

*Revista
Portuguesa
de
Química*

Editada pela
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA
E FÍSICA

VOL. I

DEZEMBRO 1958

N.º 4

Revista Portuguesa de Química

Editada pela
Sociedade Portuguesa de Química e Física

em continuação da
Revista de Química Pura e Aplicada

FUNDADA POR FERREIRA DA SILVA

Director: A. Herculano de Carvalho

Editor: J. Oliveira Cabral

VOL. I

DEZEMBRO DE 1958

N.º 4

Índice:

SEPARAÇÃO DO TECNÉCIO DE RÉNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA EM PAPEL (III) — <i>R. A. Guedes de Carvalho</i>	355
DETERMINAÇÃO DAS RESINAS NOS CORPOS GORDOS — <i>A. J. Morais</i>	363
SUBSÍDIOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE AMINOÁCIDOS POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL — <i>A. Lima</i>	371
TÉCNICA PARA OBSTAR À DESTRUIÇÃO DE AMINOÁCIDOS DE CEREAIS NO SEU ESTUDO CROMATOGRÁFICO — <i>A. Lima</i>	375
IDENTIFICAÇÃO E DOSEAMENTO DUM NOVO MEDICAMENTO LAXATIVO — O 4,4'-DIACE-TOXI-DIFENIL-(PIRIDIL-2)-METANO — <i>A. M. Leal e M. A. Constantino</i> ...	377
NORMAS PARA A COLABORAÇÃO NA REVISTA	379

SEPARAÇÃO DE TECNÉCIO DE RÉNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA EM PAPEL (*)

GUEDES DE CARVALHO, R. A.

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

CAPÍTULO 5

Conclusões gerais

Resumem-se neste capítulo as mais importantes conclusões obtidas e as hipóteses apresentadas para a interpretação dos fenómenos observados.

5.1 — Foi obtida uma excelente separação de rénio de tecnécio por electroforese usando como electrólito sulfato de hidrazina em meio alcalino. Utilizando-se uma mistura de sulfato e hidrato de hidrazina com pH compreendido entre 9 e 10 consegue-se um óptimo de separação (36 mm de afastamento das manchas em 90 minutos com uma tensão de 200 volts).

5.2 — Nesta mesma zona se verificou poder obter-se uma boa separação simultânea de rénio, tecnécio e molibdénio.

5.3 — Utilizando como electrólito uma solução de cloreto estanôso em ácido clorídrico normal, consegue-se uma boa separação de tecnécio de rénio. O primeiro caminha catiõnicamente e o segundo fica parcialmente retido na origem (ReO_2) enquanto o restante caminha aniõnicamente (provavelmente sob a forma de complexos diversos de Re (IV)). Se o meio for menos ácido (0,1 N) o tecnécio não é catiônico mas sim neutro (provavelmente TcO_2).

5.4 — A introdução de tiocianato nos ensaios com hidrazina não provocou qualquer alteração, enquanto que nos ensaios com cloreto estanôso provou que os complexos tiocianados de Re (IV) e Tc (IV) são aniônicos, comportando-se da mesma forma e não permitindo portanto uma separação.

5.5 — Em meio oxálico não se consegue separar um elemento do outro, mas prova-se que há já um começo de redução do tecnécio a frio, o

(*) As primeira e segunda partes deste artigo foram publicadas nos números 2 e 3 respectivamente deste volume.

qual parece ser favorecido pelo aquecimento ou pela presença de outro redutor fraco (ácido ascórbico).

5.6 — A presença de ácido tartárico juntamente com redutores (Cl_2Sn , hidrazina) favorece as separações obtidas, provavelmente devido à maior velocidade de migração dos complexos formados.

5.7 — A electroforese em estanita de potássio de uma solução de tecnécio fornece uma mancha neutra e outra aniônica sem qualquer ligação entre si, o que foi interpretado como uma dismutação na origem de Tc (VI) em Tc (IV) que fica retido como TcO_2 e em Tc (VII) que migra aniônicamente.

5.8 — Com o ácido hipofosforoso, a hidroxilamina, o ácido ascórbico e o ácido fórmico a redução só deverá dar-se a quente. Em quase todos estes casos notou-se um começo de redução do tecnécio às temperaturas baixas a que se trabalhou, sem que contudo fosse possível uma separação do rénio.

5.9 — A electroforese em meio clorídrico mesmo concentrado (10 M) não mostrou qualquer diferença no comportamento dos dois elementos, parecendo que nestas condições o tecnécio não é reduzido pelo ClH.

5.10 — Tratando as soluções de rénio e tecnécio com brometo estanoso e efectuando a electroforese em meio bromídrico, observam-se fenómenos semelhantes aos que se obtêm com o $\text{Cl}_2\text{Sn} + \text{ClH}$. Porém a separação é menos perfeita em meio bromídrico pois em certos casos o rénio tem também uma certa tendência catiónica o que provoca uma parcial sobreposição de manchas.

5.11 — Tratando a frio as soluções de rénio e tecnécio por ácido iodídrico (1 a 3 M) e efectuando a electroforese em IH (1 M) obtem-se uma excelente separação de tecnécio (que migra catiónicamente) de rénio que se mantém aniônico.

A redução de tecnécio por ácido iodídrico não tinha sido ainda descrita na literatura.

5.12 — Se as soluções de rénio e tecnécio forem tratadas por ácido bromídrico concentrado antes de efectuar a electroforese em meio bromídrico diluído (0,1 M), obtem-se uma bela separação de tecnécio (catiônico) de rénio (aniônico).

O fenómeno explica-se por uma redução do tecnécio a uma forma catiónica, enquanto que o rénio não é afectado. Esta redução tal como a anterior, também não tinha sido ainda descrita.

5.13 — Descreve-se uma técnica inédita de electroforese com gradiente de potencial de redox, empregando para isso uma solução de cloreto estânico e outra de cloreto estanoso. Conseguem-se algumas separações aceitáveis de molibdénio, rénio e tecnécio, mas torna-se necessário aperfeiçoar a técnica.

5.14 — A cromatografia usando etanol como eluente constitui um bom processo de separação de molibdénio ($R_F = 0$ a $0,10$) de rénio e tecnécio ($R_F = 0,30$ a $0,60$).

5.15 — Separações igualmente boas, ou até melhores, se conseguem com misturas de solventes orgânicos (acetona, etanol, butanol) e amónia.

5.16 — Observa-se que o R_F de molibdénio é fortemente influenciado pela quantidade de água existente no eluente (aumentando quando esta aumenta) enquanto que os do rénio e tecnécio quase não são alterados pela variação da água.

5.17 — Efectuando a eluição com uma solução amoniacal diluída obtém-se o molibdénio quase na frente do solvente enquanto que o rénio mantém o R_F dos ensaios anteriores ($0,80$ a $0,90$). Obtém-se assim uma separação dos dois elementos e o facto ainda não registado de um eluente em que o molibdénio apresenta um R_F maior que o rénio.

5.18 — A adição de hidrazina ao eluente amoniacal anterior quase não altera o R_F do molibdénio mas provoca uma acentuada descida no rénio. Quanto ao tecnécio é reduzido nestas condições e estende-se ao longo de uma zona que vai da origem até $0,55$ de R_F .

Consegue-se assim com uma solução constituída por 10 ml de amónia (11 M) e 90 ml de sulfato de hidrazina ($0,2$ M) uma separação dos três elementos (Mo-Tc-Re).

5.19 — Experimentando a eluição com soluções de sulfato de hidrazina de diferentes pH, observa-se que o aumento de pH não influencia o R_F do molibdénio, mas vai aumentando os R_F do tecnécio e rénio de tal forma que a partir de cerca de 10 as separações se tornam impossíveis.

