

*Revista
Portuguesa
de
Química*

Editada pela
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA
E FÍSICA

VOL. II

JULHO 1959

N.º 1

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. II

JULHO DE 1959

N.º 1

Índice:

POSSÍVEIS INTERMEDIÁRIOS NUMA REACÇÃO DE COR DO ERGOSTEROL E DO 7-DE- -HIDRO-COLESTEROL — <i>Alfredo P. Gouveia, Maria Helena R. Fonseca</i> <i>e A. J. A. de Gouveia</i>	3
ACETALS MACROCYCLIQUES 1,3,6 TRIOXOCANE ET 1.3 DIOXEPANE — <i>Pierre A.</i> <i>Laurent et Pierre Tarte</i>	17
THACTION OF IOZINING RADIATIONS (X RAYS AND ALPHA PARTICLES) ON AQUEOUS SOLUTIONS OF INDIGOCARMIN (*) — <i>M. C. Anta, M. L. Roda Santos</i> <i>and M. A. Paías</i>	29
SEPARAÇÃO DE NÍOBIO, TÂNTALO E TITÂNIO POR CROMATOGRÁFIA EM PAPEL — <i>J. M.</i> <i>Peixoto Cabral</i>	51
ACERCA DO ENSINO DA QUÍMICA NAS FACULDADES DE CIÊNCIAS — <i>Kurt Jacobsohn</i>	67

*Revista
Portuguesa
de
Química*

Editada pela
SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA
E FÍSICA

VOL. II

1959



POSSÍVEIS INTERMEDIÁRIOS NUMA REACÇÃO DE COR DO ERGOSTEROL E DO 7-DE-HIDRO-COLESTEROL

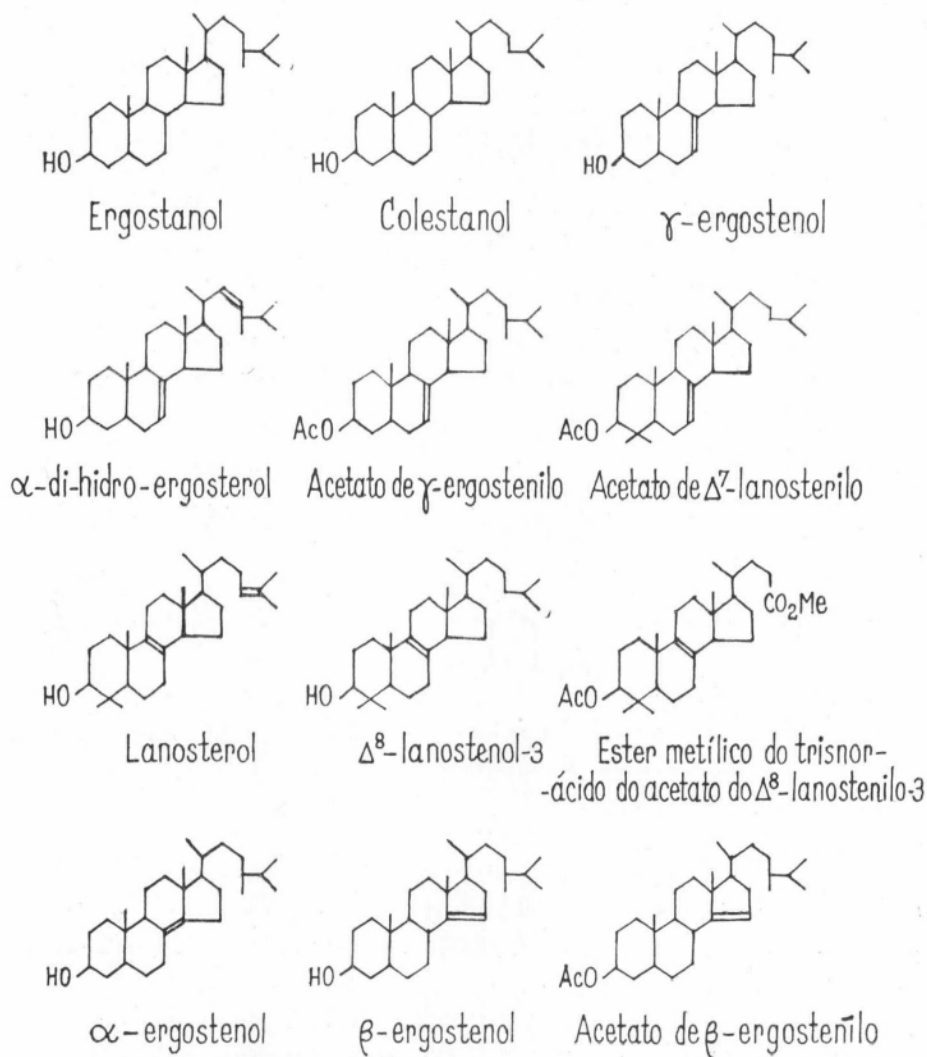
ALFREDO P. GOUVEIA, MARIA HELENA R. FONSECA
e A. J. A. de GOUVEIA

*Centro de Estudos de Química e Agrupamento Científico de Estudos Ultramarinos,
Laboratório Químico da Universidade de Coimbra — Portugal*

Estabelecemos, anteriormente, (1), que o ergosterol e o 7-de-hidro-colesterol, em dicloreto de etileno, ou solventes similares, por acção prévia de reagentes de adição à ligação etilénica — tais como o iodo, ácido perbenzoico, tetranitrometano, etc. — seguida de adição duma solução concentrada de tricloreto de antimónio, dá origem a uma cor rósea, intensa, λ_{\max} 520 m μ , $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 640$. Fundamentados na especificidade da reacção, na estabilidade da cor e na elevada intensidade da bem definida banda de absorção, fixámos as condições de aplicação desta reacção, a determinações quantitativas das provitaminas D.

Neste trabalho, de que apresentámos uma comunicação ao XXIV Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências (Madrid, 1958), consideramos a natureza desta reacção, *via* ácido perbenzoico ou iodo.

Esta reacção é altamente específica do sistema insaturado, conjugado, endocíclico, do ergosterol, do 7-de-hidro-colesterol e doutros esteróis, com a mesma insaturação. Com o fim de verificar esta especificidade e de obter indicações precisas do mecanismo desta reacção, por identificação de possíveis intermediários, fizemos um estudo exaustivo do comportamento dum grande número de esteróides, com grupos funcionais e insaturação de vários tipos, usando os tratamentos com ácido perbenzoico e iodo (1).

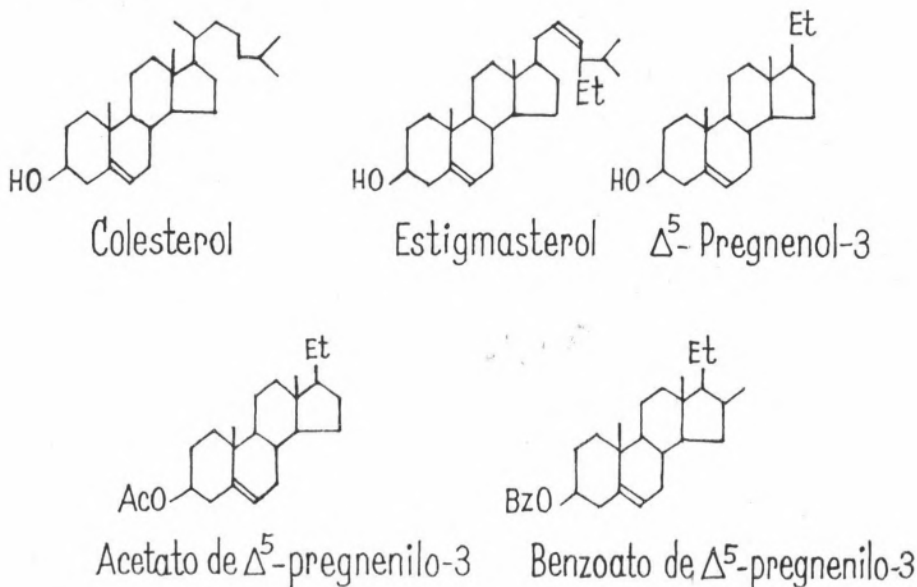


QUADRO 1.º

Parte dos esteroides foram preparados e purificados no laboratório pelos métodos indicados na literatura (2), outra parte foi-nos amavelmente cedida pelos professores T. Reichstein e D. H. R. Barton, a quem apresentamos os nossos melhores agradecimentos.

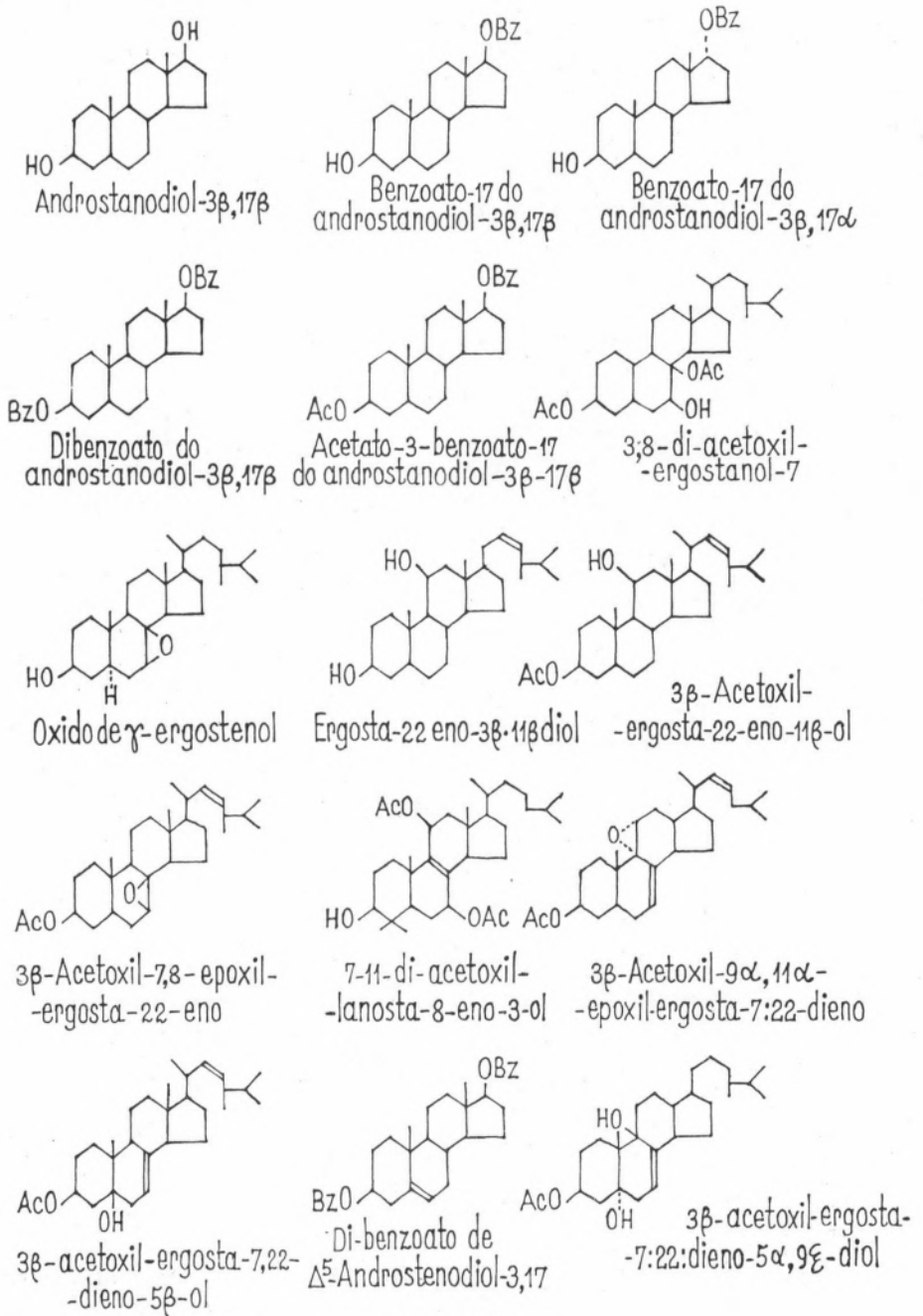
*
* *
*

Esteroides saturados (ergostanol, colestanol) e esteroides com uma ligação etilénica, endocíclica, ou exocíclica, separada do grupo hidroxilo, na posição 3, pelo menos, por três átomos de carbono (γ , α e β -ergosterol, α -di-hidro-ergosterol, lanosterol e respectivos acetatos e benzoatos) (Quadro 1.º) dão ensaios negativos. O colesterol (1 e 2 por cento), o estigmasterol e outros esteroides, com insaturação na posição 5, 6, (Quadro 2.º) também não dão cor, durante 10 minutos.



QUADRO 2.º

A presença de dois ou mais grupos hidroxilos (ou dos respectivos acetatos ou benzoatos), ou de epóxido, em sistemas saturados, ou mesmo em compostos insaturados que não afectem, simultaneamente, as posições 5, 6, 7 e 8, dão ensaio negativo (Quadro 3.º). Esteroides,



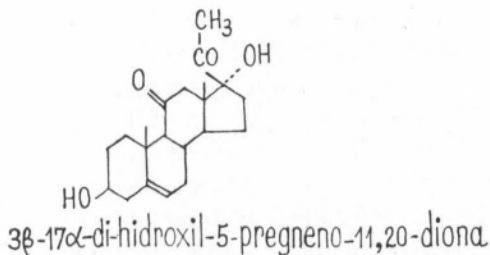
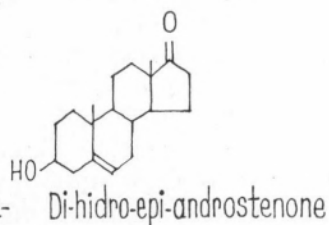
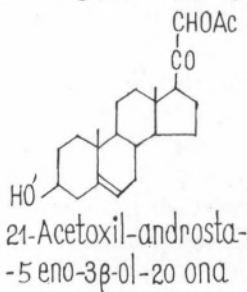
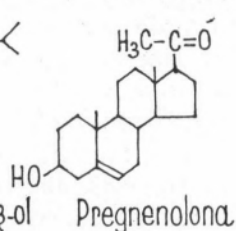
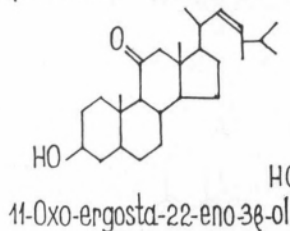
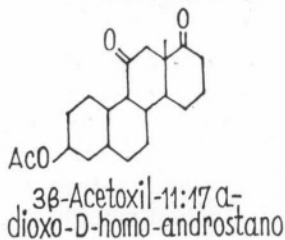
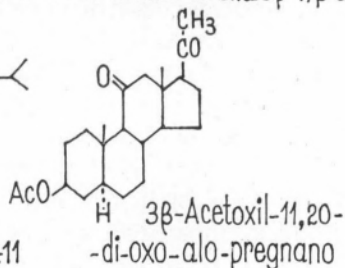
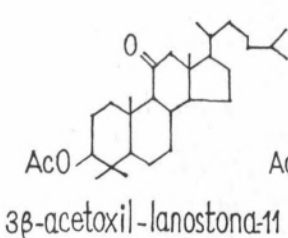
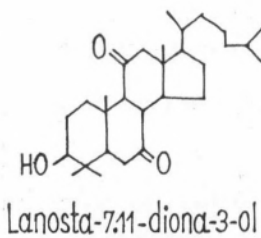
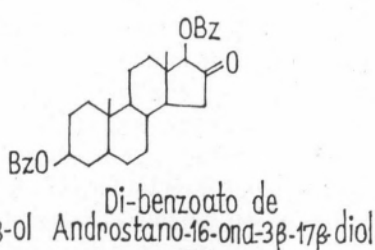
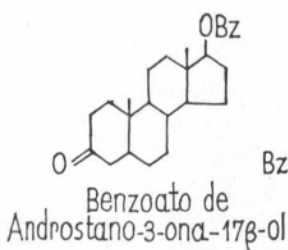
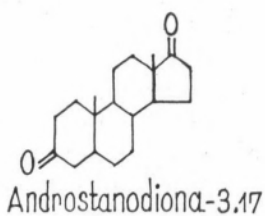
QUADRO 3.º

com grupos cetónicos, em sistemas saturados, ou com insaturações isoladas (Quadro 4.^o); cetonas insaturadas α , β , como o importante grupo de hormonas (Quadro 5.^o) (testosterona, progesterona, cortisona e 17-hidroxil-corticosterona); dicetonas insaturadas, conjugadas, com as insaturações estendidas aos aneis *B* e *C* (Quadro 5.^o); todos estes compostos dão também ensaio negativo. Não dão cor os homólogos do per-hidro-1,2-ciclopenteno-fenantreno (colestano, copostrano, alopregnano), ou os hidrocarbonetos com uma ligação dupla (Δ^4 - colesteno, Δ^2 - colesteno, 3-etileno-colestano), ou alguns derivados halogenados (5 α -cloro-colestano, 5 β , 6 α -dibromo-colestano, cloreto de colestero), e ainda *seco*-derivados, como o ácido 2,3-*seco*-colestanol-dicarboxílico, (Quadro 6.^o).

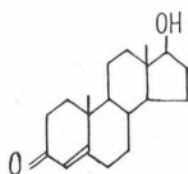
Assim, os esteroides saturados, com grupos hidroxílicos ou cetónicos, os esteroides com uma ou mais ligações etilénicas isoladas, endo ou exocíclicas, não conjugadas com carbinois, os esteroides cetónicos, insaturados α , β , ou dicetónicos insaturados, ou ainda os hidrocarbonetos relacionados ou os seus derivados halogenados, não dão a reacção de cor.

Aparece cor quando os compostos apresentam insaturação conjugada, entre átomos de carbono, mas a distribuição de duas ou três ligações duplas conjugadas, em dois aneis, dá em geral uma cor fraca, amarela, com o máximo principal de absorção entre 400 e 450 $m\mu$. A vitamina D₂, com um sistema triénico, resultante da ruptura do anel *B*, dá cor amarela com o máximo de absorção principal em 450 $m\mu$ (Quadro 7.^o). Insaturação nos aneis *B* e *C*, conjuntamente, com o grupo de peróxido, dá origem a cores vermelhas (peróxido de de-hidro-ergosterol e respectivo acetato) (Quadro 8.^o). Só os compostos apresentados no Quadro 9.^o deram origem à cor rósea, com máximo em 520 $m\mu$. O ergosterol, ou o acetato, ou o eter metílico, e o 7-de-hidro-colesterol, por tratamento prévio com ácido perbenzoico, ou por tratamento simultâneo com iodo e solução concentrada de tricloreto de antimónio; os dois peróxidos e o cerevisterol dão reacção imediata com a solução concentrada de tricloreto de antimónio, sem ser necessário o tratamento com ácido perbenzoico ou iodo, (Quadro 9.^o).

