmount the potential barrier. The energy is lowered by solvation when they come to the solution.

Using this model it is possible to evaluate the velocity of dissolution of the metal (4). A stationary state attained when the dissolution of the surface layer of the metal is compensated by the deposition of ions originally in the solution or previously dissolved as the

exchange is between a metal and its own ions or between a metal and different ions. The following step is the diffusion of the deposited ions through the metal. As the process impoverishes the surfacial layer on foreign ions (if this is the case) the result is a continuous change on the previously established stationary state. If experimental evidence can be given to support this diffusion, even at low temperatures, it can be taken as the rate determining step, since it is very slow.

A serious reluctance in accepting the diffusion as the rate determining step and as being responsible for the progress of the exchange can be seen in the early work done on exchange (5, 6) but now it is currently taken as a well supported fact (7-13). From the kinetics of the exchange the diffusion coefficients at low temperature can be evaluated and compared with the results of the extrapolation of the values found at high temperatures by the usual diffusion measuring technique. Agreement is fairly good (7, 12, 13) and this is a strong supporting argument to the model having diffusion following the primary steps of exchange.

A different way to check the existence of diffusion after exchange can be devised. The contact between the metal and the solution is interrupted and the distribution of the foreign ions is recorded as a function of the time using any convenient technique. The use of radiotracers is very appropriate to this class of experiments and if the particular radiotracer is a low energy beta emitter, the diffusion can be very easily detected by the decay of the surface activity, as a result of the increase of the beta particles absorption.

The diffusion coefficients obtained by this method are only approximate. The main source of uncertainty comes from the needed value of the absorption coefficient of the beta particles. The simple exponential law is not always operative (14) since the radioactive source is very close to the absorptive layers and these are far from the counter window. The scattering of the beta particles is important in such conditions and the angular distribution is modified. It is also difficult to establish exactly the initial conditions of the diffusion. To have a measurable activity in the metal it is necessary for it to dip in the solution for at least several hours and in this mean time some diffusion occurs and the initial layer can not be taken as infinitely thin.

The equation proposed by BUFFINGTON *et al.* to the diffusion starting with a thick layer becomes very complicated to deal with if a sum of exponentials is used to represent the mass absorption of the beta particles.

Even so, the study of the diffusion after the exchange by the measurement of the surface activity decay is very useful in a semi-quantitative grade.

As has been stated before, there are systems where the diffusion is non-existent or at least it is very slow and non progressive. If it is accepted that the diffusion is the main reason for the progress of the exchange and for the increase of the measured activity as being a new factor to be considered in the interface steady state, it can be assumed that the diffusion is absent or is very slow in such systems.

SIMNAD and RUDER (3) studied the exchange of cobalt ions with various metals and alloys. Silver is the sole solid phase among the various used that had not exchanged with the cobalt ions of the solution. On their work they used a short contact time (two hours). On the present work the same system is studied with more detail to see if the exchange is really absent or is so slow that can not be detected on a short period of time.

On the basis of the presented model the diffusion has a very important role and so we planned our experiments in order to follow the diffusion if it is present after exchange.

## 2—EXPERIMENTAL

Silver disks with 2 cm in diameter were cut from a foil 1 mm thick. One side of the disks was painted with a solution of perspex in chloroform. Once the solvent was evaporated the painted face became isolated by the adherent plastic. By the effect of this treatment, when the disks were dipped in the solution, the free face was the only one affected by the exchange. The lateral surface of the disks was not submitted to any deliberate treatment. Its area is very much smaller than the area of the free surface and the counting geometry with the counter window facing the free surface gives a very low counting efficiency to the activity of the lateral surface.

Our attention was directed to the main free face of the disks. This face was polished with emery papers,

starting with grade 1 and finishing with grade 000. After the polish the surface was carefully cleaned with ether.

The whole treatment was performed immediately before the disks were dipped in the solution of radioactive cobalt.

The working solution was prepared by dilution of a labelled cobalt chloride solution ( $^{60}\text{Co}$ ) with inactive salt. The final concentration was  $4.08 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ . The silver disks were placed in the bottom of Petri dishes, 5 cm in diameter, with the isolated faces down. The solution was poured in, up to 2 cm in height. The disks were centered with the Petri dishes. The solutions were neither deaerated nor stirred and no special precautions were taken to avoid the contact with the atmospheric oxygen.

At the end of the contact cycle between the metal and the solution the disks were taken off and thoroughly cleaned with running water to eliminate the adhered radioactive solution. Finally they were carefully dried with filter paper.

The radionuclide  $^{60}\text{Co}$  decays with the emission of gamma photons and beta particles with various energies. Among the beta particles the radiation with the maximum energy of 0.31 MeV is the most frequent. The higher energy particles are very much less frequent.

The energy of 0.31 MeV is low enough to allow a substantial absorption by small thickness of metal and so information about diffusion can be obtained by this process.

A G. M. detector with a mica window  $1.2 \text{ mg cm}^{-2}$  thick was used to measure the activity of the disks due to the  $^{60}\text{Co}$ . In such conditions the gamma radiation of the cobalt is detected with such a low efficiency that can be considered as a background component.

All experiments were performed at temperatures between 20 and 25°C.

### 3 — RESULTS

#### 3.1 — ACTIVITY OF THE DISKS AFTER CONTACT WITH THE RADIOACTIVE SOLUTION

We used 8 disks of silver prepared as described before. The activity picked up was measured immediately after the disks were taken off from the solution of labelled cobalt chloride. During the acti-

vity measurements the disks disclosed an unexpected behaviour. The measured activity was increasing. The rise of activity was very steep during four hours. At the end of this period of time a practically constant value can be recorded during several days. This behaviour was observed every time after an exchange period, whether the exchange period was the first or not. The equilibrium value recorded after the activity increase varies from disk to disk. On each disk no regularities were detected before a total exchange time of 20 days. This limit can be accomplished by one exchange cycle or by the time expended on various cycles.

After the initial 20 days the experiment can be repeated many times getting always equilibrium values varying no more than 5%. Part of these variations can be ascribed to a poor reproducibility of the counting geometry.

The very appreciable differences from disk to disk suggest that different real areas are interested in the exchange in each case.

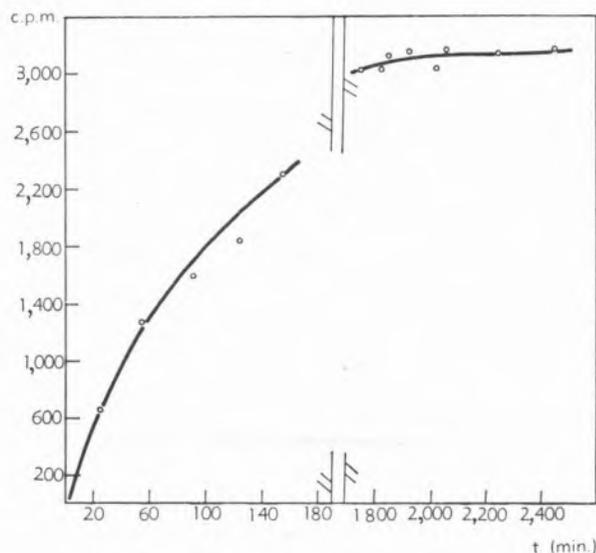


Fig. 1—Variation of the measured activity immediately after the end of an exchange period.

Fig. 1 shows the behaviour of the activity change as a function of time in one of the 80 tests made. The curve is typical and represents the general trend. The curves plotted suggest a fit by the kinetic law

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

The agreement is very good as can be seen in fig. 2 where  $\log A$  (measured activity) and  $\log (A_{\infty} - A)$  are plotted against the time.

The quantity  $k$  is now the same for every disk but it is a function of time. On fig. 3 we plotted the values of  $k$  against the total exchange time. It might be emphasized that the curve of fig. 3 was obtained with experimental values from different disks.

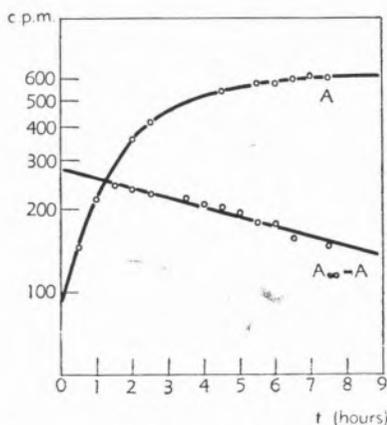


Fig. 2—Variation of the quantities  $A$  and  $A_{\infty}-A$  (eq. 1).

The variation of  $k$  is linear when taken against the total time of exchange.

We decided to see if evaporation of any remaining surfacial water was the reason of the activity increase as a result of diminishing the absorption of the beta particles.

Apart from the kinetic law all other features are difficult to explain in this way. Even so, we interrupted the measurement of the activity several times during the increasing cycle to deliberately dry the disks with a 250 W infrared lamp at 15 cm, during 20 minutes. There is no change on the curve.

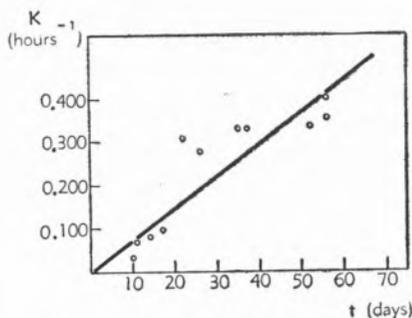


Fig. 3—Values of  $k$  (eq. 1) for various disks and experiments.

### 3.2—DIFFUSION AFTER EXCHANGE

Three of the disks were left out of any solution after having been exchanging for a total of 30 days, in

the radioactive cobalt chloride solution. The activity was recorded at different times.

If the diffusion into the metal is appreciable we will have a decrease on the measured activity as a result of the absorption of the beta particles.

The tests lasted 70 days which is time enough to obtain a good activity decrease if diffusion is present in a reasonable extent.

All the results are reported as a fraction of the equilibrium activity recorded at the end of the last increasing cycle, which is, of course, not significantly different from the previous cycles as more than 20 days elapsed as total exchange time. On the plots of fig. 4 the values of the ratio  $A_t/A_0$  against the time are recorded.  $A_t$  is the activity measured at the end of time  $t$  and  $A_0$  at the zero time for diffusion.

Four calculated diffusion curves are also drawn on the same figure, for reference.

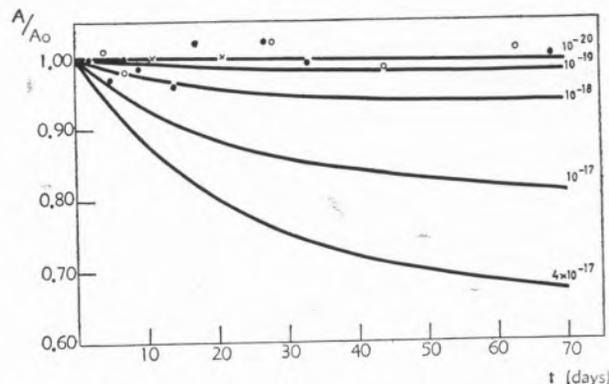


Fig. 4—Change of the picked-up activity during a long period. Full lines are diffusion curves for various diffusion coefficients.

The curves were calculated using the equation

$$A_t/A_0 = \exp(\mu^2 Dt) [1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\mu Dt})] \quad (2)$$

given by STEIGMAN *et al.* (16).

$D$  is the diffusion coefficient and  $\mu$  the absorption coefficient to the beta particles.

The equation has been established assuming that a simple exponential law describes the absorption of the beta particles and that the diffusion is initiated with a thin layer on the surface of the metal. Our conditions are not exactly the same but the approximation is good enough for comparison with the found experimental behaviour.

The coefficient  $\mu$  for the beta particles of the  $^{60}\text{Co}$  was determined with the geometry currently used

for the evaluation of the beta particles range. The absorbers were very near the counter window and the source placed far. An exponential with  $\mu=0.809 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  fitted well the experimental results.

The full curves of fig. 4 were calculated putting for  $D$  the values  $10^{-20}$ ,  $10^{-19}$ ,  $10^{-18}$ ,  $10^{-17}$ ,  $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . The last one is the auto-diffusion coefficient for silver at  $25^\circ \text{C}$  extrapolated from the results of HOFFMAN and TURNBULL (17) found by dry technique between  $375^\circ$  and  $500^\circ \text{C}$ .

The experimental values of  $A_t/A_0$  found for the three disks are always practically equal to one. The small variations have no special significance. They can be attributed to the counting geometry. There is no definite tendency to decrease on the ratio  $A_t/A_0$ .

### 3.3 — LOSS OF ACTIVITY IN WATER

Three of the disks after having been exchanging with the labelled cobalt were transferred to similar Petri dishes now with water.

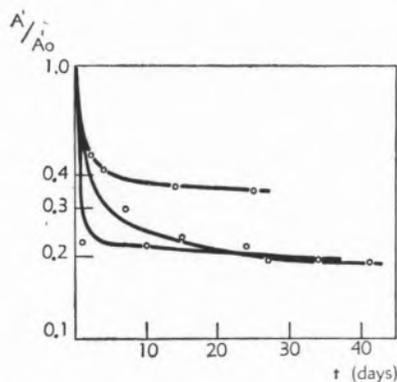


Fig. 5 — Loss of the picked-up activity during the contact with the water.

No activity increase is detected when the disks are taken from the water. One of the disks, after a long contact with the water, was put again in the active solution of cobalt chloride and an increasing activity cycle was observed as before.

The loss of activity in water is recorded in fig. 5 where the log of  $A_t'/A_0'$  is plotted against the time of contact with the water.  $A_t'$  is the measured activity after the time  $t$  and  $A_0'$  the equilibrium activity measured at the end of the last increasing cycle.

The plots suggest the superimposition of two first order kinetic laws with very different constants. The fast process has a constant of the order of  $1 \text{ d}^{-1}$

and the slow process has a constant of the order of  $4 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

### 3.4 — EXCHANGE WITH INACTIVE COBALT ION

A similar experiment was performed with a solution of inactive cobalt chloride having the same concentration of the radioactive solution.

An exchange took place between the cobalt bound to the silver and the cobalt of the solution. The bound cobalt is labelled. The decrease of the disks activity gives a measure of the exchange. The mass difference between labelled and unlabelled cobalt is so small that there is no reason to think of an isotopic effect.

The exchange is now between similar ions and differs from the initial experiments where silver and cobalt ions were involved.

It can be assumed that the exchange between cobalt (from the solution) and silver takes place, but in that exchange only stable ions are involved. The

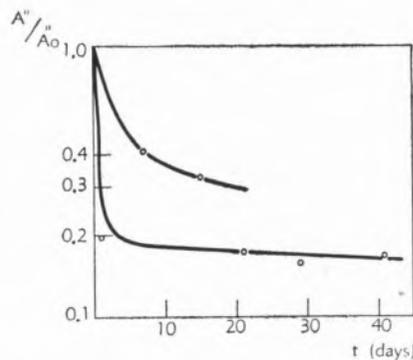


Fig. — Loss of the picked-up activity during the contact with the stable solution of cobalt chloride.

radioactive measurements give no account of such an exchange.

The observed results are plotted on fig. 6 that has been arranged as fig. 5. A superimposition of two kinetic laws with very different constants is also suggested.

### 3.5 — AUTORADIOGRAPHIES

Autoradiographies of the disks were prepared in order to get some information about the distribution of the radioactive cobalt. The autoradiographies were prepared, both directly with an X rays film

in contact with the exchange surface of the disks, and using the stripping technique.

Fig. 7 displays two autoradiographies showing that the activity is mainly concentrated in well defined zones of the disks. These zones cover a small fraction

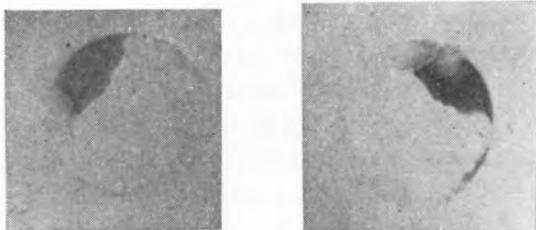


Fig. 7—Direct autoradiographies of two disks.

of the whole surface of the disks. This is probably due to small differences on the surface treatment. Two micro-autoradiographies are displayed on fig. 8.