O pH óptimo é, tal como em electroforese, o de $8,95$, em que se conseguem separar razoavelmente os três elementos.

5.20 — Empregando papel impregnado de sulfato e hidrato de hidrazina (pH = 8,95) obtém-se uma boa separação de tecnécio de rénio com uma simples eluição com etanol.

5.21 — A cromatografia empregando butanol saturado de ácido iodídrico (1,0 M) permite uma boa separação de tecnécio, que é reduzido e se apresenta numa zona de baixo R_F , de rénio que mantém o seu R_F nos valores habituais de 0,8 a 0,9.

5.22 — A cromatografia de soluções clorídricas de molibdénio reduzidas com Cl_2Sn usando como solvente n-butanol + ClH (1, 2 ou 4 N) permite obter uma separação de duas manchas que tudo leva a crer tratar-se de Mo (VI) e Mo (V), sendo a deste último a inferior em que o molibdénio se apresentará provavelmente como MoO^{+3} . Para uma acidez maior as duas manchas unem-se devido provavelmente à transformação do molibdénio em MoOCl_5^{-2} que tem um R_F muito maior do que a espécie anterior.

5.23 — A cromatografia do tecnécio em condições análogas às da alínea anterior vem demonstrar que a espécie iónica final obtida será provavelmente do tipo TcCl_6^{-2} , ou equivalente, e não catiónica como se depreendia dos resultados de electroforese. Deverá tratar-se de uma transformação gradual da espécie catiónica formada inicialmente. Parece posta de parte a hipótese que primeiramente ocorreu de supor que o Cl_2Sn reduziria o tecnécio à valência + 2.

5.24 — A execução de ensaios em condições semelhantes às de 5.22 mas adicionando ácido tartárico ao solvente, permitiu em meios de acidez 8 a 12 N obter três manchas que foram interpretadas como sendo uma de Mo (V) (provavelmente MoOCl_5^{-2}) e as outras duas de Mo (III) (provavelmente Mo^{+3} a inferior, e MoCl_6^{-3} ou MoCl_5^{-2} a intermédia). Poderá ainda encarar-se a hipótese, que parece pouco provável, de a mancha intermédia ser de Mo (IV) que se dismuta em Mo (III) e Mo (V).

5.25 — Os resultados da cromatografia em meio bromídrico (n-butanol + ácido bromídrico) de soluções de molibdénio e rénio tratadas com Br_2Sn , parece poderem interpretar-se como uma fixação da valência 5 para o molibdénio e da valência 4 para o rénio.

5.26 — Constatou-se que os R_F de Re (VII) aumentam com o tempo de eluição quando se usa n-butanol saturado de ClH (4 N), e diminuem com o tempo quando o eluente é n-butanol + ClH (10 N) (1:1).

5.27 — Admite-se a hipótese, embora remota, de uma mancha que se nota na frente do solvente nas primeiras fases da redução de Re (VII) por Cl_2Sn , ser de Re (VI).

5.28 — A localização da valência 5 do rénio nos cromatogramas é difícil de fazer dada a dismutação que sofre o Re (V) em Re (VII) e Re (IV) e a semelhança de valores dos R_F de todas estas valências que, por serem aniônicas, se encontram muito próximas umas das outras nos cromatogramas.

5.29 — A valência 4 do rénio nota-se pelo aparecimento de uma mancha amarela de baixo R_F (0,20 a 0,30), ou mesmo de uma mancha escura (ReO_2) que se fixa na origem. Estas manchas sofrem transformações graduais que serão interpretadas em alíneas seguintes.

5.30 — Se se admitir que o Re (III) obtido em solução clorídrica (10 N) pela adição de um excesso de cloreto cromoso não se alterou durante a cromatografia efectuada em n-butanol + ClH (10 N) em atmosfera inerte, deverá concluir-se que se trata de uma espécie aniônica com um R_F semelhante, embora ligeiramente superior, ao de Re (VII).

5.31 — Quando se cromatografavam soluções de Re (IV) observavam-se sempre uma mancha amarela de baixo R_F e uma incolor de elevado R_F , notando-se sempre uma zona de ligação entre ambas. Supoz-se a princípio que seria uma oxidação gradual de Re (IV) a Re (VII). Porém ensaios efectuados (4.^a experiência do capítulo 4) mostram que o Re (IV) em meio clorídrico 4 N existe em, pelo menos, dois estados iônicos que estão em equilíbrio em solução. Tendo essas duas espécies iônicas R_F diferentes, ao efectuar-se a cromatografia há um afastamento das duas o que rompe o equilíbrio e leva à transformação gradual da espécie inferior na espécie superior.

Em meio clorídrico de maior concentração (10 N) observa-se uma só mancha que se mantém durante a cromatografia,

5.32 — Admite-se que a mancha inferior possa ser de $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$ e a superior de $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{-4}$ formas activas de Re (IV) a que se sabe ser reduzida uma solução clorídrica de Re (VII).

Quanto à localização de $[\text{ReCl}_6]^{-2}$ determinou-se ser na zona superior do cromatograma.

5.33 — Para a transformação gradual das manchas escuras de ReO_2 nas amarelas, com passagem por uma espécie rosa nítida, dá-se uma explicação que parece satisfazer e estar de acordo com factos verificados por outros autores.

Seria um fenómeno inverso do da hidrólise dos complexos clorados de Re (IV), com passagem gradual de ReO_2 a $[\text{Re}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$ e, após transformações intermédias, a $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$.

5.34 — Ensaio cromatográfico efectuado com papel impregnado de resina permutadora iónica, provam que a mancha amarela de baixo R_F que a princípio se tinha suposto ser catiónica, é realmente aniónica. Foi este um dos factos que levou à interpretação de que essa mancha inferior era de $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{-2}$.

5.35 — Cita-se a existência de alguns complexos ainda não descritos na literatura: fosfato-Re (IV), lactato-Re (IV), citrato-Re (IV), formiato-Re (IV), piridina-Re (IV).

5.36 — Fez-se o estudo do comportamento cromatográfico e electroforético do complexo roxo cianêto-Re (IV) e concluiu-se que a espécie era catiónica, o que é muito raro, pois até ao momento só uma espécie catiónica de rénio tinha sido descrita por Lebedinsky [66], e obteve-se um interessante processo de separação de Re (VII) de Re (IV).

5.37 — Fez-se um estudo semelhante com o complexo piridina-Re (IV). Observaram-se três complexos: um catiónico, um aniónico e um neutro, que se separam mas que não se conseguiu caracterizar.