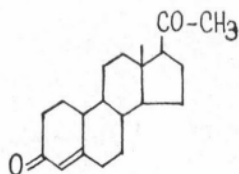
Parece que a reacção de cor do ergosterol, e derivados, e do 7-de-hidro-colesterol, com o ácido perbenzoico, deverá ter lugar por intermédio dum composto com estrutura semelhante à do cerevisterol ou do peróxido de ergosterol. A formação deste intermediário é indicada pela necessidade da actuação, durante um certo tempo, do ácido perbenzoico sobre as soluções das provitaminas D. O produto de reacção não é removido por bases fortes; e, como não é reduzido pelo tiosulfato ou iodeto, há indicações que deverá ser um derivado hidroxílico e não um peróxido. Por destruição do complexo com álcool e separação da parte orgânica, o produto obtido mostrou



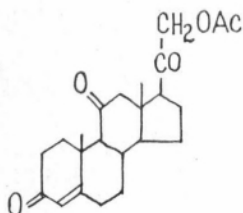
QUADRO 4.º



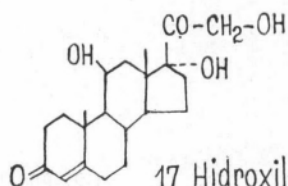
Testosterona



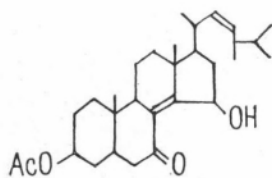
Progesterona



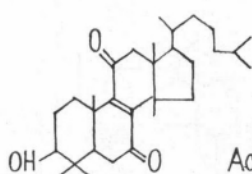
Acetato de cortisona



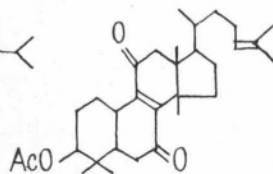
17 Hidroxil-corticosterona



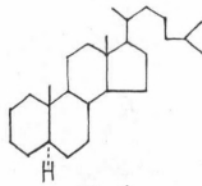
3β-acetoxil-7-oxo-ergosta-
-8(14),22-dieno-15ε-ol



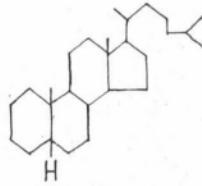
Lanosta-8-eno-7,11
-diona-3-ol



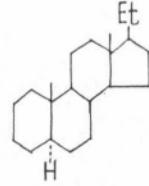
3-acetoxil-lanosta-
-8-24-dieno-7,11-diona



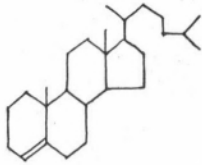
Colestano



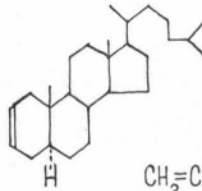
Coprostanol



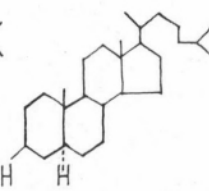
Alopregnano



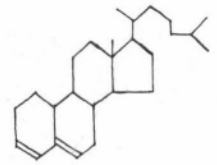
Δ^4 -colestenol



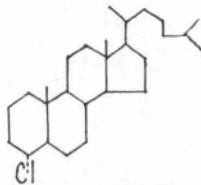
Δ^2 -colestenol



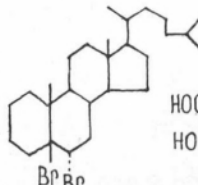
3-etileno-colestanol



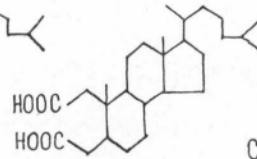
$\Delta^{3,5}$ -colestadieno



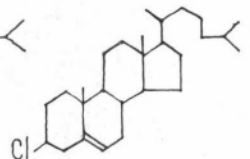
5 α -cloro-colestanol



5 β ,6 α -dibromo-colestanol

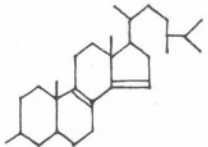
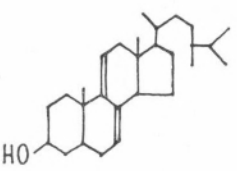
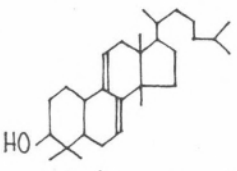
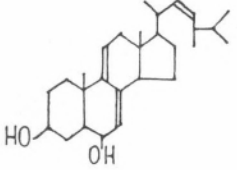
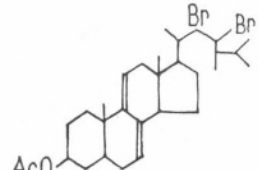
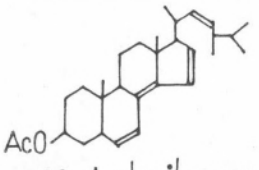
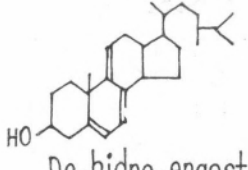
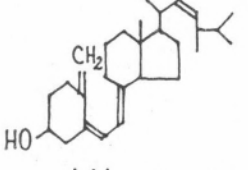


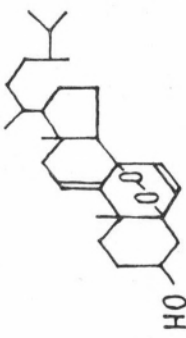
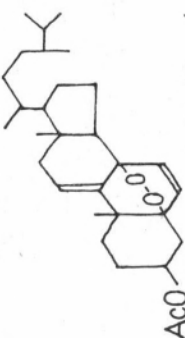
Ácido 2-3-seco-colestanol-dicarboxílico



Cloreto de colestero

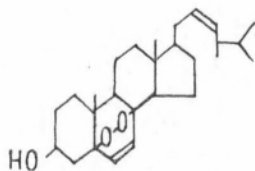
QUADRO 6.º

	Iodo	Ácido perbenzoico
 De-hidro-ergosterol	Amarelo ↓ Castanho amarelado	Amarelo
 Ergosterol-D	λ_{\max} 440 m μ	Amarelo
 Di-hidro-agnosterol	Amarelo fraco	Amarelo fraco
 Ergosta-9,11,22-trieno-3,6-diol	Amarelo fraco	Amarelo fraco
 3 β -Acetil-22-23-dibromo-ergosta-7,9(11)-dieno	Amarelo	Negativo
 3 β -Acetil-ergosta-6,8(14),15,22-tetraeno	Amarelo	Amarelo
 De-hidro-ergosterol	Amarelo	λ_{\max} 560 m μ
 Vitamina D ₂	λ_{\max} 440 m μ	

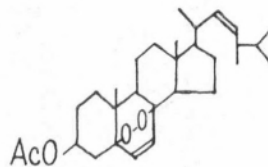
	Sem iodo ou ácido perbenzoico	Iodo	Ácido perbenzoico
 Peróxido de dehidro-ergosterol	λ max $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 520m μ	620 m μ 126	530 m μ 126
	λ max $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 520m μ	620 m μ 114	530 m μ 114
 Acetato do peróxido de dehidro-ergosterol	λ max $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 520m μ	620 m μ 114	530 m μ 114
	λ max $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 520m μ	620 m μ 114	530 m μ 114

QUADRO 8.º

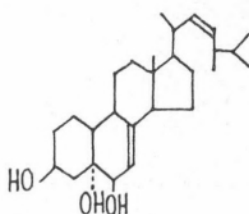
Sem iodo ou ácido perbenzoico



Peróxido de ergosterol
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$

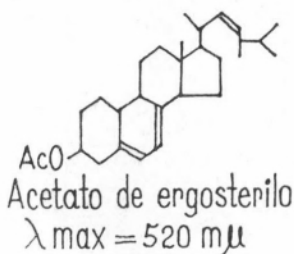


Peroxido de acetato de ergosterilo
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$

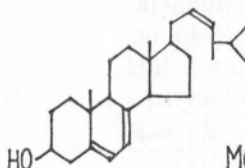


Cerevisterol
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$

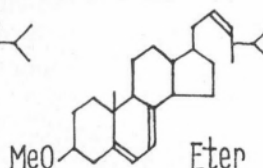
Com iodo ou ácido perbenzoico



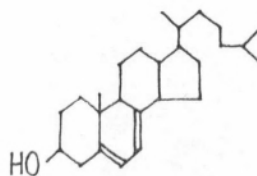
Acetato de ergosterilo
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$



Ergosterol
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$



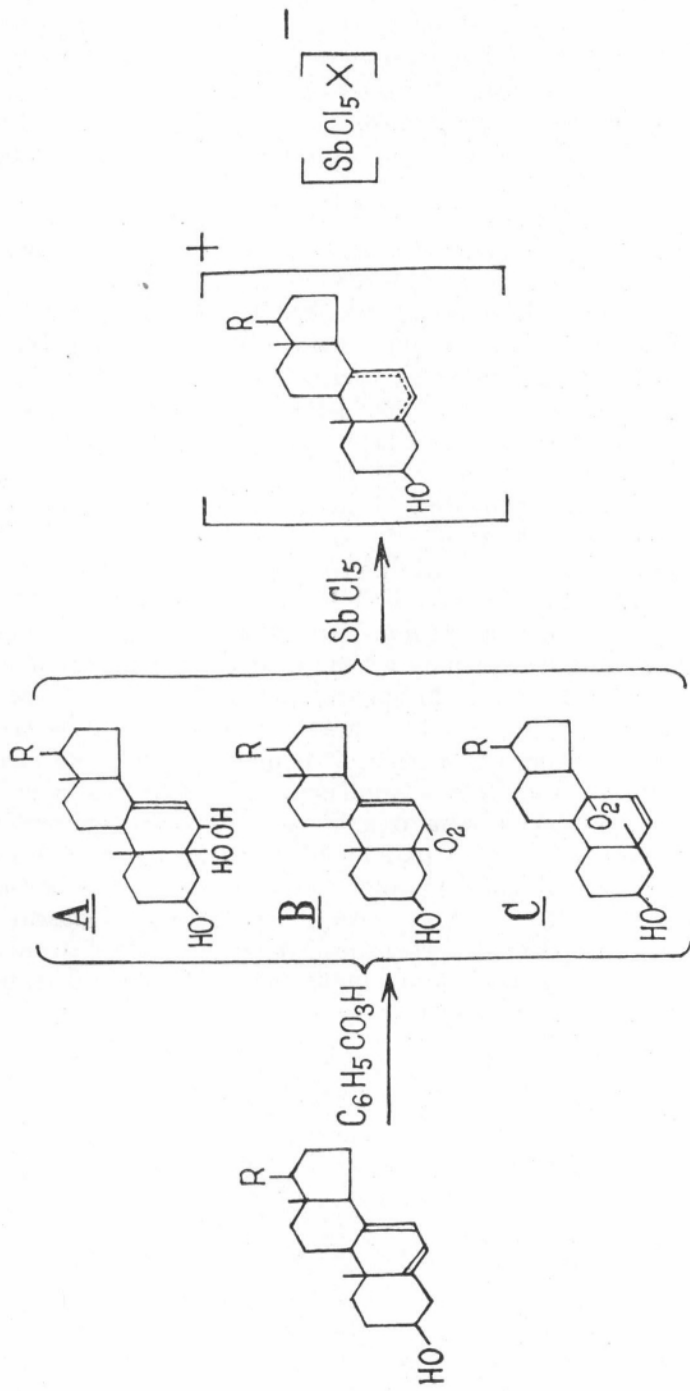
Eter
metil-ergosterílico
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$



7-De-hidro-colesterol
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$

um espectro ultravioleta muito semelhante ao do cerevisterol (λ_{\max} 225-230 m μ), completamente diferente do dos peróxidos de ergosterol (λ_{\max} 320 m μ). Por uma operação semelhante sobre o complexo obtido com iodo, verificou-se que desapareceu toda a absorção característica do ergosterol, apresentando-se só um máximo forte em 225-230 m μ .

As estruturas dos complexos, obtidos com iodo e com ácido perbenzoico, devem ser muito semelhantes, pois apresentam a mesma cor, com espectros de absorção praticamente sobreponíveis. Os produtos de destruição destes complexos com álcool são também análogos, visto a parte orgânica, em ambos os casos, dar espectros de absorção com as mesmas características. Contudo, a maneira de formação destes complexos apresenta diferenças nos dois casos; com o ácido perbenzoico, a reacção é intensificada por um certo tempo de acção do reagente sobre as provitaminas, parecendo, segundo os nossos resultados experimentais, com formação dum composto hidroxilado do tipo do cerevisterol, *A*, ou de peróxidos, *B* ou *C* (Quadro 10.^o); pelo contrário, se a acção do iodo for mantida, durante algum tempo, antes da adição da solução concentrada de tricloreto de antimónio, os resultados são cada vez mais baixos, não havendo formação apreciável de complexo se fizermos actuar o iodo durante cerca de 30 minutos. Considerando o papel do iodo no mecanismo de formação do complexo, somos levados a supor a formação dum complexo de transferência de carga, como intermediário, visto que a adição definitiva do iodo à insaturação prejudica a sequência da reacção; o complexo de transferência de carga, com o iodo negativamente carregado, pela acção do pentacloro de antimónio, daria origem à formação do complexo corado — carbonião mesomérico e anião com o metal electrofílico. O cerevisterol, o peróxido de ergosterol ou o intermediário, obtido pela acção do ácido perbenzoico, daria um complexo análogo, em que se verifica também a equimolecularidade da provitamina D e do pentacloro de antimónio.



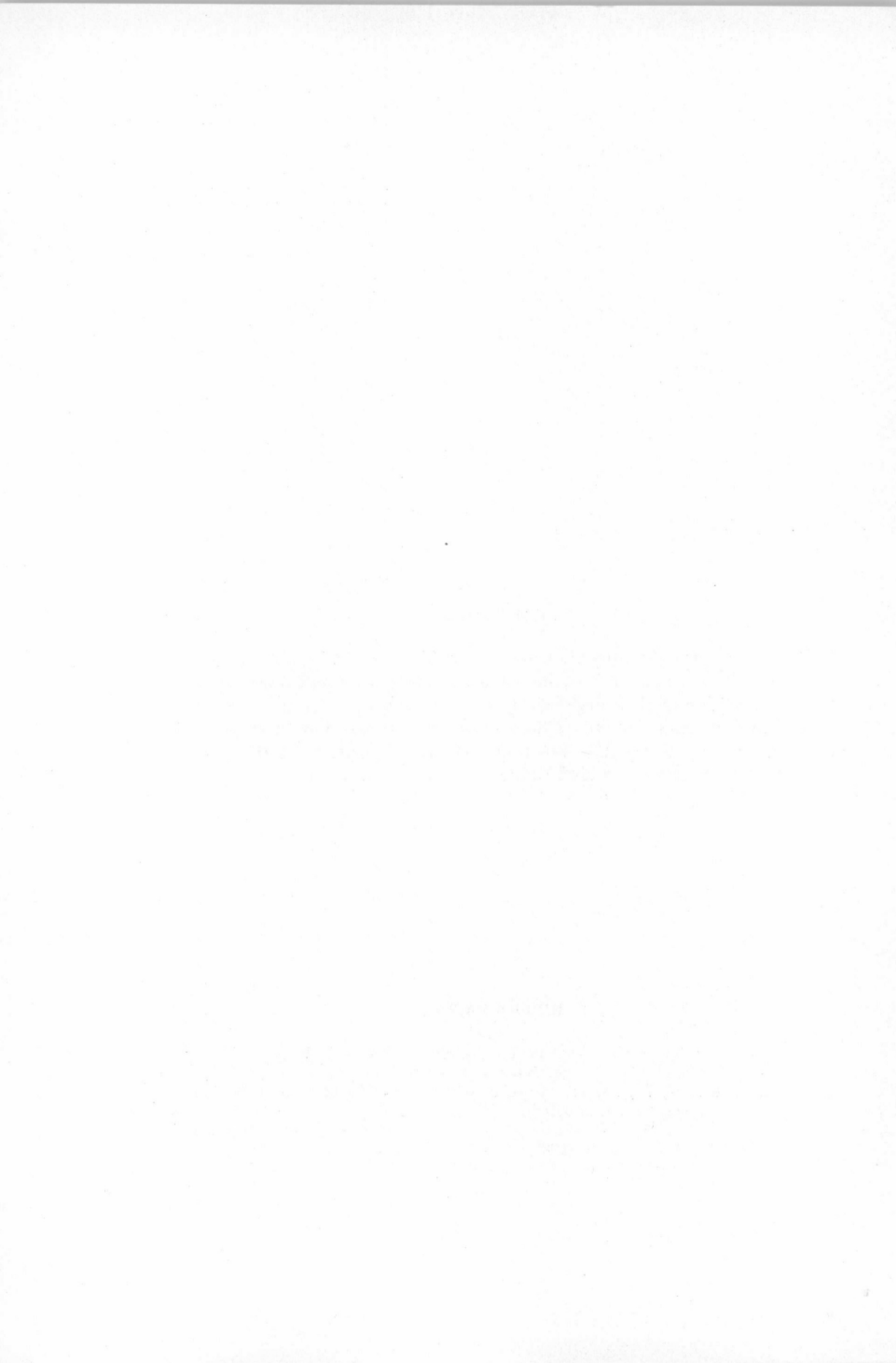
QUADRO 10.º

SUMMARY

Concerning the mechanism of provitamin D colour reaction with perbenzoic acid and a concentrated solution of antimony trichloride, it was found that ergosterol peroxide, or its acetate, or cerevisiterol, gave the same colour without previous treatment with perbenzoic acid. These or a similar substance should be intermediate on the colour reaction with provitamins D.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. J. A. de Gouveia, Alfredo P. Gouveia e Maria Helena R. Fonseca, — *XV Congresso. União Internacional de Química Pura e Aplicada*, Lisboa 1956, VI, 13, 177; Garcia de Orta, 5, 253 (1957); *Revista Portuguesa de Química*, 1, 15 (1958).
- [2] *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry*, 14 (1940); 14 (Supplement) Part 1 (1954), Part 2 (1956).



ACETALS MACROCYCLIQUES. 1,3,6 TRIOXOCANE et 1,3 DIOXEPANE

PIERRE A. LAURENT *et* PIERRE TARTE

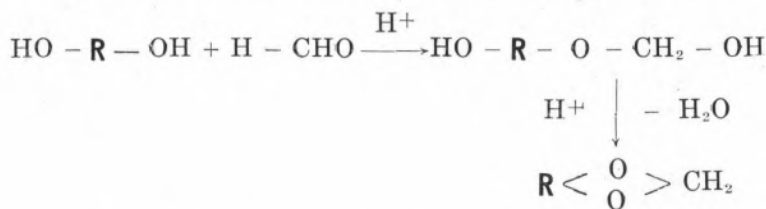
*Institut Supérieur Technique de Lisbonne, Laboratoire de Chimie organique
et Université de Liège, Laboratoire de Chimie générale*

Le chlorure mercurique donne avec certains hétérocycles des composés d'addition définis (dioxane 1,4 et dioxane 1,3).

Avec d'autres, tout se passe comme si il y avait absorption de l'hétérocycle sans apparition de composés définis (dioxolanne, résultats non publiés).

Continuant nos études et profitant de l'expérience acquise dans la préparation des formals cycliques [1] nous avons été amenés à étudier la préparation des dioxepane 1,3 et trioxocane 1,3,6. En cours de travail nous nous sommes aperçus que ces composés avaient déjà été préparés antérieurement. Cela nous a permis de comparer les résultats. De nombreuses divergences nous ont permis de préciser certains résultats et d'en ajouter de nouveaux.

