



REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa – Vol. VI, N.º 3, Pág. 97/144 – 1964



índice

- J. M. Nascimento 97 OS CARDENÓLIDOS E OUTROS CONSTITUINTES
DAS FOLHAS DE ASCLEPIAS GLAUCOPHYLLA
(SCHLECHTER)
- Henrique Leotte 108 NITROSATION DES AMINES SECONDAIRES
- M. Inês Valente Soares 112 ESTUDO POR ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHOS
DO IMIDAZOL E DE ALGUNS DERIVADOS

Notas

- M. Regina Sales Grade 123 COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES AZÓTICAS
DE TÓRIO NA AMBERLITE IR-120

Indústria

- Adolfo Gil Ejarque 125 ETUDES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE
DE LA VILLE DE LISBONNE

Actualidades

- Kurt Jacobsohn 134 ACERCA DE COMPOSTOS DE GASES RAROS
- P. Saget 135 REALISATION FRANÇAISE D'UN RESERVOIR
SPHERIQUE A TRES HAUTE PRESSION
L. Frohly SUIVANT UNE NOUVELLE TECHNIQUE
MULTICOUCHE

Noticiário e Informações

- 138 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
- 138 UNIVERSIDADE DE COIMBRA
- 140 REAL SOCIEDADE ESPANHOLA DE FÍSICA
E QUÍMICA
- 140 REUNIÕES INTERNACIONAIS
- 142 PUBLICAÇÕES

Asclepias glaucophylla Schlechter (ou *Gomphocarpus glaucophylla* Schlechter) *asclepiadácea africana* que contém cardenólidos e outros esteróides (artigo da pág. 97)
Fotografia do Dr. J. B. Pole-Evans
Arranjo de Luís Filipe de Abreu



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

A. HERCULANO DE CARVALHO *Director*

C. M. PULIDO *Editor*

F. CARVALHO BARREIRA *Comissão redactorial*

RENATO DA SILVA LEAL

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. INÊS VALENTE SOARES

V. PEREIRA CRESPO *Delegado em Coimbra*

HERNÂNI MAYA *Delegado no Porto*

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

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR

SODA PÓVOA

COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE

SAPEC

SIDERURGIA NACIONAL

INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.

LABORATÓRIO SANITAS, LDA.

NITRATOS DE PORTUGAL

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

AMONÍACO PORTUGUÊS

COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS

FIRESTONE PORTUGUESA

INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

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

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

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

resumos résumés summaries

OS CARDENÓLIDOS E OUTROS CONSTITUINTES DAS FOLHAS DE ASCLEPIAS GLAUCOPHYLLA (SCHLECHTER)

NASCIMENTO, J. M.

Rev. Port. Quím., **6**, 97, (1964) (em português)

Isolou-se das folhas de Asclepias glaucophylla uma mistura de cardenólidos que se conseguiu resolver parcialmente nos seus componentes, com emprego de cromatografia de adsorção e repartição e na qual se identificaram: a uzarigenina, muito provavelmente a coroglaucigenina e um monoglicósido cujo açúcar é a glucose e de que as constantes físicas não correspondem a nenhuma das substâncias já descritas. Além de outros cardenólidos, isolaram-se ainda duas substâncias, uma com carácter fracamente polar e um composto poli-hidroxilado de polaridade elevada.

ESTUDO POR ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHOS DO IMIDAZOL E DE ALGUNS DERIVADOS

SOARES, M. I. Valente

Rev. Port. Quím., **6**, 112, (1964) (em português)

Estudam-se os espectros I.V. do imidazol e de alguns derivados sólidos (2-metilimidazol e benzimidazol) e líquidos (N-metilimidazol), assim como os cloridrato e nitrato de imidazol. Traçaram-se os espectros entre 1800 e 650 cm^{-1} , em dispersão sólida e pastilha de KBr e entre 3500 e 2500 cm^{-1} em solução em tetracloreto de carbono e em dispersão em hexaclorobutadiene para o imidazol, e em filme líquido para o N-metilimidazol. Apresentam-se os tipos de vibrações do imidazol e fazem-se atribuições de bandas I.V., admitindo para aquele composto a simetria C_s .

NITROSAÇÃO DE AMINAS SECUNDÁRIAS

LEOTTE, Henrique

Rev. Port. Quím., **6**, 108, (1964) (em francês)

Estudaram-se vários processos para obtenção de nitrosaminas, em relação ao agente nitrosante, mecanismo de reacção e propriedades físico-químicas. Mencionam-se algumas possibilidades de utilização destes compostos, quer como produtos intermediários em reacções químicas, quer como matérias-primas industriais.

nota

COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES AZÓTICAS DE TÓRIO NA AMBERLITE IR-120

GRADE, M. Regina Sales

Rev. Port. Quím., **6**, 123, (1964) (em português)

ETUDE SPECTROMETRIQUE DANS L'INFRA-ROUGE
DE L'IMIDAZOLE ET DE QUELQUES-UNS DE SES
DERIVES

SOARES, M. I. Valente

Rev. Port. Quím., 6, 112, (1964) (en portugais)

On a étudié les spectres de l'imidazole et de quelques-uns de ses dérivés solides (2-méthyle-imidazole et benzimidazole) et liquides (N-méthyle-imidazole) et aussi du chlorhydrate et du nitrate d'imidazole. On a passé les spectres dans la région de 1800 à 650 cm^{-1} en employant des dispersions et des pastilles de KBr; dans la région de 3500 à 2500 cm^{-1} on a passé l'imidazole sous forme de solution en CCl_4 et de dispersion en C_6Cl_6 et le spectre du N-méthyle-imidazole en film liquide. On présente les vibrations de la molécule de l'imidazole et les attributions des bandes I.R. en admettant pour celui-ci la symétrie C_s .

NITROSATION DES AMINES SECONDAIRES

LEOTTE, Henrique

Rev. Port. Quím., 6, 108, (1964) (en français)

Divers procédés de préparation de nitrosamines ont été étudiés, en particulier en fonction des agents nitrosants, du mécanisme de réaction et des propriétés physico-chimiques. Quelques possibilités d'utilisation de ces composés, soit comme produits intermédiaires dans des réactions chimiques, soit comme matières premières industrielles, ont été signalées.

Rev. Port. Quím., 6, (1964)

LES CARDENOLIDES ET AUTRES CONSTITUANTS
DES FEUILLES D'ASCLEPIAS GLAUCOPHYLLA
(SCHLECHTER)

NASCIMENTO, J. M.

Rev. Port. Quím., 6, 97, (1964) (en portugais)

Un mélange de cardenolides a été isolé dans les feuilles de l'Asclepias glaucophylla, qu'il fut ensuite possible de résoudre partiellement en ses constituants, par l'emploi de la chromatographie d'adsorption et de répartition. Furent ainsi identifiés: l'uzarigenine, très probablement le coroglaucigénine et un monoglycoside dont le sucre est le glucose et dont les constantes physiques ne correspondent à aucune des substances connues. Outre les cardenolides, deux substances furent isolées, une de caractère faiblement polaire et un composé poly-hydroxylé de polarité élevée.

note

COMPORTEMENT DES SOLUTIONS NITRIQUES DE
THORIUM DANS L'AMBERLITE IR-120

GRADE, M. Regina Sales

Rev. Port. Quím., 6, 123, (1964) (en portugais)

THE CARDENOLIDES AND OTHER CONSTITUENTS
OF THE LEAVES OF *ASCLEPIAS GLAUCOPHYLLA*
(SCHLECHTER)

NASCIMENTO, J. M.

Rev. Port. Quím., **6**, 97, (1964) (in Portuguese)

A mixture of cardenolides was isolated from the leaves of Asclepias Glaucophylla and was partially broken up in its components through adsorption and distribution chromatography. In this mixture were identified: uzarigenine, very likely a coroglaucigenin, and a monoglucoside, whose sugar is glucose and whose physical characteristics find no correspondent in any of the previously described substances. Besides other cardenolides, two further substances were isolated, one scantily polar in nature, and the other a high polarity poly-hydroxylated compound.