5.38 — Tendo-se experimentado um grande número de reagentes para o Re (IV) encontrou-se que a *alizarina S*, a *8-hidroxiquinoleína amoniacal* e o *ácido rubeânico* poderiam ser usados como reveladores do Re (IV) sobre o papel.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Guedes de Carvalho, R. A. — *Analytica Chimica Acta*, 16, 555 (1957).
- [2] Levi, M. e Lederer, M. — *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 4, 381 (1957).
- [3] Kern, S. — *Chemical News*, 36, 4, 114 (1877); 37, 33 (1878).
- [4] Mallet, G. — *American Chemical Journal*, 20, 776 (1898).
- [5] Noddack, W., Tacke, I. e Berg, O. — *Naturwissenschaften*, 13, 567 (1925).
- [6] Prandtl, W. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 39, 1049 (1926); *ibidem*, 40, 561 (1927).
- [7] Hevesy, G. von — *Chemical Reviews*, 3, 321 (1927).
- [8] Coster, D. e Hevesy, G. von — *Nature*, 111, 78 e 462 (1923).
- [9] Perrier, C. e Segrè, E. — *Journal of Chemical Physics*, 5, 712 (1937) e 7, 155 (1939).
- [10] Marinsky, J. A., Glendenin, L. E. e Coryell, C. D. — *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2781 (1947).
- [11] Paneth, F. A. — *Le Journal de Physique et le Radium*, 16, 753 (1955).
- [12] Seaborg, G. T. e Segrè, E. — *Physical Review*, 55, 808 (1939).
- [13] Segrè, E. e Wu, C. S. — *Physical Review*, 57, 552 (1940).
- [14] Sagane, R., Kojiwa, S., Mijawoto, G. e Ikawa, M. — *Physical Review*, 57, 1179 (1940).
- [15] Boyd, G. E. — *Record of Chemical Progress*, Spring Issue, 1951.
- [16] Sullivan, W. H., Sleight, N. R. e Gladrow, E. M. — *Physical Review*, 70, 778 (1946).
- [17] Edwards, J. E. e Pool, M. L. — *Physical Review*, 72, 384 (1947).
- [18] Lincoln, D. C. e Sullivan, W. H. — *National Nuclear Energy Series*, Divisão IV, Trabalho 99.
- [19] Schuman, R. P. — *National Nuclear Energy Series*, Divisão IV, Trabalho 100.
- [20] Motta, E. E., Boyd, G. E. e Larson, Q. V. — *Physical Review*, 72, 1270 (1947).
- [21] Parker, G. W., Reed, J. e Ruch, J. W., AECD-2043, Junho 1948.
- [22] Boyd, G. E. e Larson, Q. V. — *Journal of Physical Chemistry*, 60, 707 (1956).
- [23] Moore, C. E. — *Science*, 119, 449 (1954).
- [24] Merrill, P. W. — *Science*, 115, 484 (1952).
- [25] Jordan, P. — *Naturwissenschaften*, 40, 407 (1953).
- [26] Herr, W. — *Z. Naturforsch.*, 9A, 907 (1954).
- [27] Noddack, W. e Noddack, I. — *Angewandte Chemie*, 66, 752 (1954).
- [28] Alperovitch, E. e Miller, J. M. — *Nature*, 176, 299 (1955).
- [29] Smith, W. T., Cobble, J. W. e Boyd, G. E. — *Journal of the American Chemical Society*, 75, 5773 e 5777 (1953).
- [30] Boyd, G. E., Cobble, J. W., Nelson, C. M. e Smith Jr., W. T. — *Journal of the American Chemical Society*, 74, 553 (1952).
- [31] Gerlit, J. B. — *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf. 8/P/671*, (1955); (Some Chemical Properties of Technetium).
- [32] Miller, H. H. — *Polarographic Studies of the Reduction of Pertechnetate Ion in Aqueous Solutions*, (a publicar).
- [33] Perrier, C. e Segrè, E. — *Atti accad. Lincei*, 27, 579 (1938).
- [34] Flagg, J. F. e Bleidner, W. E. — *The Journal of Chemical Physics*, 13, 269 (1945).

- [35] Rulfs, C. L. e Meinke, W. W. — *Journal of the American Chemical Society*, 74, 235 (1952).
- [36] Duval, C. — *Traité de Micro-Analyse Minérale*, (tome II), 428, Paris (1955).
- [37] Tribalat, S. — *Analytica Chimica Acta*, 8, 22 (1953).
- [38] Goishi, W. e Libby, W. F. — *Journal of the American Chemical Society*, 74, 6109 (1952).
- [39] Rogers, L. B. — *Journal of the American Chemical Society*, 71, 1507 (1949).
- [40] Tribalat, S. e Beydon, J. — *Analytica Chimica Acta*, 8, 22 (1953).
- [41] Lederer, M. — *Analytica Chimica Acta*, 12, 146 (1955).
- [42] Edwards, J. E. e Pool, M. L. — *Physical Review*, 72, 384 (1947).
- [43] Boyd, G. E., Sites, J. R., Larson, Q. V. e Baldock, C. R. — *Physical Review*, 99, 1030 (1955).
- [44] Lederer, M. — *Introduction to Paper Electrophoresis*, Elsevier, Amsterdam (1955).
- [45] Bruninx, E., Eekhout, J. e Gillis, J. — *Analytica Chimica Acta*, 14, 74 (1956).
- [46] Müller, J., Pickering, W. F. e Ward, F. L. — *Analytica Chimica Acta*, 14, 538 (1956).
- [47] Parker, L. F. J. — *The Analyst*, 80, 638 (1955).
- [48] Hückel, W. — *Structural Chemistry of Inorganic Compounds* (I), Elsevier, 316, Amsterdam 1950.
- [49] Charlot, G. — *Théorie et Méthode Nouvelle d'Analyse Qualitative*, Masson & Cie., Paris, 1949.
- [50] Peter Regna — *in Encyclopedia of Chemical Technology*, (vol. II). Interscience Publishers, New York, 1948.
- [51] Rulfs, C. I. e Meyer, R. J. — *Journal of the American Chemical Society*, 77 4505 (1955).
- [52] Tribalat, S. — *Thèse*, Masson & Cie. Paris, 1949.
- [53] Candela, M. I., Hewitt, E. J. e Stevens, H. M. — *Analytica Chimica Acta*, 14 66 (1956).
- [54] Stevens, H. M. — *Analytica Chimica Acta*, 16, 435 (1957).
- [55] Kertes, S. e Lederer, M. — *Analytica Chimica Acta*, 15, 543 (1956).
- [56] Kertes, S. — (trabalho a publicar)
- [57] Nunes da Costa, M. e Carvalho, R. G. — *Journal of Chromatography*, 1, 47 (1958).
- [58] Maun, E. K. e Davidson, N. — *Journal of the American Chemical Society*, 72, 2254 (1950).
- [59] Jezowsky-Trzebiatowska, B. e Waïda, St. — *Bulletin de l'Académie des Sciences Polonaise*, Secção III, tomo II, n.º 5 (1954).
- [60] Jezowsky-Trzebiatowska, B. — *Proce Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego*, Séria B, n.º 39 (1953).
- [61] Lederer, M. — *Analytica Chimica Acta*, 12, 142 (1955).
- [62] Lederer, M. e Kertes, S. — *Analytica Chimica Acta*, 15, 226 (1956).
- [63] Debabrata, Sen e Priyadarajan, Rây — *Journal of the Indian Chemical Society*, 30, 171 (1953).
- [64] Debabrata, Sen e Priyadarajan, Rây — *Journal of the Indian Chemical Society*, 30, 181 (1953).
- [65] Morgan, G. e Davies, G. R. — *Journal of the American Chemical Society*, 1858 (1938).
- [66] Lebedinsky, V. V. e Ivanov-Emin, B. N. — *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 13, 204 (1943).

DETERMINAÇÃO DAS RESINAS NOS CORPOS GORDOS

MORAIS, A. J.

Laboratório da Estação Agrária do Porto
Porto - Portugal

Introdução

Na análise corrente de sabões e sabonetes, verifica-se, na determinação das substâncias resínicas, pelos métodos usualmente empregados, a existência de corpos resínicos em produtos em que não houve a sua adição.

Daqui a necessidade de se averiguar da existência ou não existência de corpos resínicos nas gorduras de origem vegetal normalmente usadas em saboaria, empregando as reacções qualitativas de LIEBERMANN — STORCH do FERRICIANETO e GRIFFON, e recorrendo ainda aos métodos quantitativos de MCNICOLL e de LEISTE e de STIEPEL.

Incidiram os nossos estudos sobre os seguintes corpos gordos de origem vegetal: azeite puro de oliveira, azeite refinado de oliveira, óleo de massas proveniente da desacidificação do azeite de oliveira, óleo de côco, óleo de bagaço extraído pelo sulfureto de carbono, óleo de palma e óleo de palmiste.