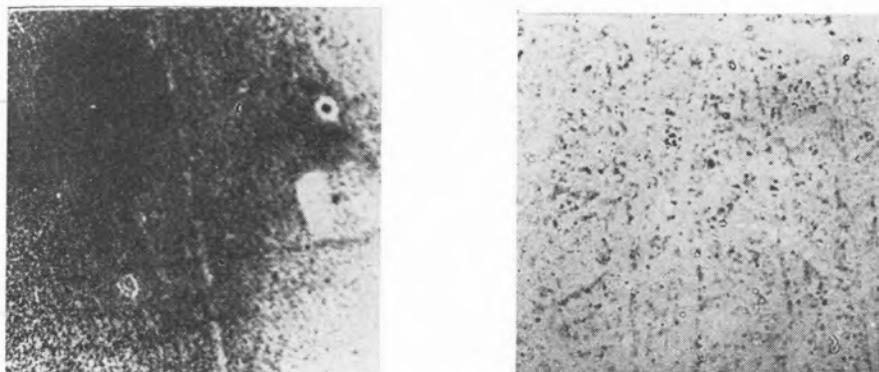


Fig. 8—Microautoradiographies of two zones of one disk (Magnified 312.5 $\times$ ).

One belongs to a zone of high activity and the other to a less active zone. A big difference can be seen on the blackenings and also on the density of the active points.

Both micro-autoradiographies show directional effects probably related with the lamination of the metallic foil.

#### 4 — DISCUSSION

Our results agree on the general trend with the previous results of SIMNAD and RUDER (3). These authors, studying the exchange for a short time (2

hours), found that the cobalt was not present in the metallic silver. Using longer times of contact between the metal and the solution we were able to detect a small deposition. The small quantity of cobalt found on the disks was not increasing as occurs when the diffusion follows the exchange (7, 12, 13).

This is not enough to contradict the hypothesis of the metallic diffusion after exchange because the existence of films on the surface of the metallic silver can be responsible for the small extent of the exchange preventing the free contact between the metal and the solution.

The deposited cobalt comes off from the metallic disks very easily by simple contact with water. A very important fraction leaves the disks very quickly. A similar effect takes place when the water is substituted by a solution of inactive cobalt chloride. The ions fixed by exchange are neither strongly bounded to the metal nor deeply placed.

This assumption is also supported by the increase of activity which works in favour of a surface film or surface layer where the cobalt ions have a great mobility.

Diffusion is non existent. Our experimental results can only be fitted by a diffusion coefficient so small that it is not acceptable to an interstitial diffusion with a foreign element, which is the case.

The increase of activity after the disks are taken off from the radioactive solution can be explained with the same general model we used before.

To explain the increase of activity we must assume, besides the existence of a layer of high mobility,

that an equilibrium of the osmotic pressure type is established. When the disks are in the solution the shocks of the solution ions keep a gradient of concentration that is substituted by a uniform distribution of the cobalt ions when the disks leave the solution. The regular change on  $k$  can be attributed to a progressive rearrangement of the surface layer by the presence of the foreign ions.

A more complete study of the metallic surface will clear the hypothesis. The autoradiographies show points with different blackening which confirms the distribution in depth.

## REFERENCES

1. Simnad, M. T., «Properties of Metallic Surfaces», The Institute of Metals, London, 1953, p. 23.
2. Barreira, F., *Rev. Fac. Ciênc. (Lisboa)*, 2.<sup>a</sup> série B, 5, 119 (1956).
3. Simnad, M. T., Ruder, R. C., *J. Electrochem. Soc.*, 98, 301 (1951).
4. Bass, L., *Proc. Roy. Soc. (London)*, 277A, 125 (1964).
5. Haïssinsky, M., Cottin, M., Varjabedian, B., *J. Chim. Phys.*, 45, 212 (1948).
6. Danon, J., Haïssinsky, M., *J. Chim. Phys.*, 49, C123 (1952).
7. Sandor, J. E., «Report, Department of Mines and Technical Surveys», Mines Branch, Ottawa, R62, 1960.
8. King, C. V., McKinney, N. E., *Can. J. Chem.*, 37, 205 (1959).
9. Tingley, I. I., Henderson, I. H. S., Coffin, C. C., *Can. J. Chem.*, 34, 14 (1956).
10. King, C. V., Simmons, T., Berlin, A., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1261 (1963).
11. King, C. V., Newman, D. S., Surini, E., *J. Electrochem. Soc.*, 108, 291 (1961).
12. King, C. V., Evans, S., *J. Phys. Chem.*, 63, 1816 (1959).
13. King, C. V., Skomoroski, R., *J. Phys. Chem.*, 63, 1819 (1959).
14. Berkowitz, A. E., *J. Appl. Phys.*, 26, 403 (1955).
15. Buffington, F. S., Bakalor, ID., Cohen, M., «The Physics of Powder Metallurgy», McGraw-Hill, New York, 1951, p. 92.
16. Steigman, J., Shockley, W., Nix, F. C., *Phys. Rev.*, 56, 13 (1939).
17. Hoffman, R. E., Turnbull, D., *J. Appl. Phys.*, 22, 634 (1951).

## RESUMO

A quantidade de cobalto depositado sobre a prata por troca iónica quando se mergulha uma lâmina deste metal numa solução de sal de cobalto é muito pequena. A actividade medida nas lâminas de prata, imediatamente a seguir a um período de troca cresce muito rapidamente. Não foi possível detectar qualquer efeito da difusão metálica. Os iões cobalto fixados sobre a prata podem ser retirados com muita facilidade pela simples imersão das lâminas em água ou numa solução de cloreto de cobalto estável. As auto-radiografias mostram que a superfície das lâminas não se comporta uniformemente no respeitante à troca.

H. M. NOVAIS

J. M. PEIXOTO CABRAL

Junta de Energia Nuclear

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares  
Sacavém — Portugal

### 1 — INTRODUÇÃO

Com o fim de avaliar a economia resultante da aplicação de radioisótopos na indústria, a Agência Internacional de Energia Atómica realizou uma reunião em Viena, em Março de 1964, na qual participaram 25 países membros, entre os mais evoluídos industrialmente. Os trabalhos apresentados nesta reunião pelos países participantes resumem as conclusões do inquérito que cada um deles efectuou entre todos os industriais que já utilizavam radioisótopos.

As informações recolhidas na reunião, embora não constituam motivo de surpresa para quem trabalhe usualmente com radioisótopos, poderão todavia fornecer aos nossos industriais algumas indicações proveitosas sobre as vantagens da utilização destes materiais radioactivos.

O presente artigo tem por objectivo chamar a sua atenção para este domínio, dando-lhes uma ideia das técnicas actuais mais importantes e das suas vantagens (<sup>1</sup>).

As aplicações de radioisótopos baseiam-se, essencialmente, nos processos de interacção das radiações emitidas pelos nuclídeos radioactivos com a matéria. Não se fará aqui qualquer análise pormenorizada destes processos, o que tornaria o artigo demasiado extenso. Apenas se descreverão as técnicas de utilização mais divulgadas, seguindo aproximadamente a ordem da sua importância quanto ao número de aplicações já efectuadas. Procurar-se-á, no entanto,

dar em cada caso uma ideia dos princípios fundamentais em que se baseiam essas técnicas.

A ordem adoptada é a seguinte:

- Verificação da espessura de materiais.
- Verificação da densidade de materiais.
- Verificação do enchimento de embalagens.
- Medição de níveis.
- Radiografia industrial.
- Detecção de incêndios.
- Eliminação de electricidade estática.
- Outras aplicações baseadas na ionização de gases.
- Técnicas de marcação.
- Aplicações de radiação.

### 2 — VERIFICAÇÃO DA ESPESSURA DE MATERIAIS

É neste capítulo que os radioisótopos têm tido até hoje maior divulgação e oferecido maiores benefícios à indústria. Com efeito, do número total de aplicações efectuadas, cerca de metade encontra-se no domínio dos medidores de espessura.

Estes medidores permitem determinar:

- i — A espessura, ou massa por unidade de superfície, de substâncias homogêneas, como folhas

(<sup>1</sup>) Baseámo-nos sobretudo nos trabalhos apresentados na reunião de Viena, referidos no final do artigo. Na bibliografia incluíram-se também alguns livros e artigos onde se poderão encontrar informações mais pormenorizadas sobre o assunto.

- de alumínio ou de aço, ou de substâncias heterogéneas, mas cuja composição é aproximadamente constante, como papéis e plásticos;
- ii — A espessura de revestimentos de plástico, borracha ou abrasivos, em papéis e têxteis;
- iii — A espessura de coberturas metálicas, como, por exemplo, de estanho sobre aço.

A técnica de medição de espessuras com auxílio de radioisótopos baseia-se no facto de as radiações emitidas pelas substâncias radioactivas perderem energia na sua interacção com a matéria. Um medidor de espessura é, pois, constituído por uma fonte radioactiva e por um detector de radiações, onde se lê a actividade da fonte depois de as radiações terem in-

ciente de absorção, que é característico de cada substância, do seu estado físico e da energia da radiação em causa.

Nas figs. 1 e 2 mostra-se esquemáticamente o principio de funcionamento destes medidores. Existem dois tipos, designados vulgarmente por medidores de transmissão (fig. 1) e medidores de retrodifusão (fig. 2). Nos primeiros, o material a medir está situado entre a fonte radioactiva e o detector; neste caso, a actividade registada corresponde à radiação que não chegou a ser absorvida pelo material, sendo tanto menor quanto maior for a espessura. Nos medidores de retrodifusão a fonte e o detector estão situados no mesmo lado do plano do material e a actividade registada corresponde à radiação retro-

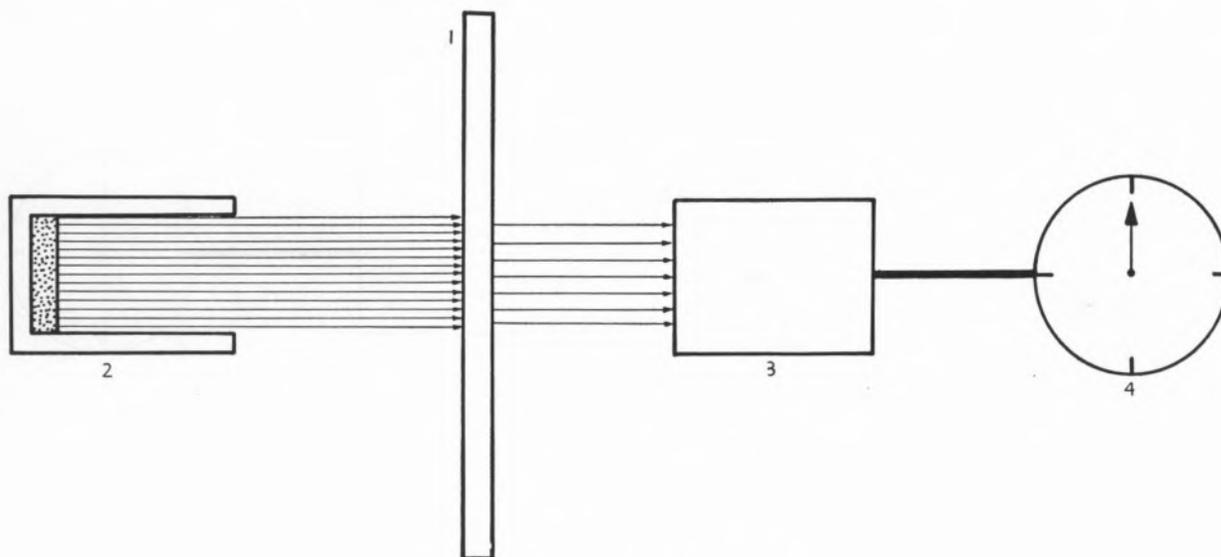


Fig. 1 — Medidor de transmissão.

- 1 — Material a medir
- 2 — Fonte radioactiva
- 3 — Detector de radiações
- 4 — Registador

cidido no material cuja espessura se pretende verificar. Esta actividade é função da espessura do material, podendo traduzir-se, no caso das partículas  $\beta$  e da radiação electromagnética, pela seguinte expressão:

$$A_d = A_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

onde  $A_0$  é a actividade medida na ausência do material absorvedor,  $A_d$  a actividade registada na presença desse material,  $d$  a sua espessura e  $\mu$  o coefi-

difundida, sendo tanto maior quanto mais espesso for o material.

Os medidores de transmissão são os mais utilizados, por terem maior precisão. Os de retrodifusão, em geral, só são empregados nos casos em que não há acesso a uma das faces do material a medir.

Os isótopos radioactivos usados nos medidores de espessura podem ser emissores  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ , conforme o fim a que se destinam. Os emissores  $\alpha$ , normalmente urânio e rádio, apenas se empregam nos medidores de transmissão para controlar espessuras

muito finas, visto as partículas  $\alpha$  serem facilmente absorvidas pela matéria. Os emissores  $\beta$  e  $\gamma$ , alguns dos quais são referidos no quadro I, utilizam-se em ambos os tipos de medidores, de transmissão e de retrodifusão. Os radioisótopos emissores  $\beta$  permitem medir em boas condições espessuras que podem atingir valores da ordem do centímetro, em diversos produtos, como papel, cartão, materiais plásticos, borracha, folhas metálicas, etc. Com os emissores  $\gamma$  é possível medir espessuras maiores, sendo já praticável controlar, por exemplo, folhas de aço com cerca de 2,5 cm de espessura.

O detector de radiações mais frequentemente utilizado em tais casos é a câmara de ionização, por ser simples, estável e de construção robusta.

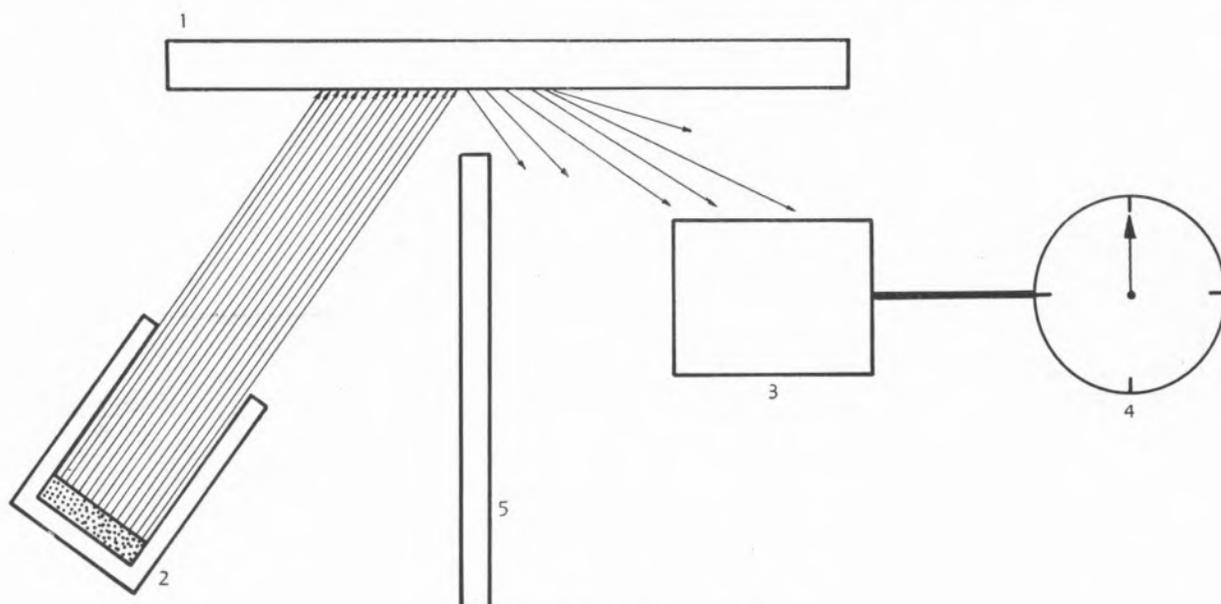


Fig. 2 — Medidor de retrodifusão.

- 1 — Material a medir
- 2 — Fonte radioactiva
- 3 — Detector de radiações
- 4 — Registador
- 5 — Parede protectora

Foi em 1949 que se instalou pela primeira vez um medidor de espessuras numa instalação industrial e, desde então, o progresso e a expansão desta técnica têm sido verdadeiramente notáveis. Algumas firmas especializadas têm construído nestes últimos anos medidores com precisão e reprodutibilidade muito elevadas, mesmo quando trabalham sob as mais desfavoráveis condições. Já é possível, por exemplo, verificar continuamente a espessura de aços laminados a 600°C, com precisão superior a 1%. A precisão é função de diversas variáveis, as mais importantes

das quais são: a espessura do material, a actividade da fonte radioactiva, a eficiência do detector de radiações, a distância da fonte ao detector e o tempo de resposta. Escolhendo adequadamente o tipo de medidor, pode obter-se, em geral, uma precisão daquela ordem de grandeza e, por vezes, superior.