NITROSATION OF SECONDARY AMINES

LEOTTE, Henrique

Rev. Port. Quím., **6**, 108, (1964) (in French)

Several processes for obtaining nitrosamines in relation to the nitrosant agent, the reaction mechanism and the physico-chemical properties have been studied. Some possibilities for using these compounds, both as intermediary products in chemical reactions and as industrial raw materials, are mentioned.

I.R. SPECTROMETRY OF IMIDAZOLE AND SOME OF
ITS DERIVATIVES

SOARES, M. I. Valente

Rev. Port. Quím., **6**, 112, (1964) (in Portuguese)

I.R. spectra of imidazole and some of its derivatives (2-methyl-imidazole, N-methyl-imidazole, benzimidazole and imidazole hydrochloride and nitrate) are presented. Between 1800 and 650 cm^{-1} the spectra are determined in solid form (nujol or C_4Cl_6 — dispersion technique or KBr — disk technique); between 3500 and 2500 cm^{-1} they are determined in CCl_4 solution or C_4Cl_6 dispersion for imidazole and in liquid film for N-methyl-imidazole. Vibrational species, number of vibrations and I.R. assignment are given assuming imidazole's point group symmetry to be C_s .

note

BEHAVIOUR OF THORIUM NITRATE SOLUTIONS IN
AMBERLITE IR-120

GRADE, M. Regina Sales

Rev. Port. Quím., **6**, 123, (1964) (in Portuguese)

OS CARDENÓLIDOS E OUTROS CONSTITUINTES DAS FOLHAS DE *ASCLEPIAS GLAUCOPHYLLA* (SCHLECHTER) (1)

Isolou-se das folhas de Asclepias glaucophylla uma mistura de cardenólidos que se conseguiu resolver parcialmente nos seus componentes, com emprego de cromatografia de adsorção e repartição e na qual se identificaram: a uzarigenina, muito provavelmente a coroglaucigenina e um monoglicósido cujo açúcar é a glucose e de que as constantes físicas não correspondem a nenhuma das substâncias já descritas. Além de outros cardenólidos, isolaram-se ainda duas substâncias, uma com carácter fracamente polar e um composto poli-hidroxilado de polaridade elevada.

J. M. NASCIMENTO
Serviço de Química
Laboratório Sanitas
Lisboa

1 — INTRODUÇÃO

A *Asclepias glaucophylla* Schlechter (sinónimo *Gomphocarpus glaucophylla* Schlechter) é uma asclepiadácea selvagem da África Central e do Sul. Esta planta tem um porte de 90 a 120 cm, caule herbáceo e folhas verde-azuladas com 10 cm de comprimento e 3 a 5 cm de largo.

Todas as partes da planta são fortemente amargas e possuem látex abundante. A existência de cardenólidos e de outros esteróides já assinalados nas raízes, assim como o sabor amargo, são indicações da provável existência de compostos do mesmo tipo nas folhas.

Para estabelecer a presença e identificação dos cardenólidos ou de outros compostos fisiologicamente activos extraiu-se por lexiviação com solutos hidroalcoólicos 1,00 kg de folhas secas e pulverizadas após maceração em água durante dois dias a 35° (1). O extracto total obtido produziu uma cor violeta com o reagente de Kedde (2) e o ensaio de alcalóides com o reagente de Meyer (3) deu resultados negativos. O extracto total foi subdividido, como se descreve na parte experimental, em diferentes extractos secos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — GENERALIDADES

Todos os pontos de fusão foram determinados sobre bloco de Kofler e corrigidos. Os desvios máximos são

de $\pm 2^\circ\text{C}$ para temperaturas até 200°C e $\pm 3^\circ\text{C}$ para temperaturas superiores. As amostras de substância para determinação do poder rotatório e do espectro de ultravioleta e infravermelho foram secas durante 60 minutos a 70°C - 80°C e à pressão de 0,1 mm Hg e para análise elementar, quando não se indicam expressamente as condições, secas durante 5 horas sobre P_2O_5 a 70°C e 0,01 mm Hg e pesadas em barquinha. Para isolamento e purificação de substâncias utilizou-se a evaporação no vácuo, dissolução em Clf-Et (1:4) (2) ou outro solvente, lavagem 2 vezes com HCl 2 N, 2 vezes com Na_2CO_3 2 N e 2 vezes com OH_2 , secagem sobre Na_2SO_4 e evaporação no vácuo. A cromatografia de adsorção foi executada sobre Al_2O_3 neutro ou gel de sílica pelo método de eluição fraccionada (4). A execução da cromatografia de repartição sobre «hyflo super-cel», a reacção de Kedde, as reacções coradas com H_2SO_4 a 84% (5) foram executadas segundo técnicas já descritas.

Os espectros de U.V. foram executados num espec-

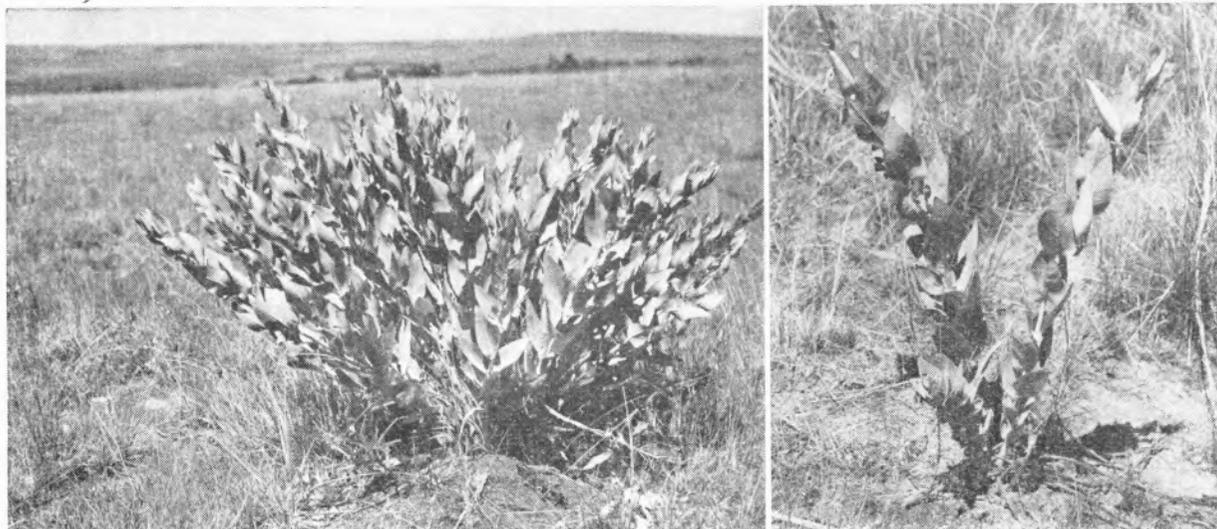
(1) O material de estudo foi colhido em 1956 pelo Dr. POLE EVANS nos arredores de Umtali, na Rodésia do Sul, seco *in loco* e enviado para Basileia para o laboratório do Prof. T. REICHSTEIN, que amavelmente o pôs à nossa disposição.
(2) Utilizam-se as seguintes abreviaturas, para os solventes: Et-éter dietílico; Alc-etanol; Ac-acetona; Be-benzeno; Bu-n-butanol; Clf-clorofórmio; Me-metanol; M.e.c.-metiletilcetona; Ep-éter de petróleo; Pgl-propileno glicol; Pi-piridina; Fmd-formamida; AcOH-ácido acético.

Cr.P. significa ainda cromatografia em papel e A. M. águas-mães.

trofotómetro Beckmann DU e os espectros de I.V. num espectrofotómetro Perkin-Elmer de duplo feixe, modelo 21, com prisma de NaCl.

As microanálises foram executadas no laboratório de microanálises do Instituto de Química Orgânica da Universidade de Basileia, por E. Thommen.

2 dias a uma temperatura de 35-38°. Após este tempo, juntaram-se 3,5 l de álcool a 95 % e extraiu-se com solução hidroalcoólica, como habitualmente, até esgotar. Os extractos reunidos foram concentrados no vácuo num evaporador rápido a uma temperatura inferior a 45°, até um volume aproximado de 6 l.