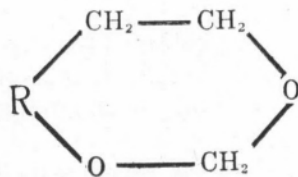
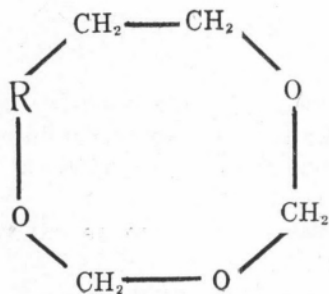
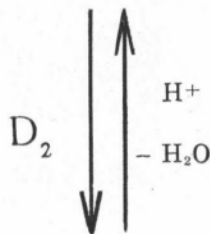
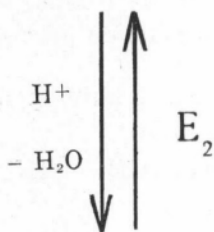
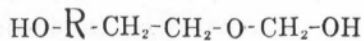
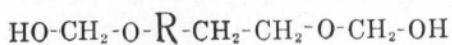
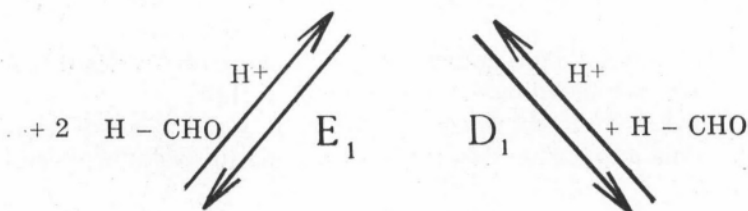
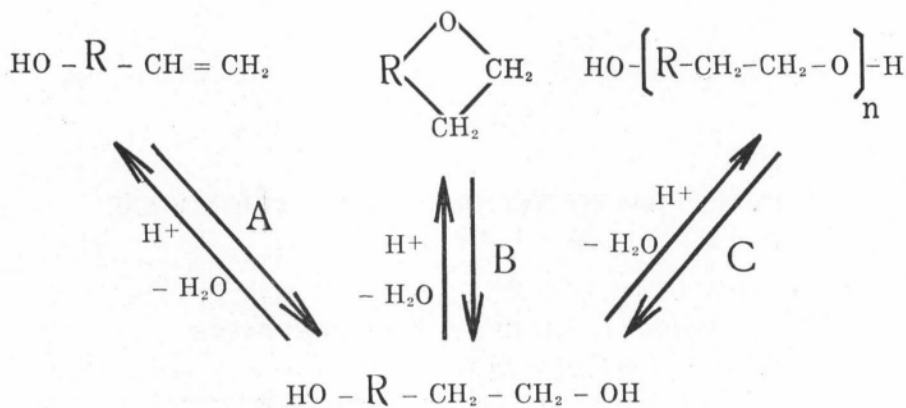
Du point de vue théorique la cyclisation se fait en deux temps



Mais en pratiques les choses se passent d'une manière bien plus compliquée et de fait nous avons toujours toute une série de réactions concurrentes dont nous indiquons quelques unes dans le schéma ci-dessous.

L'importance relative de la vitesse de chacune de ces réactions varie beaucoup avec les glycols mis en oeuvre.

Ainsi avec les glycols employés, les réactions du type E ne semblent pratiquement pas se produire à la pression ordinaires et les condi-



tions expérimentales adoptées et ne s'observent guère que sous pression [2].

Les réactions du type A ne semblent se produire que dans le cas du propane diol 1,3 (formation d'alcool allylique — résultats non publiés), et nous ne l'avons pas observé par le butane diol 1,4 quoique ce soit un terme intermédiaire dans la fabrication du buténol et du butadiène. Par contre, nous avons observé la formation d'alcools éthyléniques avec les ω diols 1,5 et 1,6.

De fait ici les seules réactions en concurrence sont celles du type B, C et D. En principe on peut diminuer l'importance de C en utilisant le principe de dilution de Ruggli Ziegler [3], et celle de E en diminuant la proportion de formaldéhyde.

Méthodes employées

Des quantités équimoléculaires de glycol et de paraformaldéhyde (calculé en monomère) sont mélangées et additionnées de 10 % (en poids du glycol) d'acide phosphorique sirupeux. Le tout est chauffé préalablement à 110-120° température à laquelle le mélange devient homogène (solution S).

Méthode I. — Chauffage de S dans un ballon à distiller et distillation.

Méthode II. — La solution S est préchauffée et tombe dans une certaine quantité de glycol porté à ébullition et distillation avec colonne.

Dans chacune des méthodes, on observe vers la fin de l'opération une auto-accelération de la réaction, toutes choses égales par ailleurs. Le distillat se colore en brun, la réaction devient très rapide et l'arrêt du chauffage ne permet pas toujours d'enrayer le départ explosif de la fin de la réaction. Il convient par suite de faire les manipulations dans un ballon relativement grand, et de le munir d'un système de réfrigération assez efficace et capable d'absorber un débit assez important.

Ce fait est dû en partie à l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique dans le ballon lors de la distillation, il est important de ne pas faire l'opération avec des quantités trop grandes. L'expérience a montré que 300 cm³ de solution S est un maximum.

Ce phénomène ne se produit pas quand on remplace l'acide phosphorique par l'acide o-toluène sulfonique. Mais alors la réaction se fait beaucoup plus difficilement.

Trioxocane 1.3.6 (TOOC)

La solution S est obtenue à partir de diéthylène glycol (DEG) et de paraformaldéhyde.

1) *Ballon à distiller simple.*

La figure 1 donne les températures de distillation (t courbe b), celle du liquide dans le ballon (θ courbe a) la différence des tempé-

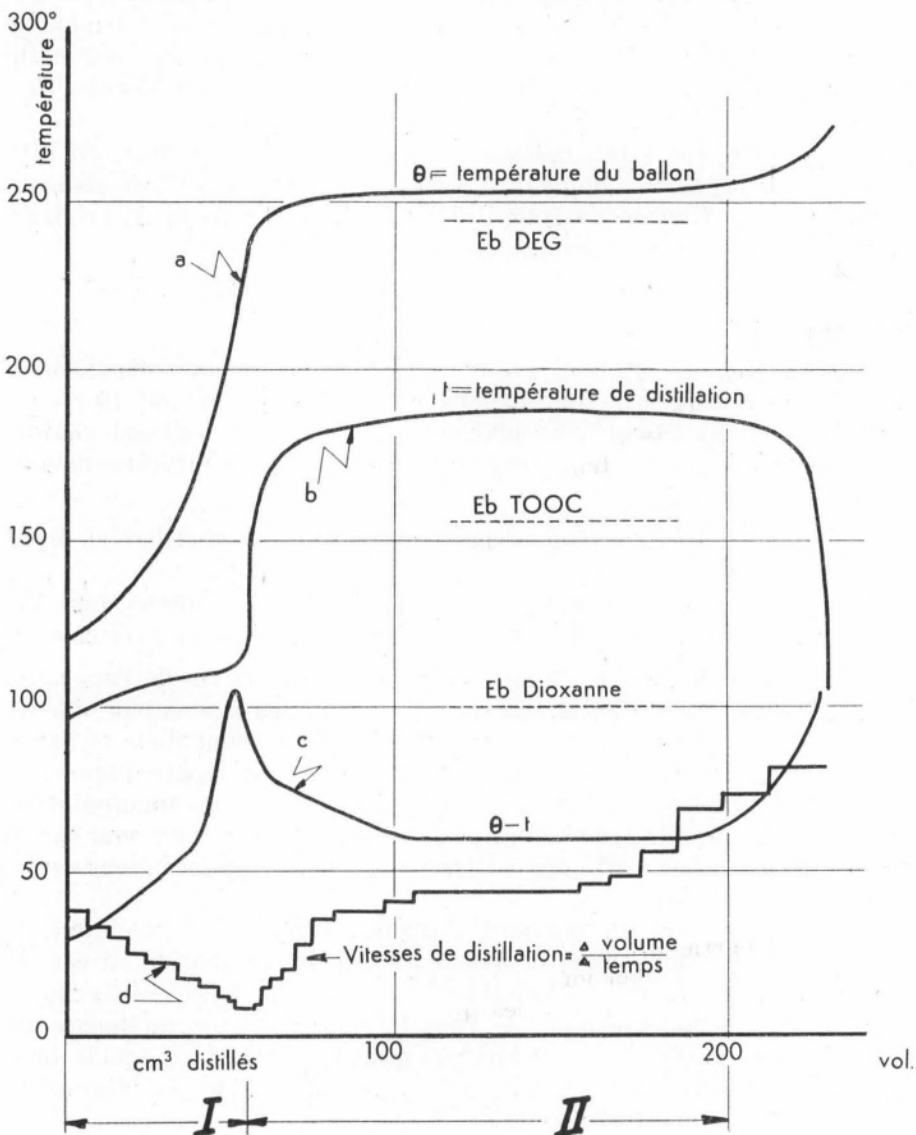


FIG. 1

ratures (c) et enfin la courbe d donne les vitesses de distillation en fonction du volume distillé pour un volume initial de 280 cm³ de solution S.

Les extremum des courbes c et d comme d'ailleurs les particularités des courbes a et b permettent de diviser le graphique en deux régions.

(I) qui correspond à la formation de dioxanne seul sans formation notable de TOOC.

(II) qui se passe à haute température correspond en plus à la formation de TOOC. Les grandes différences qui existent entre la température du ballon et celle de distillation indiquent l'existence d'une réaction. (pour l'isolement du TOOC voir plus loin).

Les résultats indiqués ci-dessus nous ont suggéré une autre méthode qui tend à supprimer le temps de préchauffage qui correspond à la région I tout en permettant d'appliquer le principe de dilution de Ruggli Ziegler, non respecté dans la première technique.

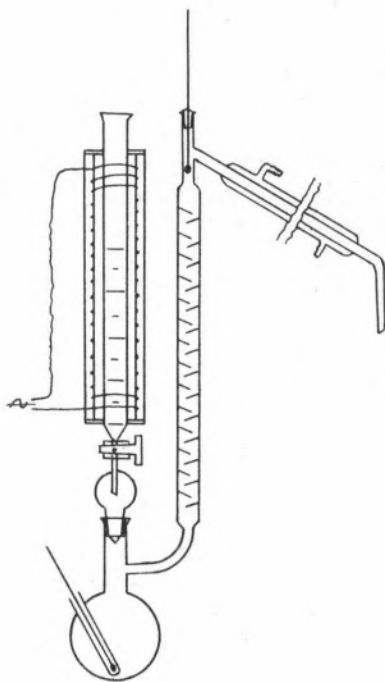


FIG. 2

2) Appareil avec colonne (fig. 2)

La solution S préchauffée vers 100° tombe goutte à goutte dans 100 cm^3 de DEG à l'ébullition et les produits de la réaction sont distillés dans la colonne.

Il est très probable qu'il est possible d'arriver à un état «stationnaire» toutes choses égales d'ailleurs, l'addition de la solution S se

faisant à la même vitesse que la distillation des produits formés. Mais des difficultés techniques rendent une addition uniforme de S difficile. Par ailleurs l'accumulation de l'acide dans le ballon fait peu à peu varier les conditions de la réaction.

L'amélioration des résultats (voir plus loin) n'a pas été aussi substantielle que nous pouvions l'attendre. Ce fait joint à la faible différence qui s'observe dans les techniques 1 et 2 ainsi que la proportion relativement faible de polymère linéaire qui se forme dans 1 où le principe de dilution n'est pas respecté laissent supposer que l'hémi-formal initial formé ne se trouve pas sous la forme linéaire allongée mais sous une forme qui favorise la cyclisation. De fait, le principe de dilution n'est pas applicable sans restriction car toutes les réactions sont réversibles en présence d'acide. L'étude de cet aspect du problème n'a pas été approfondie au cours du travail.

Les propriétés physiques immédiates du TOOC sont rassemblées dans le tableau 1.

Les réactions en concurrence sont ici la formation de dioxane et de TOOC. Le distillat est dans sa totalité homogène (des démixions peuvent se produire en cours de distillation mais le total est homogène). On traite le distillat par de la soude caustique ce qui précipite ou polymérise le formol entraîné et relargue la phase organique.

Une distillation ultérieure faite avec une colonne fait apparaître plusieurs paliers

86° azéotrope eau-dioxanne
 100° dioxanne
 154° TOOC
 245.° DEG (pour la méthode 2)

Le rendement relativement peu satisfaisant mis à part, nous n'avons eu aucune difficulté particulière à isoler ou à conserver le TOOC formé.

Il est évident pour l'opération 2 que l'on perd une partie de DEG qui réapparaît sous forme de dioxanne et sous sa forme initiale en queue de distillation. C'est ce fait qui nous a amenés à remplacer ce diluant par un hydrocarbure à haut point d'ébullition ne prenant pas part à la réaction.

En remplaçant le DEG de dilution par des fractions de pétrole ou de gazoil on diminue le rendement. L'effet du solvant est ici très net. De plus, les séparations du TOOC des hydrocarbures sont fastidieuses.

Il n'est pas sans intérêt de signaler qu'avec du gazoil comme diluant il se forme des mousses très difficiles à éviter.

Ces rendements relativement faibles ne sont pas la conséquence d'une faible tendance à la cyclisation. Ils sont diminués par les réactions du type C et B qui paraissent avoir des vitesses comparables à D.

De plus il est certain que ce rendement est abaissé par des pertes en formol entraîné lors de la distillation.

Rendements en TOOC

Techniques	Diluant	ρ
1	—	< 20 %
2	DEG	35 — 40 %
2	pétrole ou gazoil	25 — 35 %

Dioxepane 1.3 (DEP)

La solution S est préparée à partir de paraformaldéhyde et de butanediol 1,4.

Les réactions en concurrence sont du type B donnant du tétrahydrofuranne et D donnant du dioxepane.

Les méthodes employées ont été 1) et 2). Le distillat obtenu se sépare en deux phases.

On complète la séparation par un relargage un traitement à la soude comme pour le TOOC. La distillation présente ici deux zones

64° — 66° azeotrope eau-tétrahydrofuranne et tétrahydrofuranne
117° DEP

Il est intéressant de remarquer qu'il se forme toujours des mousses lors de cette distillation ou de redistillations du D E P. ce qui fait penser que le DEP a des propriétés tensio-actives. Des mesures sont en cours.

Les propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau I.

Les rendements sont tout à fait satisfaisants mais ils sont toujours affectés par une perte de formol pratiquement inévitable et qui produit parfois des dépôts gênants pour la distillation dans les réfrigérants.

Comparaison avec les autres résultats.

Rendements en D E P

Techniques	Diluant	ρ
1	—	40 — 60 %
2	Butane diol 1.4	70 — 75 %

a) DEP la comparaison avec les résultats de Hill et Carothers [6] est très satisfaisante.

b) TOOC un brevet USA [4] cité par Astle et coll. [5] indique une première préparation du TOOC, le produit obtenu bouillant entre 180° et 240°, soit un intervalle de 60°. Astle, tout en admettant que le produit n'est pas pur, le prépare avec des résines échangeuses d'ions pour trouver un produit qui passe sur 5° (150°-155°) à la pression normale et sur 10° sous vide.

Les rendements obtenus par les auteurs américains paraissent très favorables. S'ils sont recalculables pour certains autres hétérocycles il ne nous a pas été possible de retrouver par le calcul leurs chiffres à partir de leurs données expérimentales pourtant bien précises.

D'autre part, nous n'avons pas retrouvé les difficultés qu'ils mentionnent par suite de l'hygroscopicité du TOOC :

10 g de produit exposé à l'air libre accusent une augmentation de poids à peine sensible pendant les deux premières heures, l'indice passant de 1,4430 à 1,4410. Puis le poids diminue régulièrement (10 % en 100 h.) l'indice restant constant. Dans les mêmes conditions l'augmentation de poids du DEG était de 20 %. Il est possible que le produit de Astle ait contenu une proportion notable de DEG, ce qui expliquerait l'hygroscopicité.

Astle signale aussi la polymérisation spontanée du TOOC. Nous n'avons pas retrouvé ce phénomène: nous avons pu conserver du TOOC pendant plus de six mois sans altération décelable.

Partie expérimentale

Dioxepane 1,3 (exp. 58,135)

50 cm³ de butane diol 1,4 sont additionnés de 10 cm³ d'eau et portés à l'ébullition dans le ballon (appareil fig. 2); quand l'eau a distillé en chauffant la colone, on ajoute en 60 minutes, 216 gr. de solution S préchauffé à 100° (151 g de butane diol, 51 g de formol, 15 g de PO₄H₃). La t° du ballon est maintenue à 200-210°, la t° de distillation se maintient vers 90-100° et la distillation dure dans ces conditions 100 minutes. Le distillat est divisé arbitrairement en deux fractions.

a) 200 cm³ $\left\{ \begin{array}{l} \text{phase supérieure } 178 \text{ cm}^3 \\ \text{phase inférieure } 72 \text{ cm}^3 \end{array} \right\}$ traités par NaCl à chaud
 donnent 178 cm³ $\left\{ \begin{array}{l} \text{phase supérieure } 116 \text{ cm}^3 \text{ (n}^D = 1,425) \\ \text{phase inférieure } 62 \text{ cm}^3 \text{ (n}^D = 1,381) \end{array} \right\}$

b) 140 cm³ homogène traités par NaCl

donnent 126 cm³ { phase supérieure 106 cm³ (n = 1,413)
 { phase inférieure 20 cm³ (n = 1,381)

La somme des phases inférieures ne donne plus de relargage par Na OH. La somme des phases supérieures (test positif au réactif de Tollens) est traitée avec Na OH à froid, puis à chaud. Le liquide surnageant (200 cm³) est filtré et distillé avec une colonne Vigreux de 30 cm. Un premier palier apparaît vers 65° (60 g.) et un second à 117° donne 120g. de DEP.

Lors de la redistillation de ce DEP il se produit toujours des mousses qui ne sont pas gênantes si on opère dans un ballon relativement grand (500 cm³ pour 200 cm³ à distiller). Il n'y a pas de fraction de queue.

Trioxocane 1,3,6 (exp. 58,114)

100 cm³ de DEG sont additionnés de 25 cm³ d'eau et portés à l'ébullition dans le ballon (appareil fig. 2). Quand toute l'eau a distillé en chauffant la colonne on ajoute 210 cm³ de solution S préalablement chauffée vers 100° (145 g. DEG, 41 g. de formol et 15 g. de PO₄H₃). La température du ballon est maintenue à 250-260° et la température de distillation se maintient vers 100-110°. La distillation totale dure deux heures. Vers la fin il y a un départ explosif si on n'arrête pas le chauffage à temps. On recueille ainsi 290 cm³ de distillat brut homogène.

La redistillation avec une colonne de Vigreux de 30 cm donne:

- a) 15 g. passant de 50 à 80°;
 - b) 158 g. de 80 à 110°;
 - c) 20 g. passant de 110 à 170° enfin;
 - d) 50 g. de TOOC passant à 66°/30 mm. b) et c) sont mélangés et traités par Na Cl ce qui donne 82 cm³ de phase organique, qui distillés donnent:
 - e) 20 g. de TOOC donnant un test positif au réactif de Tollens.
- d) et e) sont réunis et traités par NaOH à froid puis à température modérée. Une nouvelle distillation donne 65 g. de TOOC.

Remerciements.

Le présent travail a pu être effectué grâce à un subside au titre matériel accordé par la Fondation Calouste Goulbekian au Laboratoire

de chimie organique de l'I. S. T. Nous sommes heureux d'exprimer ici notre gratitude.

Nous tenons également à remercier la Société Naphatachimie Orcore — Lisbonne pour la fourniture gratuite de diéthylène glycol et la BASF pour la fourniture à titre gracieux de butane diol.