A principal vantagem de ordem técnica destes medidores de espessura resulta do facto de ser desnecessário que eles contactem com o material a medir, podendo, portanto, utilizar-se para verificar materiais produzidos continuamente, a grandes velocidades, independentemente da sua temperatura e rigidez (desde papel a metais).

A economia resultante da sua aplicação é devida essencialmente aos seguintes factores:

- i — Menor consumo de matéria-prima para a produção de uma certa quantidade de material, ou aumento de produção para uma mesma quantidade de matéria-prima, visto que a produção se pode realizar mais rigorosamente dentro das tolerâncias admissíveis;
- ii — Menor quantidade de material desperdiçado, por estar fora das especificações exigidas; se algumas vezes os produtos fora das especificações podem ser vendidos a mais baixo preço ou voltar a uma fase anterior da linha de fabrico,

## Quadro I

 RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS EM MEDIDORES  
DE ESPESSURA

Radioisótopos	Emissão	Período de semidesintegração	Forma Quantidade	Espessura (mg/cm <sup>2</sup> )	Aplicação
Carbono 14	$\beta$	5500 a	Várias 1 mCi	0-5	Folhas muito finas
Promécio 147	$\beta$	2,6 a	Pó 5-50 mCi	0-15	Folhas e tecidos finos
Cripton 85	$\beta$ ( $\gamma$ )	10,3 a	Gás 350 mCi	0-70	Papel e plásticos finos
Tálio 204	$\beta$	4 a	Cristalina 100 mCi	0-75	Idem
Cério 144	$\beta$ ( $\gamma$ )	290 d	Cristalina 10-50 mCi	0-200	Limitado pelo curto período
Césio 137	$\beta$ ( $\gamma$ )	30 a	Cristalina 10-50 mCi	0-130	Papel e folhas metálicas delgadas
Chumbo 210 (rádio D) Bismuto 210 (rádio E)	$\beta$	22 a	Pó 1-10 mCi	0-250	Papel, plástico, folhas metálicas leves
Estrôncio 90	$\beta$	25 a	Cristalina 20-200 mCi	0-600	Papel, cartão, metais finos, borracha
Túlio 170	$\gamma$ ( $\beta$ )	127 d	Pó 1-100 mCi	100-150	Folhas metálicas e tecidos
Ruténio 106	$\beta$ ( $\gamma$ )	1 a	Cristalina 100 mCi	200-1200	Borracha, plástico, tecidos pesados
Estrôncio 90	bremsstrahlung	25 a	Cristalina 0,25 mCi	500-1000	Metais pesados, aço, cobre, alumínio
Cobalto 60	$\gamma$ ( $\beta$ )	5,3 a	Fio metálico	2000-200000	Materiais densos 2,5 cm de aço
Rádio 226	$\gamma$ ( $\alpha$ )	1620 a	Cristalina 1-50 mCi	2000-200000	Materiais muito densos

na maior parte dos casos não têm qualquer utilidade e são rejeitados;

- iii — Diminuição do número total de horas de trabalho do pessoal encarregado da máquina; menor tempo despendido em análises;
- iv — Maior eficiência no que respeita à detecção de condições anormais de fabrico, o que evita paragens demoradas e perdas de material;
- v — Melhoria da qualidade dos produtos fabricados, o que pode traduzir-se, do ponto de vista da competição, numa melhor reputação destes produtos no mercado, podendo mesmo contribuir,

ao fim de certo tempo, para um possível aumento do seu preço de venda.

O custo destes medidores depende do seu grau de complexidade e do fim a que se destinam, podendo variar entre algumas dezenas e algumas centenas de milhares de escudos. Na medida em que se pretende a maior precisão possível, eles têm muitas vezes de ser construídos visando cada caso particular, pois as máquinas a que se adaptam, assim como às condições de trabalho, variam de fábrica para fábrica, nomeadamente quanto às dimensões e

forma dessas máquinas, ao ritmo de produção, à temperatura, ao tipo de *contrôle*, à localização, etc., o que muitas vezes justifica o seu elevado custo.

### 3—VERIFICAÇÃO DA DENSIDADE DE MATERIAIS

A verificação da densidade de materiais, utilizando isótopos radioactivos, baseia-se no princípio já descrito anteriormente. Bastará acrescentar que a espessura dum dado material, expressa em centímetros, está relacionada com a sua densidade pela expressão  $d \text{ (cm)} = d \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}/\rho \text{ (mg.cm}^{-3}\text{)}$ .

A equação (1) poderá, por isso, escrever-se da seguinte forma:

$$A_d = A_0 e^{-\mu_d/\rho} \quad (2)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $d$  a espessura expressa em  $\text{mg.cm}^{-2}$  e  $\mu/\rho$  o coeficiente mássico de absorção. O *contrôle* de densidades com isótopos radioactivos pode ser, portanto, realizado sempre que a espessura atravessada pela radiação se mantenha constante, como é o caso de substâncias em depósitos, reactores químicos ou condutas. A fonte radioactiva utilizada é em geral emissora  $\gamma$ .

### 4—VERIFICAÇÃO DO ENCHIMENTO DE EMBALAGENS

Os aparelhos para efectuar esta verificação são, fundamentalmente, medidores de espessura ou de densidade, adaptados ao *contrôle* de produtos químicos, alimentos, cigarros, etc., contidos em embalagens transportadas em geral sobre correias que se movem a grande velocidade.

Neste caso a montagem da fonte radioactiva e do detector de radiações é feita de forma a que as embalagens intersectem o feixe de radiações, emitido pela fonte, num determinado local do transportador.

As embalagens vazias são imediatamente identificadas com o aumento brusco da actividade registada pelo detector e, sempre que tal acontece, é automaticamente accionado um alarme ou um mecanismo que rejeita essas embalagens. Podem já inspeccionar-se deste modo até 200 embalagens por minuto.

### 5—MEDIÇÃO DE NIVEIS

Os medidores de nível baseiam-se igualmente no mesmo princípio que os medidores de espessura, po-

dendo ser utilizados para medir níveis não só de líquidos, mas também de sólidos.

Se se pretende apenas que o produto não ultrapasse determinada altura, coloca-se a este nível, exteriormente ao depósito, uma fonte radioactiva e um de-

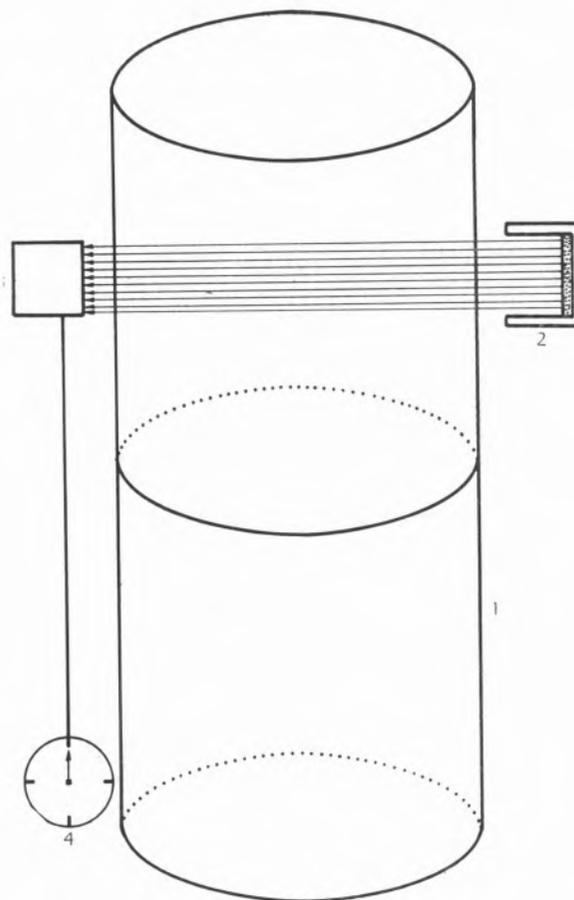


Fig. 3—Indicador de nível fixo.

- 1—Depósito
- 2—Fonte radioactiva
- 3—Detector de radiações
- 4—Registador

detector de radiações, em locais diametralmente opostos, conforme está esquematizado na fig. 3. Assim, logo que o produto atinge o nível desejado, a actividade medida pelo detector diminui bruscamente, fazendo accionar um alarme, ou um instrumento adequado que fecha a entrada do produto no depósito.

Caso se pretenda um indicador continuo de nível, utiliza-se, por exemplo, o dispositivo indicado na fig. 4, constituído por um flutuador contendo uma

fonte de  $^{60}\text{Co}$ , que pode mover-se ao longo duma guia vertical, e por um detector fixo, colocado no cimo do depósito. A actividade registada depende da distância da fonte radioactiva ao detector, sendo tanto maior quanto menor for essa distância e, portanto, quanto mais elevado for o nível do produto no depósito.

6 — *RADIOGRAFIA INDUSTRIAL*

As técnicas de radiografia são utilizadas na indústria para inspeccionar uma grande variedade de materiais, em diferentes fases de fabrico, evidenciando-se a inspecção de peças de aço soldadas. Procura-se sobretudo detectar a presença de fendas ou orifícios nas soldaduras, que possam ter sido provocadas por inclusões ou por incompleta penetração do metal soldante. Estas técnicas são também frequentemente empregadas para inspeccionar peças fundidas e forjadas.

Pode dizer-se que, durante a maior parte da primeira metade deste século, os raios X constituíram a única fonte de radiografia industrial, salvo algumas utilizações esporádicas de rádio. Dado, porém, o extraordinário incremento que se verificou nos últimos anos na produção de radioisótopos artificiais, a gamagrafia (técnica radiográfica que utiliza a radiação  $\gamma$  emitida por alguns desses radioisótopos), começa a ser preferida em relação à técnica primitiva. Tanto é assim que ela representa já o domínio mais importante de aplicação de radioisótopos na indústria, logo a seguir à técnica de medição de espessuras.

É empregada com muita frequência na verificação de peças soldadas, fundidas ou forjadas. A sua utilização é feita logo após terminar cada uma destas operações e antes do acabamento final, para que, detectando a heterogeneidade das peças na fase inicial de fabrico, se evitem grandes perdas de tempo e de mão-de-obra com peças que teriam de vir a ser rejeitadas.

É certo que a gamagrafia necessita em regra de maiores tempos de exposição do que a radiografia com raios X. No entanto, o custo do equipamento de gamagrafia (fonte radioactiva e protecção contra radiações) é muito menor que o da aparelhagem de raios X e, por isso, esta só é geralmente de aconselhar nos casos em que se precisa de realizar por dia um grande número de exposições. Por outro lado, o pequeno volume ocupado pela fonte radioactiva e

o facto de o equipamento não necessitar de fonte de alta tensão tornam possível a realização de radiografias em locais inacessíveis aos aparelhos de raios X.

A gamagrafia é muito semelhante à técnica da radiografia clássica. Há que notar apenas que a peli-

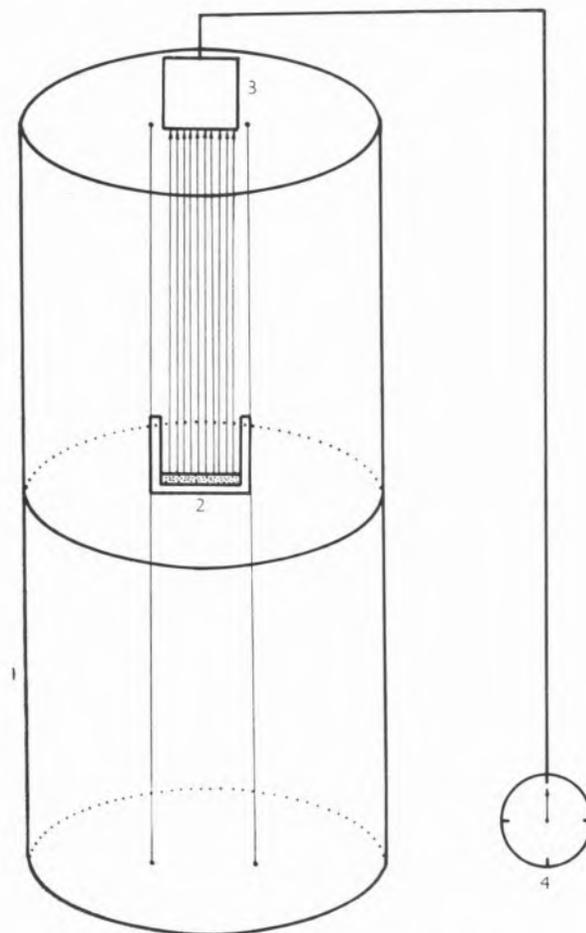


Fig. 4 — Indicador contínuo de nível.

- 1 — Depósito
- 2 — Fonte radioactiva
- 3 — Detector de radiações
- 4 — Registador

cula fotográfica se coloca na maioria dos casos entre duas lâminas finas de chumbo, com o objectivo de acelerar a exposição, mediante um fluxo de electrões produzidos por efeito fotoeléctrico.

Os radioisótopos mais utilizados são o  $^{60}\text{Co}$ , o  $^{192}\text{Ir}$ , o  $^{137}\text{Cs}$  e o  $^{170}\text{Tm}$ , sobretudo os dois primeiros, dependendo a sua escolha da espessura e densidade do objecto a radiografar. No quadro 2 dão-se exemplos dos seus domínios de aplicação para o aço e para o alumínio.

## Quadro II

## RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS EM GAMAGRAFIA

Isótopo	Período de semidesintegração	Energias $\gamma$ MeV	Espessuras de aço	Espessuras de alumínio
$^{170}\text{Tm}$	127 dias	0,084	Até 1 cm	Até 3 cm
$^{192}\text{Ir}$	74 dias	Várias até 0,6	De 0,5 a 4 cm	De 2,5 a 7,5 cm
$^{137}\text{Cs}$	30 anos	0,662	De 2 a 7,5 cm	De 4 a 9 cm
$^{60}\text{Co}$	5,3 anos	1,17 e 1,33	De 3 a 15 cm	De 5 a 15 cm

## 7 — DETECÇÃO DE INCÊNDIOS

Os detectores de incêndio que utilizam radioisótopos baseiam-se na diminuição da corrente eléctrica induzida numa câmara de ionização, que contém uma fonte radioactiva emissora  $\alpha$ , quando na câmara se introduzem partículas pesadas de fumo.

Em condições normais de funcionamento da câmara, as moléculas dos gases do ar são ionizadas por acção da radiação  $\alpha$ , dando lugar a uma determinada corrente eléctrica. Logo que entram partículas de fumo, estas actuam como núcleos de condensação, carregando-se então por troca de carga com as moléculas de ar ionizadas. Todavia, dada a grande massa destas partículas, a sua mobilidade é muito menor do que a das moléculas de ar ionizadas, o que traz como consequência a diminuição da corrente, a qual é aproveitada para fazer accionar um alarme. Estes detectores são muito sensíveis, de tal modo que, por exemplo, se verifica uma variação da ordem de 10 % na corrente eléctrica quando a concentração dos produtos de combustão no ar é apenas de uma parte para  $10^4$  em peso.

O seu emprego tem vindo a generalizar-se. Assim, só no Reino Unido encontram-se já instalados aproximadamente 250 000 detectores deste tipo em cerca de 2000 estabelecimentos, existindo pelo menos outros tantos no resto da Europa e um maior número, ainda, nos E. U. A.

É interessante notar que nos últimos três anos foram detectados no Reino Unido 500 princípios de incêndio mediante esta técnica, 80 % dos quais não chegaram a ter quaisquer efeitos prejudiciais. Estes detectores são considerados pelos serviços de incêndios desse país como o único tipo de dispositivos com interesse e igual parecer tem sido emitido por outras organizações análogas.

## 8 — ELIMINAÇÃO DE ELECTRICIDADE ESTÁTICA

São bem conhecidos os diversos efeitos devidos à acumulação de cargas electrostáticas em materiais dieléctricos, originadas por fricção ou separação de superfícies. Entre eles podem citar-se:

- i — A atracção de poeiras atmosféricas, que é um importante problema em certas indústrias, como as de vidro laminado, de películas fotográficas e têxteis, em particular quando se usam fibras sintéticas;
- ii — A atracção ou repulsão de folhas de certos materiais, que causam grandes dificuldades na sua manipulação;
- iii — A possibilidade de incêndios originados por descargas eléctricas, em particular quando se trata de atmosferas inflamáveis, como é o caso da indústria do petróleo, ou quando se fabricam produtos químicos explosivos;
- iv — A possibilidade de pequenos choques eléctricos, que, embora não sendo perigosos, são desagradáveis para quem inadvertidamente contacte com superfícies carregadas de electricidade.