Asclepias glaucophylla (Schlechter) do leste da Rodésia do Sul. (Foto do Dr. J. B. Pole-Evans)

2.2 — EXTRACÇÃO DAS FOLHAS

Pulverizou-se 1 kg de folhas secas num moinho de martelos, adicionaram-se ao pó 3,5 l de água destilada com 5 ml de tolueno e guardou-se na estufa durante

2.3 — ENSAIO DE ALCALÓIDES E CARDENÓLIDOS

50 ml deste extracto foram alcalinizados com K_2CO_3 e extraídos 5 vezes com 10 ml de Clf. O extracto de Clf lavou-se 4 vezes com 10 ml de HCl 2 N,

Tabela I

Fr. (N.º)	Solvente	Resíduos				
		mg	Amorfo		Cristais	
			Kedde	CR.P	mg	P.F.
1-9	Ep. 5 % Be	189	—			
10-13	Be	473	—			
14-15	Be-Clf 1 %	268	—		188 H	56-64
16-18	Be-Clf 5 %	226	—			
19-20	Be-Clf 10 %	296	+	A		
21-22	Be-Clf 20 %	264	+	(A) B (B)		
23-24	Be-Clf 50 %	273	+	B ₁ B (C)		
25-26	Clf	180	+	B ₁ B (C)		
27	Me	209	+	B ₁ B (C)		

Os parêntesis significam que a intensidade das manchas é fraca.

2 vezes com cerca de 5 ml de água e foi seco e evaporado. O resíduo apresentava reacção Kedde positiva. Os solutos de HCl e águas de lavagem foram adicionados, levados a pH 9-9,5 com K_2CO_3 e extraídos 5 vezes com Clf. A solução de Clf foi seca com Na_2SO_4 e evaporada. O resíduo não deu precipitado com o reagente de Meyer.

O soluto restante foi concentrado até cerca de 1,7 l, purificado com $Pb(OH)_2$ segundo técnicas já descritas (5) e subdividido em extractos. Na tabela VII estão indicados os rendimentos dos extractos calculados a partir de 1,00 kg de folhas secas.

2.4 — EXTRACTO DE ÉTER DE PETRÓLEO

Cromatografaram-se 3,17 g de extracto de éter de petróleo sobre 60 g de óxido de alumínio. Para eluição utilizaram-se 200 ml por fracção dos solventes indicados na tabela I.

2.5 — EXTRACTO ETÉREO PURIFICADO

Cromatografou-se 1,71 g de extracto etéreo purificado sobre 45 g de óxido de alumínio. Para eluição utilizaram-se por fracção 150 ml dos solventes indicados na tabela II.

A Fr. 1 foi desprezada.

As Fr. 2 a 9 cristalizaram do Et-Ep, dando 72 mg de cristais puros de subst. A.

As A.M. das Fr. 2 a 9 e as Fr. 10 a 12 foram reunidas com as Fr. 1 a 14 da tabela III do extracto clorofórmico.

As Fr. 16 a 20 cristalizaram do Me-Et, dando 31 mg de cristais de subst. C.

As A.M. das Fr. 16 a 18 foram reunidas às Fr. 13 a 15, Fr. 21 e às Fr. 15 a 22 do extracto clorofórmico da cromatografia da tabela III.

As Fr. 22 a 23 foram reunidas com as do ext. Clf contendo C.

As Fr. 24 a 26 não foram mais trabalhadas.

Tabela II

Fr. (N.º)	Solvente	Resíduos					
		Amorfo			Cristais		
		mg	Kedde	CR.P	mg	P.f.	CR.P
1	Be	3	—		—		
2-5	Be-Clf 10 %	118	+	A	35	241-6	A
6-9	Be-Clf 30 %	246	+	A (B)	37	240-5	A
10-12	Be-Clf 50 %	159	+	A (B)			
13-15	Clf	220	+	A B			
16-18	Clf-Me 1 %	149	+	(A) (B ₁) BC	4	240-5	C
19-20	Me 2 %	85	+	(B ₁) C	27	248-52	C
21	Me 5 %	34	+	(B ₁) C			
22	Me 10 %	20	+	C			
23	Me 25 %	16	+	C			
24-25	Mistura+AcOH 2 %	154	(+)	CD			
26		51	(+)	CD			

Designa-se como mistura a mistura em partes iguais de clorofórmio-metanol-acetato de etilo.

As Fr. 1-13 não foram mais trabalhadas.

Os cristais obtidos das Fr. 14-15 foram sublimados no vácuo a uma temperatura do banho 150°-60°C e a uma pressão de 1 mm Hg. O sublimado recristalizou-se da acetona, obtendo-se cristais lamelares de Pf 73°-75° (subst. H).

As Fr. 19-27 foram reunidas e recromatografadas de novo sobre óxido de alumínio, mas nenhuma fracção cristalizou e não foram mais trabalhadas.

2.6 — EXTRACTO DE CLOROFÓRMIO

Cromatografaram-se 4,42 g de extracto de clorofórmio sobre 125 g de óxido de alumínio. Para eluição empregaram-se 400 ml por fracção de cada um dos solventes indicados na tabela III.

As Fr. 5 a 7 cristalizaram parcialmente, originando 7 mg de cristais de substância A.

As A.M. das Fr. 5 a 7 e as Fr. 1 a 14 foram reunidas

Tabela III

Fr. (Nr.)	Solvente	Resíduos				
		Amorfo			Cristais	
		mg	Kedde	CR.P	mg	P.f.
1-4	Be-Clf 10 %	48	+	A		
5-7	Be-Clf 30 %	102	+	A	7	245-50
8-11	Be-Clf 50 %	60	+	A		
12-14	Clf	365	+	A (B)		
15-16	Me 1 %	630	+	A B (C)		
17-18	Me 2 %	448	+	(A) B C		
19-22	Me 5 %	256	+	(A) (B) B C		
23-24	Me 10 %	135	+	(A) (B) (B) C		
25-26	Me 25 %	67	+	C (C ₁)		
27	Me	54	+	C (C ₁)		
28-29	Mistura-AcOH 5 %	1125	+	(C ₁) D E		
30	Mistura-AcOH 5 %	475	+	D E		

com as A.M. das Fr. 2 a 9 e Fr. 10 a 12 do extracto etéreo e de novo submetidas à cromatografia sobre Al₂O₃.

Obtiveram-se das Fr. eluídas com Be-Clf 5 % 35 mg de cristais da substância A.

As Fr. 15 a 22 foram reunidas e cromatografadas sobre Al₂O₃.

Das Fr. eluídas com Clf-Me 2 % obtiveram-se 24 mg de substância C.

As Fr. que na cromatografia em papel mostraram apenas a presença de A foram adicionadas às A. M. de A. As Fr. contendo B₁ B e C foram reunidas.

2.7 — EXTRACTO DE CLOROFÓRMIO-ÁLCOOL (2:1)

2.7.1 — *Ensaio de fermentação* — 50 mg de extracto clorofórmio-álcool dissolvem-se em 5 ml de água e são adicionados de 5 ml de soluto de takamilase «Park Davis». Adicionam-se 2 gotas de tolueno e deixa-se 2 dias em estufa a 37°C sob atmosfera de CO₂. Após este tempo, dissolveu-se o soluto em 20 ml de álcool e filtrou-se sobre uma fina camada de Kieselgur (celite 535). O filtrado evaporou-se no vácuo quase à secura, adicionou-se 5 ml de água e extraiu-se 3 vezes com 5 ml de clorofórmio. Os ex-

Tabela IV

Fr. (Nr.)	Solvente	Resíduos					
		Amorfo			Cristais		
		mg	Kedde	CR.P	mg	P.f.	Kedde
1-4	Clf.	334	+	(A) (B) (B) C			
5-7	Clf. Me 1 %	224	+	C			
8-10	Clf. Me 2 %	1037	+	C			
11-12	Clf. Me 5 %	555	+	C	86	305-8	—
13-15	Clf. Me 10 %	952	+	C (C)	191	300-8	—
16-17	Clf. Me 20 %	576	+	(C) C ₁	102	310-15	—
18-19	Clf. Me 50 %	612	+	(C) C ₁ D	232	300-8	—
20	Me	189	+	(C) (D) E	63	300-5	—
21-23	Me-AcOH 1 %	371	—		32	300-5	—

tractos de clorofórmio reuniram-se e evaporaram-se à secura. A cromatografia em papel mostrou as mesmas «manchas» que a substância não fermentada.