Paralelamente aplicaram-se, a título experimental, as mesmas reacções e os mesmos métodos a uma gordura de origem animal — o sebo.

Nos métodos quantitativos, além da determinação dos ácidos resínicos das amostras em estudo, fizeram-se, também, ensaios nas mesmas amostras com adição de crescentes quantidades de resina: 0,5-1,0-2,5 e 5,0 %.

Características Químicas

Determinaram-se algumas características químicas indispensáveis para a realização deste trabalho: Índice de saponificação e Insaponificável nas gorduras e nos respectivos ácidos gordos. Quadro I.

*Métodos**Qualitativos*

Liebermann Storch — A. S. T. M. Standards on Soaps and other detergents. Novembro 1949, pg. 498.

Ferricianeto -- Annales des falsifications n.º 22, ano 1929, pg. 609.

Griffon — Annales des falsifications n.º 24, ano 1931, pg. 558.

QUADRO I

Ref.	Tipos de gordura	Índice de saponificação %	Insaponificável %	Insaponificáveis ácidos gordos %
1	Azeite puro de oliveira	191,5	1,35	0,95
2	Azeite refinado	184,7	1,08	0,91
3	Óleo de massas da desacidificação do azeite	188,9	1,86	1,59
4	Óleo de côco	259,1	0,27	0,18
5	Óleo de bagaço	190,4	2,36	2,44
6	Óleo de palma	201,2	0,98	0,88
7	Óleo de palmiste	250,8	0,64	0,63
8	Sebo	206,1	0,78	0,74

Quantitativos

McNicol — A. S. T. M. Standards on Soaps and other detergents Novembro 1949, pg. 497.

Leiste e Stiepel — A única referência que encontramos a este método, vem descrita nos Annales de Chimie Analytique. Ano 1915, pg. 116, que é um resumo da revista alemã Seifensieder Zeit. 1914, pg. 1.233 segundo o Journ. of Soc. of Chem. Industry. Ano 1914, pg. 1.099.

«La graisse ou le savon sont dissous dans l'alcool, puis neutralisés par la soude alcoolique, et la masse obtenue par évaporation avec du sable fraîchement calciné est extraite par l'acétone contenant 2 p. 100 d'eau».

Consideramos esta referência pobre em pormenores que julgamos indispensáveis para a boa realização do método. No entanto, incluímo-lo no nosso trabalho para efeitos comparativos.

QUADRO II

Resultados obtidos empregando o método McNicoll

Ref.	Tipos de gordura	s/ resina (a)	c/ 0,5 % (a)	c/ 1 % (a)	c/ 2,5 % (a)	c/ 5 % (a)
1	Azeite puro de oliveira	1,11 0,11	1,70 0,70	2,28 1,28	3,75 2,75	6,10 5,10
2	Azeite refinado	1,15 0,15	1,74 0,74	2,13 1,13	3,77 2,77	6,23 5,23
3	Óleo de massas da desacidificação do azeite	1,93 0,93	2,58 1,58	3,06 2,06	4,52 3,52	7,09 6,09
4	Óleo de côco	1,05 0,05	1,50 0,50	2,10 1,10	3,53 2,53	5,99 4,99
5	Óleo de bagaço	4,19 3,19	5,00 4,00	5,32 4,32	7,09 6,09	9,35 8,35
6	Óleo de palma	1,20 0,20	1,65 0,65	2,16 1,16	3,60 2,60	5,14 4,14
7	Óleo de palmiste	1,38 0,38	1,74 0,74	2,33 1,33	3,71 2,71	6,17 5,17
8	Sebo	0,32 0	0,97 0	1,45 0,45	2,90 1,90	5,48 4,48

(a) Dedução de 1 % indicada pelo método.

Críticas dos resultados

As percentagens expressas em ácidos resínicos dadas pelo método McNicoll, nas gorduras em estudo sem adição de resina e depois da dedução de 1% nos resultados segundo indicação do autor do método, foram as seguintes: Quadro II e III.

No óleo de massas 0,93% e no óleo de bagaço 3,19% que correspondem a reacções qualitativas de Liebermann-Storch, Quadro IV, nitidamente positivas.

No azeite puro de oliveira 0,11 %, no azeite refinado 0,15%, no óleo de coco 0,05%, no óleo de palma 0,20%, no óleo de palmiste 0,38% e no sebo zero (o resultado obtido sem dedução de 1% foi de 0,32%). É evidente que os resultados foram positivos para todas as gorduras

QUADRO III

Resultados obtidos empregando o método McNicoll depois de subtrair 1 % e os ácidos resínicos adicionados

Ref.	Tipos de gordura	s/ resina	0,5 %	1,0 %	2,5 %	5,0 %	Média
1	Azeite puro de oliveira	0,11	0,20	0,28	0,25	0,10	0,19
2	Azeite refinado	0,15	0,24	0,13	0,27	0,23	0,20
3	Óleo de massas da de- sacidificação do azeite	0,93	1,08	1,06	1,02	1,09	1,04
4	Óleo de côco	0,05	0	0,10	0,03	0	0,04
5	Óleo de bagaço	3,19	3,50	3,33	3,59	3,35	3,39
6	Óleo de palma	0,20	0,15	0,16	0,10	0	0,12
7	Óleo de palmiste	0,38	0,24	0,33	0,21	0,17	0,27
8	Sebo	0	0	0	0	0	0

excepto para o sebo. Também é certo que o método mandando deduzir 1% aos resultados é bem explícito de que aquela dedução deve ser considerada como mais ou menos 1%.

Daqui se poderia concluir que os valores mínimo no óleo de coco — 0,05% — e máximo no óleo de palma — 0,38% — estariam dentro daquele erro. Assim não sucede porque comparando os resultados com a reacção de Liebermann-Storch aplicada às mesmas gorduras, verifica-se inteira concordância de resultados. Desta maneira, Quadro IV,

aquela reacção acusa vestígios de ácidos resínicos em todas as gorduras excepto no óleo de côco e no sebo. Este valor negativo encontrado para o óleo de côco, atendendo ao valor McNicoll achado 0,05 % é de aceitar e pode ter duas interpretações: ou não está dentro da sensibilidade da reacção ou então está dentro do erro do próprio método McNicoll.

QUADRO IV

Reacções cromáticas nos ácidos gordos (a)

Ref.	Tipos de gordura	Liebermann-Storch	Ferricianeto	Griffon
1	Azeite puro de oliveira	Vestígios muito leves	Vestígios	Vestígios
2	Azeite refinado	Vestígios leves	Vestígios	Vestígios
3	Óleo de massas da desacidificação do azeite	Positiva	Positiva	Positiva
4	Óleo de côco	Negativa	Vestígios muito leves	Vestígios muito leves
5	Óleo de bagaço	Positiva	Positiva	Positiva
6	Óleo de palma	Vestígios leves	Vestígios	Vestígios
7	Óleo de palmiste	Vestígios muito leves	Vestígios leves	Vestígios
8	Sebo (b)	Negativa	Vestígios	Vestígios leves

(a) Sensibilidade das reacções empregadas partindo de uma solução alcoólica de resina a 0,01 %

Liebermann-Storch 0,1 mg de resina

Ferricianeto 0,4 mg de resina

Griffon 0,015 mg de resina

(b) Fez-se a extracção do colesterol.

No Quadro III, estão expressos os resultados dados pelo método McNicoll depois de deduzidas as percentagens de 1 % e as diferentes quantidades crescentes de ácidos resínicos adicionadas. Notam-se nestes resultados flutuações de valores que se afastam ligeiramente para mais ou para menos dos valores já mencionados.