TABLEAU I
 Propriétés physiques des DEP et TOOC

	DIOXEPANE		TRIOXOCANE	
	Nos résultats	Autres auteurs	Nos résultats	Autres auteurs
F	- 75° a - 80°	—	- 38° a - 39°	—
Eb	117°	112° - 117° (6)	66°/29mm 154°/760mm	150°-155° (5) 160°-240° (4) 60°-70°/21mm (5)
d	$d^{15} = 0,997$	$d_4^{20} = 1,0022$ (6)	$d^{18} = 1,121$	—
n	$n_D^{19} = 1,4300$	$n_D^{20} = 1,4310$ (6)	$n_D^{18} = 1,4422$	—
$\left[\frac{dn}{dt} \right]_{10}^{60}$	0,00046	—	0,00043	—
miscibilité à l'eau	≈ 0	—	totale	—
azeotrope avec l'eau	—	—	Eb ≈ 100° % en poids { Eau 69.8 Tooc 30.2	—
hygroscopicité	—	—	≈ 0	grande (5)
ρ	75 %	—	35 - 40 %	81 % (5)

R É S U M É

Préparation du trioxocane et du dioxepane par action du para-formaldehyde sur le diethylene glycol et le butane diol 1,4 en présence d'acide phosphorique. Les rendements sont bons pour le dioxepane et mediocres pour le trioxocane. Quelques propriétés physiques sont données.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. A. Laurent et Elvira Arsenio — *Bull. Soc. Chim.*, 618 (1958).
P. A. Laurent et P. Tarte — *Bull. Soc. Chim.*, 1374 (1958).
P. A. Laurent, P. Tarte et Bruno Rodrigues — *Bull. Soc. Chim.*, 946 (1959).
- [2] W. F. Gresham et C. D. Bell — *Du Pont de Nemours USP* 2475, 610 (1949).
- [3] P. Rugli Liebigs — *Annalen*, 392, 92 (1912); 399, 174 (1913); 412, 1 (1917).
- [4] *Du Pont de Nemours USP*, 2350 350 (1949).
- [5] M. A. Astle, J. A. Zaslowsky et P. G. Lafatis — *Ind. Eng. Chem.*, 46, 787, (1954).
- [6] J. W. Hill et W. H. Carothers — *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 925 (1935).

THE ACTION OF IONIZING RADIATIONS (X RAYS AND ALPHA PARTICLES) ON AQUEOUS SOLUTIONS OF INDIGOCARMININE (*)

BY M. C. ANTA, M. L. RODA SANTOS and M. A. PAIAS

*Centro de Estudos de Química
Instituto de Alta Cultura — Lisboa*

SUMMARY

The transformation of indigocarmine by X and α rays has been studied in dilute aqueous solutions.

The absorption spectra have shown that both types of radiations induce qualitatively the same chemical effects. In aerated solutions the bleaching is an oxidation.

The influence of total dose, indigocarmine concentration, pH, oxygen and added solutes on the yield G of the bleaching produced by X rays, are reported. A comparison with α particles action has been made.

After the end of irradiation the decolorization of the dye continues for many days.

The magnitude of the after-effect measured in the X ray bleaching depends on the irradiation time, on other substances added to the solution and on oxygen. In air saturated 0.8 N sulphuric acid indigocarmine solutions, the after effects correspond to about 60 % of the transformation observed immediately after irradiation.

The results are discussed in terms of free radical reactions. It appears that the OH and HO₂ radicals participate in the primary effect and that the post-irradiation reaction is brought about by slowly decomposing products of a peroxidic character formed during the irradiation of solutions, mostly, hydrogen peroxide and also, in a small extent, other organic peroxides derived from indigocarmine.

(*) Work published on Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, P/1826, vol. 29, p. 99.

INTRODUCTION

The action of ionizing radiations on decolorization of solutions of various organic materials has been the subject of a number of investigations. As it is possible to measure the magnitude of the bleaching by means of a rather simple analytical method, photoelectric or even visual colorimetry, an eventual practical application to the radiation dosimetry has been considered.

The X ray decolorization of aqueous solutions of indigocarmine has been qualitatively described by CLARK and FITCH [1] in investigations just directed towards finding suitable substances for using in solution actinometry. In an attempt to relate the bleaching of various dyes to their reversible reduction potentials, SEITZ [2] observed that in air-free aqueous solutions of indigocarmine the bleaching could be reversed by the admission of air; this implied that dye was, under these conditions, reduced to the leuco form. Recently, a more detailed study on the action of γ rays was carried out by MONGINI and ZIMMER [3]. The results obtained by these workers showed that the dye is practically unaffected by irradiation in air-free solutions and that, on the contrary, there is a very high yield of decolorization in aerated solutions. They held the view that the bleaching of the dye was due to an oxidation induced by HO_2 radicals. In preliminary experiments ANTA and RODA SANTOS [4] observed an after-effect on the bleaching of indigocarmine aqueous solutions induced by X rays.

The study here described provides additional data on the effects of soft X rays and α rays. According to the results which we have obtained the reaction seems to be a very complex one. The dependence of the yield on the dose rate and the post-irradiation process could be a disadvantage for actinometric purposes. But some of the results obtained in the irradiation of indigocarmine such as the great increase of the yield when oxygen is present in the solutions, the existence of an after-effect and the protection by added substances, for example thiourea, have shown a marked similarity between these transformations and the radiobiological processes; this relation has already been observed with other dyes [5].

The colorimetric methods are so easily applied for determining small variations in the concentration of the dyes that these substances could possibly provide a good means of studying the mechanism of such processes.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials

Two samples of indigocarmine (sodium salt of indigo disulfonate) were used. One sample was the indigocarmine Merck of A. R. grade. The other sample was this product repurified by the procedure of BLOXAM [6]. We have observed that each gave results which are in quantitative agreement with the other, within our experimental error. Indigocarmine solutions 2.5×10^{-3} M were prepared using suitable aqueous solutions of H_2SO_4 to obtain the desired pH; these were diluted until the solutions with different concentrations of indigocarmine were of the same pH. The leuco form was produced by reduction of indigocarmine at $60^\circ C$ in the presence of Ni. The chemical oxidation of indigocarmine was achieved by means of direct action of O_2 in indigocarmine solutions at room temperature. The hydrogen peroxide used was prepared by irradiation of aqueous solutions of H_2SO_4 with X rays. The other reagents used in these experiments were Merck products of A. R. grade. No further purification was made. All solutions were prepared from specially purified water. Laboratory distilled water was firstly redistilled in a Pyrex apparatus from acid potassium permanganate and then from potassium bisulphate. The product was again distilled from baryta in a silica apparatus. The conductivity of the final water was of the order of 10^{-6} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ at $25^\circ C$. The experiments were made at a room temperature of $19 - 21^\circ C$.

Analytical methods

The concentration of indigocarmine was determined spectrophotometrically on a Universal Coleman 14. The absorption spectrum of indigocarmine in the range 350 to 800 m μ presents a peak wavelength at 610 m μ for which Beer's Law is obeyed, the molar extinction coefficient was found to be 12×10^3 (*). In the experiments carried out with indigocarmine solutions with a concentration greater than 10^{-4} M, the measurements of the concentrations were made on diluted aliquots of the solutions. The spectra in the range 210 to 800 m μ were obtained on a Beckman DU spectrophotometer. The hydrogen peroxide [7] was measured at $0^\circ C$ by cerimetry using o-phenanthroline-ferrous salt as indicator. The tetravalent ceric solution was about 10^{-4} M in 0.8 N sulphuric acid. The ceric ion concentrations were determined on a Beckman DU spectrophotometer (at 320 m μ). The accuracy of the method is of the order 0.1×10^{16}

(*) In recent measurements on a Beckman DU spectrophotometer, at 610 m μ the value = 13.700 was obtained.

molecules of H_2O_2 ml^{-1} . The organic peroxides in irradiated solutions were determined by measuring the difference between the number of Ce^{IV} ions reduced by these solutions at room temperature and at 0°C (7). At 0°C only the hydrogen peroxide reacts quickly with ceric ions, while at room temperature ($\approx 20^\circ\text{C}$) both the hydrogen peroxide and some organic peroxides reduce the ceric ions. It has been observed, however, that at 20°C almost 2 hours are required for a total reaction of the ceric ions with the organic products of a peroxidic character derived from irradiation of indigocarmine. The searching of isatin sulfonate was carried out by means of the colorimetric reactions induced in sulphuric acid by isatin [8] and isatin sulfonate [3] either in presence of benzene with traces of thiophene (indophenin reaction) or with aqueous solutions of pyrrole.

Irradiation with X rays

A Philips Metalix X ray tube with anticathode of tungsten was used for X ray irradiation. The tube was run at 18 KV and at a current intensity of 30 mA, with no filtration, except the inherent filtration of the tube window. The solutions were stirred continuously with a magnetic stirrer during irradiation. The rate of energy absorption was determined by comparison with the rate of ferrous ion oxidation, in the same vessel, in a solution which was 10^{-3} M in ferrous sulphate in air-saturated 0.8 N sulphuric acid. The rate of ferrous ion oxidation for this dosimeter was assumed to be 14.2 ions oxidized per 100 eV absorbed in solution [9].

Irradiation with α particles

Polonium-210 was used for the α particle irradiations. The sources were prepared from a solution of RaD by spontaneous deposition on silver, purified by anodic deposition on gold and dissolved in the solutions to be irradiated, following techniques previously described [10]. The dose measurements in the irradiated solutions were made by chemical dosimetry on an aliquot part of the employed sources, using the ferrous sulphate in 0.8 N sulphuric acid as dosimeter; the value $G_{\text{Fe}^{+++}} = 6.0$ [11]. As standard of purity of the polonium sources the reduction yield of ceric sulphate in 0.8 N H_2SO_4 solution in aliquot parts of the sources was measured. For this reduction G yields of 3.2 were obtained [12].

Irradiation in air-free solutions

Irradiations in air-free solutions were undertaken using pure argon (argon being bubbled through the solution for at least 30 minutes before irradiation). It is known, from the results obtained

with γ radiation [13] that, when the dose rate is less than 5.5×10^{17} eV ml⁻¹ min⁻¹, the yield of the ferrous sulphate oxidation in aerated solutions is the same either with bubbling or with no bubbling of air in the solution. Similar results were obtained with X rays at the dose rates used. The yield of the ferrous sulphate oxidation was thus employed for determining if trace amounts of oxygen were present in the argon we have used. Working first with an air current and then with an argon current (≈ 60 bubbles min⁻¹), and irradiating under the same conditions as with indigocarmine, the following ratio

$$\text{was found: } \frac{G_{\text{Fe}^{+++}} \text{ (on air current)}}{G_{\text{Fe}^{+++}} \text{ (on argon current)}} = 2.2.$$

RESULTS

With X rays

Indigocarmine and Air

In aerated solutions, in 0.8 N sulphuric acid, the bleaching of indigocarmine is entirely irreversible and total for a sufficient dose.

Owing to the post-irradiation phenomena mentioned earlier, two decolorization yields (expressed by the number of molecules of the dye bleached by 100 eV of absorbed energy) were measured: one immediately after the irradiation has ceased, and the other on completion of the delayed decolorization. These are denoted as G_0 and G_t respectively.

The effect of initial concentration of indigocarmine. The results of experiments on the effect of initial concentration of indigocarmine appear in Fig. 1. The curve showing the variation of the bleaching

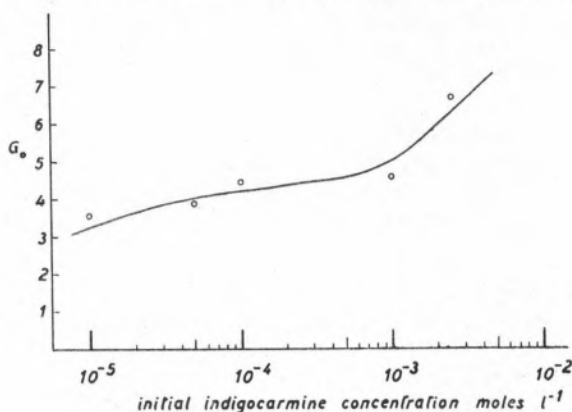


FIG. 1

Effect of initial indigocarmine concentration; dose rate 37.8×10^{15} eV ml⁻¹ min⁻¹

yield, G_0 , with the initial concentration of indigocarmin, has the usual form of a dilution curve in radiation chemistry. It can be seen in Fig. 1 that the usual concentration employed, 10^{-4} M, is in the concentration range where G_0 is constant.

The bleaching-dose curves. Figure 2 shows that, for a given dose rate, the chemical change yield, observed immediately after the

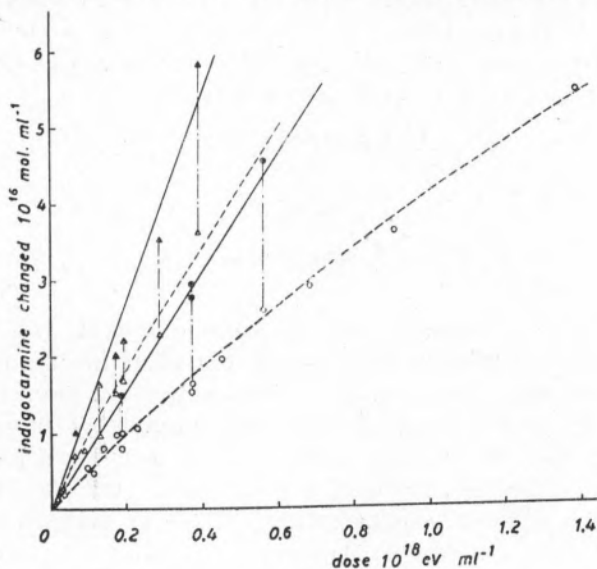


FIG. 2

Irradiation of aerated indigocarmin solutions with X rays in 0.8 N sulphuric acid; dose rate 37.8×10^{15} eV $\text{ml}^{-1} \text{min}^{-1}$: \circ immediately after irradiation, \bullet including the after-effect; dose rate 3.3×10^{15} eV $\text{ml}^{-1} \text{min}^{-1}$: Δ immediately after irradiation, \blacktriangle including the after-effect; initial indigocarmin concentration 10^{-4} M

irradiation is finished, G_0 , decreases slowly with an increase of the dose absorbed by the solution. It might be assumed that the slight curvature of the bleaching-dose curve is due to the consumption of dissolved oxygen during the reaction. It has been observed, however, that there were no significant differences in the shape of the curves when air was made to bubble through the solutions to the point of saturation. In air current we have obtained only a greater regularity on the results.

The effect of dose rate. Figure 2 also shows that the chemical change yields G_0 and G_t depend on the dose rate. $G_t = 13.5$ for a dose rate of 3.3×10^{15} eV $\text{ml}^{-1} \text{min}^{-1}$ and $G_t = 7.6$ for a dose rate of 37.8×10^{15} eV $\text{ml}^{-1} \text{min}^{-1}$.

The after effect. We have followed the progress of the post-irradiation reaction for many days after the end of irradiation. Figure 3 shows the results of such studies; the lengthening and

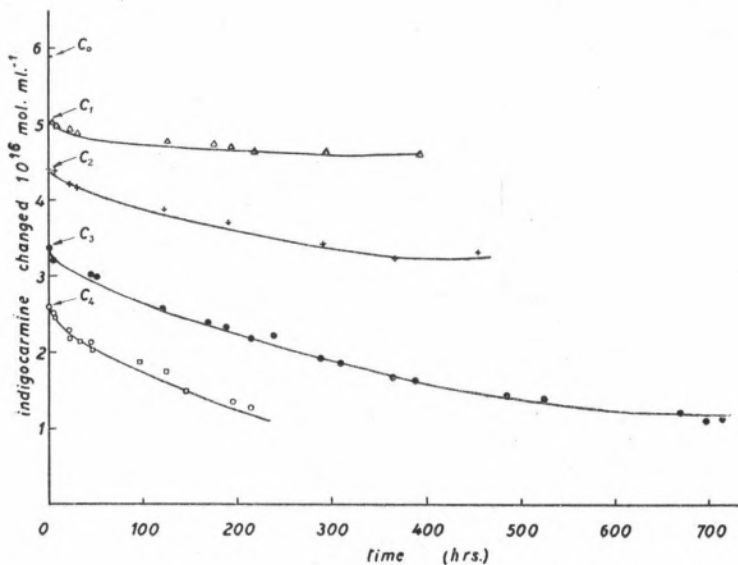


FIG. 3

Post-irradiation reactions; dose rate 37.8×10^{15} eV ml⁻¹ min⁻¹; c_0 initial indigocarmine concentration; C_1 , C_2 , C_3 and C_4 indigocarmine concentrations after irradiations lasting respectively 5, 10, 15 and 21.5 minutes; \square indigocarmine completely bleached by irradiation (during 43 minutes) added to unirradiated indigocarmine

importance of the after-effect depend on the irradiation time. The post-irradiation process corresponds to about 60% of the transformation observed immediately after the irradiation has stopped. Taking into account the after-effects, the bleach-dose curve is a straight line. Therefore the bleaching yields are, for a given dose rate, independent of the total dose (see Fig. 2).

The hydrogen peroxide yield. On account of the short life of the free radicals, the after effects observed in radiation chemistry have been ascribed nearly always to hydrogen peroxide [14] or other peroxides [15] formed during the irradiation and whose reactions with the solute would be sufficiently slow to lengthen after the end

of the irradiation. For irradiation times longer than those corresponding to the total bleaching of the indigocarmine, hydrogen peroxide and other products of a peroxidic character were determined. Table 1 shows the results obtained.

It can be seen that H_2O_2 is formed in irradiated solutions as a linear function of the dose.

TABLE 1.

Hydrogen peroxide formed by irradiation with X rays of aerated indigocarmine solutions.

(Initial indigocarmine concentration 10^{-4} M; dose rate 37.8×10^{15} eV $ml^{-1} min^{-1}$).

Dose, in eV ml^{-1}	H_2O_2 initial, in 10^{16} mol. ml^{-1}	Ce^{+4} used, in 10^{16} ions ml^{-1}	H_2O_2 produced, in 10^{16} mol. ml^{-1}	$G_{H_2O_2}$
1.63×10^{18} 0			at 0° C 7.4 3.7	2.3
			at 20° C 10.1	
1.89×10^{18} 0			at 0° C 9.8 4.9	2.5
			at 20° C 12.8	
3.03×10^{18} 0			at 0° C 13.3 6.7	2.2
			at 20° C 16.8	
1.63×10^{18} 4.7			at 0° C 7.9 3.9	2.4
			at 20° C 8.3	
1.89×10^{18} 4.7			at 0° C 8.9 4.5	2.4
			at 20° C 9.3	

Since hydrogen peroxide is produced in irradiated solutions with rather high G values (the initial yield for the formation of H_2O_2 induced by soft X rays in 0.8 N sulphuric acid being 2.30 [16]) and since organic peroxides derived from indigocarmine were found to be present, attempts have been made to discover to what extent H_2O_2 and organic peroxides were capable of accounting for the after-effect.

A direct comparison has been made of (a) the action of similar concentrations of hydrogen peroxide added to unirradiated indigocarmine (b) the hydrogen peroxide production, the post-irradiated reactions and the bleaching yield in solutions of indigocarmine containing H_2O_2 initially and (c) the effect of adding indigocarmine completely bleached by irradiation to unirradiated indigocarmine.