O extracto clorofórmio-álcool 2:1 submeteu-se em 2 porções de 6 g à cromatografia sobre 150 g de gel de sílica, utilizando-se 500 ml de solvente por fracção. Os resultados de um desses ensaios estão indicados na tabela IV.

Reuniram-se as fracções da cromatografia do extracto Clf Alc 2:1 contendo A, B, B₁, C (3,57 g) — para serem submetidas à girardização.

As Fr. contendo C, C₁ 2,78 g foram reunidas e de novo cromatografadas sobre gel de sílica, mas nenhuma das fracções cristalizou.

À fase aquosa juntaram-se 6 ml de solução de HCl conc., deixou-se 22 horas a 18° e extraiu-se 4 vezes com 60 ml de clorofórmio de cada vez (I). Deixou-se 48 horas em repouso, extraiu-se de novo (II) e ainda uma terceira vez ao fim de 7 dias (III).

Resíduo I — 23 mg (Kedde+)
 » II — 13 mg (Kedde+)
 » III — 4 mg (Kedde+)

A girardização da fracção principal (3,37 g) originou uma fracção não cetónica de 1,19 g contendo (A), B, B₁, C e uma fracção cetónica de 1,56 g. A girardização desta fracção cetónica deu de novo origem a 439 mg de substância não cetónica e 629 mg de compostos cetónicos.

Tabela V

Fr. (Nr.)	Volume eluído (ml)	Resíduos					
		Amorfo			Cristais		
		mg	Kedde	CR.P	mg	P.f.	Kedde
1-20	400	8	—				
21-45	880	1194	+	(A) B ₁ B	21-H	56-60	—
46-50	100	45	+	B ₁ B C			
51-85	680	151	+	C	5-C		+
86-130	880	696	+	C C ₁			
131-51	420	78	+	C ₁			
152-3	25	46	+	C ₁			

As fracções Kedde + reuniram-se de novo para serem submetidas à cromatografia de repartição sobre Kieselgur (hyflo super-cel).

2.7.2 — Girardização das fracções da cromatografia do extracto clorofórmio-álcool contendo A, B, B₁, C

Dissolveram-se 200 mg de substância numa mistura de 2 ml de metanol e 4 ml de álcool absoluto, a que se juntaram 100 ml de reagente T de Girard (6). Após arrefecimento, juntaram-se 0,2 ml de ácido acético e deixou-se em repouso cerca de 18 horas. Adicionaram-se 50 ml de água gelada e extraiu-se 4 vezes com 30 ml de clorofórmio de cada vez. A solução secou-se e evaporou-se, obtendo-se um resíduo de 36 mg. A análise cromatográfica revelou a presença de 4 manchas Kedde (+) A, B, B₁, C.

2.7.3 — Cromatografia das fracções submetidas à girardização

A cromatografia sobre Al₂O₃ da fracção não-cetónica não originou quaisquer fracções cristalinas (isolaram-se apenas vestígios de C₁) e estas juntaram-se de novo para serem submetidas à cromatografia de repartição.

As fracções cetónicas apresentavam na cromatografia em papel as mesmas «manchas» Kedde(+) e não foram mais trabalhadas.

2.7.4 — Cromatografia de repartição

O kieselgur foi lavado com água destilada quente e escurrido sobre filtro de Buchner até a água não apresentar reacção alcalina ao tornesol. Lavou-se ainda com os seguintes solventes: metanol, benzeno,

clorofórmio e de novo com metanol. Filtrou-se sobre filtro de Buchner e deixou-se 2 dias a 90°-100°C em estufa. 350 g de hyflo assim preparado agitaram-se durante 1 hora com igual quantidade de água e foram utilizados no enchimento de uma coluna de cromatografia de 45 mm de diâmetro interno e 90 cm de altura, segundo a técnica já descrita.

2,78 g de material contendo A, B, C₁ e C e C₁ proveniente da cromatografia sobre Al₂O₃ do extracto clorofórmio-álcool 2:1 dissolveram-se em acetona e foram adicionadas de 20 g de hyflo-água 1:1, secando-se a mistura em seguida no vácuo a 20°. A mistura de material a cromatografar e hyflo adicionaram-se 40 ml de clorofórmio e despejou-se a suspensão na coluna comprimindo ligeiramente.

O eluente utilizado de início foi o clorofórmio até à fracção 85; em seguida empregou-se clorofórmio-metiletilcetona 1:1 e por fim butanol (Fr. 152 e 3) para a lavagem. O débito de solvente foi de 20 ml/hora aproximadamente.

Os resultados desta cromatografia encontram-se resumidos na tabela v.

As Fr. 1 a 20 foram desprezadas.

As Fr. 21 a 45 foram de novo cromatografadas sobre 30 g de Al₂O₃, obtendo-se por eluição com Be-Clf 30 % 110 mg de substância H cristalizada. As Fr. contendo só B₁ e B foram reunidas às Fr. 46 a 50 e submetidas à cromatografia preparativa em papel.

As Fr. 51 a 85 cristalizaram parcialmente, dando 5 mg de substância C pura. O amorfo foi reunido às A. M. das cristalizações anteriores de C para ser submetido a hidrólise ácida.

As Fr. 86 a 130 contendo C₁ e C não foram mais trabalhadas.

As Fr. 131 a 153 foram reunidas e cromatografadas sobre Al₂O₃, mas nenhuma delas cristalizou.

2.7.5 — Cromatografia preparativa sobre papel

76 mg de substância proveniente da cromatografia de repartição sobre hyflo foram dissolvidas em 2 ml de clorofórmio e colocados com micropipeta sobre 20 folhas de papel Whatman n.º 1 17×30 cm (0,1 ml por folha) impregnadas com Fmd-Ac (1:3) e cromatografadas no sistema Be-Clf (1:1) durante 2 horas. A localização das substâncias fez-se por revelação com reagente de Kedde das 2 tiras estreitas longitudinais retiradas dos bordos das folhas. As

zonas correspondentes a B e B₁ foram retiradas de cada uma das folhas, embebidas em água e desagregadas mecânicamente, adicionadas de igual volume de metanol, filtradas sobre Buchner e extraídas ainda 3 vezes com metanol. A solução do metanol-água foi concentrada no vácuo e o resíduo extraído com clorofórmio. A solução de clorofórmio lavou-se com água, carbonato de sódio 2 N, novamente com água e secou-se com Na₂SO₄ e evaporou-se à secura. O extracto da zona correspondente a B foi cromatografado sobre óxido de alumínio e deu 18 mg de resíduo Kedde (+), que na cromatografia sobre papel mostrou a presença de uma única mancha Kedde(+). Este material não se conseguiu cristalizar.

Procedeu-se de igual maneira para a zona correspondente a B₁ e obtiveram-se 26 mg de resíduo Kedde(+), que na cromatografia sobre papel mostrou apenas 1 mancha. Este material também se manteve amorfo.

2.8 — EXTRACTO DE CLOROFÓRMIO-ÁLCOOL (3:2)

Cromatografaram-se 207 mg do extracto de clorofórmio-álcool 3:2 sobre 10 g de gel de sílica. Para eluição empregaram-se 25 ml por fracção de cada um dos solventes indicados na tabela VI.

Tabela VI

Fr. (Nr.)	Solvente	Resíduo		
		mg	Kedde	CR.P
1-2	Clf. Me 2 %	7	+	C, C ₁
3-4	Clf. Me 10 %	12	+	C, C ₁
5-6	Clf. Me 50 %	115	—	
7	Me	7	—	
8	Me AcH 1 %	18	—	

2.8.1 — Ensaio de fermentação

50 mg de extracto clorofórmio-álcool 3:2 foram postos a fermentar com takamilase Park-Davis e procedeu-se como já se descreveu para o extracto de clorofórmio-álcool 2:1. O filtrado procedente da fermentação evaporou-se no vácuo e foi extraído 3 vezes com 5 ml de clorofórmio e ainda de novo 3 vezes com 5 ml da mistura clorofórmio-álcool 2:1. Os extractos de clorofórmio foram reunidos e evaporados à secura, dando um resíduo 6 mg Kedde (+). O resíduo aquoso era Kedde negativo.