Na eliminação de cargas electrostáticas utilizam-se dois processos baseados na aplicação de radioisótopos — o da ionização directa e o da emissão de ar ionizado.

O processo da ionização directa, que é o mais usual, consiste em ionizar o ar entre a superfície que se pretende descarregar e um condutor eléctrico, mediante uma fonte radioactiva colocada entre essa superfície e o condutor. Empregam-se de preferência radioisótopos que produzam uma ionização específica elevada. Os radioisótopos emissores  $\alpha$ , como, por exemplo, o  $^{226}\text{Ra}$ , o  $^{241}\text{Am}$  ou o  $^{210}\text{Po}$ , são os mais

indicados, pois dão lugar a cerca de 30 000 a 60 000 pares de iões por centímetro. Como, porém, as partículas  $\alpha$  têm um percurso muito pequeno no ar (cerca de 4 a 7 cm), aqueles radioisótopos só devem ser utilizados quando as superfícies a descarregar são pequenas. Para superfícies grandes usam-se então radioisótopos emissores  $\beta$ , como, por exemplo, o  $^{207}\text{Tl}$  ou o  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , que produzem entre 50 e 150 pares de iões por centímetro.

A distância da fonte radioactiva à superfície carregada é determinada pela necessidade de se ter uma ionização específica elevada no ar e também um gradiente de tensão entre a superfície e o condutor, favorável ao escoamento das cargas. Essa distância é variável de caso para caso, estando, por exemplo, compreendida entre 30 e 45 cm para as partículas  $\beta$  do  $^{207}\text{Tl}$  e entre 60 e 70 cm para as do  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ .

O processo da emissão de ar ionizado consiste na insuflação de ar, através de uma câmara que encerra uma fonte radioactiva, sobre a superfície carregada. É menos eficiente do que o processo de ionização directa e é por isso relativamente pouco utilizado.

#### 9 — OUTRAS APLICAÇÕES BASEADAS NA IONIZAÇÃO DE GASES

Além das duas técnicas atrás descritas baseadas na ionização de gases — detecção de incêndios e eliminação de electricidade estática —, existem outras cuja utilização industrial tem sido menos relevante. Parece-nos, contudo, útil salientar a crescente utilização de radioisótopos emissores  $\alpha$  ou  $\beta$  na detecção qualitativa e quantitativa de gases separados pelo processo de cromatografia gasosa.

O fundamento destes detectores é, em resumo, o seguinte: quando um gás passa lentamente através de uma câmara de ionização, num campo de radiação, o número de iões recolhidos depende da intensidade desse campo, da densidade do gás, da probabilidade de ionização das moléculas desse gás e do coeficiente de recombinação dos iões produzidos. Se um segundo gás for misturado com o primeiro, obter-se-á uma variação da corrente no detector desde que as probabilidades de ionização ou os coeficientes de recombinação iónica sejam diferentes nos dois gases, o que torna possível a sua identificação.

Para se fazer uma ideia da importância que as câmaras de ionização estão a ter na cromatografia

gasosa, considere-se que uma firma inglesa, só por si, instalou mais de 700, tanto em laboratórios de investigação como em laboratórios de apoio à indústria de cimentos, produtos químicos, adubos, vidros, produtos derivados do petróleo, sabões e detergentes, têxteis, etc.

Refere-se, por fim, a técnica de utilização de radioisótopos em pára-raios, bastante difundida, mas sobre cujo valor real as opiniões divergem, tornando-se necessário obter resultados experimentais que provem inequivocamente as suas vantagens.

#### 10 — TÉCNICAS DE MARCAÇÃO

As técnicas de marcação com radioisótopos consistem em juntar a uma determinada fase, substância ou elemento, cuja transformação ou transporte se pretende estudar, um nuclido radioactivo específico, que se comporte no decorrer do processo considerado do mesmo modo que essa fase, substância ou elemento e que permita uma detecção selectiva e rápida, num determinado local, durante ou após o processo.

A grande vantagem do emprego de marcadores radioactivos reside na possibilidade de utilizar quantidades muito pequenas de marcador, tão pequenas que não introduzem quaisquer interferências no processo em estudo. Isto deve-se ao facto de a detecção das radiações emitidas pelas substâncias radioactivas se efectuar com grande sensibilidade.

A detecção é, além disso, específica, não podendo qualquer outra substância indicar falsamente a presença do marcador, ou perturbar qualitativamente a medida, a não ser que seja também radioactiva. Mesmo assim, quando estão presentes outros nuclidos radioactivos, consegue-se, por vezes, eliminar a sua interferência.

Como não há, em geral, necessidade de que o nuclido radioactivo seja isotópico com qualquer dos elementos da substância a marcar, aquele pode ser escolhido entre uma grande variedade de radioisótopos, cobrindo uma vasta gama de períodos de semidesintegração e emitindo diversos tipos de radiação. Os emissores  $\gamma$  têm a vantagem de poderem ser detectados através das paredes de tubos ou de vasos, o que dispensa amostragens, que são sempre incómodas, e garante simultaneamente a integridade do sistema em causa.

Deve notar-se, ainda, que a aparelhagem de detecção das radiações e as substâncias radioactivas necessárias são geralmente de preço módico, excepto em

determinados casos particulares, como, por exemplo, quando se exigem substâncias orgânicas marcadas com  $^{14}\text{C}$ , ou certos radioisótopos com actividades específicas muito elevadas.

Um processo corrente de marcação de substâncias sólidas consiste em irradiar, num reactor nuclear, uma porção da própria substância em estudo e utilizar a radioactividade induzida num ou em vários dos seus componentes para a detecção. Este processo, todavia, nem sempre é praticável, em particular quando a secção eficaz de activação dos componentes for pequena ou quando os radioisótopos produzidos na irradiação tiverem períodos de semidesintegração reduzidos. Tem sido utilizado, por exemplo, na marcação de areias, de matérias-primas para o fabrico de cimento e de materiais de revestimento.

Outro processo de marcação consiste em absorver um dado radioisótopo na superfície do material que se deseja estudar. Neste caso a interpretação dos resultados experimentais é mais complicada, visto a actividade medida ser proporcional à superfície do material, e não à sua massa, e depender, portanto, da granulometria. Conhecem-se, contudo, vários exemplos de aplicação deste processo para marcar cimento, cal viva, areia, cinzas, calhaus, lamas, etc., utilizando radioisótopos como o  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{La}$ , etc.

Se a substância é porosa, a sua marcação poderá efectuar-se fazendo penetrar o radioisótopo no seu seio e fixando-o depois mediante tratamento conveniente, como seja por aquecimento. Esta técnica foi utilizada, por exemplo, na marcação de tijolos com radioisótopos de metais das terras raras, para estudar a origem de inclusões não metálicas no aço.

Tratando-se de substâncias líquidas, o processo mais corrente para fazer a sua marcação consiste em adicionar-lhes uma espécie radioactiva, numa forma química apropriada, que seja solúvel na substância em estudo. A marcação de águas terrestres pode fazer-se, por exemplo, com  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{131}\text{I}$  ou  $^{86}\text{Rb}$ . No entanto, dada a capacidade que muitos solos apresentam para fixarem iões monovalentes, estes radioisótopos têm sido por vezes substituídos por complexos estáveis marcados, tais como o complexo de crómio ( $^{51}\text{Cr}$ ) e EDTA ou o complexo de cobalto ( $^{60}\text{Co}$ ) e cianeto. Os óleos podem ser marcados com compostos solúveis contendo  $^{35}\text{S}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$  ou  $^{45}\text{Sc}$ . Certas substâncias orgânicas não saturadas podem marcar-se adicionando-lhes  $^{131}\text{I}$ . É pos-

sível marcar metais fundidos com metais irradiados de baixa tensão de vapor e fraca afinidade para o oxigénio, como o  $^{198}\text{Au}$  e o  $^{192}\text{Ir}$ . As escórias e outras fases oxidadas são normalmente marcadas com radioisótopos das terras raras.

A marcação de gases pode fazer-se convenientemente recorrendo ao  $^{133}\text{Xe}$  ou ao  $^{85}\text{Kr}$ .

Conhecem-se já numerosos casos de aplicação da técnica de marcação com radioisótopos na indústria, cujos benefícios se traduzem essencialmente na resolução de certos problemas que não é possível solucionar por qualquer outra via e na aquisição de informações suplementares para um melhor conhecimento dos processos e operações em jogo. Dentre eles destacaremos os seguintes:

#### 10.1 — DETERMINAÇÃO DE CAUDAIS DE FLUIDOS

Para a determinação de caudais com auxílio de marcadores radioactivos adiciona-se ao fluido, num dado instante, um radioisótopo apropriado e detecta-se a sua passagem em dois pontos afastados da conduta. O valor do caudal é obtido imediatamente a partir dos valores dos tempos correspondentes à medição do máximo de actividade em cada ponto.

Esta técnica está já a ser utilizada em numerosas indústrias, como, por exemplo, na de papel e polpa para medir o consumo de água, na de refinação de petróleos, para medir caudais em diversas condutas, na de cimentos, para determinar a velocidade de deslocamento das matérias-primas e do *clinker* em fornos rotativos.

#### 10.2 — VERIFICAÇÃO DO DESGASTE DO REVESTIMENTO DE FORNOS

O desgaste do revestimento interior de altos-fornos e de outros fornos metalúrgicos, assim como de fornos para o fabrico de vidro, pode ser controlado marcando certas áreas do revestimento, em locais convenientemente escolhidos, com radioisótopos emissores  $\gamma$  de período de semidesintegração suficientemente elevado e medindo a actividade dessas áreas com detectores colocados no exterior. O desgaste é facilmente detectado pela diminuição da actividade registada. A detecção pode também ser efectuada em amostras de metal retiradas do forno, dado que o desgaste da parede marcada tornará o metal levemente radioactivo.

### 10.3 — VERIFICAÇÃO DO DESGASTE DE MATERIAIS

A técnica de marcação com radioisótopos tem sido também de grande utilidade para verificar o desgaste de materiais, nomeadamente de peças usadas em operações industriais, ferramentas de corte ou de perfuração, partes móveis de mecanismos e motores, etc.

A marcação pode fazer-se, neste caso, irradiando as peças num reactor nuclear, ou cobrindo-as com um depósito electrolítico de um metal radioactivo, ou ainda fixando-lhes mecânicamente o marcador, numa dada fase do fabrico. Podem detectar-se rapidamente por este processo quantidades de desgaste da ordem de  $10^{-7}$  g.

Uma aplicação interessante desta técnica está em determinar a eficiência de lubrificantes pela verificação do desgaste dos segmentos de cilindros de motores de explosão. Os fragmentos metálicos radioactivos passam para o lubrificante, que circula através de uma câmara onde se encontra um detector de radiações. Torna-se deste modo possível controlar a evolução do processo em função de diferentes condições de funcionamento do motor, velocidade, tipo de lubrificação, presença de poeiras, etc.

### 10.4 — LOCALIZAÇÃO DE FUGAS E DE OBSTRUÇÕES EM CONDUTAS

A localização de fugas em condutas para o transporte de fluidos pode efectuar-se injectando sob pressão uma substância radioactiva conveniente, na zona onde se suspeita que tivesse havido uma rotura. Se a profundidade da conduta for inferior a 1 m, a detecção da rotura, que se baseia num aumento da intensidade da radiação no local da fuga, pode ser feita da superfície.

A localização de obstruções é muito facilitada marcando com  $^{60}\text{Co}$  os dispositivos normalmente utilizados para efectuar a limpeza das condutas, e a que se dá vulgarmente o nome de *go-devils* ou *torpedos de limpeza*. Bastará, deste modo, percorrê-las com um detector de radiações, para determinar precisamente o local onde o *torpedo* ficou retido.

### 10.5 — INVESTIGAÇÃO DA PROVENIÊNCIA DE IMPUREZAS EM PRODUTOS FABRICADOS

Esta é uma tarefa importante em certas indústrias, como a do aço, onde o aparecimento de inclusões

não metálicas no produto fabricado poderá implicar a sua rejeição.

A técnica dos marcadores radioactivos permite em regra determinar exactamente a origem dessas inclusões, quer irradiando o material suspeito quer adicionando-lhe um dado radioisótopo.

## 11 — APLICAÇÕES DE RADIAÇÃO

Este domínio pode considerar-se dentro do âmbito das aplicações de radioisótopos, porquanto são eles a fonte de radiação mais utilizada. Há que destacar o  $^{60}\text{Co}$  e o  $^{137}\text{Cs}$ , o último dos quais é extraído dos produtos de fissão, contidos nos elementos de combustível irradiado. Estes elementos podem também servir como fonte de radiação, particularmente junto dos reactores nucleares donde provêm.

O emprego de fontes de radiação, hoje bastante generalizado, será objecto de artigo especial num dos próximos números da revista. Por agora, limitámo-nos a evidenciar alguns dos seus aspectos mais importantes nos capítulos da esterilização, síntese química e irradiação de monómeros e polímeros.

### 11.1 — ESTERILIZAÇÃO

Esta técnica baseia-se na propriedade que as radiações de energia elevada possuem de destruir microrganismos, sem provocar simultaneamente um aumento apreciável da temperatura da substância irradiada.

Pode ser utilizada para esterilizar equipamento médico, alimentos e produtos farmacêuticos, bem como para controlar a reprodução de insectos e exterminar, deste modo, certas pragas altamente prejudiciais ao homem.

Destas aplicações, a mais importante actualmente, é aquela que se prevê venha a sofrer maior desenvolvimento, é a esterilização de equipamento médico. Isto deve-se às numerosas vantagens apresentadas pela radiação  $\gamma$ , das quais se salientam as seguintes: a radiação  $\gamma$  é extremamente penetrante, não impõe quaisquer limitações quanto ao tipo de embalagem do material a irradiar, não provoca danos nos materiais sensíveis ao calor e permite efectuar uma laboração contínua. Nalguns países estão já a usar-se seringas de poliestireno esterilizadas por este processo, as quais, devido ao seu baixo preço, são rejeitadas após a utilização.

A esterilização de alimentos oferece por enquanto maiores dificuldades, relacionadas sobretudo com mo-

dificações do sabor, cheiro e aspecto dos alimentos irradiados. Além disso, como não se produz calor durante a irradiação, não há possibilidade de impedir a acção de determinadas enzimas, igualmente responsáveis pela deterioração de alguns produtos. Esta acção terá de ser eliminada recorrendo a outros processos.

É possível, no entanto, prolongar o período de armazenagem de alimentos irradiando-os com doses baixas de radiação que não provoquem variações sensíveis na sua qualidade.

Deve notar-se que os governos dos E. U. A. e do Canadá já concederam autorização a certos industriais para esterilizarem determinados alimentos pela técnica de irradiação, principalmente tubérculos e peixe. No Canadá, por exemplo, a esterilização de batatas pela acção de radiações está a realizar-se com um ritmo de 500 t/ano. Alguns industriais franceses e ingleses aguardam autorizações análogas para utilizarem este processo.

A aplicação de radiações na esterilização de produtos farmacêuticos, embora não tenha sido ainda industrializada, oferece também perspectivas aliciantes. Com efeito, conhecem-se já numerosos resultados com interesse na irradiação de diversos produtos — vitaminas, aureomicina, penicilina, estreptomicina, pensos, *catgut*, etc.

### 11.2 — SÍNTESE QUÍMICA

As radiações podem também usar-se para promover diversas transformações químicas, algumas das quais com interesse do ponto de vista industrial. A sua utilização tem estado, todavia, condicionada por motivos de ordem económica, apenas se conhecendo por enquanto duas instalações nos E. U. A. — uma de síntese de brometo de etilo, a qual possui uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  de 1 800 Ci e outra de síntese do sal de sódio dum ácido alcanosulfónico, empregado como detergente e designado comercialmente por SAS, a qual possui também uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ .

### 11.3 — IRRADIAÇÃO DE MONÓMEROS E POLÍMEROS

Das transformações químicas provocadas pelas radiações, a polimerização é uma das mais importantes. Vários monómeros foram já polimerizados por este processo, como o cloreto de vinilo, o metacrilato de metilo e o estireno, o qual tem sido também utilizado para reticular polímeros, como o polietileno, e para vulcanizar borrachas.