(a) The results of studies shown in Fig. 4 give evidence that the chemical reactions in solutions of indigocarmine and H_2O_2 are similar to those observed in the after-effects.

(b) When hydrogen peroxide, in concentration 10^{-4} M, is added to the solution, the production of H_2O_2 by X rays occurs with

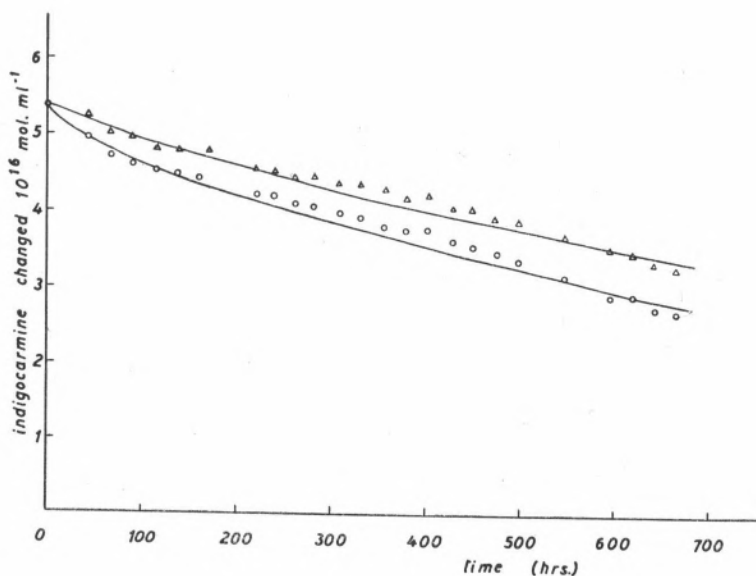


FIG. 4

Chemical bleaching of unirradiated indigocarmine $\approx 10^{-4}$ M added to hydrogen peroxide; \circ initial concentration of H_2O_2 10.6×10^{16} mol. ml $^{-1}$; Δ initial concentration of H_2O_2 3.5×10^{16} mol. ml $^{-1}$

the same yield as in the solutions having no initial H_2O_2 (see Table 1). Under the same experimental conditions the initial addition of H_2O_2 increases the post-irradiation process, but there is also decolorization

in the standard (compare Fig. 5 to Fig. 3). The same initial quantities of H_2O_2 have no appreciable effect on the bleaching yields, G_0 .

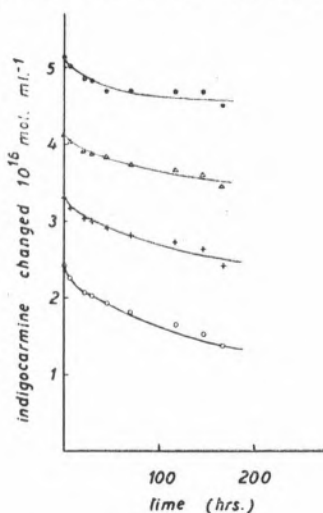


FIG. 5

Post-irradiation reactions in solutions of indigocarmine $\simeq 10^{-4}$ M containing initially 4.7×10^{16} mol. ml.⁻¹ of H_2O_2 ; Δ , + \circ irradiations lasting respectively 5, 10 and 15 minutes; \bullet chemical bleaching of unirradiated solution

It has been observed that the G_0 values are unaffected even for initial concentrations of H_2O_2 of about 10^{-3} M (see Table 2).

(c) Figure 3 shows that, by addition of indigocarmine, a decolorized by the X rays to the unirradiated indigocarmine, a decolorization is induced quantitatively identical to the one observed during the after-effect in solutions having undergone one half of the irradiation time.

Absorption spectra of the irradiated solutions and identification of isatin sulfonate. The identification of all products eventually formed during the chemical transformation induced by the radiation is not simple and easy on account of the great complexity of the substance being studied. MONGINI and ZIMMER [3] have identified isatin sulfonate as the main derivative amongst the products obtained by γ irradiation in the presence of air. This identification has proved that there is an oxidation occurring at the central bond. In 10^{-3} M solutions irradiated with X rays we also detected the presence of isatin sulfonate.

For a better explanation of the changes undergone by indigocarmine during irradiation, we obtained the absorption spectra corresponding to the unirradiated substance, to the irradiated partly

TABLE 2

Decolorization produced by X rays in aerated indigocarmine solutions containing H_2O_2 initially.

(Initial indigocarmine concentration 10^{-4} M; dose rate 37.8×10^{15} eV $ml^{-1} min^{-1}$).

Dose, in eV ml^{-1}	H_2O_2 initial, in 10^{16} mol. ml^{-1}	Changed indigocarmine measured immediately after irradiation, in 10^{16} mol. ml^{-1}
0.189×10^{18}	0	1.06
	4.7	0.98
	56	0.65
0.378×10^{18}	0	1.64
	4.7	1.80
	56	1.63
0.567×10^{18}	0	2.63
	4.7	2.67
	56	2.96

bleached, and to the completely bleached substance. Fig. 6 shows the absorption spectrum changes on X irradiation of indigocarmine.

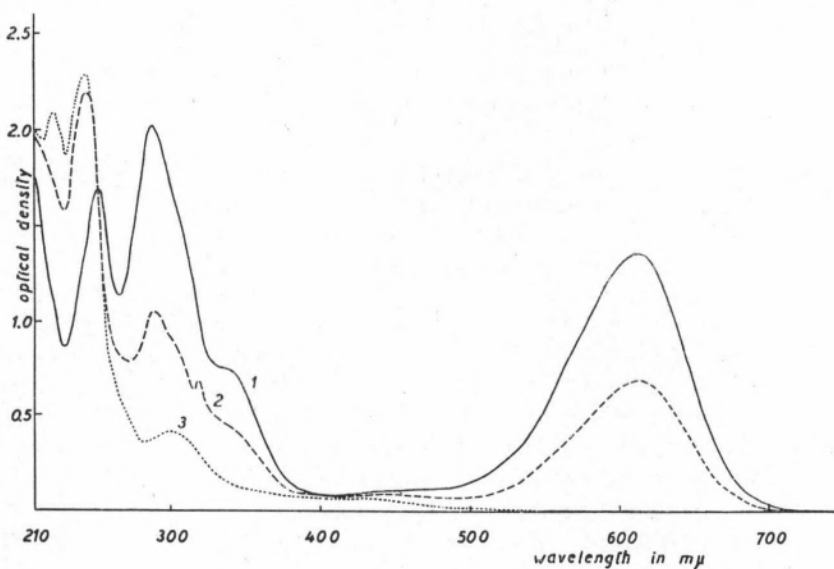


FIG. 6

Effect of X irradiation on the absorption spectrum of indigocarmine; (1) control; (2), (3), before and after total bleaching induced in aerated solutions; initial indigocarmine concentration 10^{-4} M

On the other hand Fig. 7 allows a comparison between the absorption spectra of the products obtained by X irradiation of indigocarmine

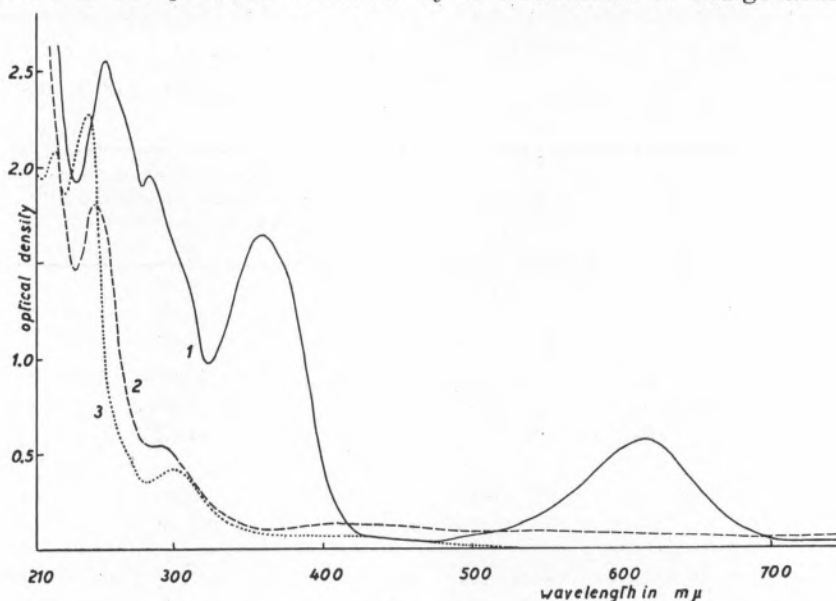


FIG. 7

Absorption spectra of: (1) leuco form partially reoxidized; (2) products of the chemical oxidation of indigocarmine in 0.8 N sulphuric acid; (3) products obtained by irradiation of indigocarmine in 0.8 N sulphuric acid with X rays until total bleaching

solutions with those of the leuco form and with the products derived from the chemical oxidation of the same substance.

Effects of Inhibitors and Sensitizers

Effects of thiourea. The experiments with thiourea (0.5 M) added to indigocarmine 10^{-4} M in 0.8 N sulphuric acid, have shown that this substance entirely inhibits the bleaching of the dye and the after-effect when present during the irradiation; it also inhibits the after-effect when added after the irradiation. We have verified that thiourea in the same concentration also suppresses chemical bleaching of the indigocarmine and H_2O_2 solutions.

Effect of ethanol. Experiments have shown that ethanol (0.5 M) has a slight accelerating effect on the bleaching yields measured immediately after the end of irradiation. The accelerating action on the after-effect is so great, however (Table 3) that it is impossible to measure the whole extent of the post-irradiation process in 10^{-4} M indigocarmine solutions even for an absorbed dose of 37.8×10^{18} eV ml $^{-1}$.

TABLE 3

Accelerating effect of added ethanol on the decolorization produced by X rays in 0.8 N sulphuric acid aerated indigocarmine solutions.

(Initial indigocarmine concentration 10^{-4} M; dose rate 37.8×10^{15} eV $\text{ml}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Dose, in eV ml^{-1}	Initial concentration of ethanol, in moles l^{-1}	Changed indigocarmine measured immediately after irradiation, in 10^{16} mol. ml^{-1}	After-effect, in 10^{16} mol. ml^{-1}
37.8×10^{15}	0	0.17	0.10
	0.5	0.29	> 5.78

Effect of pH. Figure 8 shows the effect of pH on the bleaching yields measured immediately after the irradiation has stopped.

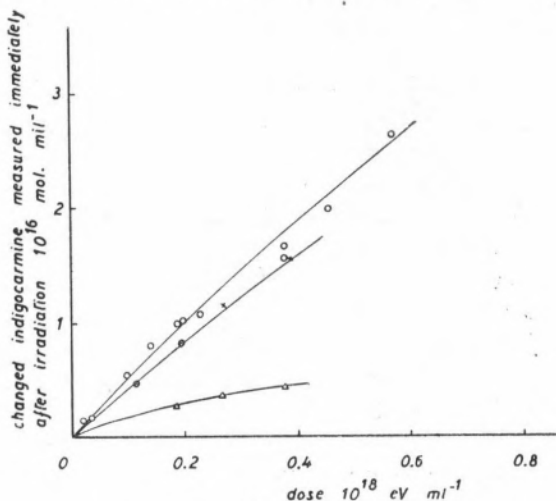


FIG. 8

Effect of pH on the irradiation of aerated indigocarmine solutions with X rays; \circ pH ≈ 0.1 (0.8 N sulphuric acid); \times pH = 2; \triangle pH = 4.2; initial indigocarmine concentration 10^{-4} M; dose rate 37.8×10^{15} eV $\text{ml}^{-1} \text{min}^{-1}$

It can be seen that these yields diminish when the pH increases as has already been observed for decolorizations induced by γ rays [3].

Indigocarmine and Argon

Effect of O_2 . In the experiments undertaken in a current of pure argon we have always noticed, by irradiating indigocarmine solutions in 0.8 N sulphuric acid with X rays, the absence of decolorization

or only a very little bleaching. Also we have observed that when there is a very small primary effect, there is always a corresponding after-effect. Similar results have been obtained at pH 4.2. The irradiation of solution with doses of about 5.41×10^{18} eV ml⁻¹ has induced an irreversible and feeble or nonexistent transformation. These results are in accord with those of MONGINI and ZIMMER [3] but are opposed to the ones obtained in the experiments of SEITZ [2] and COLLINSON and SWALLOW [17] who have found, in deaerated solutions, a little reduction. It could be supposed that we have not succeeded in obtaining oxygen-free solutions in our experiments. On this hypothesis it must be concluded, however, that the radiochemical transformation of indigocarmine has a greater sensibility to the presence of trace amounts of oxygen than the oxidation of the ferrous sulphate, since in our experience with this substance under the same experimental conditions, a yield of ferric ions corresponding to the absence of oxygen has been obtained.

With α particles

The irradiation experiments on solutions with α particles were made under continuous irradiation conditions using internal sources of Po²¹⁰. These experimental conditions did allow us to verify the existence of an after-effect in the radiochemical effects of this radiation on aerated solutions of indigocarmine, as the eventual observation of such effect could only be realised in experiments made by submitting the solutions to external radiation. Hence, the results obtained with α particles must be considered as preliminary ones.

The absorption spectra of the products obtained by irradiation show that the α particles induce qualitatively the same chemical effects as produced by X rays (compare Fig. 9 to Fig. 6).

The bleaching dose curve. Similarly to the irradiations processed with X rays, it is verified that the bleaching yield (in this case, measured during irradiation) increases with decreasing dose rate and for a given intensity decreases with an increase of the dose absorbed by the solution [4]. Nevertheless, with this radiation we have obtained initial yields of decolorization less than the ones obtained with X rays: for an intensity of 1.65×10^{15} eV ml⁻¹ min⁻¹ $G_o^z = 5.2$ and for an intensity of 3.30×10^{15} eV ml⁻¹ min⁻¹ $G_o^X = 13.5$.

The hydrogen peroxide yield. The measurements of hydrogen peroxide in solutions containing the dye completely bleached have proved that these solutions contain H₂O₂ produced in quantities which are proportional to the absorbed dose, there being a $G_{H_2O_2}$ of about the

same order [4] as the one observed on the irradiation of 0.8 N sulphuric acid solution with this radiation [8].

The G value obtained [4] for the production of H_2O_2 shows that it would be possible to verify an after-effect on the irradiation of aerated solutions of indigocarmine with external sources of α particles.

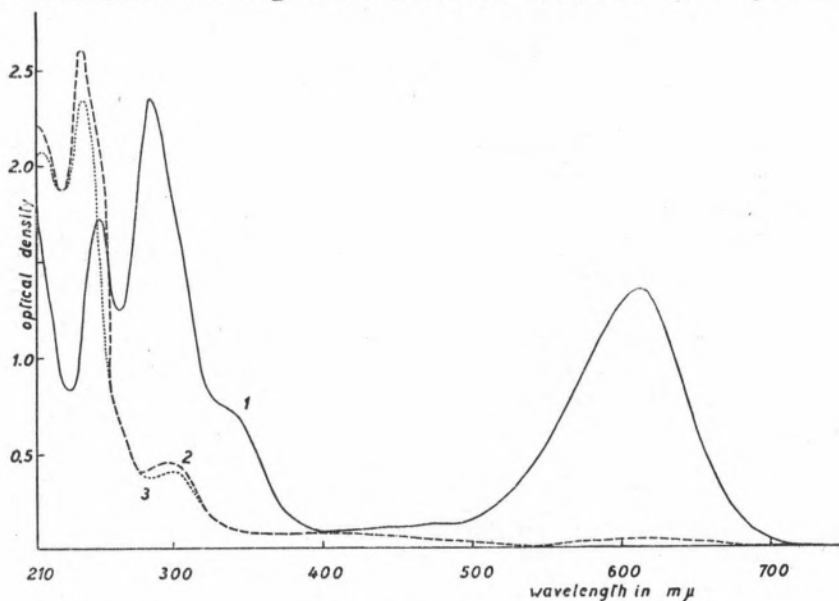


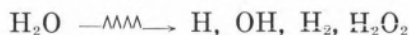
FIG. 9

Absorption spectrum changes on α irradiation of indigocarmine in 0.8 N sulphuric acid; (1) control; (2) (3), during irradiation before and after total bleaching; initial indigocarmine concentration 10^{-4} M

We are conducting experiments to verify the analogy between the results obtained with the two kinds of radiations, studying the effect of pH, oxygen and added substances.

DISCUSSION

The results of numerous investigations concerning the action of ionizing radiations on water and aqueous solutions are consistent with the view [19] that the primary process of the absorption of such radiations in water results in the formation of hydrogen atoms, hydroxyl radicals, hydrogen and hydrogen peroxide.



In the presence of dissolved O_2 , the H atoms are believed to react with oxygen to give in acid solutions an oxidizing entity, the HO_2 radicals:



The HO_2 radical dissociates according to



and, therefore, with decreasing acidity, the HO_2 radicals are replaced by the reductive entity O_2^- .

The effect of oxygen and pH in the oxidation induced by γ rays in aerated indigocarmine solutions has led MONGINI and ZIMMER [3] to the assumption that the HO_2 radical is the entity responsible for this oxidation.

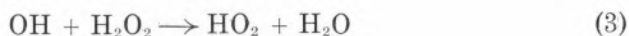
The present study has given evidence that the effect of X rays in aerated acid solutions of indigocarmine is the result of two phenomena: the primary effect and the post-irradiation reaction, this one being remarkably slow. Owing to this last one, if indigocarmine has not been completely bleached during irradiation, the unchanged indigocarmine will continue to be decolorized at a measurable rate for many days after the end of irradiation.

The after-effect

The experiments here reported have shown that the after-effect is brought about by the slow decomposition of products of a peroxidic character formed during the irradiation of solutions; these are mostly hydrogen peroxide and also, to a small extent, other organic peroxides derived from indigocarmine.

The primary effect

The formation of HO_2 radicals in aerated acid aqueous solutions by means of the reaction (1) is considered to be supplemented by the addition of hydrogen peroxide according to the reaction

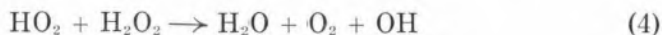


If HO_2 radicals were the only active agent responsible for the primary oxidation of aerated indigocarmine solutions, it would be

very difficult to explain (see Eq. 3) why the initially added H_2O_2 , even in a concentration as high as 10^{-3}M , would not increase the bleaching yields G_0 .

The hydrogen peroxide is produced by soft X rays in indigocarmine solutions with a yield independent of the dose and equal to the initial production of H_2O_2 induced in aerated water by this radiation [16], [20], [21].

The G value which we have obtained for H_2O_2 indicates that this substance is protected by the presence of indigocarmine from destruction by free radicals. In fact, it is known that the production of H_2O_2 by the action of X rays in acidified aerated water [22] is not a linear function with the dose. The yield diminishes regularly as the dose increases and the amount of H_2O_2 produced tends to a stationary state corresponding to a radiochemical equilibrium between its production and its decomposition. Different mechanisms [23] have been proposed to explain this behaviour, but in all of them it is assumed that the OH radicals take part in the H_2O_2 decomposition according to reaction (3) and the following reaction:



If OH radicals prefer to oxidize indigocarmine rather than undergo reaction (3), hydrogen peroxide is not decomposed. Thus, the protection of the hydrogen peroxide by the presence of the indigocarmine lends some support to the possibility of OH radicals playing a role in the primary effect of the radiochemical bleaching of aerated indigocarmine solutions.