O resíduo da extracção pelo clorofórmio e pelo clo-
rofórmio-álcool 2:1 submetido à cromatografia apre-
sentava as mesmas manchas que o extracto cloro-
fórmio-álcool 3:2 não fermentado.

3 — DESCRIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS

3.1 — SUBSTÂNCIA A — UZARIGENINA. Cristalizada do
Et-Ep, deu cristais prismáticos curtos de ponto de
fusão 250°-5°C $[\alpha]_D^{26} = 16,2 \pm 2^\circ$ (c = 1,37 em Me).
Após secagem usual para análise, não deu perda de
peso.

$C_{23}H_{34}O_4$ Calculado C 73,76 % H 9,15 % O 17,09 %
(374,5) Encontrado C 73,33 % H 9,12 %

Após secagem usual para análise, deu 0,5 % de perda
de peso

$C_{25}H_{36}O_5 + 1/2 OH_2$ Calculado C 70,58 % H 8,70 %
(416,5) Encontrado C 70,64 % H 8,85 %

O R.f. na cromatografia em papel (figs. 2 e 3),
assim como as reacções coradas com H_2SO_4 84 %,
são iguais às que se observam para a mono-O-aceti-
luzarigenina.

3.2 — SUBSTÂNCIA B — COROGLAUCIGENINA (?) — Não
se obtiveram cristais.

A reacção de Kedde é positiva e a reacção de Kiliani



Fig. 1

Be-Clf (7:5)/Fmd
2 horas

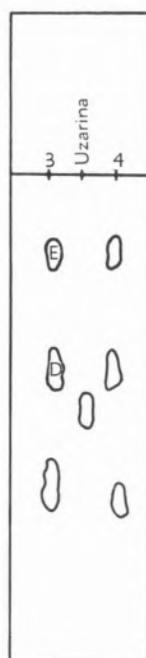


Fig. 2

Bu/H₂O
4 horas



Fig. 3

Ep/Etilcelosolve
1 hora

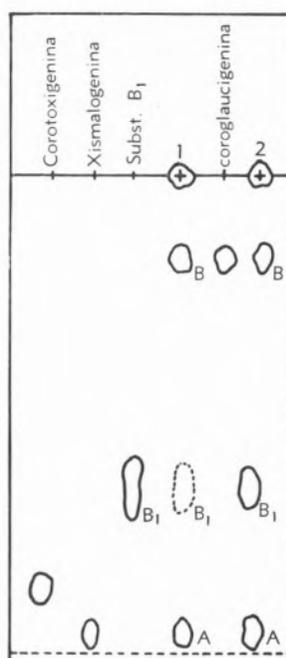


Fig. 4

Clf/Fmd
1-1,5 horas



Fig. 5

Ep-Be 1:1/Fmd
1-1/4 hora

A reacção de Kedde é positiva. A sucessão de cores
com o H_2SO_4 84 % e o Rf na cromatografia em papel
(fig. 1) são iguais aos valores indicados para a uza-
rigenina.

3.1.1 — Acetilação — Dissolveram-se 25 mg de substância A de P.f. 240-5°C em 2 ml de piridina e 1,5 ml de anidrido acético e deixaram-se em repouso à temperatura ambiente durante 24 horas. A extracção pela técnica usual deu 30 mg de resíduo incolor. Cristalizou-se do Me-Et, obtendo-se 23 mg de cristais prismáticos de P.f. 255-63°C.

para os glicósidos negativa. O R.f. na cromatografia em papel (fig. 4) é igual ao de uma amostra genuína de coroglaucigenina cristalizada.

3.2.1 — Microacetilação — A 10 mg de substância amorfa, cromatograficamente pura, adicionaram-se 50 mg de anidrido acético e 0,1 ml de piridina, deixando-se a mistura em repouso durante 24 horas. Evaporou-se a piridina no vácuo e dissolveu-se o resíduo em 1 ml de clorofórmio, que se lavou sucessivamente com 1 ml de Na_2CO_3 2 N e 1 ml de água. A solução clorofórmica foi evaporada e o resíduo Kedde (+)

submeteu-se à cromatografia em papel. O R.f. da substância acetilada é igual ao de uma amostra genuína de acetato de coroglaucigenina (fig. 3).

3.2.2—*Substância B₁*—Não se obtiveram cristais. A reacção de Kedde é positiva e a de Kiliani para os glicósidos é negativa. O R.f. da substância no sistema clorofórmio/formamida em relação à coroglaucigenina é de 4,2 (fig. 4).

3.3—*SUBSTÂNCIA C*—Cristalizada do Me-Et, deu cristais prismáticos curtos de ponto de fusão 251-53°C.

$$[\alpha]_D^{18} = +5,3 \pm 2^\circ \quad (c = 0,93 \text{ em Me})$$

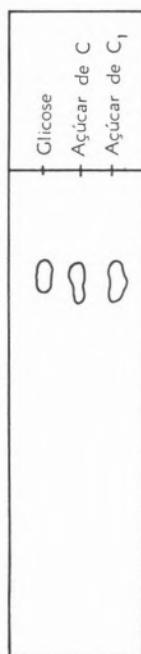


Fig. 6
Bu/H₂O
4 horas



Fig. 7
Be/Fmd
1 hora

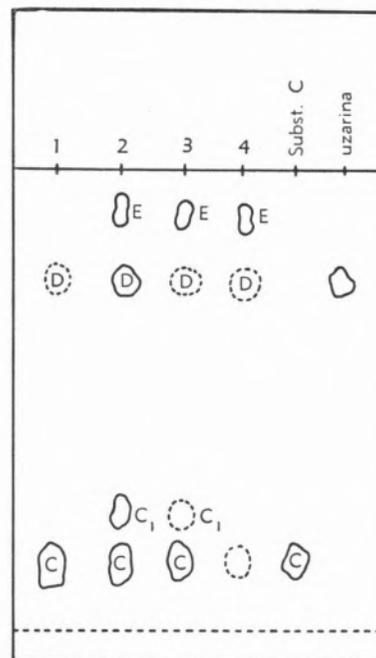


Fig. 8
Mec/H₂O
1,5 horas

Reacção de Kedde positiva. O espectro de ultravioleta mostra um máximo no álcool

$$\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ m}\mu \quad E_{1\%}^{1\text{cm}} = 350$$

A substância deu, com ácido sulfúrico concentrado, as seguintes cores:

0 min. — incolor 1 min. — amarelo-pálido
5 min. — amarelo-canário 10 min. — amarelo-canário
30 min. — amarelo-canário 1 hora — quase incolor
2 horas — incolor

3.3.1—*Hidrólise ácida*—105 mg de substância impurificada e amorfa dissolveram-se em 2 ml de mis-

A substância foi aquecida durante 5 horas a 100° em vácuo de 0,01 mm Hg.

A perda de peso foi de 5,7 %.

C ₂₉ H ₄₄ O ₈	Calculado	C 66,90 %	H 8,52 %	O 24,58 %
(520,5)	Encontrado	C 66,53 %	H 8,35 %	O 24,38 %
C ₂₉ H ₄₄ O ₉	Calculado	C 64,90 %	H 8,41 %	O 26,11 %
(536,5)				

Ensaio segundo Kiliani positivo para os açúcares.

tura de Kiliani e aqueceram-se durante uma hora a 100° em banho de óleo. A solução diluiu-se com 5 ml de água e concentrou-se no vácuo até cerca de 2 ml. Após repetição desta operação por duas vezes, a solução aquosa ácida extraiu-se 4 vezes com 5 ml de clorofórmio de cada vez. Os extractos de clorofórmio deram depois da lavagem com água (2 ml), Na₂CO₃ 2 N (2 vezes 10 ml) e de novo água (4 vezes 10 ml) 21 mg de residuo seco. Este residuo, Kedde positivo, foi submetido a cromatografia sobre óxido de alumínio, mas nenhuma das fracções cristalizou.