Os produtos assim obtidos assemelham-se em qualidade aos produtos convencionais, mas o seu custo de fabrico é superior, o que explica o facto de a técnica de irradiação ainda não estar a ser usada industrialmente.

O aspecto mais importante neste domínio é talvez a copolimerização de estireno, metacrilato de metilo e outros monómeros acrílicos, com materiais celulósicos (madeira, pasta de papel, papel, algodão, juta, *rayon*, etc.), a qual pode conferir a estes materiais características muito valiosas. Este aspecto tem sido objecto de grande interesse por parte de diversos laboratórios de investigação, prevendo-se que alguns desses processos de copolimerização sejam suficientemente económicos para poderem vir a ser industrializados num futuro próximo.

### 12 — NOTA FINAL

Embora alguns dos países que participaram na reunião de Viena não tenham apresentado valores concretos sobre a economia resultante da aplicação de radioisótopos na indústria, devido à insuficiência de informações fornecidas pelos industriais, receosos por um lado de divulgar esses valores e por outro incapazes de efectuar em certos casos determinações correctas, foi possível concluir que a economia total entre 1961 e 1963 deve ter oscilado entre 300 e 400 milhões de dólares.

Os resultados pormenorizados dos trabalhos da reunião foram recentemente publicados pela Agência Internacional de Energia Atómica (1), publicação cuja leitura se aconselha.

### BIBLIOGRAFIA

1. Industrial Radioisotope Economics, Technical Reports Series No. 40, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965.
2. Gamboa, J., Val Cob, M. del, Plata, A., «Perspectivas de las Aplicaciones Industriales de los Radioisótopos», Primeras Jornadas Nucleares, Forum Atómico Español, 1963.
3. Kohl, J., Zentner, R. e Lukens, H., «Radioisotope Applications Engineering», D. Van Nostrand, New York, 1961.
4. Brownell, L., «Radiation Uses in Industry and Science», U. S. A. E. C., The University of Michigan, 1961.
5. Levêque, P., «Les Applications Industrielles des Radioéléments», Gauthier-Villars, Paris, 1962.
6. Spinks, J. W. e Woods, R. J., «An Introduction to Radiation Chemistry», John Wiley & Sons, New York, 1964.

# ACTUALIDADES QUÍMICA DAS ALTAS TEMPERATURAS

Fala-se cada vez mais dos processos químicos que se realizam a temperaturas muito altas, às vezes superiores a 50 000°C., mediante dispositivos experimentais e técnicos susceptíveis de suportar reacções em fase gasosa, análogas às que se efectuam na chama. Obtêm-se agora estas temperaturas, mediante arcos eléctricos de alta intensidade que produzem «jactos» gasosos, ou seja plasmas, que não precisam de recipientes refractários especiais, visto que as temperaturas altíssimas se registam apenas no interior do plasma. Este sistema gasoso está parcialmente ionizado, dependendo as suas propriedades da composição química e das condições de temperatura e pressão. No seu conjunto, é electroneutro; a pressões baixas (1 atm) contém moléculas, átomos, cатиões, aniões e electrões, em equilíbrio dependente da temperatura, cujo aumento favorece a ionização. Arcos eléctricos dos mais diferentes tipos podem ser utilizados como geradores das altas temperaturas que caracterizam os plasmas.

São conhecidos os arcos de baixa intensidade do século XIX e o arco de alta intensidade de Beck, utilizado desde o princípio do nosso século como fonte luminosa, mas sem aplicação química. Mais tarde, GARDIER e LOTZ melhoraram estes dispositivos, mediante o arco de «alta densidade» de corrente e chegou-se, pouco a pouco, aos plasmas d. c. (*direct-current*), cuja descrição (fig. 1) não nos parece aqui pertinente e que permite temperaturas entre 50 000

e 80 000°C., nem tão-pouco a de *torch* (facho ou tocha) para produção de plasma de radiofrequência (r. f.) com tubo de quartzo. (É aquecido mediante indução de 200 kW e usam-se frequências de 1-25 Mc/s.). O que interessa nas «Actualidades» desta revista é a aplicação em síntese química endotérmica.

Realizam-se pela química dos plasmas processos industriais como sejam a preparação do acetileno, de derivados orgânicos do flúor, a redução de minérios

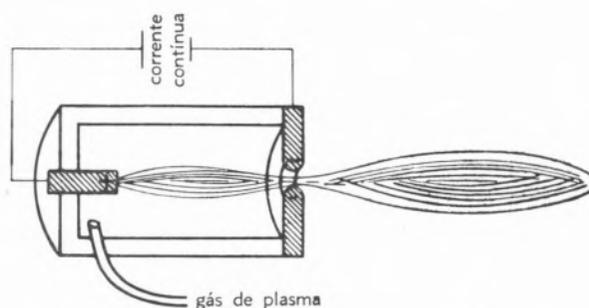
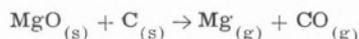


Fig. 1 — Torch, de plasma de corrente contínua

metálicos e, de modo geral, de sistemas gasosos em jactos reactivos. É evidente que um dos problemas a resolver será o de «congelar», à temperatura ambiente, os equilíbrios entre compostos meta-estáveis, formados a altas temperaturas. Estas favorecem, por

outro lado, a estabilidade de hidrocarbonetos não saturados e a formação de radicais como o metilo, metileno e metino que se recombinam facilmente. Assim, os geradores de plasma permitem a produção do acetileno a partir do metano com um rendimento de 76 %, previsto por cálculo termodinâmico. Actualmente o etino já se obtém nos E. U. A., por «processo de arco modificado» a preços compatíveis com os da hidrólise da carbite. Muito mais importantes são os processos de fixação de azoto, com obtenção de ácido cianídrico, cianogénio, óxidos azotados e nitrilos metálicos, em que se usa, no *torch d. c.*, carbono sólido, hidrogénio, amoníaco ou metano, introduzidos, em estado gasoso, no jacto do plasma, além do azoto.

Além disto, não só foi extraído manganês dos seus silicatos incorporados no carbono do ânodo, mas também foram realizadas reduções carbotérmicas da magnésia, segundo:



Até a hidrogenação do óxido de alumínio foi investigada, embora com pequeno rendimento. Sem dúvida devem existir ainda muitos compostos desconhecidos,

meta-estáveis às temperaturas ambientes e que doravante podem ser sintetizados. E podem prever-se ainda, nos geradores de plasma, reacções ignoradas, produtoras de compostos interessantes completamente instáveis às temperaturas normais. Além disso, qualquer composto, cuja formação é imaginável sob o ponto de vista termodinâmico, será assim acessível à síntese total, como ainda recentemente foi demonstrado por S. L. MILLER. Este autor obteve aminoácidos, mediante descargas eléctricas a partir de metano, azoto e água, compostos numa atmosfera redutora, existente no nosso Mundo, quando não havia ainda nem oxigénio nem vestígios de vida, a qual deve ter surgido mais tarde, criada por aqueles precursores proteicos (e pela fotossíntese, produtora do oxigénio). No momento actual, a ciência mal iniciou os estudos do plasma, novo campo de reacções químicas, mediante o «jacto gasoso».

KURT JACOBSON

---

# NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

---

## SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

---

### NÚCLEO DE LISBOA

Aos onze dias do mês de Janeiro de mil novecentos e sessenta e cinco, 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 Senhor Prof. Doutor Alberto Correia Ralha, para ouvir uma conferência do Dr. Eliahu Caspi, da Worcester Foundation Massachusetts (U. S. A.), intitulada: «Emprego dos Radioisótopos em Química Orgânica».

Em seguida foram aprovados como sócios os seguintes senhores: agente técnico de engenharia António Albano Gouveia de Almeida, Dr.<sup>a</sup> Maria da Conceição Fialho Baião, Dr.<sup>a</sup> Margarida Rosa Gaspar de Barros, Eng.<sup>o</sup> Alberto Romão Dias, Eng.<sup>o</sup> José Joaquim Delgado Domingos, Eng.<sup>o</sup> José Tavares Henriques Domingues, Eng.<sup>o</sup> António Joaquim Gonçalves de Almeida Ferro, Eng.<sup>o</sup> Aquiles Manuel Coelho Gomes, Eng.<sup>o</sup> António de Pádua Loureiro, Dr. Luís Fraser Monteiro, Eng.<sup>o</sup> João Pinto Carreira Pich, Eng.<sup>o</sup> Raul Fausto Vitorino Rodrigues, Eng.<sup>o</sup> Armando Álvaro de Oliveira Sampaio, Dr.<sup>a</sup> Cármen Maria Guerreiro dos Santos e Eng.<sup>a</sup> Maria Joaquina Gomes Silvério.

---

### REUNIÕES INTERNACIONAIS

---

#### JORNADAS EUROPEIAS SOBRE CORROSÃO POR GASES QUENTES E PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Incluídos nas jornadas da corrosão de 1965 da «Arbeitsgemeinschaft Korrosion», 26.<sup>a</sup> manifestação da Federação Europeia da Corrosão, realizaram-se de 31 de Março a 2 de Abril de 1965, em Francfort (Meno), estas jornadas europeias, com o fim de discutir as causas e os fenómenos de

corrosão por gases quentes e produtos de combustão a altas temperaturas, resultantes da queima de carvão, gases e hulha. Foram ainda discutidas medidas para diminuir essa corrosão.

O tema limitou-se à corrosão a temperaturas elevadas, sendo tratado em quatro partes principais:

- A. Bases fundamentais e mecanismos reaccionais da corrosão a altas temperaturas;
- B. Causas e fenómenos da corrosão na combustão de gases, carvão e hulha;
- C. Luta contra a corrosão, por escolha dos materiais e protecção das superfícies;
- D. Luta contra a corrosão, por tratamento dos combustíveis e medidas tomadas durante a combustão.

#### VIII CONGRESSO EUROPEU SOBRE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

A União Internacional de Química Pura e Aplicada e a Real Academia das Ciências Dinamarquesa organizaram este Congresso, que terá lugar de 14 a 20 de Agosto de 1965, em Compenhaga, no Instituto H. C. Oersted. Serão apresentados trabalhos sobre espectroscopia molecular, nos seguintes campos:

Espectros Raman e infravermelho  
Espectros ultravioleta  
Espectros de micro-ondas  
Espectros N. M. R.  
Espectros E. S. R.  
Teoria espectral  
Modernas aplicações analíticas

Haverá conferências plenárias e introdutórias, por:

- R. Dandel, do Centro de Mecânica Ondulatória Aplicada, de Paris.
- Th. Förster, do Instituto Superior Técnico de Stuttgart, sobre espectros de fluorescência polarizados.
- D. Hadzi, da Universidade de Liublianka, Jugoslávia, sobre espectros I. V. de sistemas com ligação hidrogénio forte.
- R. A. Hoffman, da Universidade de Uppsala, sobre análise de espectros N. M. R. de alta resolução.
- G. J. Hoijtink, da Universidade de Amsterdão, sobre transições electrónicas em moléculas de hidrocarbonetos aromáticos.
- D. Hummel, da Universidade de Colónia, sobre aplicações analíticas da espectroscopia I. V.
- M. Kasha, da Universidade do Estado da Florida, Tallahassee, E. U. A., sobre o modelo do excitão em espectroscopia molecular.
- H. Kuhn, da Universidade de Marburg, Alemanha.
- H. C. Longuet-Higgins, da Universidade de Cambridge, Inglaterra.
- I. M. Mills, da Universidade de Reading, Inglaterra, sobre funções potenciais e interacções de Coriolis em moléculas poliatómicas.

- C. Pimentel, da Universidade da Califórnia, Berkeley, E. U. A., sobre detecção I. V. de espécies transitórias produzidas por fotólise por *flash*.
- J. R. Platt, da Universidade de Chicago, E. U. A., sobre espectros U. V. de grandes moléculas.
- H. W. Preuss, do Instituto de Astrofísica de Munique, sobre funções potenciais aproximadas de moléculas.
- J. Sheridan, da Universidade de Birmingham, Inglaterra, sobre resultados recentes e tendências futuras de espectroscopia de micro-ondas.

Toda a correspondência deve ser endereçada a:  
8th European Congress on Molecular Spectroscopy.  
Universitetsparken 5.  
København Oe — Dinamarca.

#### SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA MACROMOLECULAR

A Academia Checoslovaca de Ciências e a Sociedade Checoslovaca de Química organizam, de 30 de Agosto a 4 de Setembro de 1965, um Simpósio sobre química macromolecular, patrocinado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada. Este Simpósio será dedicado à apresentação de trabalho científico teórico e experimental (não aplicado) sobre química, química-física e física de substâncias e sistemas macromoleculares.

Todas as comunicações científicas serão publicadas no *Journal of Polymer Science*, enquanto que às conferências plenárias serão publicadas em volume separado.

A correspondência deve ser dirigida a:

International Symposium on Macromolecular Chemistry,  
1888 Petriný.  
Praha 6 — Checoslováquia.

#### 2.º SALÃO INTERNACIONAL DE ELECTRÓNICA INDUSTRIAL

De 7 a 11 de Setembro de 1965 terá lugar em Basileia o INEL 65, no qual estarão representadas mais de 450 casas de 13 países, com produtos de mais de 600 fabricantes. Vários países estarão oficialmente representados, nomeadamente os E. U. A., a França e a Grã-Bretanha. Este Salão terá carácter puramente industrial, excluindo toda a aparelhagem electrónica relacionada com rádio e televisão e incluindo: componentes electrónicos, instrumentos electrónicos de medida e aplicações industriais da electrónica a todos os domínios, como técnica de correntes fracas, tratamento de sinais, técnica de correntes fortes, automação, computadores.

#### EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL «A QUÍMICA NA INDÚSTRIA, NA CONSTRUÇÃO E NA AGRICULTURA»

A Câmara de Comércio da U. R. S. S. organiza uma exposição internacional sobre este tema, a qual terá lugar em Moscovo de 11 a 26 de Setembro de 1965. Na organização

colaboram os organismos soviéticos de comércio interior e exterior, assim como o soviete de Moscovo.

O objectivo desta exposição é desenvolver a informação recíproca sobre as realizações da Química na indústria, na construção e na agricultura e contribuir para o estabelecimento e desenvolvimento de relações comerciais recíprocas. São convidadas a tomar parte nesta exposição todas as firmas e organizações estrangeiras que produzam ou comprem máquinas, equipamento, aparelhos ou instrumentos de produção de novas matérias químicas utilizadas na indústria, na construção e na agricultura.

Todos os pedidos de informação podem ser dirigidos directamente a: Direction de l'Exposition «La Chimie dans l'Industrie, le Bâtiment et l'Agriculture», 6 rue Konibychev, Moscou, U. R. S. S.

#### II CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, EQUIPAMENTO QUÍMICO E AUTOMAÇÃO

Conta grande número de inscrições o II Congresso CHISA, que deverá ter lugar em Marienbad, de 12 a 19 de Setembro de 1965, com secções dedicadas a:

##### *Transferência de calor e técnica reaccional*

Progressos em transferência de calor  
Transferência simultânea de calor e massa  
Teoria e prática de técnica dos reactores  
Reactores catalíticos  
Difusão interna em catálise

##### *Processos de transferência de massa*

Progressos em transferência de massa  
Operações de difusão  
Cristalização e secagem  
Investigação e aplicações de extracção  
Teoria e prática de rectificação

##### *Hidrodinâmica*

Termodinâmica e propriedades de transporte de fluidos  
Fluidização e movimento de sistemas de duas fases  
Investigação sobre pratos e enchimento de colunas  
Mistura e transporte de líquidos e gases  
Propriedades de líquidos e materiais granulares não-newtonianos

##### *Aparelhagem e materiais de construção da indústria química*

Filtração e centrifugação  
Construção e funcionamento de aparelhagem química  
Materiais de construção  
Cálculos de esforços e estabilidade em aparelhagem química

##### *Automação*

Análise de processos  
Optimalização e *contrôle* de instalações químicas  
Medida e *contrôle* de quantidades e concentrações físicas

Cromatografia industrial e sua aplicação à automação  
Progressos em equipamento de medida e *contrôle*

Haverá ainda uma sessão plenária, na qual o Prof. P. V. Danckwerts, de Cambridge, falará sobre o Presente e o futuro da engenharia química como ciência e o Prof. F. Kozesnik, de Praga, falará sobre Cibernética e automação da indústria.