As reacções qualitativas do Ferricianeto e de Griffon, aplicadas às gorduras em estudo, deram resultados francamente positivos para o óleo de massas e para o óleo de bagaço. Nas restantes gorduras acusam vestígios de resina.

QUADRO V

Resultados obtidos empregando o método Leiste e Stiepel

Ref	Tipos de gordura	s/ resina (a)	c/ 0,5 % (a)	c/ 1 % (a)	c/ 2,5 % (a)	c/ 5 % (a)
1	Azeite puro de oliveira	1,42 0,07	1,79 0,35	2,26 0,81	2,74 1,39	3,78 2,43
2	Azeite refinado	1,05 - 0,03 (b)	1,65 0,59	2,01 0,93	2,35 1,27	3,24 2,16
3	Óleo de massas da desacidif. ca- ção do azeite	2,15 0,29	2,45 0,59	2,80 0,94	3,25 1,39	4,45 2,59
4	Óleo de côco	0,25 - 0,02	0,52 0,25	1,20 0,93	1,98 1,61	3,03 2,76
5	Óleo de bagaço	3,41 1,05	3,59 1,23	4,03 1,67	4,42 2,06	5,72 3,36
6	Óleo de palma	0,97 - 0,01	1,57 0,59	2,10 1,12	2,47 1,49	3,36 2,38
7	Óleo de palmiste	0,70 0,06	1,07 0,43	1,58 0,94	2,47 1,83	3,75 3,11
8	Sebo	0,79 - 0,08	1,30 0,52	1,63 0,85	2,15 1,37	3,20 2,42

(a) Subtração do insaponificável.

(b) Os resultados com o sinal (-) são negativos em virtude do insaponificável ser inferior ao resultado obtido.

O facto da reacção do Ferricianeto ter acusado vestígios no óleo de côco e no sebo não pode ser atribuída à sensibilidade do método porque esta reacção é menos sensível que a reacção Liebermann-Storch que deu, para aquelas gorduras, valores negativos. Para o caso do sebo no qual foi extraída, prèviamente, o colesterol, as reacções do Ferricianeto e de Griffon deviam ter sido negativas em virtude da não existência de substâncias resinóides naquela gordura.

Os resultados obtidos empregando o método de Leiste e Stiepel, Quadro V, nas condições em que este método foi realizado, mostram que a percentagem da resina extraída não é total e decresce com o aumento da resina adicionada. No entanto, existe proporção entre os valores encontrados que servem perfeitamente para pôr em evidência a existência de substâncias resinóides no óleo de massas e no óleo de bagaço cujos valores, depois de subtraído o insaponificável, foram respectivamente de 0,29 % e 1,05 %. Resultados estes proporcionalmente concordantes com os obtidos pelo método McNicoll.

Os outros resultados foram: azeite puro de oliveira 0,07 %, azeite refinado - 0,03 %, óleo de côco - 0,02 %, óleo de palma - 0,01 %, óleo de palmiste 0,06 % e sebo - 0,08 %.

Os valores negativos correspondem a resultados inferiores ao valor insaponificável respectivo. É de notar que o maior valor negativo 0,08 % se encontra no sebo.

Conclusões

- 1.º — As reacções qualitativas de Liebermann-Storch do Ferricianeto e Griffon, e os métodos quantitativos de McNicoll e Leiste e Stiepel, deram resultados nitidamente positivos para o óleo de massas proveniente da desacidificação do azeite e para o óleo de bagaço extraído pelo sulfureto de carbono. Conclui-se, portanto, que aqueles corpos gordos possuem na sua composição apreciáveis quantidades de substâncias resinóides.
- 2.º — Nas outras gorduras, o método de Leiste e Sipel, não revelou números susceptíveis de interpretação em virtude deste método, nas condições em que trabalhamos, não extrair totalmente a resina adicionada. Por outro lado, o método de McNicoll, bem como a reacção de Liebermann-Storch acusaram a presença de substâncias resinóides da ordem dos vestígios, excepto no óleo de côco e no sebo que foram negativos.
- 3.º — As reacções qualitativas do Ferricianeto e de Griffon, sòmente devem ter valor interpretativo no caso de serem francamente positivas, visto acusarem a presença de vestígios mesmo em gorduras como o sebo no qual os outros métodos nada revelaram.

SUBSÍDIOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE AMINOÁCIDOS POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL

LIMA, A.

Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos
Lisboa - Portugal

A importância dos aminoácidos, tal como de outras substâncias que interessam à vida, justifica sobejamente a atenção e aturado estudo que se lhes dedica, sobretudo mediante os proficientes processos cromatográficos.

São conhecidos os factores que podem influenciar a separação de uma mistura de aminoácidos por cromatografia em papel e que fazem variar o valor de R_f , que hoje se considera, para cada espécie molecular, propriedade tão específica e distintiva como o são o ponto de ebulição e de fusão.

Foi nosso intento esclarecer, ou relacionar a influência da temperatura em separações cromatográficas no papel. Embora não tivesse sido possível atingir tal desiderato, achamos vantajoso comunicar o resultado dos nossos ensaios.

Com o estudo de 40 aminoácidos preenchem-se algumas faltas nos quadros de valores de R_f citados pela bibliografia e apresentam-se os obtidos em determinadas condições de trabalho.

Utilizamos:

Soluções padrão de aminoácidos a 0,01M em álcool isopropílico a 10 %;

Papel Whwtman N.º 1.

Solventes:

Solução aquosa de fenol a 80 % (p/v);
Camada superior da mistura de n-butanol, ácido acético e água destilada nas proporções de 250:60:250 ml.

Revelador:

Solução de ninhidrina em acetona a 0,25 g por 100 ml.

Na separação cromatográfica seguiu-se a técnica ascendente colocando-se a 3 cm de extremidade da folha de papel cromatográfico, gotas de 0,01 ml das soluções padrão dos aminoácidos com intervalos de 3 cm.

Nas várias separações a frente do solvente percorreu 35 a 40 cm desde o ponto de aplicação das gotas.

Antes da utilização dos solventes as folhas de papel cromatográfico, contendo as gotas, mantiveram-se na câmara durante sensivelmente 16 horas, encontrando-se o seu interior saturado de vapor, de água, no caso do fenol, e dos vapores da camada inferior da mistura de n-butanol: ácido acético; água destilada, quando se usava como solvente a camada superior daquela mistura.

Nas separações com fenol, um pequeno copo com uma solução aquosa de cianeto de sódio, retardava a decomposição do fenol, em virtude do ácido cianídrico libertado.

Os ensaios decorreram a 19° C. e 24° C., não se excedendo uma variação de 0,5° C.

Após o percurso desejado, retiraram-se as folhas de papel da câmara e colocaram-se ao abrigo da luz em dependência arejada, até completo desaparecimento do solvente.

Pulverizaram-se as folhas com a solução de ninhidrina indicada e aguardou-se a revelação das manchas ao abrigo da luz. Alguns aminoácidos, porém, só se verificaram depois de introduzir os cromatogramas em estufa a 100-105° C. durante breves minutos.