A cromatografia sobre papel de cada uma das fracções mostrou a existência de várias manchas reveladas pelo reagente de Kedde (fig. 5).

A solução aquosa de hidrólise e a primeira da lavagem foram reunidas, concentradas no vácuo e neutralizadas com Ag_2CO_3 preparado de fresco. Após precipitação do fraco excesso de Ag^+ com H_2S , filtrou-se através de uma pequena quantidade de carvão adsorvente e evaporou-se o resíduo no vácuo. Este resíduo deu reacção positiva com o reagente de Partridge para os açúcares e foi cromatografado sobre papel no sistema Bu/OH_2 , originando uma mancha de igual R.f. ao da glucose (fig. 6).

3.3.2 — *Substância C₁* — A substância C_1 deu apenas vestígios de cristais do Me-Et com reacção Kedde positiva e de ponto de fusão 275-82°C.

A substância deu as seguintes cores com H_2SO_4 concentrado

0 min. — amarelo-pálido 2 min. — amarelo-pálido
5 min. — lilás 10 min. — violeta 20 min. — azul
30 min. — azul-claro

3.3.3 — *Hidrólise ácida da substância C₁* — 56 mg de substância C_1 amorfa e impura, mas originando uma única mancha em cromatografia sobre papel, foram submetidos a hidrólise ácida nas condições que já foram indicadas para a substância C.

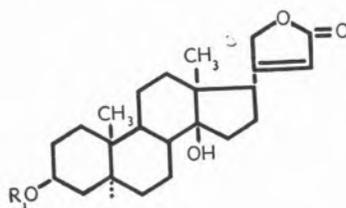
A solução aquosa foi purificada como já se indicou e deu em cromatografia sobre o papel uma mancha de R.f. igual ao da glucose (fig. 7).

4 — PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS — CARDENÓLIDOS

4.2 — SUBSTÂNCIA A — UZARIGENINA. A substância A isolou-se do extracto etéreo e do extracto clorofórmico. Mostrou, através do ponto de fusão, poder rotatório e análise elementar, ser idêntica à uzarigenina. As reacções coradas e R.f. em cromatografia no papel eram também idênticas a uma amostra genuína de uzarigenina. O derivado acetilado da substância A coincide no ponto de fusão, poder rotatório e R.f. na cromatografia em papel com a monoacetiluzarigenina.

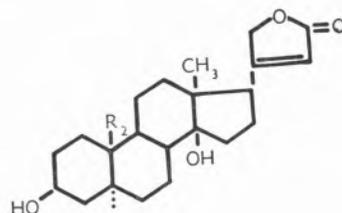
4.2 — SUBSTÂNCIA B — Esta substância obteve-se cromatograficamente pura, mas não se conseguiu cristalizar. Pelo seu comportamento em cromatografia de papel em diferentes sistemas, assim como o do derivado acetilado, parece tratar-se da coroglaucigenina, que se encontra frequentemente associada à uzarigenina nos extractos de plantas. O facto de não se obter a substância cristalizada deve ser devido à presença de substâncias Kedde (-), que dificultam a cristalização. É já bem conhecida a dificuldade na obtenção de cardenólidos cristalizados a partir dos extractos de folhas.

4.3 — SUBSTÂNCIA B₁ — Esta substância obteve-se cromatograficamente pura, mas não se conseguiu cristalizar. A sua identidade com a corotoxigenina, cuja



$\text{R}_1 = \text{H}$ Uzarigenina

$\text{R}_1 = \text{Resto glucose — glucosido —}$
— uzarina



$\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ coroglaucigenina

$\text{R}_2 = \text{CH} = \text{O}$ Corotoxigenina

existência seria de prever, foi excluída por comparação em cromatografia em papel com uma amostra pura deste composto.

Pelo comportamento manifestado perante a girarização, parece ser de excluir a existência de grupo aldeído.

4.4 — SUBSTÂNCIA C — A análise elementar deste glicósido está de acordo com a fórmula $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_8$, o que mostra tratar-se de um monoglicósido. A absorção

no U.V. possui um máximo a $217 \text{ m}\mu$ $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 350$, o que também concorda com a massa molecular de um monoglicósido considerado $\log \epsilon = 4,17$.

O espectro de U.V. exclui a presença de duplas ligações e grupos carbonilo além dos existentes no anel butenolídico.

O espectro de I.R. apresenta as 3 bandas características dos butenólidos a $5,6 \mu$, $5,75$ a $5,78 \mu$ e $6,15$ a $6,20 \mu$, assim como uma banda larga a 3μ , devida à existência de grupos OH associados (fig. 9).

A hidrólise deste glicósido originou uma mistura de anidro-geninas, não podendo nenhuma delas identificar-se em cromatografia de papel com a β -anidrozuzarigenina (fig. 7). O açúcar obtido pela hidrólise possui um R.f. idêntico ao da glucose, o que é um

por acção do ácido sulfúrico sobre os glicósidos são muito dissemelhantes. A quantidade diminuta de substância isolada não permitiu mais que a determinação do ponto de fusão, comportamento cromatográfico e reacções coradas com H_2SO_4 .

As figs. 1 a 8 representam exemplos dos cromatogramas esquematizados, mas conservando as distâncias relativas. Estes cromatogramas foram executados em papel Whatman n.º 1 impregnado com misturas de formamida e acetona (1:3) (figs. 1, 4, 5 e 6), água e acetona (1:3) (figs. 2, 6 e 8) e etilcelosolve e acetona (fig. 3).

A revelação dos cromatogramas fez-se para os butenólidos com o reagente de Kedde e para os açúcares com o reagente de Partridge (7).

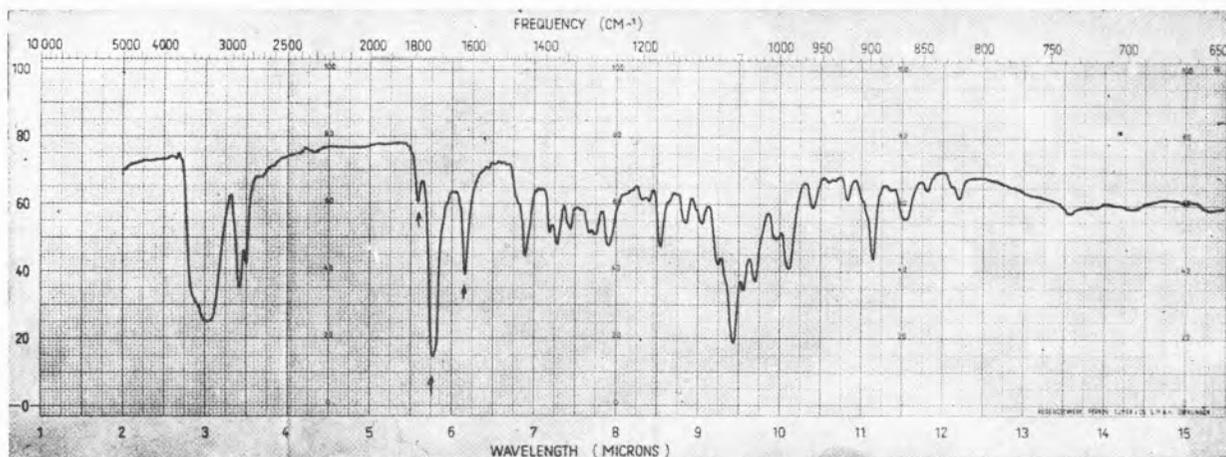


Fig. 9 — Espectro de absorção de I.V. da substância C (1 mg de sólido em cerca de 300 mg de KBr).

pouco surpreendente, pois um cardenólido cujo açúcar é a glucose deve ter no mínimo 9 átomos de oxigénio, a não ser que não possua grupo OH em C_{14} . A existência de uma hexametilose em vez de glucose é também de afastar, pois estes açúcares têm R.f. em cromatografia no papel muito diferentes do que se observa para a glucose. Pelo exame dos glicósidos já descritos, não pudemos encontrar nenhum cujas constantes físicas lhe correspondam. Parece, pois, tratar-se de substância ainda não referida na literatura.