#### JORNADAS INTERNACIONAIS DE SEPARAÇÃO IMEDIATA E DE CROMATOGRÁFIA

Realizar-se-á uma reunião científica com este tema, em Atenas, de 18 a 25 de Setembro de 1965, organizada pela União dos Químicos Helénicos, 27, Rue Kaningos, Athènes 147, em colaboração com o G. A. M. S. (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques). O principal assunto tratado será a Cromatografia, sob todas as formas (aspectos teóricos, aparelhagem e aplicações analíticas).

#### 2.º SIMPÓSIO EUROPEU SOBRE INIBIDORES DE CORROSÃO

O Centro de Estudos sobre Corrosão «Aldo Daccò», do Instituto de Química da Universidade de Ferrara, organiza este Simpósio, 29.ª manifestação da Federação Europeia da Corrosão, o qual terá lugar em Ferrara, de 22 a 24 de Setembro de 1965. O fim em vista é aprofundar conhecimentos sobre o mecanismo da acção e as possibilidades de emprego dos inibidores de corrosão em diferentes condições de ataque.

O Secretariado estará instalado no Istituto di Chimica, Università, Via Scandiana 25, Ferrara, Itália.

#### INTERKAMA 1965

A Terceira Feira Internacional de Técnica de Medida, de Electrónica e de Automação, juntamente com o congresso respectivo, terá lugar em Dusseldorf de 13 a 19 de Outubro de 1965.

A parte mais importante deste congresso é consagrada a problemas de automação, havendo grupos de conferências sobre a automatização numa central de energia, a automatização e a técnica de comando a distância nas redes das empresas de distribuição de electricidade e a automatização na fabricação e a segurança nas instalações de produção automatizadas. Os grupos de conferências relativas aos problemas de técnica de aparelhagem apresentarão questões em pormenor, como, por exemplo, o estudo da situação actual das técnicas digitais, electrónica e pneumática, de medida e regulação, assim como a técnica industrial de medida electrónica. Haverá ainda algumas conferências sobre a aplicação de novos efeitos físicos à medida de grandezas não eléctricas, com vista à análise de vestígios.

Um grupo especial de conferências tratará de técnicas de medida, como, por exemplo, técnica de medida das oscila-

ções na fabricação, registo e memorização dos valores medidos e ainda técnica de medida aplicada à protecção do ser humano.

As firmas concorrentes à Feira organizarão cursos para demonstração de instrumentos novos e para informação sobre a utilização e o serviço de instrumentos de medida já conhecidos ou aperfeiçoados. Cerca de 550 firmas, de 15 países, apresentarão a sua produção numa área de 70 000 m<sup>2</sup>.

O catálogo oficial de INTERKAMA será publicado em Setembro de 1965 e deverá ser requisitado por meio de impressos, que podem ser pedidos à Sociedade Portuguesa de Química e Física.

#### IX CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E CELEBRAÇÃO DO CENTENÁRIO DE ALFRED WERNER

Em 3 de Setembro de 1966 celebrar-se-á em Zurique o centenário do nascimento de Alfred Werner, com três conferências sobre a sua vida e a sua obra.

De 5 a 9 de Setembro realizar-se-á em St. Moritz-Bad (Suíça) a IX Conferência Internacional sobre Química de Coordenação. Pode assistir-se independentemente a uma, ou outra, ou a estas duas reuniões, para o que a Sociedade Portuguesa de Química e Física dispõe dos boletins de inscrição respectivos. Ambas as inscrições devem ser feitas até 1 de Dezembro de 1965.

Será organizado um serviço de transportes de Zurique para St. Moritz para facilitar a assistência a ambas estas reuniões.

A Conferência incluirá contribuições sobre a química de coordenação dos metais, mas prevê-se a necessidade de seleccionar os trabalhos apresentados, de modo a limitar a cerca de 150 o número dos que serão lidos, em três ou quatro secções. Para cada um poderá dispor-se de 25 minutos, incluído o tempo para discussão. Haverá cinco ou seis conferências plenárias.

O título, assunto, método, resultados, etc., dos trabalhos propostos devem ser apresentados (formulário B) antes de 1 de Dezembro de 1965, ao secretário da IX I. C. C. C. A selecção dos trabalhos far-se-á com base nas informações fornecidas.

Serão enviados aos participantes os resumos das comunicações científicas apresentadas, pelo menos duas semanas antes do início da Conferência. As conferências plenárias serão publicadas na revista *Pure and Applied Chemistry*, de U. I. Q. P. A.

A língua oficial será o inglês e não haverá tradução simultânea. Os trabalhos podem, no entanto, ser apresentados noutra língua, recomendando-se ao autor a distribuição do texto escrito em inglês, no momento da apresentação da sua comunicação.

O preço de inscrição é de 65 francos suíços para participantes activos, com direito a um exemplar das Actas da IX I. C. C. C., e de 22 francos suíços para participantes não-activos.

Haverá programa para senhoras acompanhantes, um ban-

quete na Kurverein St. Moritz e excursões a seguir à Conferência.

Podem prestar informações a Sociedade Portuguesa de Química e Física ou, directamente: Dr. R. Gut — IX I. C. C. C. — Anorg. Chemie ETH — Universitaetstr. 6 — 8006 Zurich — Suíça.

#### CURSO DE ESPECTROSCOPIA — VERÃO DE 1966

O Royal Institute of Chemistry está a organizar um Curso de Verão, a realizar em Londres de 4 a 10 de Setembro de 1966, sobre espectroscopia orgânica e inorgânica. A parte de espectroscopia orgânica incluirá infravermelhos e N. M. R., sendo organizada pelo Dr. D. W. Mathieson, leitor de Química Farmacêutica da Escola de Farmácia de Londres. A de espectroscopia inorgânica, com referência especial a infravermelhos, será organizada pelo Prof. D. J. Millen, do University College, de Londres. A estrutura deste Curso proporcionará trabalho intensivo sobre métodos físicos, com lições, trabalhos práticos e seminários, destinados especialmente à interpretação de espectros.

O Curso terá lugar na Escola de Farmácia, Brunswick Square, London W. C. 1, e no Royal Free Hospital Medical School. Numa das residências universitárias próximas haverá possibilidades de alojamento.

#### II EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA E XVII CONGRESSO INTERNACIONAL «JORNADAS DE QUÍMICA 1966»

A Secção Lombarda da Sociedade de Química Italiana e a Associação Italiana de Engenharia Química anunciam a realização da Segunda Exposição Internacional de Química e do XVII Congresso Internacional «Jornadas de Química 1966», que terão lugar de 7 a 13 de Setembro de 1966 em Milão.

Esta manifestação, a única incluída no calendário internacional das grandes manifestações consagradas à Química, com periodicidade trienal (ACHEMA, em Francfort, e Salão da Química, em Paris, são as outras duas), apresenta-se segundo a forma habitual do congresso-exposição, que tanto sucesso obteve quando da sua primeira realização, em 1963. O Congresso divide-se em três secções, duas com elevado nível científico e uma em plano mais técnico e mais prático, constituindo o ponto de contacto ideal entre o homem de ciência e o engenheiro, entre o investigador de laboratório e as realizações industriais apresentadas na Exposição.

A Exposição terá cinco sectores, instalados nos pavilhões modernos da Feira Internacional de Milão e dedicados a: Investigação e *contrôle*, Engenharia química, Produção, Embalagem, Energia e técnica nucleares.

O Congresso dividir-se-á em três secções: Jornadas de química, Jornadas europeias de engenharia química e Conferências técnicas.

A presidência e o secretário-geral estão instalados em

Milão, Piazzale Rodolfo Morandi 2. A organização da Exposição foi confiada à firma Dr. Antonio Barbieri — Via Marcona, 49 — Milão.

#### SALÃO INTERNACIONAL DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

Em Novembro de 1966 terá lugar em Basileia o Salão Internacional «Oberfläche-1966-Surface», que deverá agrupar todos os domínios deste ramo, na escala maior que for possível. Regista-se já grande número de inscrições, provenientes sobretudo da Alemanha Federal, Suíça, França, Grã-Bretanha, Holanda e Suécia.

Simultaneamente realizar-se-ão jornadas técnicas internacionais sob o tema geral «Tratamentos de superfície contra a corrosão».

Estas manifestações, patrocinadas pela Federação Europeia da Corrosão, são organizadas pela Sociedade Galvanotécnica Suíça e pela Associação Suíça dos Químicos da Indústria de Tintas e Vernizes.

Foi já definitivamente fixada a data de 19 a 26 de Novembro de 1966 para a realização destas jornadas.

---

#### PUBLICAÇÕES

---

#### FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

No relatório referente a 1963, publicado pela Federação Europeia de Engenharia Química, dá-se conta das actividades dos dez primeiros anos de existência desta associação, fundada em Paris, em 20 de Junho de 1953, por ocasião do XXVI Congresso da Sociedade de Química Industrial e do II Salão da Química, por 15 associações técnico-científicas de oito países europeus. Simultaneamente constituíram-se uma direcção e um secretariado-geral honorífico.

A Federação conta hoje 42 associações-membros, de 18 países europeus, e ainda 11 sociedades correspondentes, em 9 países não europeus, o que permitiu um desenvolvimento rápido e eficiente. Em 1957, por ocasião da entrada para a Federação da primeira associação inglesa, abriu em Londres uma secção do secretariado-geral, a cargo de The Institution of Chemical Engineers, com funcionamento semelhante ao das secções já abertas em Paris e Francfort.

Segundo o seu regulamento, a Federação não tem presidente, sendo o conselho de administração composto pelos presidentes das associações-membros. Uma personalidade do país em que se realiza uma reunião preside às reuniões dos diferentes órgãos.

Desde a sua fundação que esta Federação oferece aos membros das associações suas filiadas vantagens importantes: informações regulares sobre manifestações científicas realizadas na Europa, aplicação das tarifas dos membros do grupo organizador para participação nas sessões, etc.

Em 1956 decidiu-se a criação de um conselho científico para se ocupar de problemas técnico-científicos, com funciona-

mento paralelo ao do conselho de administração e do comité de direcção.

Um dos objectivos principais da Federação é obter colaboração de personalidades europeias qualificadas, no campo da Ciência e da Indústria, em domínios de trabalho ainda não muito estudados. Este trabalho realiza-se graças à organização de colóquios, sessões de trabalho e congressos, assim como à actividade de oito grupos de trabalho: Engenharia das reacções químicas, Água doce a partir da água do mar, Técnica de vácuo, Automação de processos químicos, Fragmentação, Produtos alimentares, Destilação e poluição do ar, Tratamento de gases efluentes da indústria química.

O relatório anual referente a 1963 apresenta, na sua primeira parte, além da descrição do trabalho efectuado nesse ano, com calendário das manifestações realizadas e das já anunciadas para o futuro, um relato pormenorizado, pelo Dr. H. C. Egloff, sobre «Dez anos da Federação Europeia de Engenharia Química». Contém ainda informações respeitantes ao simpósio europeu sobre «Purificação de gases de coquerias», realizado em Março de 1963 em Sarrebruck, com participação de 157 especialistas europeus e dos E.U.A. A sessão anual da DECHEMA realizou-se em Abril, em Francfort (Meno), com a participação de 709 delegados, tendo sido tratados os seguintes assuntos: Utilização na técnica química de instalações electrónicas de cálculo, Química de altas temperaturas, Corrosão e esforço mecânico simultâneos, Elementos de base e exemplos de utilização da técnica dos processos químicos. Em Junho realizou-se em Francfort o simpósio europeu sobre o vácuo, na presença de 300 especialistas, sob o tema geral: «Física e técnica dos fenómenos de sorpção e de-sorpção a baixas pressões». As outras manifestações importantes mencionadas neste relatório são: as Jornadas Europeias de Engenharia Química, em Junho, em Milão, o Encontro Anual 1963 dos Engenheiros de Processo, em Hanover, um simpósio sobre «Técnica de altas pressões em Química», em Zurique, e as Jornadas Europeias de Engenharia Química, em Paris, já mencionadas atrás. A Federação desenvolveu um esforço notável no sentido de preencher uma lacuna no domínio da documentação europeia de engenharia química. Este esforço concentrou-se na criação de um serviço rápido europeu de bibliografia, no domínio da técnica dos processos.

Na sua segunda parte, este trabalho apresenta os relatórios das associações-membros e das sociedades correspon-

des, nos quais se reflectem as tarefas realizadas por esses agrupamentos no domínio da Engenharia Química. Inclui ainda uma lista de personalidades que nos seus respectivos países desempenharam papel importante no domínio da Engenharia Química.

Este relatório, estabelecido pela secção de Francfort (Meno) da Federação Europeia de Engenharia Química, a cargo da DECHEMA, Theodor Heuss Allee 25, é redigido em alemão, inglês e francês e pode ser obtido pelo preço de 25 D. M. para os membros das associações filiadas e de 40 D. M. para os não-membros.

#### STOFFAUSTAUSCH IN MEHRPHASENSYSTEMEN (PERMUTA DE MATÉRIA NOS SISTEMAS COM MUITAS FASES)

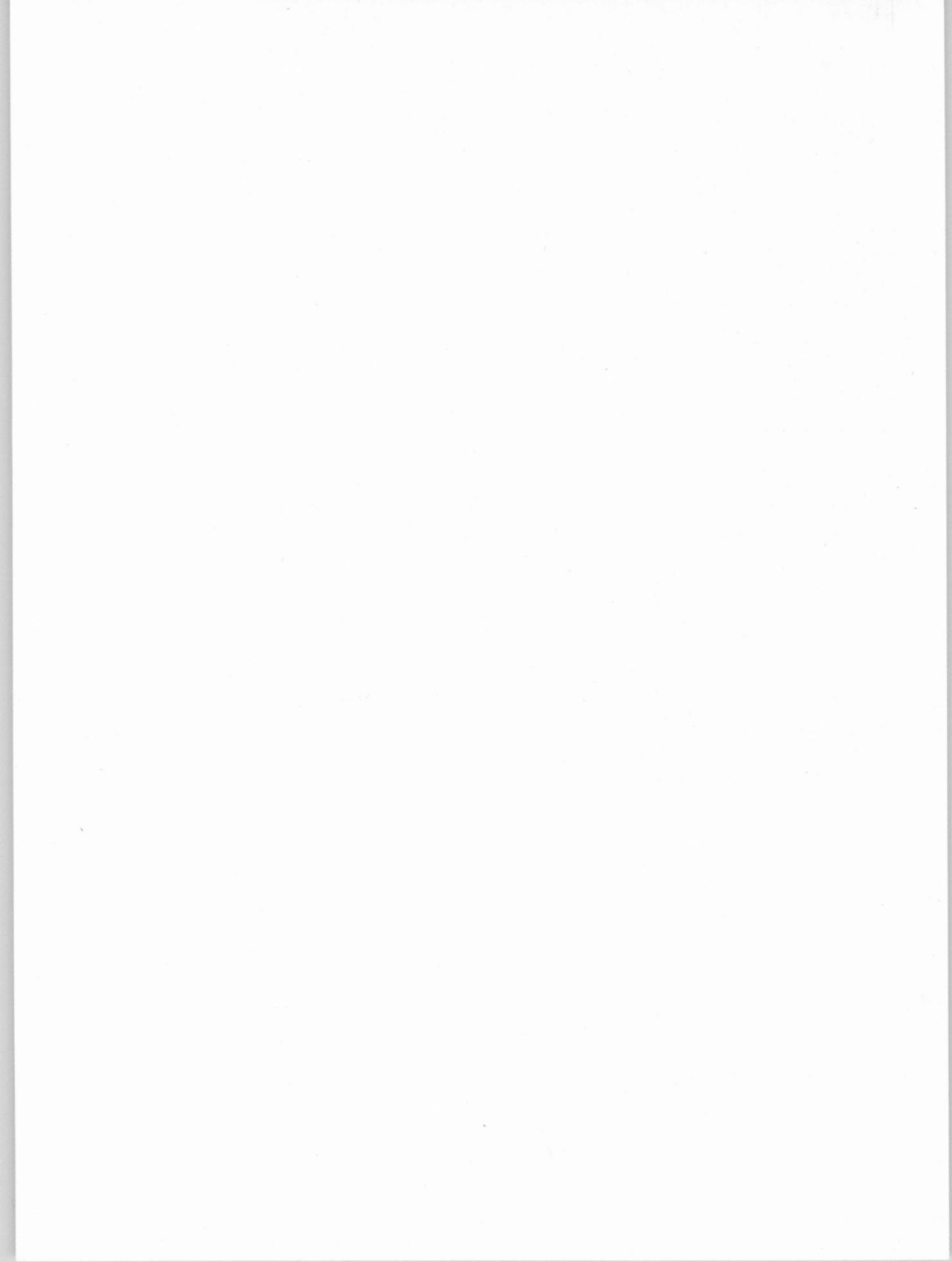
Sob este título, a Verlag Chemie GmgH, de Weinheim/Bergstrasse, publicou o volume 55 das monografias DECHEMA, contendo 21 conferências pronunciadas na ACHEMA 1964, sobre rectificação, extracção por solventes e outros temas semelhantes.