This assumption is strengthened by the fact that the yields G_0 are unaffected by added H_2O_2 . Indeed, reaction (3) would be restrained by the presence of indigocarmine if it scavenges the OH radicals from the solution, and we can understand why added H_2O_2 would not be decomposed and there would not be an increase of the yields G_0 .

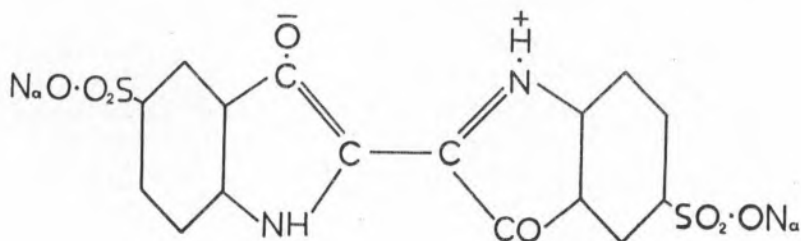
Hence, it appears from our results that not only the HO_2 radical but also the OH radical must play a part in the primary effect.

The inhibiting effect of thiourea also gives support to this hypothesis since it could be assumed that thiourea protects the indigocarmine presumably by removal of OH and HO_2 radicals. In fact, it is known that the thiourea is, itself, oxidized by irradiation in aqueous solutions, and it has been suggested [24] that the reactions of these entities with thiourea constitute a protective effect when they occur in the presence of another solute.

Taking in account that it has not yet been possible to make a complete analysis of the products obtained by irradiation of indigocarmine, any attempt to give a detailed reaction mechanism would be premature.

The initially high G_0 values obtained for the bleaching of aerated indigocarmine solutions indicate that the primary oxidation is a radiation-induced chain reaction to which the presence of oxygen is essential.

One could assume, for example, that the OH radicals would act chiefly by addition on the central bond of the indigocarmine



molecule, giving dihydroxy-dihydro-indigo disulfonate, as discussed by WATERS [25]. A further oxidation by the HO_2 radical would break down this substance giving rise to isatin sulfonate and regenerating one OH radical, this last one being the chain carrier.

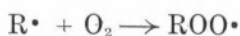
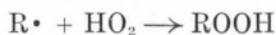
Another possibility is that, as has been suggested [26] for the chemical oxidation of indigocarmine by the FENTON'S reagent, the OH radicals would act mainly on the NH groups of the dye, forming dehydroindigo disulfonate, which is supposed to be a first step of the chemical oxidation of the indigo disulfonate [27]. In aerated aqueous solutions the dehydroindigo disulfonate could undergo a further oxidation induced by the HO_2 radical, with the intervention of a molecule of H_2O giving two molecules of isatin sulfonate and the regeneration of an OH radical. In air free solutions the hydrogen atoms would attack the molecules of the dye giving rise to the leuco form while other molecules would be transformed by the OH radicals, producing the dehydroindigo, which in the presence of the leuco form would partly regenerate the indigo [28]. This assumption might perhaps explain why slight variations in the experimental conditions result in a feeble reduction [2] [17], an unappreciable effect, or even a little oxidation [3].

On the other hand if we take into account the experimental data in the radiochemical transformations of aromatic compounds, it is

permissible to suppose that the OH radicals could also react at several other positions, producing organic free radicals,



which would react with the HO_2 radical or with dissolved oxygen to form organic peroxides by reactions of the types



It can be supposed that the HO_2 radical is itself also capable of attacking directly the molecule of the dye producing the same organic radicals



but, taking into account energetic data [29], it can be seen that such an attack is less probable than the one through the OH radical.

The possibility of existing reactions giving rise to the production of organic peroxides is supported by the fact that we have found such substances in irradiated solutions; these substances have been considered partly responsible for the post-irradiation reaction.

The authors wish to express their thanks to Prof. Herculano de Carvalho, President of C. E. E. N. for having given them the possibilities to undertake this work, to Profs. Pereira Forjaz and Torre de Assunção for experimental facilities and to Dr. M. da Silveira for useful discussions.

REFERENCES

- [1] Clark and Fitch — *Radiology*, 17, 285 (1931).
- [2] Seitz, W. — *Strahlentherapie*, 61, 140 (1938).
- [3] Mongini and Zimmer — *J. Chim. Phys.*, 50, 491 (1953).
- [4] Anta and Roda Santos — *I. J. App. Rad. Is.*, 4, 261 (1959).
- [5] Weber and Schuler — *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4415 (1952).
- [6] Bloxam, W. P. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 25, 735 (1906).
- [7] Greenspan and McKellar — *Analyt. Chem.*, 20, 1061 (1948).
- [8] Grignard, V. — *Traité de Chimie Organique*, vol. 19, 341, Éd. Masson, Paris (1942).
- [9] Cottin and Lefort — *J. Chim. Phys.*, 53, 267 (1956).
- [10] Anta and Lefort — *J. Chim. Phys.*, 51, 29 (1954).
- [11] Haïssinsky and Anta — *C. R.*, 236, 1161 (1953).
- [12] Anta and Haïssinsky — *J. Chim. Phys.*, 51, 33 (1954).
- [13] Wilkinson and Williams — *J. Chim. Phys.*, 52, 600 (1955).
- [14] Dainton and Sutton — *Trans. Far. Soc.*, 49, 1011 (1953).
- [15] Butler and Conway — *J. Chem. Soc.*, 3418, (1950); Loiseleur and Sauvage — *C. R.*, 237, 204 (1953); Loiseleur, Catinot and Morenne — *C. R.*, 237, 410 (1953).
- [16] Fricke, H. — *J. Chem. Phys.*, 2, 556 (1934).
- [17] Collinson and Swallow — *Chem. Rev.*, 56, 471 (1956).
- [18] Anta, M. C. — *Thesis*, Paris (1955).
- [19] Weiss, J. — *Nature*, 153, 748 (1944); Allen, A. O. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 52, 479 (1948); *Rad. Research*, 1, 85 (1954).
- [20] Alper, Ebert, Gray, Lefort, Sutton and Daiton — *Discus. Far. Soc.*, 12, 266 (1952); Lefort, M. — *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, vol. 1, 121, Éd. Masson, Paris (1955).
- [21] Mayneord, Anderson, Evans and Rosen — *Rad. Research*, 3, 377 (1955).
- [22] Ebert and Boag — *Discus. Far. Soc.*, 12, 189 (1952).
- [23] Haber and Weiss — *Proc. Roy. Soc. A.*, 147, 333 (1934); Allen, A. O. — *Rad. Research*, 1, 85 (1954); Haïssinsky, M. — *J. Chim. Phys.*, 542 (1956).
- [24] Dale and Davies — *Rad. Research*, 7, 35 (1957).
- [25] Waters, W. A. — *Discus. Far. Soc.*, 12, 284 (1952).
- [26] Kauffmann, H. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 899 (1947).
- [27] Reference 8, p. 504.
- [28] Reference 8, p. 505.
- [29] Stein and Weiss — *J. of Chem. Soc.*, 3265 (1951).

RESUMO

Estudou-se a transformação das soluções aquosas diluídas de carmim de indigo produzida pelas radiações X e α .

A comparação dos espectros de absorção das soluções irradiadas mostrou que os dois tipos de radiação provocam qualitativamente os mesmos efeitos químicos. A descoloração das soluções em presença de ar é devida a uma oxidação..

Estudou-se a influência da dose, da concentração do carmim de indigo, do pH, do oxigénio, e de diversas substâncias adicionadas, sobre o rendimento G da descoloração produzida pelos raios X. Os resultados obtidos foram comparados com a acção das partículas α .

Após o fim da irradiação a descoloração do corante continua durante vários dias. A grandeza deste efeito prolongado depende do tempo de irradiação, da adição de outras substâncias à solução, e da presença de oxigénio.

Nas soluções de carmim de indigo em meio sulfúrico 0,8 N, saturadas de ar, o efeito prolongado corresponde a cerca de 60 % da transformação que se observa imediatamente após a irradiação.

Com base nas teorias de radiólise da água que envolvem a formação de radicais livres, faz-se a discussão dos resultados obtidos. O efeito primário é atribuído aos radicais OH e HO₂, e o efeito prolongado às reacções lentas do carmim de indigo com peróxidos formados durante a irradiação das soluções, principalmente H₂O₂, e em muito pequena quantidade, peróxidos orgânicos derivados do carmim de indigo.

RÉSUMÉ

On a étudié la transformation des solutions aqueuses diluées de carmin d'indigo soumises aux rayons X et α .

Les spectres d'absorption obtenus, pendant l'irradiation et après la fin de l'irradiation, montrent que les deux types de rayonnement utilisés provoquent, qualitativement, sur cette substance, les mêmes effets chimiques. En présence d'air la décoloration du carmin d'indigo est due à une oxydation.

On décrit pour les rayons X l'influence de différents facteurs: dose absorbée, intensité du rayonnement, concentration du soluté,

pH et oxygène, sur le rendement radiochimique G de la décoloration. On compare ces résultats avec ceux obtenus avec les particules α .

On a observé qu'après l'arrêt de l'irradiation, la décoloration se poursuit pendant plusieurs jours. L'importance de cet effet prolongé est fonction de la durée de l'irradiation, de la présence de l'oxygène et d'autres solutés. En milieu sulfurique 0,8 N et en présence d'air, l'effet prolongé correspond à environ 60 % de la décoloration mesurée immédiatement après cessation de l'irradiation.

À partir des théories des radicaux libres on discute les résultats obtenus. L'effet primaire est attribué aux radicaux OH et HO₂, et l'effet prolongé à des peroxydes, principalement H₂O₂, et en faible proportion des peroxydes organiques dérivés du carmin d'indigo.

SEPARAÇÃO DE NIÓBIO, TÂNTALO E TITÂNIO POR CROMATOGRRAFIA EM PAPEL

J. M. PEIXOTO CABRAL

Centros de Estudo da Energia Nuclear (1)

Instituto de Alta Cultura

Lisboa

RESUMO

Estudou-se a separação de nióbio, tântalo e titânio, em solução oxálica, pelo método da cromatografia em papel, usando como eluente misturas de metiletilcetona com ácido clorídrico e desta cetona com ácido sulfúrico. Verificou-se que quando se emprega ácido clorídrico é necessário efectuar duas eluições no mesmo cromatograma: a primeira com uma mistura de 75 % de metiletilcetona e 25 % de ácido clorídrico 10 N, que separa o nióbio dos outros dois elementos; a segunda com uma mistura de 75 % de metiletilcetona e 25 % de ácido clorídrico 4 N, para separar o titânio do tântalo. Quando se utiliza ácido sulfúrico basta apenas eluir uma vez com a mistura de 75 % de metiletilcetona e 25 % de ácido sulfúrico 10 N.

Em nenhum dos casos foi possível separar completamente o nióbio, uma fracção do qual é retida pelo tântalo. A percentagem retida decresce com a diminuição da quantidade de tântalo relativamente à de nióbio e é menor quando se emprega ácido clorídrico.

(1) Centro de Química (I S T).

1 - INTRODUÇÃO

Conhecem-se algumas separações cromatográficas destes elementos em colunas de celulose [1-5] e em papel [6-7], partindo de soluções em meio fluorídrico e utilizando como eluente misturas de metiletilcetona-ácido fluorídrico e butanol-ácido fluorídrico-ácido clorídrico.

Conhece-se ainda uma separação de nióbio e tântalo por cromatografia em papel [8], onde se empregam soluções dos elementos em ácido oxálico e um eluente constituído por uma mistura de metiletilcetona e ácido clorídrico. Os autores do processo não conseguiram, porém, separar o titânio do tântalo.

O objectivo do presente trabalho foi estudar a separação destes três elementos pela técnica da cromatografia em papel, partindo, como no caso anterior, de soluções oxálicas e usando a metiletilcetona com um ácido que não o fluorídrico. Os eluentes escolhidos foram a mistura de metiletilcetona com ácido clorídrico e a desta cetona com sulfúrico. Estudou-se, além disso, a interferência do urânio e do ferro, que aparecem com relativa abundância em certos minérios complexos de nióbio e tântalo das nossas províncias ultramarinas.

2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

2.1 - Reagentes empregados

Óxido de nióbio: Fansteel, «high purity»

Óxido de tântalo: Kudi, Fe=0,032%, TiO₂=0,010%, SiO₂=0,014%

Óxido de titânio: Merck, TiO₂=99,34 %, Fe=vestígios ténues

Óxido de urânio (U₃O₈): Johnson Matthey, esp. puro

Sulfato férrico: Baker's p. a.

Pirosulfato de potássio: Baker and Adamson, p. a.

Metiletilcetona: Hopkin and Williams; Eastman Organic Chemicals e Império, puro

Papel de cromatografia: Whatman n.º 1

Nb⁹⁵: Amersham, c. f., em ácido oxálico a 5 %

Ta¹⁸²: Oak Ridge, processed, K₈Ta₆O₁₉, em OHK 1,4N, 5126 mC/g

Restantes reagentes: Merck, p. a.

2.2 - Preparação das soluções

Os óxidos de nióbio e titânio foram fundidos com excesso de pirosulfato e o bolo formado dissolvido em ácido oxálico quente. À solução fria de nióbio juntou-se, em seguida, cerca de 0,4 mC de Nb⁹⁵ e agitou-se. Ambas as soluções foram depois precipitadas pela

amónia e os precipitados separados por centrifugação, lavados e finalmente solubilizados em ácido oxálico 0,5 M.

O óxido de tântalo foi fundido com excesso de carbonato de potássio e o bolo da fusão dissolvido em potassa. Filtrou-se, juntou-se à solução Ta¹⁸² e agitou-se. O tântalo foi depois precipitado com ácido nítrico, o precipitado separado por centrifugação, lavado e por último solubilizado em ácido oxálico a 8 %.

O óxido de urânio e o sulfato férrico foram dissolvidos de modo análogo ao que se seguiu para o nióbio e titânio, ou solubilizados directamente em ácido sulfúrico 2N.

Todas as soluções preparadas continham cerca de 2 mg de elemento por ml.

2.3 - Técnica

Mediram-se 5 µl de cada uma (ou de misturas) das soluções atrás referidas, que se colocaram em folhas de papel de cromatografia, a distâncias de 3 cm e a 3 cm de uma das extremidades. Secaram-se ao ar e introduziram-se na jarra cromatográfica, onde estiveram durante cerca de 15 horas em presença do eluente. Foram depois eluídas, no sentido ascendente, com as misturas já mencionadas. O percurso percorrido pelo solvente foi fixado em 17 cm, o que permitiu efectuar todos os ensaios durante o dia. A seguir à eluição as folhas foram secas com ar quente e os cromatogramas neutralizados com amónia.

2.4 - Processos de identificação dos elementos

Para identificar o nióbio e o tântalo cortou-se o papel em fracções de 1 cm de comprimento e mediu-se a actividade do Nb⁹⁵ e do Ta¹⁸², de cada fracção, com um Geiger de janela para betas. Por vezes o nióbio foi revelado pulverizando o papel com uma solução aquosa de tanino.

Na identificação do titânio usou-se também a solução de tanino.

Para o urânio e o ferro empregou-se uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio.

3 - RESULTADOS

3.1 - Separação com a mistura metiletilcetona-ácido clorídrico

Tomou-se como ponto de partida o trabalho de Gillis et al. [8] que concluíram que a mistura ideal para fazer a separação do nióbio

do tântalo é a seguinte: 75 % de metiletilcetona e 25 % de ácido clorídrico 10 N. Chegaram a esta conclusão determinando a influência da concentração do ácido sobre os Rf dos elementos, para diferentes valores da razão dos volumes de metiletilcetona e de ácido. Na sua comunicação mencionaram os resultados obtidos com o nióbio e o tântalo mas, no que respeita ao titânio, apenas se referiram à impossibilidade de o separar do tântalo. É sobre este último aspecto que incide a primeira parte deste trabalho.

Começou-se por determinar a variação do Rf do titânio com a concentração de ácido clorídrico na mistura atrás referida e, paralelamente, fez-se a verificação da reprodutibilidade dos resultados já conhecidos. Estudou-se, além disso, a variação do Rf do urânio. Estes ensaios (e todos os que se referem a seguir) foram repetidos pelo menos duas vezes. Os Rf foram calculados fazendo a média dos valores obtidos nos respectivos ensaios (¹).

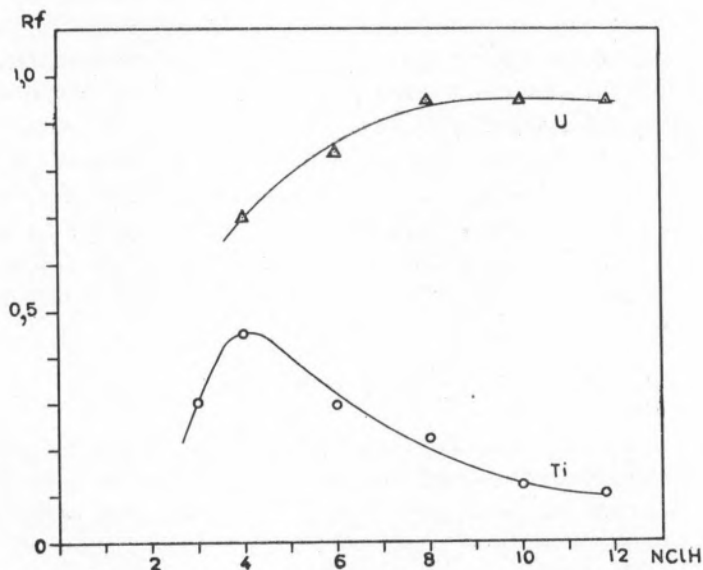


FIG. 1

O resultados estão representados na fig. 1, com excepção dos do nióbio e do tântalo, que não foram aí introduzidos por ser impossível determinar correctamente os seu Rf.

(¹) Devido às más condições ambientes do laboratório, extremamente variáveis no tempo por falta de dispositivos de control, a temperatura a que foram efectuados os ensaios sofreu alterações consideráveis no decurso do trabalho, de 17 a 25° C, chegando em cada dia a atingir flutuações de $\pm 3^\circ$ C. Daí resultou não haver, por vezes, reprodutibilidade de resultados, sobretudo no que respeita ao titânio. Os ensaios com este elemento foram, por isso, repetidos três a quatro vezes, tomando-se como valor mais provável do R_f, a 21° C, a média dos valores obtidos em cada ensaio.

Com efeito, quando a concentração do ácido do eluente é de 4-6 N, a maior parte do nióbio permanece na zona inferior dos cromatogramas e a restante parte estende-se por uma grande área do papel, formando um cometa que é tanto mais nítido quanto maior a concentração do ácido. Para concentrações de ácido da ordem de 8 N o nióbio apresenta 2 máximos de concentração, cujos R_f são aproximadamente 0,2 e 0,6, mas continua a distribuir-se em cometa. Este só desaparece quando a concentração do ácido é superior a 9 N. Para a concentração de 10 N observa-se apenas um máximo, a que corresponde o valor $R_f = 0,76$. A maior parte do tântalo fica na posição inicial ($R_f \approx 0,1$), qualquer que seja a concentração do ácido, deixando também um cometa que pode considerar-se desprezível em todos os casos excepto quando aquela concentração é baixa (< 4 N) ou muito elevada (≈ 12 N).