4.5 — SUBSTÂNCIA C_1 — A substância C_1 isolou-se em quantidades vestigiais e mostrou, através de hidrólise ácida a cromatografia em papel, possuir açúcar de R.f. igual ao da glucose e ao açúcar da substância C. A genina de C_1 deve ter uma estrutura bastante diferente da genina de C, pois as cores observadas

5 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela VII indica os rendimentos em extractos secos, assim como as reacções características dos cardenólidos (Kedde) e dos glicósidos (Kiliani) (8).

Tabela VII

Extracto	Rendimento		Kedde	Kiliani
	g	%		
Etéreo bruto	5,72	0,57	+	—
» purificado	1,73	0,17	+	—
» clorofórmio	4,53	0,45	+	(+) ?
Clorofórmio-álcool 2:1	12,1	1,21	+	+
Clorofórmio-álcool 3:2	25,3	2,53	+	+

(1) Fracção metanólica da repartição entre metanol aquoso a 70% e éter de petróleo.

O extracto etéreo mostrou em cromatografia de papel, e depois de separação parcial por cromatografia de adsorção, «manchas» reveladas pelo reagente de Kedde que foram designadas pelas letras A, B₁, B, C (D).

As manchas de A e B eram bem nítidas, mas as outras só puderam ser detectadas depois de enriquecimento parcial das substâncias correspondentes por cromatografia preparativa (1 em figs. 1, 4 e 8). O extracto etéreo solúvel no éter de petróleo que apresentava reacção Kedde (+) foi cromatografado sobre óxido de alumínio. No decurso desta operação isolou-se uma substância Kedde (-) designada por H. Da fracção solúvel no metanol obtiveram-se cristalizadas as substâncias A e C, que apresentaram reacção de Kedde positiva.

A substância A foi identificada com a uzarigenina (vd. 3.1) e a substância C (vd. 3.3) mostrou ser um glicósido de genina não identificada.

Extracto clorofórmico — Como resultado da cromatografia sobre alumina do extracto de clorofórmio (vd. 2.6), obtiveram-se apenas cristais de substância A já isolada do extracto etéreo. O material amorfo originou em cromatografia sobre papel (2 em figs. 4 e 8) as manchas de A, B₁, B, C, C₁, D, E.

Extracto clorofórmio-álcool 2:1 — Um ensaio com tacadíastase (vd. 3.7) mostrou não haver fermentação apreciável das substâncias Kedde (+), pelo que se submeteu todo o extracto à cromatografia sobre Al₂O₃: obteve-se apenas uma substância cristalizada Kedde (-) designada por G. Na fracção amorfa encontraram-se em cromatografia sobre o papel as mesmas substâncias já detectadas no extracto clorofórmico (A), (B), (B₁) C, C₁, D e E (3 em figs. 2 e 8).

Extracto clorofórmio-álcool 3:2 — Este extracto (vd. 2.8) era muito fracamente Kedde (+) e mostrou por cromatografia em papel não possuir substâncias Kedde (+) diferentes do extracto clorofórmio-álcool 2:1. Por ensaio de microfermentação, não se verificou hidrólise fermentativa sensível das substâncias Kedde (+), e por isso este extracto não foi mais trabalhado. Com vista à separação dos compostos com função aldeído, procedeu-se à girardização do extracto clorofórmio-álcool 2:1 (vd. 2.7.2), mas não foi possível obter-se qualquer separação eficiente. Isolaram-se apenas vestígios da substância C₁ cristalizada. As

fracções amorfas foram submetidas à cromatografia de repartição sobre celite, o que permitiu obter-se novas porções cristalizadas da substância H e da substância C.

As fracções amorfas dos diferentes extractos etéreo, clorofórmio e clorofórmio-álcool 2:1 contendo principalmente B₁ e B foram cromatografadas preparativamente sobre o papel (vd. 2.7.3), mas não se conseguiu obter nenhuma destas substâncias cristalizadas.

As folhas de *Asclepias glaucophylla* mostraram ter uma composição em butenólidos e outros esteróides muito diferente da existente nas raízes (9).

Não se encontraram quaisquer substâncias do tipo da sarcostina, que tão abundantemente existem nas raízes, nem se observou identidade dos butenólidos. O asclepósido (uzarigenina-β-D-alometilósido), assim como a substância M, não existem nas folhas, mas, em contrapartida, isolaram-se duas substâncias com grupos butenolídicos C e C₁ que não se encontram nas raízes.

SUMMARY

A mixture of cardenolides was isolated from the leaves of Asclepias glaucophylla and was partially broken up in its components through adsorption and distribution chromatography. In this mixture were identified: uzarigenine, very likely a coroglaucigenin, and a monoglucoside, whose sugar is glucose and whose physical characteristics find no correspondent in any of the previously described substances. Besides other cardenolides, two further substances were isolated, one scantily polar in nature, and the other a high polarity poly-hydroxilated compound.

BIBLIOGRAFIA

1. Bally, P. R. O., Mohr, K. e Reichstein, T., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1740 (1951).
2. Kedde, D. L., *Pharm. Tijdschr. Belg.*, **169** (1947).
3. Paech, K. e Tracey, M. V., «Modern Methoden der Pflanzenanalyse», vol. 4, Springer-Verlag, Wien, 1955, p. 373.
4. Reichstein, T. e Shoppee, C. W., *Discussions Faraday Soc.*, **7**, 305 (1949).
5. Von Euw, J. e Reichstein, T., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 883 (1948).
6. Girard, A. e Sandulesco, G., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1095 (1936).
7. Partridge, S. M., *Nature*, **158**, 270 (1946).
8. Kiliani, H., *Ber.*, **63**, 2866 (1936).
9. Nascimento, J. M. et al., *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1775 (1964).

NITROSATION DES AMINES SECONDAIRES

Divers procédés de préparation de nitrosamines ont été étudiés, en particulier en fonction des agents nitrosants, du mécanisme de réaction et des propriétés physico-chimiques. Quelques possibilités d'utilisation de ces composés, soit comme produits intermédiaires dans des réactions chimiques, soit comme matières premières industrielles, ont été signalées.

HENRIQUE LEOTTE (*)

Laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure
Paris

1 — INTRODUCTION

La nitrosation des amines secondaires par l'acide nitreux, les oxydes d'azote et le chlorure de nitrosyle est connue depuis près de cent ans (1), (2). Cette réaction donne lieu à la formation de composés stables, connus sous le nom de nitrosamines.



Durant de longues années, on a porté peu d'attention à ces composés, leurs diverses propriétés chimiques et physiques n'ont donc pas été exploitées, et leur faible teneur en oxygène leur donnait peu d'intérêt comme explosifs (3).

Les études, récemment effectuées par divers auteurs, nous montrent l'intérêt croissant pour les nitrosamines comme intermédiaires chimiques facilement préparables, agents anti-corrosifs pour les huiles lubrifiantes, sensibilisateurs photo-chimiques, explosifs, initiateurs de polymérisation, etc.

Dans ce cadre, nous allons passer en revue les divers aspects de ce problème, la préparation des nitrosamines, leurs propriétés physico-chimiques et leurs actuelles possibilités d'utilisation.

2 — PREPARATION DES NITROSAMINES

La nitrosation, comme opération chimique, est en général effectuée par l'acide nitreux, halogénures de nitrosyle et oxydes d'azote.

Bien que, par lui-même, l'acide nitreux soit utilisé, depuis longtemps, pour la nitrosation et pour d'autres réactions (diazotation et désamination), ce n'est que récemment que la nature effective de ce réactif a été établie dans le milieu réactionnel.

Nous donnerons plus loin un aperçu du mécanisme de la réaction, établi par les études cinétiques de TAYLOR (4), puis de INGOLD (5), ainsi que les expressions cinétiques caractéristiques de cette réaction. Au point de vue expérimental, les préparations des nitrosamines peuvent être groupées selon l'agent nitrosant employé.