Na primeira parte deste volume encontram-se trabalhos sobre destilação de substâncias facilmente decomponíveis, em aparelhagem de vidro, sobre aperfeiçoamentos na construção de colunas para exploração industrial com poder de separação particularmente elevado e sobre rendimento de colunas, de pratos e de outros materiais de enchimento.

A segunda parte é dedicada à extracção por solventes, tratando principalmente da permuta de matéria nas superfícies de contacto das fases líquidas, com o fim de acelerar, na medida do possível, essa permuta.

Os outros trabalhos incluídos neste volume tratam da permuta nas superfícies dos sólidos em contacto com uma fase gasosa, ou limitados por soluções. Há ainda um trabalho sobre o processo de obtenção de água doce a partir de água do mar, por destilação, segundo o método de D. F. Othmer, de Nova Iorque.

As conferências são apresentadas nas suas línguas originais (10 em alemão, 9 em inglês, 2 em francês) e acompanhadas de resumos nas três línguas. O volume, com 321 páginas de formato A5, custa 36 marcos para os membros de DECHEMA e 45 marcos para os não-membros.



# NITRATOS DE PORTUGAL

S. A. R. L.

Rua dos Navegantes, 53-2.º

LISBOA

Produziram em dois anos mais de  
290 000 toneladas de:

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

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto nítrico.

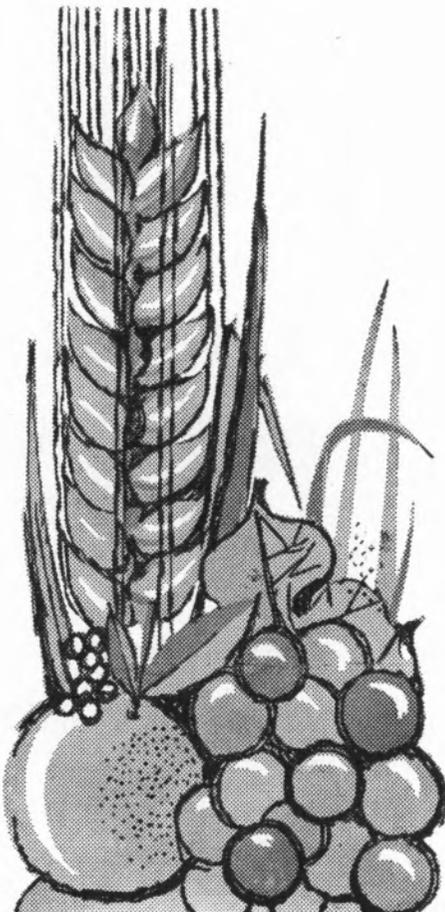
NITRAPOR — complexo binário com 20 % de azoto  
e 18 % de potássio.

Destes quantitativos foram exportados em dois anos  
para Espanha, África do Sul, Roménia, Rodésias, Che-  
coslováquia, Líbano, Síria, Austrália, Tailândia, Chipre  
e Turquia, muitas dezenas de milhares de toneladas  
que corresponderam a cerca de 160 000 contos de  
divisas entradas no País.

Após diversos ensaios industriais e agrícolas, vão ser  
lançados no mercado:

NITRAFÓS — complexo binário.

NITRATRÉS — Complexo ternário.



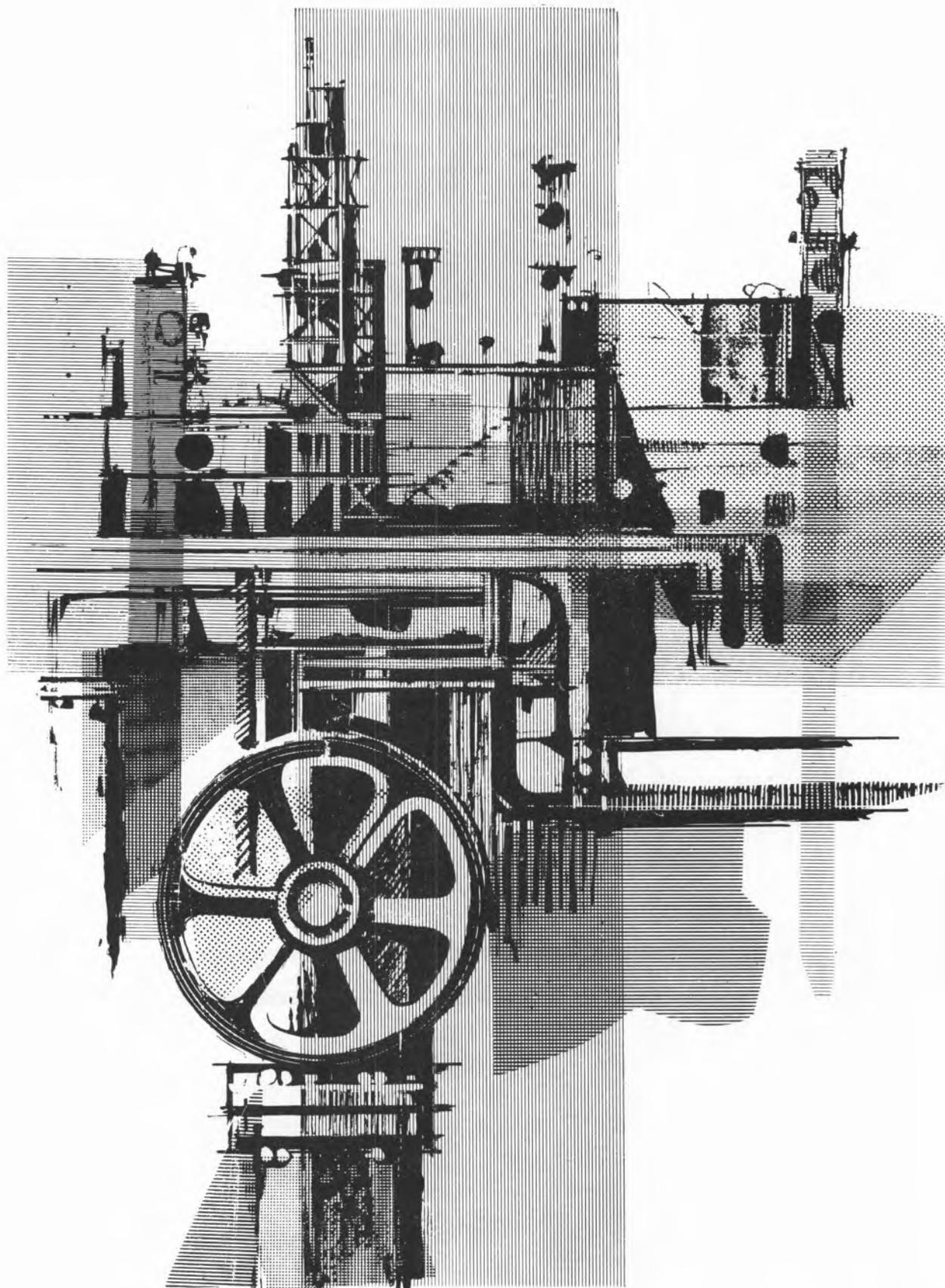
**NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.**

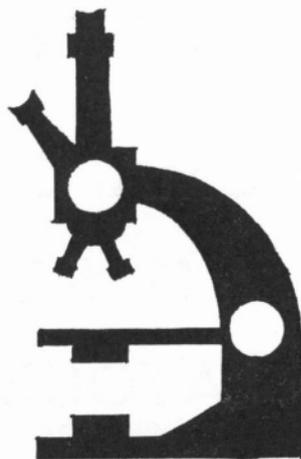


Os adubos dos NNNN são, sem dúvida, os  
ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS

Prefira-os

**NÃO POUPE NOS ADUBOS!**





O elevado grau de  
especialização do pessoal e a excelência  
das instalações industriais, garantem a  
qualidade dos produtos

# SACOR



# "SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL

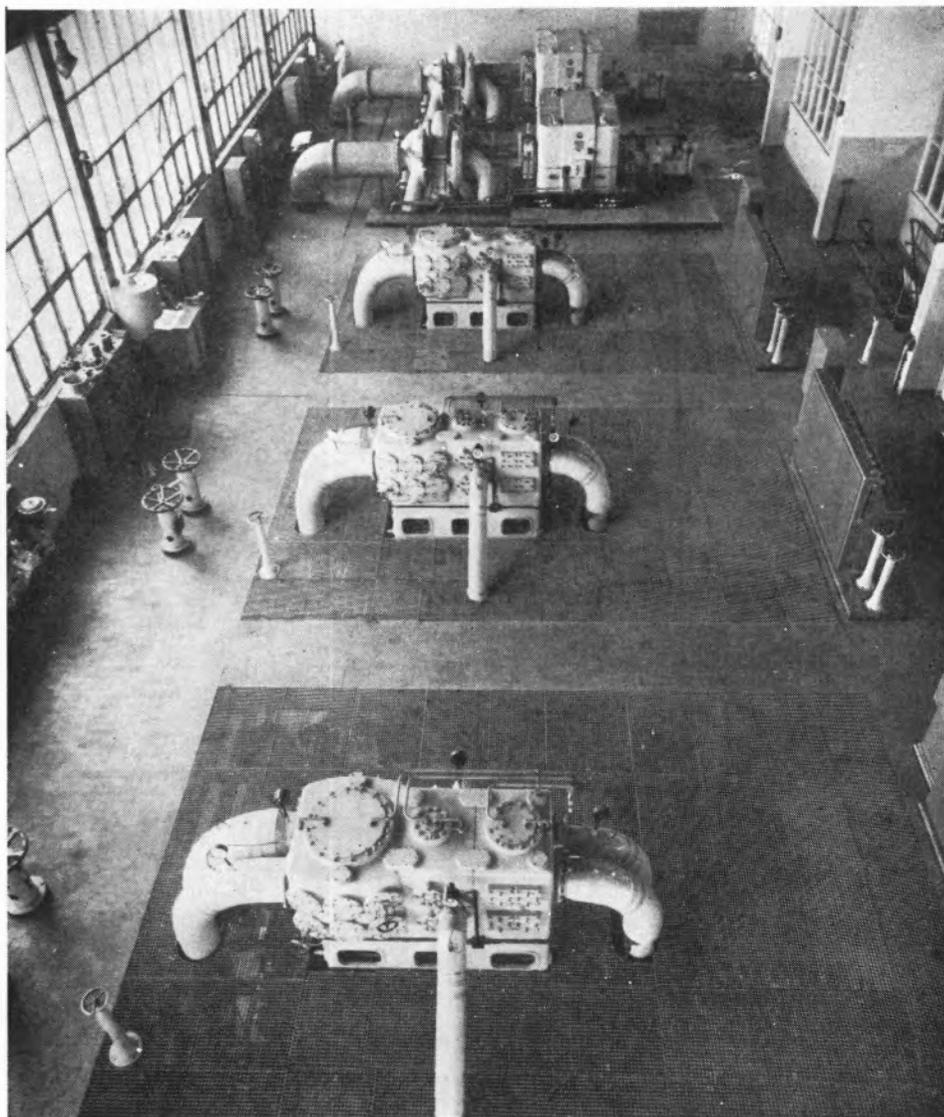


# SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S. A. R. L.

EMPREENHIMENTO 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



FRACCIONAMENTO  
DE AR — SALA DOS  
COMPRESSORES (2  
turbo-compressores de  
ar de 23 500 Nm<sup>3</sup>/h e  
3 compressores de oxigénio de 2 500 Nm<sup>3</sup>/h)

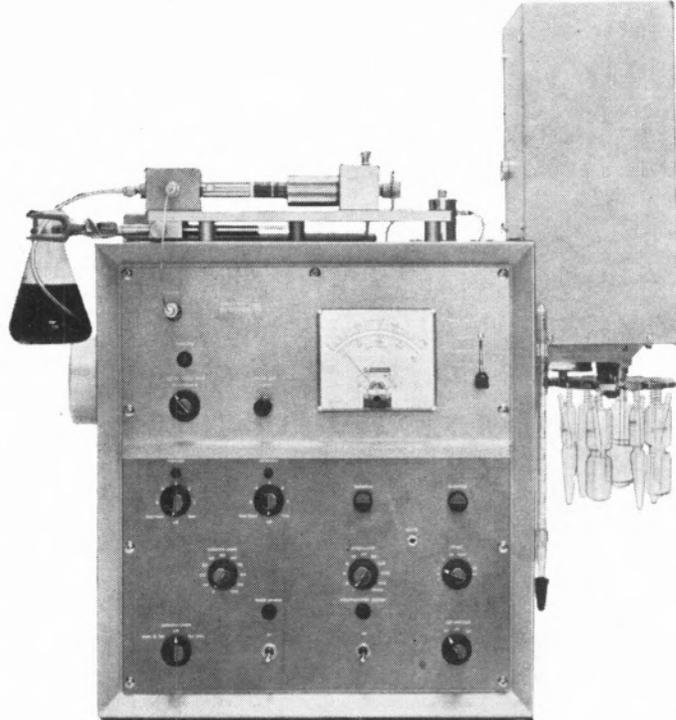
Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco;  
300 000 m<sup>3</sup>/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m<sup>3</sup>/dia de Oxigénio;  
40 000 m<sup>3</sup>/dia de Hidrogénio e 10 000 m<sup>3</sup>/dia de Azoto.

produções principais:

AMONÍACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas:

AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

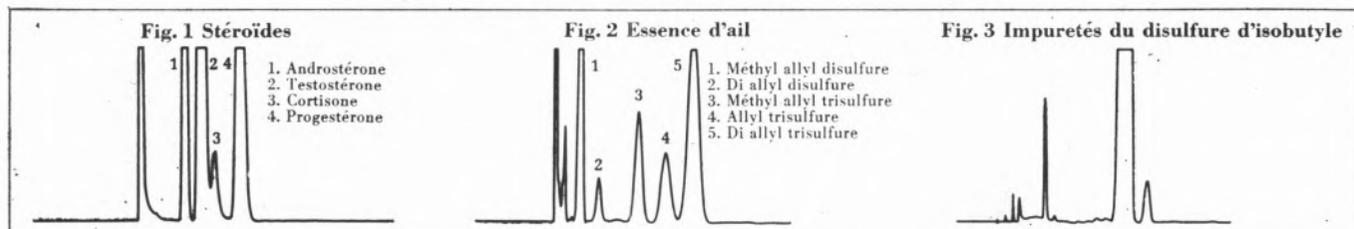


Aerograph  
apresenta

Autoprep 705



com  
detector de  
ionização  
de chama



Uma versão mais maleável do Autoprep 700, um cromatógrafo de fase gasosa de elevada eficácia podendo funcionar como preparativo e analítico

Algumas aplicações...

Isómeros cis-trans

Isómeros de constituição

Azeotropos

Padrões ultra-puros

Derivados sintéticos

Produtos naturais

Constituintes em vestígios



Representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª L.ª  
Rua Santo António, 137 - 145 — PORTO  
Rua Antero de Quental, 17 - 1.º — LISBOA

---

# MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA - A - NOVA      TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **carboneto de tungsténio** e todas as suas aplicações

produtos

**pábit**

*um sinónimo de alta qualidade*

---

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

---

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA,** S.A.R.L.