Os valores de R_f obtidos em relação aos pontos médios das manchas, foram os seguintes:

AMINOÁCIDOS	VALORES DE R _f					
	Solução aquosa de fenol a 80 %			n-butanol: ácido acético: água destilada (250:60:250)		
	19.° C	24.° C.	Bibl.	19.° C	24.° C.	Bibl.
DL- α -Alanina	0,56	0,57	0,60	0,30	0,32	0,39
β -Alanina	0,63	0,65	0,66	0,37	0,38	—
Ac. DL- α -Amino-n-butírico ...	0,69	0,70	0,71	0,40	0,43	—
Ac. γ -Amino-n-butírico	0,72	0,74	0,77	0,44	0,47	—
Ac. DL- α -Amino-iso-butírico	0,71	0,72	0,74	0,47	0,48	—
Ac. β -Amino-iso-butírico	0,71	0,74	—	0,52	0,53	—
Ac. α -Amino octanóico	0,91	0,94	0,89	0,90	0,93	—
L-Arginina	0,70	0,70	0,89	0,19	0,20	0,19
L-Asparagina	0,41	0,43	0,40	0,18	0,18	—
Ac. DL-Aspártico	0,18	0,19	0,19	0,22	0,23	0,33
L-Cistina	0,24	0,26	—	0,11	0,13	0,17
DL-Citrulina	0,63	0,65	0,63	0,24	0,25	—
Ac. L-Cisteico	0,09	0,11	0,08	0,12	0,13	—
3:5-DI-iodo-L-tirosina	0,80	0,85	0,61	0,80	0,82	—
Etanolamina	0,72	0,73	0,89	0,40	0,39	—
Ac. L-Glutâmico	0,30	0,35	0,31	0,35	0,30	0,37
L-Glutamina	—	—	0,57	0,22	0,25	—
Glicina	0,42	0,43	0,41	0,23	0,25	0,33
Histamina	0,90	0,93	0,95	0,18	0,18	—
DL-Histidina	0,68	0,69	0,69	0,16	0,18	0,19
DL-Homocistina	0,45	0,45	—	0,21	0,23	—
L-Hidroxi prolina	0,68	0,69	0,63	0,24	0,27	—
DL-Isoleucina	0,85	0,86	0,84	0,70	0,73	0,68
DL-Leucina	0,86	0,87	0,81	0,74	0,75	0,72
L-Lisina	0,82	0,82	0,81	0,18	0,17	0,18
DL-Meteorina	0,80	0,80	0,81	0,59	0,55	0,57
DL-Meteorina sulfônica	0,66	0,65	0,70	0,32	0,35	0,34
DL-Meteorina sulfóxido	0,77	0,78	0,78	0,32	0,35	0,33
DL-l-Metilhistidina	0,86	0,86	0,87	0,17	0,20	—
DL-Norvalina	0,79	0,78	0,80	0,58	0,63	—
DL-Ornitina	—	—	0,79	0,16	0,17	—
DL- β -Fenilalanina	0,88	0,89	0,85	0,64	0,67	0,66
DL-Prolina	0,90	0,91	0,88	0,42	0,42	—
Sarcosina	0,74	0,76	—	0,30	0,32	—
DL-Serina	0,33	0,36	0,36	0,27	0,27	0,31
Taurina	0,41	0,47	0,41	0,23	0,23	0,29
DL-Treonina	0,55	0,51	0,50	0,35	0,34	0,36
DL-Trioptofano	0,78	0,80	0,75	0,60	0,63	0,61
DL-Tirosina	0,59	0,64	0,51	0,50	0,51	0,53
DL-Valina	0,75	0,77	0,75	0,58	0,57	0,56

TÉCNICA PARA OBSTAR À DESTRUIÇÃO DE AMINOÁCIDOS DE CEREAIS NO SEU ESTUDO CROMATOGRÁFICO

LIMA, A.

Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos
Lisboa - Portugal

Uma das principais dificuldades no estudo das proteínas das sementes dos cereais é a sua extracção. De facto, as proteínas encontram-se, nas sementes, associadas a outras substâncias tais como amido, lipídios, etc., com as quais formam, por vezes complexos.

Se é difícil conseguir a extracção das proteínas de sementes dos cereais sem se verificarem alterações na sua massa e estrutura, não é menos difícil o estudo dos seus aminoácidos, visto que se verifica a destruição de alguns por reacção do seu radical amino como radical aldeído dos açúcares — reacção de Maillard — originando a formação de huminas, cuja presença é facilmente reconhecível pela cor castanha do produto hidrolisado e, nalguns casos, pela existência de precipitado.

A eficiência dos modernos processos cromatográficos induziu-nos ao estudo de uma técnica de hidrólise ácida de cereais que permitisse revelar o maior número de aminoácidos. Baseia-se, fundamentalmente, esta técnica na eficiência da temperatura e pressão elevadas durante o processo de hidrólise e, ainda, na acção redutora do estanho que impede a formação de huminas.

A técnica consiste em:

Pesar 1 grama de farinha que se lança num frasco de Erlenmeyer de 50 mililitros. Juntar uma pequena porção de grenalha de estanho e 5 mililitros de ácido clorídrico 3 N. Rolhar o frasco algodão envolvido em gase e tratar em autoclave durante 6 horas a uma temperatura de sensivelmente 120° C. Após arrefecimento, filtrar para um tubo de ensaio e fazer passar através do líquido uma corrente de ácido sulfídrico a fim de precipitar o estanho. Filtrar e recolher o líquido num pequeno recipiente. Expulsar o ácido clorídrico em câmara de vazio o mais rapidamente possível.

Retomar o resíduo com 1 mililitro de álcool isopropílico a 10 % (em volume), filtrar e lavar com mais 0,5 mililitros de álcool isopropílico daquela diluição.

O líquido obtido deve ser cromatografado rapidamente porquanto, estando presentes açúcares, dá-se, passado algum tempo, a reacção do seu radical aldeído com o radical amino dos aminoácidos e a consequente formação de huminas que comunicam ao líquido o tom acastanhado.

Aplicámos a técnica descrita ao estudo qualitativo dos aminoácidos de formas cultivadas de trigos portugueses seguindo a cromatografia bidimensional ascendente. Na primeira direcção o solvente usado foi uma solução aquosa de fenol a 80 % e na segunda a camada superior de uma mistura de n-butanol, ácido acético e água destilada na proporção de 250 ml: 60 ml: 250ml. Assim, foi possível, após revelação dos cromatogramas com uma solução de ninhidrina em acetona a 0,25 gramas por 100 mililitros, distinguir os seguintes aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutâmico, alanina, cistina, di-iodo-L-tirosina, glicina, fenilalanina, leucina e/ou isoleucina, lisina, meteonina, prolina, serina, treonina, valina e, sob reserva, asparagina e arginina.

IDENTIFICAÇÃO E DOSEAMENTO DUM NOVO MEDICAMENTO LAXATIVO — O 4,4'-DIACETOXI-DIFENIL-(PIRIDIL-2)-METANO

LEAL, A. M. e CONSTANTINO, M. A.

Laboratórios da Companhia Portuguesa Higienc
Lisboa - Portugal

O diacetoxi-difenil-piridilmetano — cujos estudos farmacológicos e clínicos foram efectuados sobretudo por investigadores alemães (Schmidt, Fortsch, Stockmeier, etc.) — é um pó branco, cristalino, de p.f. 128° — 132°, insolúvel na água e no éter, solúvel nos ácidos diluídos e nalguns solventes orgânicos (acetona, cloroformio).

Praticamente, até agora, além do ponto de fusão, nenhuns elementos analíticos foram descritos, de modo a permitir a identificação deste novo medicamento, o seu ensaio de pureza e a sua determinação nos preparados galénicos industrializados (comprimidos e supositórios).

Experimentámos satisfatoriamente várias reacções funcionais (identificação dos grupos acetilo, piridínico e fenólico, por meio de técnicas clássicas); e ainda outras, efectuadas especialmente sobre a solução clorídrica diluída.