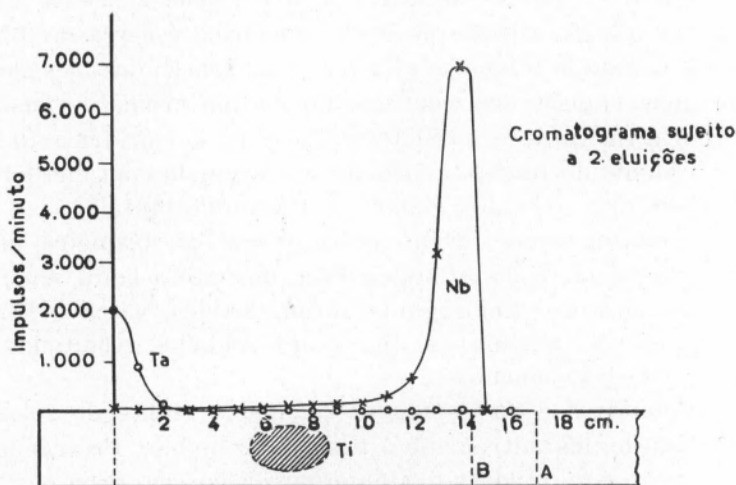
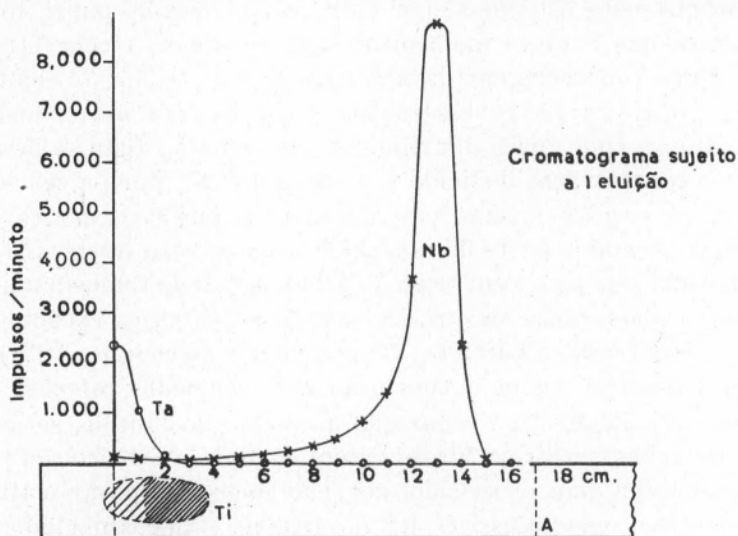
Confirmou-se assim a conclusão anteriormente referida, de que só é possível conseguir a separação do nióbio do tântalo, se a concentração de ácido clorídrico for da ordem de 10 N. Verificou-se também, conforme tinha sido observado, que não se pode separar o titânio do tântalo nestas condições. O R_f do titânio é aproximadamente 0,1, coincidindo com o do tântalo.

No entanto, como se vê na fig. 1, o R_f deste elemento sobe para 0,45 quando a concentração de ácido clorídrico é cerca de 4 N. Com base neste resultado tentou-se efectuar a separação dos três elementos, fazendo duas eluições consecutivas no mesmo cromatograma, a primeira com a mistura de metiletilcetona e ácido clorídrico 10 N (para separar o nióbio do tântalo e titânio) e a segunda com metiletilcetona e ácido clorídrico 4 N (para separar o titânio do tântalo).

Os cromatogramas foram secos depois da primeira eluição e introduzidos na jarra de cromatografia, durante a noite, em presença do segundo eluente. Em seguida foram eluídos, secos e finalmente neutralizados com amónia. A fig. 2 apresenta os resultados obtidos para cada um dos elementos.

Verificou-se que há vantagem em que a frente do solvente, na segunda eluição, não ultrapasse a posição do nióbio. Procedendo desta forma, consegue-se deslocar o titânio para a posição mais conveniente, que corresponde à região do papel onde a contaminação deixada pelo nióbio pode ser desprezada. Assim, levando a primeira eluição até 17 cm, a segunda deverá terminar quando a frente do solvente atingir cerca de 13-14 cm. No exemplo apresentado na fig. 2, a distância percorrida pelo solvente na primeira eluição foi de 17 cm e na segunda foi de 14,4 cm. Os tempos de eluição foram de 5 $\frac{1}{2}$ horas para a primeira e de 2 $\frac{3}{4}$ horas para a segunda, aproximadamente.

Estudou-se seguidamente o comportamento de cada elemento em presença dos outros e a influência do excesso de alguns deles sobre



A - Frente do solvente na 1.ª eluição
 B - Frente do solvente na 2.ª eluição
 oo - Curvas relativas ao tântalo
 xx - Curvas relativas ao nióbio

FIG. 2

o grau de separação. Este estudo foi feito misturando quantidades variáveis de elementos estáveis com um dos elementos marcados com

o respectivo isótopo radioactivo (Nb^{95} ou Ta^{182}) e medindo a actividade das várias regiões dos cromatogramas, conforme a técnica descrita anteriormente.

Como não se possuía titânio radioactivo, nem era possível efectuar no laboratório análises espectrográficas deste elemento, não se determinou com precisão o teor da contaminação do tântalo e do nióbio pelo titânio. Verificou-se, no entanto, que, dentro do limite de sensibilidade da reacção de identificação do titânio, parece não haver contaminação.

Verificou-se também que o tântalo não contamina o titânio nem o nióbio, como se pode ver na fig. 3, que representa os resultados das

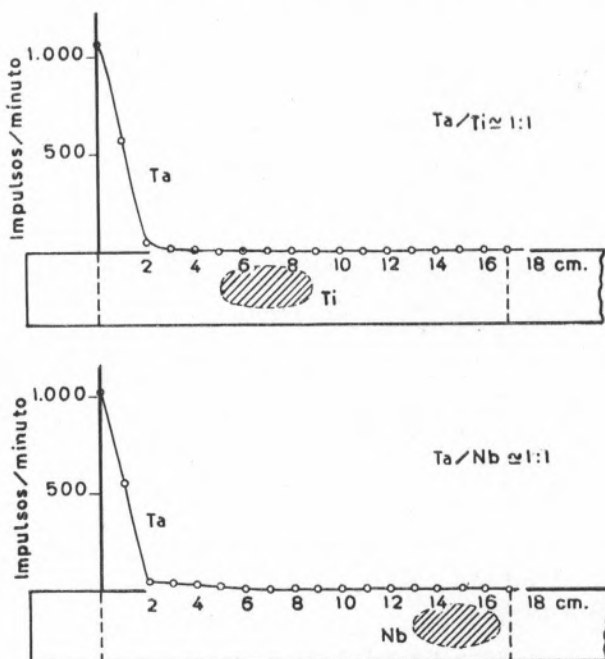


FIG. 3

separações Ta-Ti e Ta-Nb, no caso em que as quantidades dos elementos são aproximadamente iguais. A actividade medida diz respeito ao tântalo, único elemento que neste caso se marcou com um isótopo radioactivo.

Verificou-se ainda que o nióbio não contamina o titânio mas que já contamina o tântalo, conforme se deduz da fig. 4 relativa às separações Nb-Ti e Nb-Ta, onde só o nióbio é radioactivo.

As últimas curvas desta figura, correspondentes a separações de diversas quantidades de tântalo em presença da mesma quantidade de

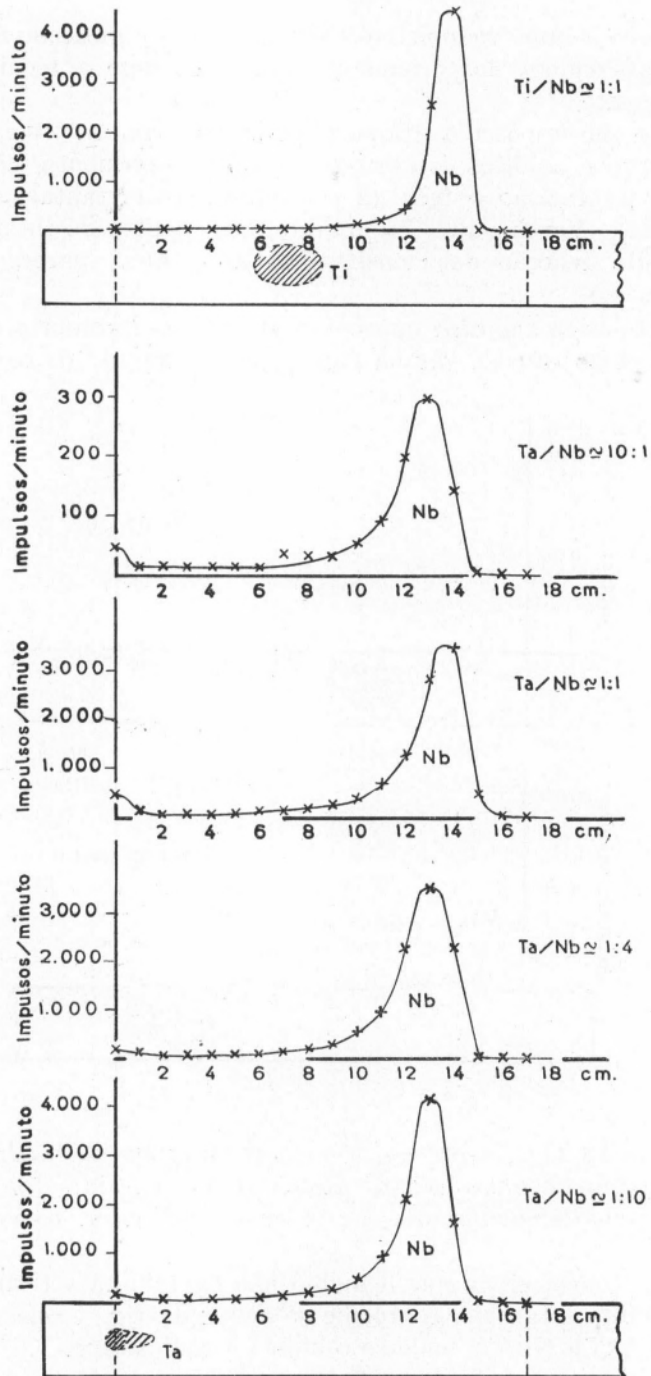


FIG. 4

nióbio, demonstram, além disso, que o grau de contaminação baixa com a diminuição da proporção das quantidades de tântalo e nióbio (Ta/Nb). Tentou-se calcular a percentagem de nióbio retida pelo tântalo, medindo a área do histograma na zona do tântalo e dividindo o valor desta área pelo da área total do histograma. Manteve-se tanto quanto possível a mesma geometria na medição das actividades das diversas regiões dos cromatogramas e corrigiram-se os valores destas actividades, entrando em consideração com o tempo morto dos aparelhos de medida. Concluiu-se, desta forma, que o grau de contaminação pode atingir valores da ordem de 5-6 % quando a razão Ta/Nb é da ordem de 1:1 ou superior, diminuindo para 1-2 % quando aquela razão é de cerca de 1:10.

3.2 - Separação com a mistura metiletilcetona-ácido sulfúrico

Principiou-se também por estudar a variação dos Rf dos diversos elementos com a concentração de ácido do eluente, para diferentes valores da razão dos volumes de ácido e cetona.

Em todos os ensaios procedeu-se de forma a que a frente do solvente percorresse 17 cm no papel, a partir da posição inicial dos elementos. O tempo de eluição foi variável, diminuindo com o abaixamento da percentagem de ácido na mistura de eluição e, para a mesma percentagem, com a diminuição da concentração do ácido.

Durante as eluições observou-se o aparecimento de duas frentes líquidas no papel, a mais baixa das quais (a aquosa) se situava no fim da eluição a cerca de 0,5 cm da outra, quando a percentagem de ácido no eluente era igual ou superior a 20 %. Para percentagens inferiores, essa distância tornava-se cada vez maior e tanto maior ainda quanto menor era a concentração do ácido, atingindo valores da ordem de 9 cm para a mistura de 10 % de ácido sulfúrico 8 N e 90 % de metiletilcetona.

Os resultados obtidos estão representados na fig. 5 e todos eles correspondem a misturas miscíveis.

No gráfico do nióbio não foram incluídos os Rf relativos à mistura de 10 % de ácido sulfúrico e 90 % de metiletilcetona, em virtude de o nióbio se distribuir neste caso através de uma larga região do papel e, além disso, os cromatogramas apresentarem dois máximos de concentração, um muito próximo da posição inicial (o mais pequeno) e o outro junto da frente aquosa.

Faz-se notar que, no caso da mistura de 20 % de ácido sulfúrico e 80 % de metiletilcetona, se observou também a presença de dois máximos, ao primeiro dos quais correspondem os Rf que figuram no gráfico. Os Rf do segundo máximo, mais pequeno e pouco distanciado do primeiro, são da ordem de 0,97, tendo-se mantido praticamente constantes quando se fez variar a concentração do ácido de 8 a 12 N. Não foram representados a fim de se simplificar a leitura do gráfico.

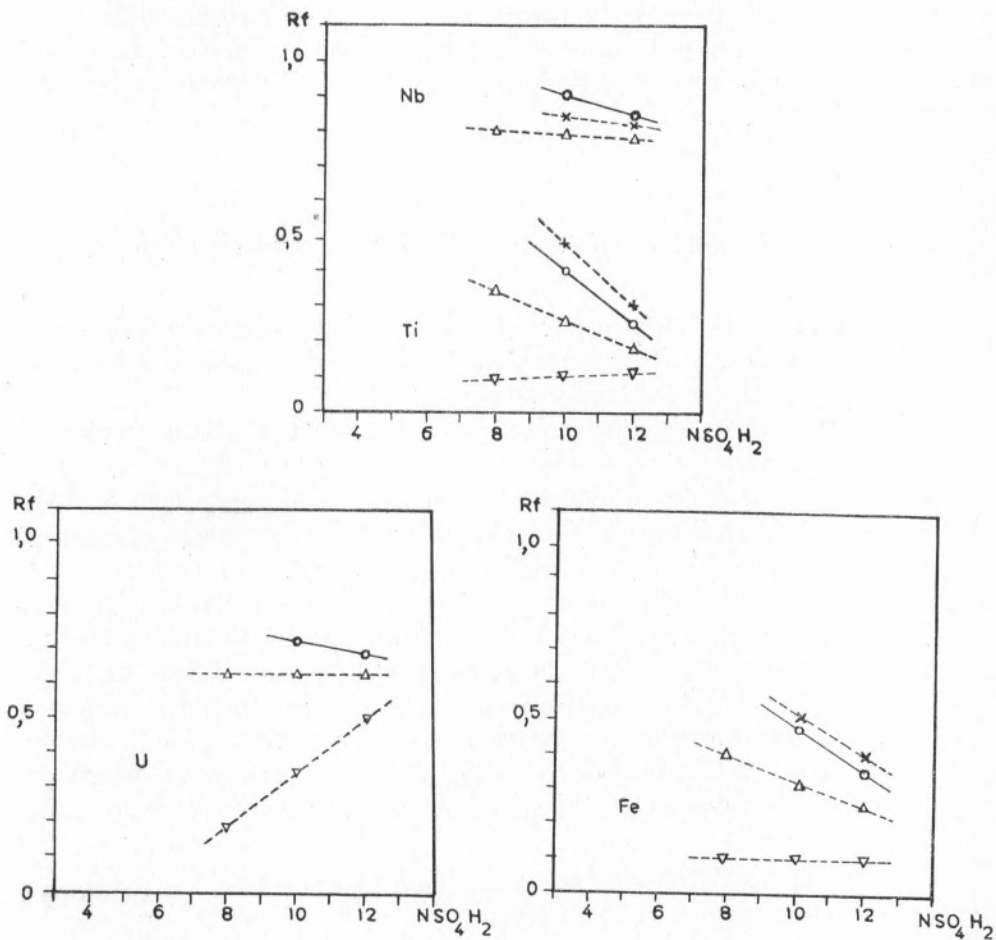


FIG. 5

Também se achou desnecessário incluir os valores Rf do tântalo, pois este elemento mantém-se sempre na posição inicial, qualquer que seja o eluente utilizado. Como no caso da alínea anterior, o tântalo forma um pequeno cometa, cuja configuração é idêntica à que se

observa nas figuras que se seguem e praticamente igual em todos os casos.

Concluiu-se deste modo que a mistura ideal de ácido sulfúrico e metiletilcetona para separar nióbio, tântalo e titânio é a correspondente a 25 % de ácido 10 N e 75 % de cetona. A fig. 6 apresenta os resultados obtidos com essa mistura, para cada um dos elementos:

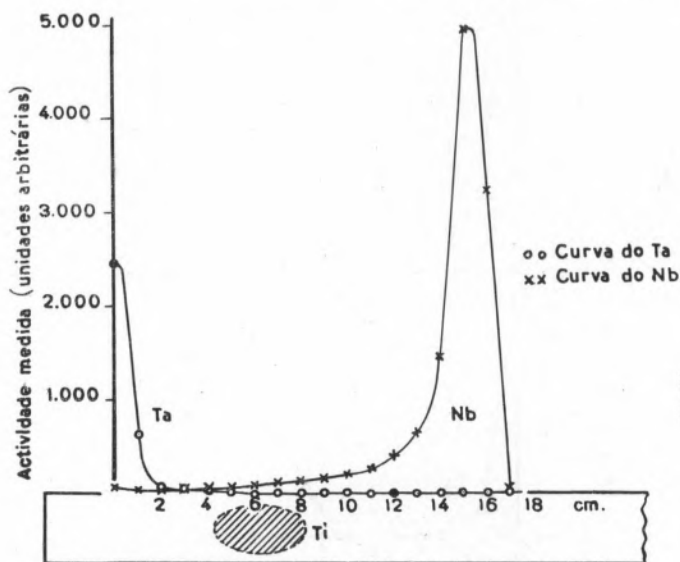


FIG. 6

Estudou-se em seguida o comportamento dos elementos uns com os outros, como anteriormente. Verificou-se que, dentro do limite de sensibilidade da reação de identificação do titânio, este não contamina o tântalo nem o nióbio.

Constatou-se ainda que o tântalo não contamina o titânio nem o nióbio, em face dos resultados obtidos na separação Ta-Ti e Ta-Nb (tântalo marcado com Ta^{182}), esquematizados na fig. 7.

Observou-se, finalmente, que o nióbio contamina ligeiramente o titânio e sobretudo o tântalo, como pode ver-se na fig. 8, que contém alguns resultados das separações Nb-Ti e Nb-Ta (nióbio marcado com Nb^{95}).

A primeira contaminação é praticamente desprezível, mas a segunda é já apreciável e tanto maior quanto maior a proporção das quantidades de tântalo e de nióbio (Ta/Nb). Também aqui se tentou avaliar o grau de retenção do nióbio pelo tântalo, procedendo-se de forma idêntica à descrita na alínea anterior. Verificou-se assim, que,

quando a razão das quantidades Ta/Nb é da ordem de 1:1 ou superior, o grau de contaminação chega a atingir valores da ordem de 19-20 % da quantidade total de nióbio colocada no papel. Este, porém, diminui para 4-5 % se a razão Ta/Nb é de cerca de 1:10.