**FABRICADOS PELOS PROCESSOS "SOLVAY"**

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

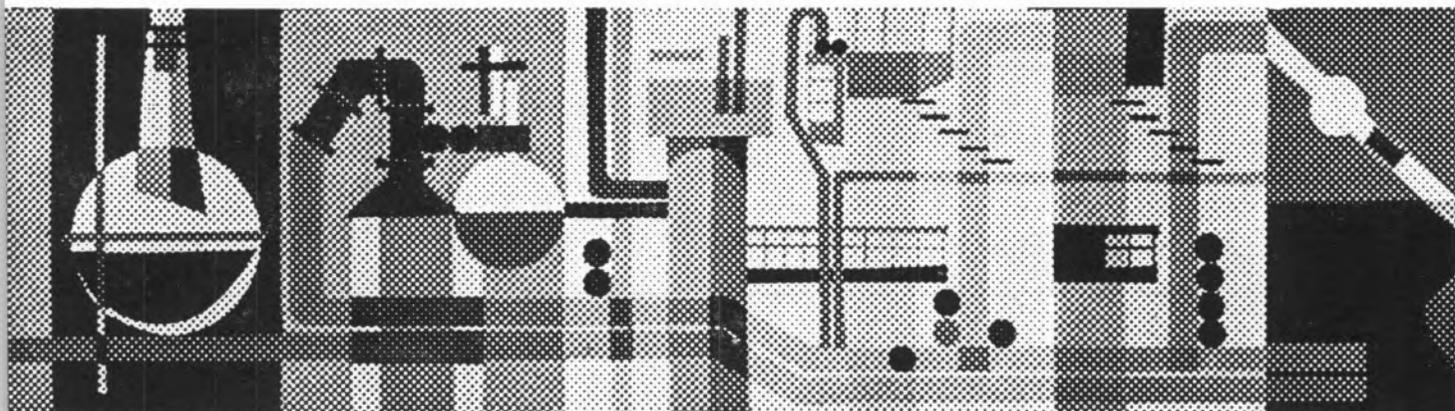
- **Ácido clorídrico**
- **Bicarbonato de sódio**
- **Carbonato de sódio**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de sódio**
- **Soda cáustica**
- **Silicato de sódio**
- **Tricloreto de etileno**

A SUA GAMA DE FABRICOS SERÁ BREVEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

- **Carbonato de sódio denso**

**à qual se seguirá a do clorato de sódio**

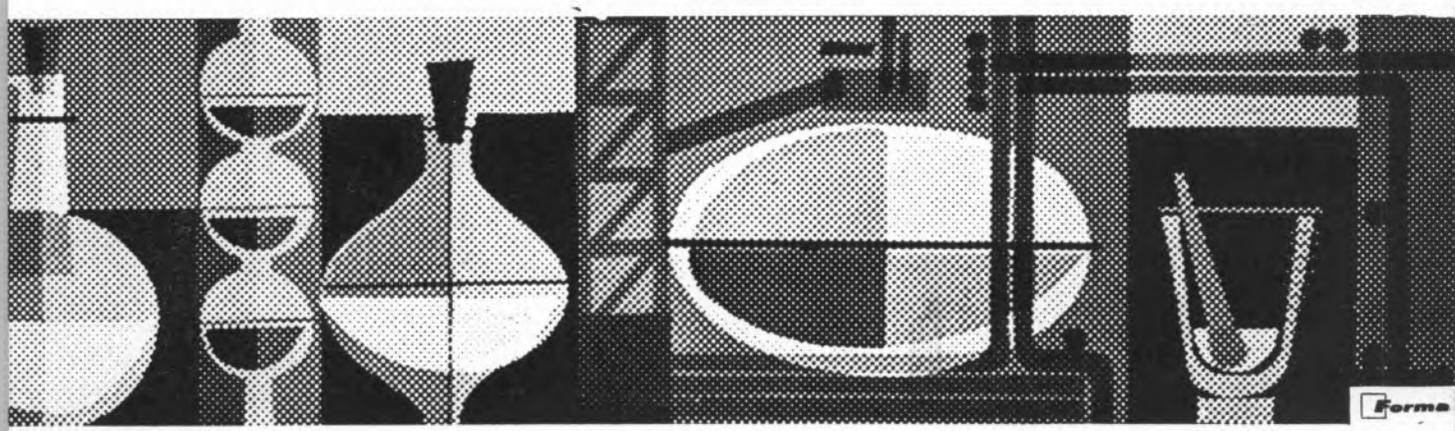
SEDE: PÓVOA DE STA. IRIA — TEL. 05 90 09 — ADMINISTRAÇÃO EM LISBOA: RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3 — TEL. 73 11 71



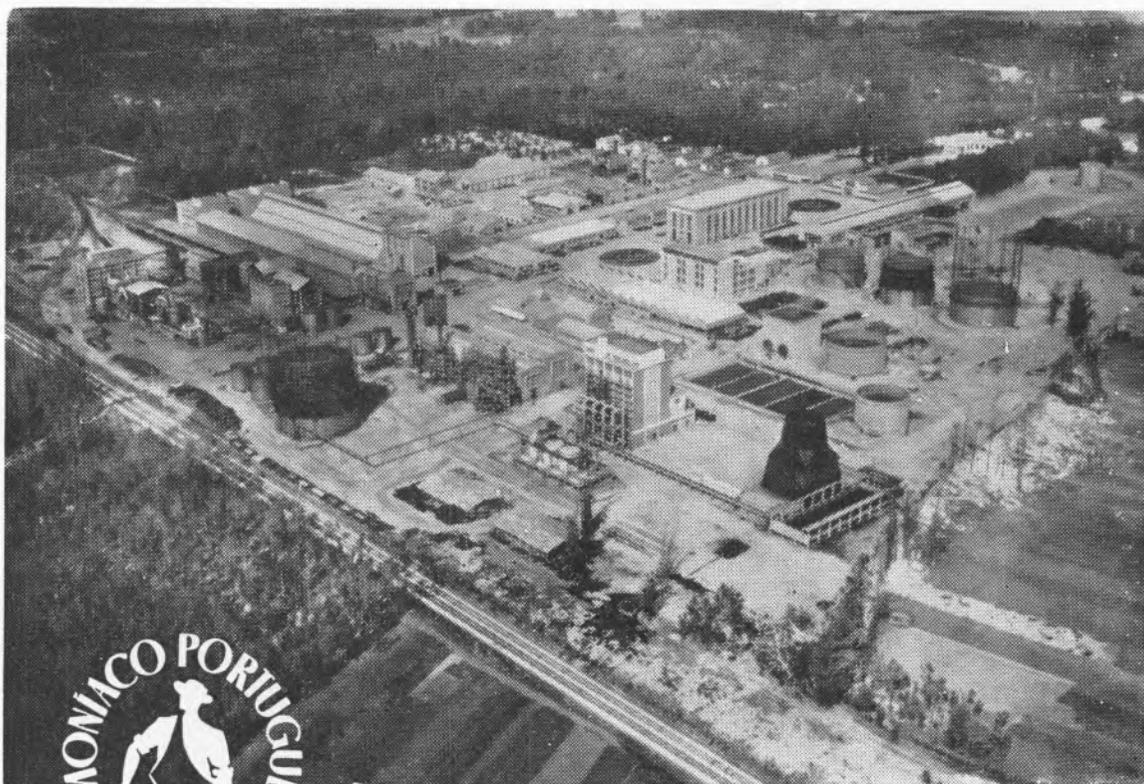


$$f(\omega) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = K_3 \frac{dx}{dt} + K_2 x + K_1 \int x dt$$



# "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**

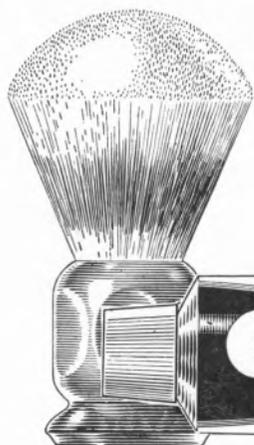
# Especial para a barba dura



creme de barbear

# Gibbs

**COM G-11**



**Gibbs** amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

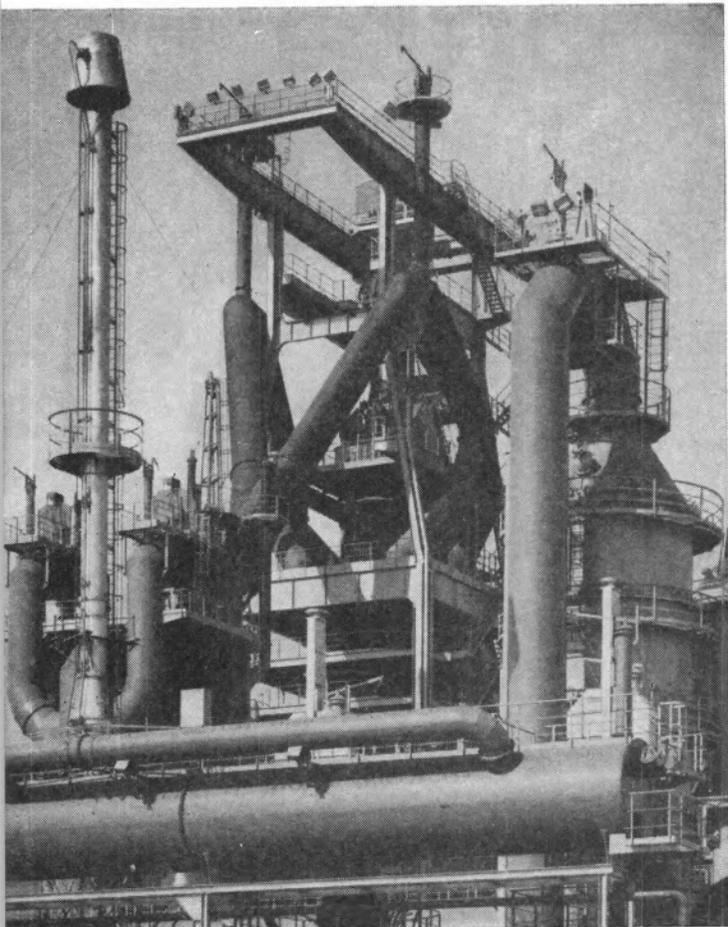
**Gibbs** permite-lhe escanhoar perfeitamente. Tão perfeitamente que fica bem barbeado durante todo o dia.

**Gibbs** contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.

**Gibbs**

PREÇO 15\$00

LEVER 83-GB-04



# **aço português produtos siderúrgicos**



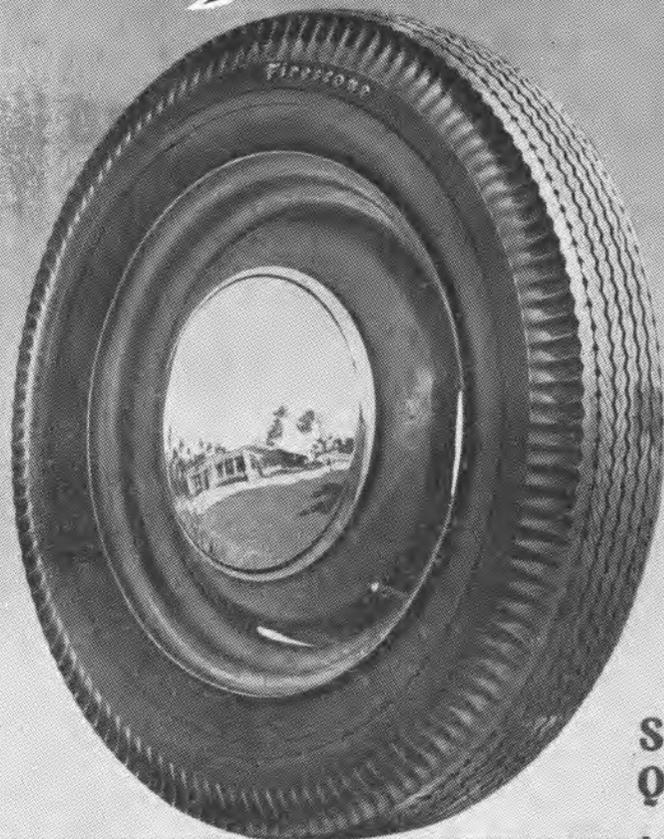


# **SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L**

**RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA**

---

pneus **Firestone**



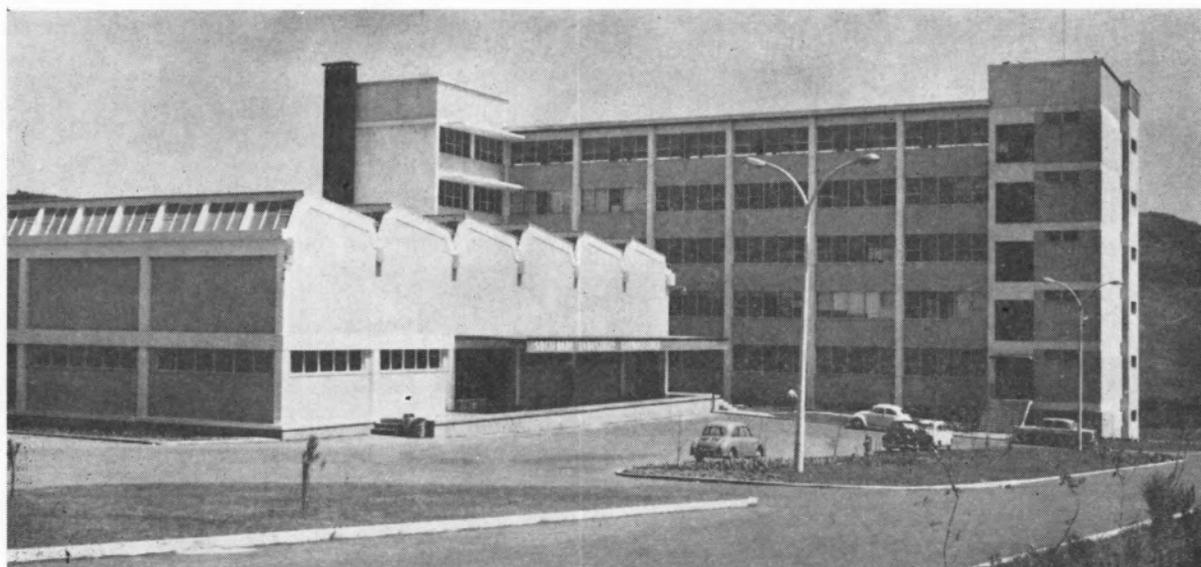
**SÍMBOLO DE  
QUALIDADE**

**FABRICADOS EM ALCOCHETE**

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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas instalações industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

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

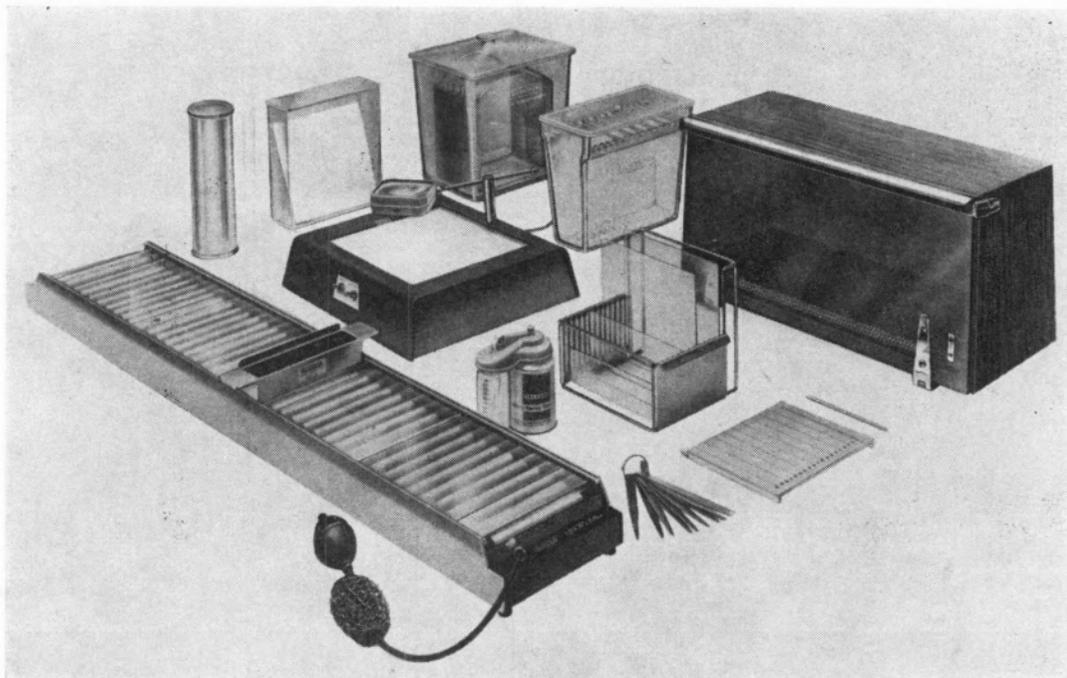
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

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

Equipamento completo para:

# CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA



FABRICANTES:

**SHANDON SCIENTIFIC, Co. — LONDON**

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

**SANITAS**



TRAV. DO CARMO, 11 - 1.º - TELEF. 36 11 82 - LISBOA