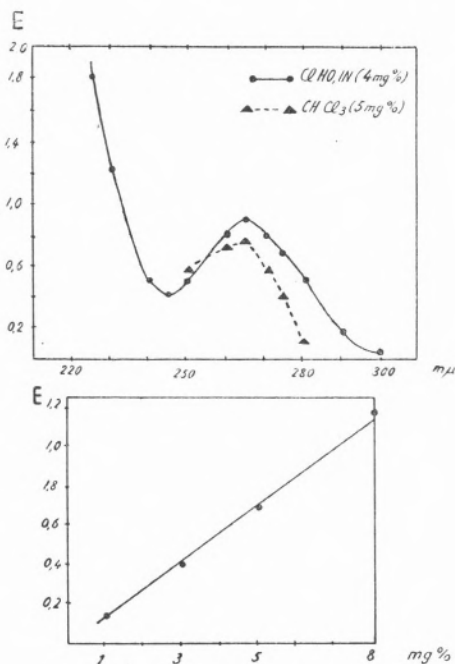
De interesse particular mostraram-se sobretudo as seguintes:

- 1) coloração vermelho-violácea com o ácido sulfúrico, concentrado, a frio, estável após diluição com álcool.
- 2) obtenção do picrato, em meio clorídrico, sob a forma de precipitado microcristalino, de p.f. = 140-142°.
- 3) obtenção do fenol correspondente, após saponificação com potassa alcoólica, a quente, e neutralização.
- 4) obtenção de precipitados, em meio clorídrico, com o iodo, sal de Reinecke e ácido sílico-túngstico.

Todas estas reacções de precipitação, possivelmente, poderão ter interesse em determinações quantitativas. Até agora, porém, só ensaiámos uma iodometria indirecta, em meio clorídrico (com eliminação do derivado iodado por filtração), que se mostrou de resultados irregulares; e um método ponderal, com ácido sílico-túngstico.

Este método foi experimentado em condições vizinhas das descritas na Farmacopeia Portuguesa para o cloridrato de tiamina, operando a frio, sobre cerca de 50 mg e lavando o precipitado só com água. Os resultados obtidos oscilaram entre 99,2 e 101,6% com valores médios vizinhos de 100%.

Esta técnica ponderal de doseamento do diacetoxi-difenil-piridil-metano, pode ser utilizada satisfatoriamente no ensaio de pureza do produto e na verificação dos preparados farmacêuticos (após esgotamento prévio, com ácido clorídrico diluído).



Foi também estudado o espectro de absorção no U.V. (em solução clorofórmica e em CIN N/10) tendo-se verificado a existência dum máximo na zona de 263-265 mμ.

O espectro obtido em CIN N/10 é o mais característico, apresentando, além do máximo referido, um mínimo a 245 mμ ($E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} = \pm 100$, $E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} = \pm 330$).

Ensaio com soluções clorofórmicas, de concentrações compreendidas entre 1 e 8 mg%, mostraram a possibilidade de efectuar doseamentos deste novo medicamento na zona vizinha de 3 a 5 mg% ($E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} = \pm 150$).

NORMAS PARA A COLABORAÇÃO NA «REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA»

1 - Natureza dos artigos

A «Revista Portuguesa de Química» publica artigos originais que, conforme a sua extensão e natureza, se podem considerar de várias classes:

A - Artigos com carácter de investigação científica;

B - Artigos de interesse geral, como biográficos, históricos, pedagógicos, etc.;

C - Comunicações apresentadas em reuniões dos Núcleos da Sociedade;

D - Conferências;

E - Comunicações ao Director da Revista;

F - Notas de laboratório.

2 - Título e autoria dos artigos

Os artigos das classes *A*, *B*, *C*, e *D* deverão ter um título o mais conciso possível, que exprima com precisão o contexto. Se for necessário, e para não tornar o título demasiadamente extenso, usa-se um subtítulo.

O título será seguido pelo nome do autor, ou autores, abreviado o mais possível com o uso de iniciais. Títulos académicos devem ser omitidos. Por baixo do nome do autor indicar-se-á o local em que o trabalho foi executado.

Artigos das classes *E* e *F* serão, por natureza, simplificados. O nome do autor, ou autores, e o local do trabalho indicar-se-ão no fim do artigo.

Se o artigo constitui uma comunicação em qualquer reunião científica, deve indicar-se na primeira página, em nota de fim, de página, a designação, data e local da reunião.

3 - Idioma utilizado

Os artigos devem ser escritos em português. Excepcionalmente, poderão ser aceites artigos em espanhol, francês, inglês ou alemão.

4 - *Sumário e resumos*

Todos os artigos das classes *A* e, eventualmente, *C* serão precedidos dum sumário, *escrito na mesma língua que o artigo*, em que se indique o motivo por que se fez a investigação, os resultados obtidos e o seu significado.

Os artigos serão seguidos por resumos em duas outras línguas, de preferência francês e inglês, mais breves que o sumário que precede o artigo. Se o artigo não foi escrito em português, um destes resumos será obrigatoriamente escrito em português.

5 - *Texto*

De todos os artigos seja qual for a sua classe, será enviado o original, dactilografado a dois espaços em papel de máquina de 27,7×21,5 cm, e uma cópia a papel químico. Deve-se utilizar uma só face de cada folha do papel de máquina e deixar-se, no lado esquerdo, uma margem de pelo menos 2,5 cm.

No texto dum artigo da classe *A* começar-se-á por parágrafos que descrevem o fim da investigação realizada e o processo adoptado para o atingir, seguindo-se a parte experimental e a sua discussão. Deve-se ser o mais conciso possível. Se o processo experimental já foi publicado, basta indicá-lo como referência bibliográfica; se se tratar de processos já conhecidos e simplesmente adaptados, basta uma descrição muito breve.

Nos artigos desta classe *A*, não são aconselháveis notas do fim de página; as indicações que seriam contidas nessas notas deverão ser incluídas no lugar próprio do texto.

Nos artigos da classe *B*, já são admissíveis notas do fim de página. Indicam-se essas notas com numeração corrida por um número usado como expoente. Inclui-se no original, logo a seguir à indicação da nota, o texto desta, separando-o do restante texto por dois traços horizontais.

Todo e qualquer agradecimento ou reconhecimento de trabalho executado por outrém será incluído em secção especial no fim do texto.

6 - *Referências bibliográficas*

Os antecedentes bibliográficos devem reduzir-se aos que tenham ligação directa com o trabalho, sendo-se o mais conciso possível nos comentários a eles feitos.

As citações bibliográficas obedecerão às seguintes normas: não se intercalam no texto; irão para o fim do artigo (classes *A*, *C*, *E*, e *F*), ou como nota do fim de página (classes *B* e *D*), com numeração seguida. O número correspondente à citação intercala-se no texto dentro de parêntesis. Na lista de bibliografia, os números dentro de parêntesis serão alinhados à esquerda com o resto do texto; se a indicação ocupar mais do que uma linha, as linhas seguintes serão recuadas.

O modo de indicar essas referências é o seguinte:

a) Referência a publicação periódica.

- 1.º – Nome do autor ou autores, simplificados com o uso de iniciais;
- 2.º – Nome do periódico, com a abreviação indicada em «List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts»;
- 3.º – Número do volume;
- 4.º – Número das páginas;
- 5.º – Ano da publicação.

Exemplo:

- [13] SUKAVA, A. J., e C. A. WINKLER, *Can. Journ. Chem.*, **33**, 961 (1955).

Se o autor é desconhecido, não se usa «anônimo», suprimi-se a parte relativa ao nome do autor.

Exemplo:

- [7] *Chem. Eng. News*, **31**, 319 (1953).

b) Referência a livros.