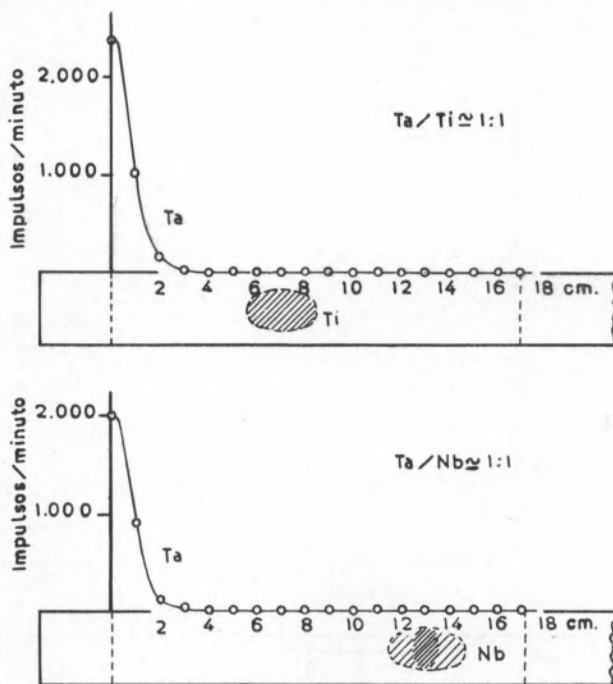


FIG. 7

4 - CONCLUSÕES

Tanto a mistura de metiletilcetona e ácido clorídrico como a de metiletilcetona e ácido sulfúrico prestam-se a realizar a separação de nióbio, tântalo e titânio. No caso do ácido clorídrico será necessário efectuar duas eluições: a primeira utilizando uma mistura de 25 % de ácido clorídrico 10 N, com a qual se separa o nióbio dos outros dois elementos; a segunda empregando um eluente com a mesma percentagem de cetona, mas com ácido clorídrico 4 N, para separar o titânio do tântalo. Quando se pretenda apenas separar nióbio de tântalo ou nióbio de titânio, será suficiente fazer uma eluição com o primeiro eluente. No caso do ácido sulfúrico bastará eluir uma vez usando a mistura de 75 % de metiletilcetona e 25 % de ácido 10 N.

Em nenhum dos casos se consegue separar completamente o nióbio, havendo sempre uma fracção deste elemento que fica retida na zona

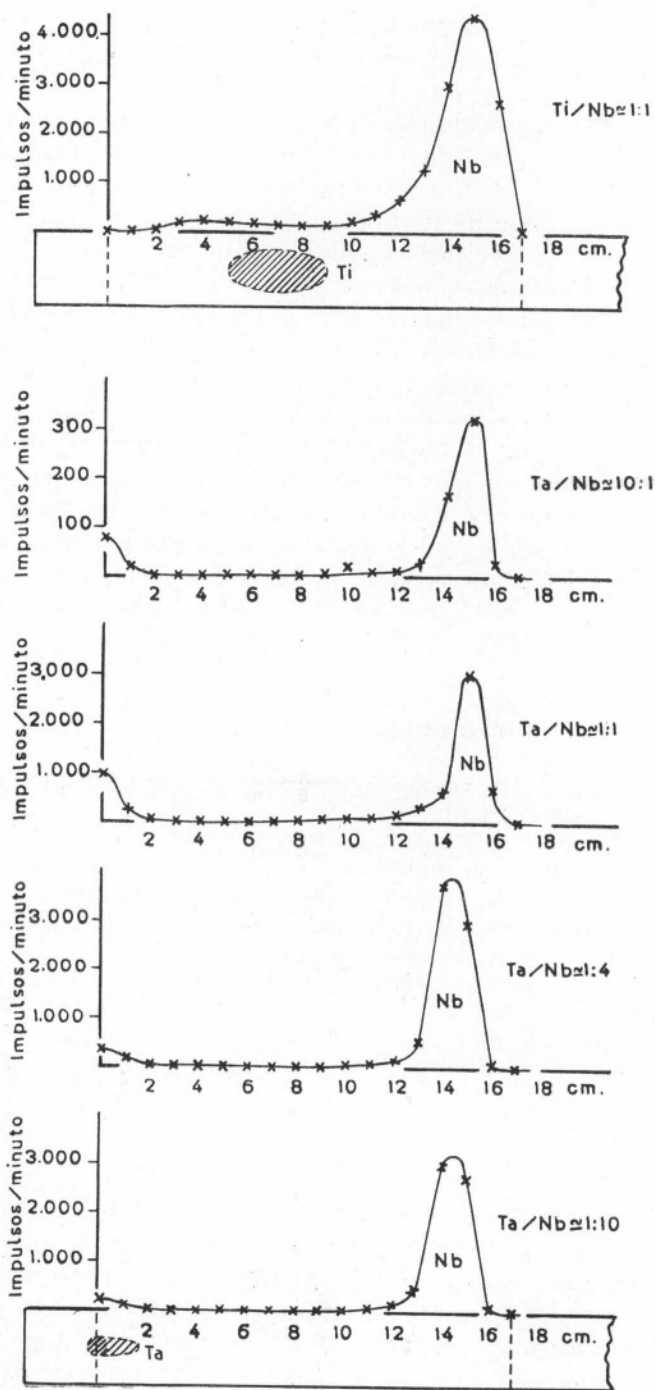


FIG. 8

inicial, devido provavelmente a um efeito de adsorção por parte do tântalo, que deve polimerizar-se e precipitar [9] no papel ao fazer-se a cromatografia. A percentagem de nióbio retido no tântalo é menor quando se emprega ácido clorídrico e em ambos os casos decresce com a diminuição da quantidade de tântalo relativamente à de nióbio, o que está de acordo com a hipótese anterior.

Se a quantidade de tântalo em presença da de nióbio é da ordem de 1:10, o que se verifica em alguns minérios complexos das nossas províncias ultramarinas, o grau de retenção chega a atingir valores baixos. Neste caso os dois processos poderão ser aplicados sem erro apreciável, de preferência o que utiliza a mistura de metiletilcetona com ácido clorídrico (grau de retenção $\approx 1-2\%$). Quando a quantidade de tântalo começa a ser maior em relação à de nióbio só este último processo poderá ser empregado (grau de retenção $\approx 5-6\%$).

O urânio parece não interferir na separação, qualquer que seja o eluente utilizado. Se a mistura é a de ácido clorídrico, é deslocado à frente do nióbio e vai localizar-se entre este elemento e o ferro ($R_f \approx 0,95$) [8]; se é a de ácido sulfúrico, localiza-se entre o nióbio e o titânio ($R_f \approx 0,72$). O ferro, porém, interfere com o titânio neste último caso ($R_f \approx 0,47$).

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams e G. A. Wood — *J. Chem. Soc.*, 1497 (1952).
- [2] A. F. Williams — *J. Chem. Soc.*, 3155 (1952).
- [3] R. A. Mercer e A. F. Williams — *J. Chem. Soc.*, 3399 (1952).
- [4] F. H. Burstall e A. F. Williams — *Analyst*, 77, 983 (1952).
- [5] R. A. Mercer e R. A. Wells — *Analyst*, 79, 339 (1954).
- [6] E. C. Hunt e R. A. Wells — *Analyst*, 79, 351 (1954).
- [7] J. Vernois — *J. Chromatography*, 1, 52 (1958).
- [8] E. Bruninx, J. Eeckhout e J. Gillis. — *Mikrochimica Acta (Tagung)*, 0/19, (1955).
- [9] K. A. Kraus e G. E. Moore — *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 13 (1951).

R É S U M É

On a étudié la séparation du niobium, du tantale et du titane, en milieu oxalique, par chromatographie sur papier, en utilisant comme éluants des mélanges de méthyléthylcétone avec, soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont montré que, lorsque l'on utilise comme éluant le mélange méthyléthylcétone + acide chlorhydrique la séparation des trois éléments demande deux éluations sur le même chromatogramme: la première élution, avec

méthyléthylcétone (75 %) + acide chlorhydrique 10 N (25 %), sépare le niobium des deux autres éléments; la deuxième, avec méthyléthylcétone (75 %) + acide chlorhydrique 4 N (25 %), sépare le titane du tantale. Par contre, lorsque l'on emploie l'éluant contenant de l'acide sulfurique, une seule élution avec le mélange méthyléthylcétone (75 %) + acide sulfurique 10 N (25 %) est suffisante.

Dans l'un ou l'autre des deux cas, la séparation du niobium n'est pas complète, une fraction de celui-ci restant toujours avec le tantale. Cette fraction diminue en fonction de la diminution de la quantité de tantale par rapport à celle du niobium et elle est plus petite dans le cas de l'acide chlorhydrique.

SUMMARY

The paper chromatography of niobium, tantalum and titanium (dissolved in oxalic medium) in ethyl methyl ketone-hydrochloric acid and ethyl methyl ketone-sulfuric acid mixtures has been studied. When the hydrochloric acid is used two elutions are necessary: the first with 75 % ethyl methyl ketone + 25 % 10 N hydrochloric acid, to separate niobium from the remaining elements; the second with the same percentage of ketone + 25 % 4 N hydrochloric acid, to separate titanium from tantalum. In the other case it is enough to elute once with 75 % ethyl methyl ketone + 25 % 10 N sulfuric acid.

In both cases the separation of niobium is not complete, a fraction of which is always retained by tantalum. This fraction increases with tantalum/niobium ratio, being smaller for the ethyl methyl ketone-hydrochloric acid mixture.



ACERCA DO ENSINO DA QUÍMICA NAS FACULDADES DE CIÊNCIAS

KURT JACOBSON

Professor de Química da Faculdade de Ciência U. L.

Introdução

Resolveu o Governo proceder à Reforma das Faculdades de Ciências e encarregou uma Comissão constituída por seis professores das três Faculdades do País de elaborar os planos respectivos, assentes em bases estabelecidas pelo Senhor Ministro da Educação Nacional ao dar posse a esta Comissão.

Faz parte dela como único Professor de Química o Prof. A. Mendonça Monteiro, do Porto, que quis ouvir a opinião dos colegas para assim estar melhor habilitado para a função honrosa de que foi incumbido. As considerações de indole exclusivamente técnica que seguem traduzem a nossa posição pessoal, sem pretensões doutrinárias, posição essa nem sempre compartilhada pelos colegas. No entanto representantes das três Faculdades chegaram a elaborar em Coimbra um plano de estudos em conjunto. Com efeito, afasta-se este plano do nosso, essencialmente, nas Cadeiras de opção.

Função da Faculdade

Consiste esta função em criar os alicerses da ciência pura sobre os quais o licenciado possa construir com as suas próprias forças a casa em que possa habitar como cientista, técnico ou pedagogo. A preparação profissional do Professor de Liceu é portanto *uma* das tarefas do ensino, que educa ao mesmo tempo técnicos industriais e vai gerando as raízes de originalidade, indispensáveis ao futuro investigador e professor universitário.

O caso português

Portugal não pode viver numa torre de marfim; o ensino português deve aprender com o estrangeiro, aplicando a lição ao condicio-

nalismo português: Devemos seguir o caminho da especialização, sem perder de vista os recursos económicos da Nação. Será assim, por um lado, indispensável separar as licenciaturas de Química e de Física, mas, pelo outro, o Professor do ensino superior tem que ser, ao mesmo tempo, Investigador, procurando inculcar aos seus colaboradores o gosto pela ciência pura no sentido do trabalho original. O Estado tem que dar ao Professor a respectiva ferramenta. Assim, a verdadeira Reforma tem que incluir o alargamento dos quadros de pessoal docente, o aperfeiçoamento do plano de estudos e a construção de laboratórios. Estando já em estudo a criação das Cidades universitárias, será feita alusão apenas aos dois primeiros problemas.

Quadros e recrutamento dos professores

Seria gratuito repetir argumentos conhecidos sobre o aumento da população escolar, mantendo-se os quadros inalteráveis desde 1911; mas convém frisar ser indispensável a criação de Cadeiras independentes de Química Inorgânica, Orgânica e Química Física com Concursos para estas especialidades. Cada um dos três Professores catedráticos correspondentes devia ter a colaboração de um Professor extraordinário, o que é justificado pela criação de novas Cadeiras na Reforma que deve prever a licenciatura com cinco anos. O *recrutamento* dos Professores far-se-ia pelo Doutoramento em Química, como prova académica, e a agregação numa das especialidades apontadas, como prova pedagógica. Os Professores extraordinários e catedráticos seriam escolhidos por júri designado. É preciso aumentar igualmente o quadro dos assistentes e criar monitores de trabalhos práticos, de contrato renovável além de seis anos, para garantir a continuidade do serviço das aulas práticas, que são a coluna vertebral do ensino da Química. Será indispensável sobretudo incluir no quadro técnico, além dos analistas que devem ser licenciados, outros que sejam técnicos dos processos modernos da análise químico-física, por exemplo da polarografia, da espectrofotometria, etc., técnicos licenciados que seriam equiparados aos Naturalistas.

Exames

Deve eliminar-se, pelo menos, *um* exame de frequência; o segundo é pois um pesadelo para o bom funcionamento das aulas e para os alunos que pensam só nos exames e que não chegam a assimilar a matéria professada. Atingir-se-á o objectivo do 2.º exame de frequência, por intermédio da parte escrita do exame final: serão admitidos à parte oral apenas os alunos que tenham média entre esta e o exame de frequência. Deve ser, no entanto, tendência da evolução académica substituir o exame de frequência por interrogatório e exames experimentais,

a cargo dos assistentes, no decorrer do ano escolar. Actualmente manter-se-iam, os exames anuais por Cadeiras que deviam, no entanto, ter a cúpula num acto final em que se defenderia uma tese de licenciatura. Os exames de admissão deviam ser organizados pelas Faculdades que elaborariam os respectivos pontos.

Título profissional

É discutível se cabe à Faculdade o direito de atribuir este título, indispensável aos licenciados, em conformidade talvez com a sua especialização através das Cadeiras da opção; poderia pensar-se num exame de Estado complementar a realizar perante um júri composto por elementos da Corporação profissional em causa.

Cadeiras da Licenciatura de Química

Constam estas Cadeiras da lista e seguir: A duplicação das Cadeiras actuais, na Reforma em estudo, há-de dar base mais sólida à nova licenciatura, entendendo-se que, na primeira parte, se professam capítulos essencialmente descritivos e, na segunda, os problemas em conjunto à luz da teoria moderna. A nosso ver, poderia ser eliminada a aula teórica de Análise complementar por ser professada em Cadeiras de anos anteriores e ser esta Cadeira, portanto, de índole essencialmente experimental, mas desta concepção nossa discordaram quase todos os colegas.

Competirá aos professores da Física estabelecer o programa das três Cadeiras desta disciplina, que deverão compreender como fundamento experimental o Curso Geral de Física.

Dum modo geral, impõem-se programas aprovados e publicados oficialmente de todas as Cadeiras. As de opção não devem ser professadas em todas as Faculdades, enquanto continuar a falta de especialistas. Deve mencionar-se aqui que, na Cadeira de Química Orgânica especial, vai versar-se, além de Noções de Bioquímica, de nível e concepção diferente da Bioquímica da Licenciatura de Ciências Biológicas, matéria afim como seja a Química macromolecular (resinas sintéticas, elastómeros, etc.). Finalmente deve realçar-se que os colegas de Coimbra propõem muito mais Cadeiras de opção.

Cadeiras de outras licenciaturas

Serão as outras Secções da Faculdade que devem estabelecer o plano de estudo da respectiva Licenciatura, com programa em Química que provavelmente não sofrerá alterações sensíveis a não ser no caso da Licenciatura em Ciências Biológicas. Nesta, a Cadeira de Bioquímica do 2.º ano, indispensável para a Fisiologia, por exemplo, terá que

ser precedida pelo Curso Geral de Química com um programa que inclui Noções Gerais de Química Física e Química Inorgânica, mas sobretudo Química Orgânica, despida dos seus aspectos preparativos, ensinados só na Licenciatura de Química, no Curso Geral de Química Orgânica.

Aulas práticas

São estas as bases do ensino de Química em geral e da Análise em particular. Para esta reputamos necessárias aulas de 4 horas sucessivas e turmas pequenas para que o Assistente mereça este título. Mas geralmente o número de alunos em cada turma experimental deve ser reduzido, de modo que 15 alunos a formem, em lugar dos 25 do regime actual que prevê o desdobramento, com formação de duas turmas, apenas para o número de 50 alunos. É evidente que assim *podem* existir actualmente turmas com 49 alunos, e com o regime proposto as mesmas seriam constituídas ainda pelo número máximo de 29 alunos. O número de faltas nos trabalhos práticos terá que ser reduzido, igualmente, tomando como base o número das aulas realmente efectuadas, e não, como acontece no regime vigente, das aulas teóricamente possíveis. De qualquer maneira, será de peso a informação dos Assistentes.

Passagem de ano

Deverá esta ser legal só quando o aluno é aprovado em todas as Cadeiras do ano e dos anos anteriores, exceptuando talvez uma ou, no máximo, esta e mais uma cadeira semestral, isto sem prejuízo para a lista das precedências a estabelecer.

Professores do Liceu

Fica estabelecido que tanto os licenciados em Química como em Física podem ser Professores do Ensino Secundário em Ciências Físico-Químicas, desde que tenham obtido aprovação nas três cadeiras indicadas da outra Licenciatura. Assim os Licenciados em Física devem «tirar» os Cursos Gerais de Química Inorgânica e Orgânica e a Química Física I. Porém, a nosso ver, deviam ter ainda aulas práticas de Análise, e também a Tecnologia ensinaria aos futuros Professores do Liceu que a Química é uma Ciência baseada nos aspectos reais da vida.

Funções colaterais

Convém organizar, quanto antes, Cursos especiais para Professores do Liceu, no intuito de facilitar-lhes o contacto com a Universidade e de actualizar assim os seus conhecimentos. Igualmente parece-nos útil prever com brevidade Cursos Universitários no Ultramar, em conformidade com os planos esboçados recentemente no Senado.

Plano da Licenciatura de Química

		Horas			
1.º ANO		T	TP*	P	Total
1	Matemáticas Gerais (Elementos de Calc.º Vec.º ¹)	3	4	—	7
2	Curso Geral de Física	3	2	4	9
3	Curso Geral de Química Inorgânica	3	2	6	11
					27
2.º ANO		T	TP	P	Total
1	Cálculo inf. ¹	3	4	—	7
2	Probabilidades, erros e estatística (1.º s)	1	1	—	2
3	Curso Geral de Química Orgânica	3	—	6	9
4	Curso Complementar de Física I	3	—	4	7
					25
3.º ANO		T	TP	P	Total
1	Curso Complementar de Química Inorgânica ...	2	—	6	8
2	Curso Complementar de Física II	3	—	4	7
3	Curso Geral de Química Analítica	2	—	6	8
4	Química Física I	2	—	4	6
					29
4.º ANO		T	TP	P	Total
1	Curso Complementar de Química Orgânica	2	2	6	10
2	Curso Complementar de Química Analítica	2	2	4	8
3	Química Física II	2	—	4	6
					24
5.º ANO		(Cadeira de opção)			
		T	P	Total	
1	Química Tecnológica	3	2	—	
	ou Matemáticas Superiores (1.º s)	3	2	—	
	e Mecânica Quântica (2.º s)	3	2	5	
2	Química Inorgânica esp.	2	8	—	
	(Geoquímica, Cristalografia, etc.),				
	ou Química Orgânica esp.	2	8	—	
	(Bioquímica, Química macromolecular),				
	ou Química Física esp. (Química teórica,				
	Química nuclear)	2	8	10	
3	Estágio	—	12	12	
					27

* Aulas dedicadas à interpretação da teoria.

Composto e impresso nas Oficinas Gráficas de
RAMOS AFONSO & MOITA, LDA.
R. Voz do Operário - S. Vicente de Fora - Lisboa