- 1.º – Nome do autor ou autores, simplificados com o uso de iniciais;
- 2.º – Título do livro, entre aspas;
- 3.º – Número do volume;
- 4.º – Número da edição, se houver mais do que uma;
- 5.º – Nome e localidade do editor;
- 6.º – Data de publicação;
- 7.º – Número das páginas com a referência que interessa.

Exemplo:

- [3] SZYMANOWITZ, R., «Colloidal Graphits», em «Colloidal Chemistry», vol. VI, por J. Alexander, Reinhold Publishing Corp., New York, **1945**, pág. 436-56.

c) Referência a patentes.

- 1.º - Nome do autor ou autores, simplificados com o uso de iniciais;
- 2.º - Empresa proprietária da patente;
- 3.º - Número e nacionalidade da patente;
- 4.º - Data de concessão da patente.

Exemplo:

[12] THURSTON, J. T. (para American Cyanamid Co.), Patente norte-americanos n^o2525247 (10 de Out., 1950).

7 - *Discussão*

No fim dos artigos da classe C será incluída a discussão que possa ter havido acerca da comunicação na reunião em que foi apresentada.

8 - *Expressões matemáticas - Fórmulas - Nomenclatura*

Deve ter-se o máximo cuidado na escrita das expressões matemáticas. Devem indicar-se com clareza os expoentes, letras maiúsculas e minúsculas, índices inferiores e superiores. Evite-se a repetição de expressões complicadas, representando-as com símbolos simples. As letras gregas e símbolos pouco usuais indicar-se-ão por extenso na margem do texto. É conveniente utilizar expoentes fraccionários em vez de sinais de radicais e o traço / para fracções, quando o seu uso possa economizar espaço vertical.

As equações, quer matemáticas, quer químicas, serão numeradas consecutivamente, para fácil referência.

Fórmulas de compostos que não possam ser facilmente representadas em caracteres de imprensa devem ser enviadas em desenho.

Na nomenclatura química usar-se-á, tanto quanto possível, a nomenclaturada U. I. Q. P. A. Na ausência de regras de nomenclatura ou para simplificação do nome do composto, poder-se-á usar um nome de uso corrente, desde que esse nome seja definido na primeira vez que for usado.

Sempre que possível, é conveniente usar unidades do sistema Giorgi racionalizado ou as unidades habituais o caso particular a que o artigo se refira. Devem ser dadas dimensões para todos os termos menos usuais. Se se usar uma nomenclatura ou simbolismo especializado, é conveniente incluir no fim do texto, antes da bibliografia, uma secção de «Nomenclatura», com a definição e as dimensões de todos os termos utilizados.

9 - Tabelas - Gráficos - Figuras

Não se devem empregar, salvo casos excepcionais, tabelas e gráficos para exprimir o mesmo. Escolha-se a forma mais expressiva para o fim em vista.

As tabelas devem ter um título apropriado e ser numeradas consecutivamente, usando a numeração romana. No texto incluir-se-á só a indicação da tabela e o número respectivo. Como as tabelas são compostas à parte, devem ser dactilografadas a dois espaços, com margem largas e em folhas separadas.

Reduza-se ao mínimo o número de gráficos, incluindo num só tanto quanto o permita a clareza, as curvas que possam ser referidas ao mesmo sistema de coordenadas.

Os gráficos e desenhos devem ser executados a tinta da China em papel branco ou vegetal, com dimensões duplas ou triplas das que deverão aparecer no texto, atendendo às dimensões das páginas da Revista.

Nos gráficos, a cercadura e as curvas devem ser feitas a traço suficientemente grosso para sobressaírem bem na figura impressa reduzida. Outras linhas para coordenação, se forem necessárias, devem ser feitas a traço fino e suficientemente espaçadas. Indicam-se sempre os pontos experimentais e, se houver mais do que uma curva no mesmo gráfico, os pontos serão marcados de modo a distingui-las fácil e rapidamente.

Figuras e gráficos serão numerados consecutivamente em numeração árabe. No texto, indica-se só o número da figura ou gráfico. As legendas que lhes correspondem são dactilografadas a dois espaços em folha separada.

Letras e números nas figuras ou gráficos terão, pelo menos, 3-4,5 mm de altura, para atender à redução de 1/2 a 1/3 na gravura.

Fotografias a reproduzir devem ter grande nitidez e contraste e ser enviadas em papel brilhante com o formato de bilhete-postal, pelo menos. Quanto a título, numeração e legendas das fotografias, sigam-se as mesmas indicações que para figuras e gráficos.

10 - Provas

Aos autores só serão enviadas provas a granel, que devem ser devolvidas, devidamente corrigidas e juntamente com o original do trabalho, no prazo máximo de 8 dias a contar da data de expedição. Passado esse prazo, o trabalho será publicado sem correcções feitas pelo autor, ou autores. Na correcção de provas, não se admitem modificações do texto original.

Separação de tecnécio de rénio por electroforese e cromatografia em papel (I)	
<i>R. A. G. Carvalho</i>	137
Alguns métodos novos de doseamento da cloropromazina em preparados farmacêuticos	
<i>M. Lopes e A. M. Leal</i>	203
A indústria de curtumes-Evolução e aspectos químicos	
<i>A. P. C. Amado</i>	209
Crítica de livros	227

Número 3

Detecção da massa de tomate incorporada na massa de pimentão	
<i>E. S. L. T. Castro</i>	231
Separação do tecnécio de rénio por electroforese e cromatografia em papel (II)	
<i>R. A. C. Carvalho</i>	233
Contribuição para o esclarecimento da estrutura do visnagano	
<i>A. J. C. Ralha e A. P. Teixeira</i>	305
La méthode absorptiométrique dans l'identification des bitumes asphaltiques — influence de leurs constituantes	
<i>A. V. Seabra</i>	331
Estudo espectrofotométrico do sistema ferro III-Ácido láctico	
<i>A. A. S. Pimenta e M. M. Silva Carmo</i>	345

Número 4

Separação do tecnécio de rénio por electroforese e cromatografia em papel (III)	
<i>R. A. G. Carvalho</i>	335
Determinação das resinas nos corpos gordos	
<i>A. J. Morais</i>	363
Subsídios para a identificação de amoniácidos por cromatografia em papel	
<i>A. Lima</i>	371
Técnica para obstar à destruição de aminoácidos de cereais no seu estudo cromatográfico	
<i>A. Lima</i>	375
Identificação e doseamento dum novo medicamento laxativo — o 4,4'-Diacetoxi-difenil-(piridil-2)-metano	
<i>A. M. Leal e M. A. Constantino</i>	377
Normas para a colaboração na Revista	379

Índices dos Autores

- ALMEIDA, L. — 101
AMADO, A. P. G. — 209
BARREIRA, F. — 73
BARROS, M.I. — 101
BRITO, L. — 5
CARMO, M. M. S. — 345
CARVALHO, A. H. — 7
CARVALHO, R. A. G. — 49, 77, 137
COELHO, A. F. M. — 61
COELHO, F. P. — 45
CONSTANTINO, M. A. — 377
CRESPINO, V. P. — 45
FONSECA, M. H. R. — 15
FORJAZ, A. — 5
GOUVEIA, A. J. A. — 15
GOUVEIA, A. P. — 15
GRADE, M. R. S. — 101
JACOBSON, K. — 37
LARANJEIRA, M. — 73
LEAL, A. M. — 203, 377
LIMA, A. — 371, 375
LOPES, M. — 203
MANSO, L. — 5
MORAIS, A. J. — 363
NETTO, I. — 121
PIMENTA, A. A. S. — 345
RALHA, A. J. C. — 57, 305
ROLÃO, J. P. — 131
SEABRA, A. V. — 331
SILVA, M. T. — 61
TEIXEIRA, A. P. — 305
VEIGA, J. S. — 45