2.1 — NITROSATION PAR L'ACIDE NITREUX

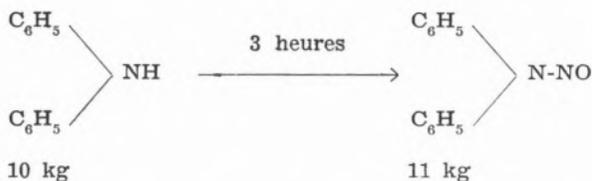
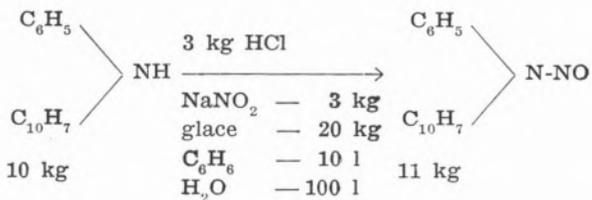
L'acide nitreux préparé *in situ* (action d'un acide fort sur un nitrite de sodium ou de potassium) réagit avec l'amine secondaire en solution aqueuse. Cette réaction a été effectuée par divers auteurs (4), (6), (7), (8), (9), en employant des concentrations d'acide, des températures et des temps de réaction divers. Elle donne en général de bons rendements de l'ordre de 85 %.

(*) Adresse actuelle:

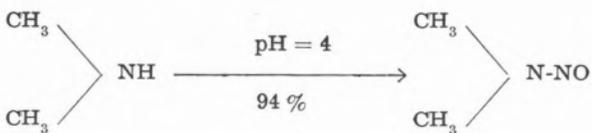
Sociedade Portuguesa de Explosivos
Desenvolvimento e Investigação
Fábrica do Pinheiro da Cruz
Corroios — Portugal

Voici deux exemples des plus caractéristiques (8), (9):

a)



b) En continu — 50 kg/h



H₂SO₄ (60° B) + NaNO₂

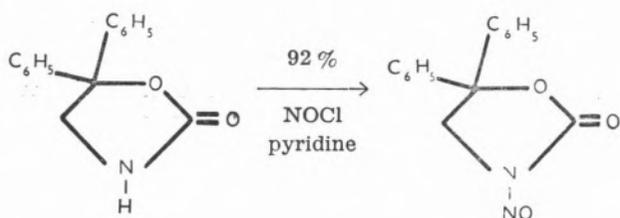
2.2 — NITROSATION PAR LE CHLORURE DE NITROSYLE

La nitrosation des amines secondaires par le chlorure de nitrosyle se réalise en général en milieu acide acétique glacial, à température ambiante, ou à basse température (10). La pyridine anhydre est quelquefois employée comme solvant (11).

Peu de références ont été trouvées dans la littérature car la disponibilité du chlorure de nitrosyle, comme produit commercial, est récente.

Ces réactions s'effectuent avec de très bons rendements de l'ordre de 90 %.

Ex.:



2.3 — NITROSATION PAR LES OXYDES D'AZOTE

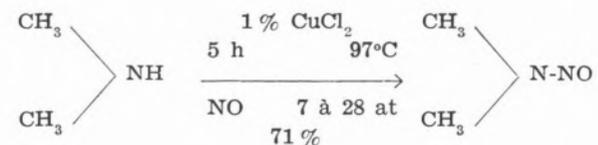
En raison de la grande disponibilité dans l'industrie chimique des oxydes d'azote, bien des auteurs se sont penchés sur la nitrosation directe des amines secondaires par ces agents.

2.3.1 — Action du bioxyde d'azote

Divers brevets qui ont été déposés (12), (13) emploient cet oxyde d'azote pour sous pression à haute température ainsi que l'oxyde d'azote dissous dans la vapeur d'eau (13).

Des catalyseurs ont été signalés, comme le charbon palladié, charbon nickelé et charbon rhodié, chlorures et sulfites de manganèse, cuivre, nickel et fer, qui permettent de réaliser ces réactions dans des conditions moins violentes (13).

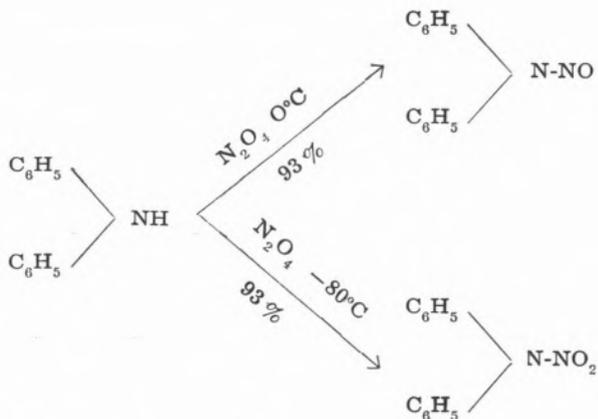
Ex.:



2.3.2 — Action du peroxyde d'azote

L'emploi direct de peroxyde d'azote, ou indirectement par le NO et O ou air, a été l'objet de multiples études (14), (15), (16).

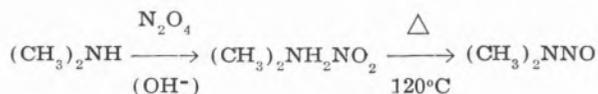
L'influence de la basicité du milieu, du solvant et de la température dans la réaction, donne des produits assez différents (15).



La réaction directe de N₂O₄ peut se faire en solution chloroformique, mais l'absence d'oxygène, d'eau et

d'anhydride carbonique est essentielle pour que la N-nitrosation soit préférentielle.

En milieu alcalin, la réaction directe de N_2O_4 et de l'amine secondaire donne lieu à un produit intermédiaire qui se décompose par la chaleur en nitrosoamine.



3 — MECANISME DE LA REACTION

La nitrosation des amines secondaires est un cas particulier de la N-nitrosation.

Divers auteurs se sont occupés du mécanisme de cette réaction. On doit la première étude systématique à TAYLOR (4), cet auteur n'a pas tiré de conclusion définitive. Plus tard, SCHMID (17) étudie la diazotation de l'aniline en solution très diluée, et propose l'expression suivante:

$$v \approx [C_6H_5NH_3^{(+)}] \frac{[HNO_2]^2}{[H^+]}$$

Cependant, HAMMET (18) avait constaté l'équilibre suivant:



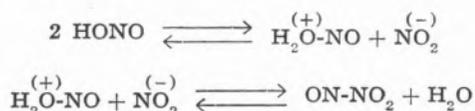
ou

$$[HNO_2]^2 \approx [N_2O_3]$$

ceci transforme l'expression antérieure en

$$v \approx [Amine] [N_2O_3]$$

La preuve a été donnée par HUGUES, INGOLD et RIDD (5) que ces deux molécules d'acide nitreux sont nécessaires dans la réaction avec l'amine non protonée. Ces auteurs ont, par un choix des conditions expérimentales, conclu que la vitesse de la réaction dépend non seulement de l'équilibre précédent mais aussi de celui-ci:



La vitesse de la réaction dépend soit de la vitesse de formation de l'anhydride azoteux, soit de la vitesse d'attaque de l'ion nitrite par son propre acide nitreux protoné.

L'anhydride azoteux (N_2O_3) est en principe l'unique réactif présent, à très faibles acidités, dans la réaction entre les amines et l'acide nitreux. Cependant, il n'est pas seul à accomplir cette réaction (Ex.: réactions avec le chlorure de nitrosyle).

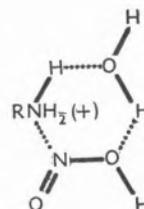
SCHMID a montré l'effet catalytique de l'acide chlorhydrique, proposant un terme supplémentaire à l'équation de la vitesse de la réaction

$$v \approx [Amine] [H^+] [HNO_2]$$

pour une acidité inférieure à 0,01 M.

La comparaison des vitesses de réaction du chlorure de nitrosyle avec les vitesses de l'échange de l'atome de l'oxygène entre l'acide nitreux et l'eau a permis à HUGUES, INGOLD et RIDD (5) d'affirmer que l'agent nitrosant effectif est l'ion acide de l'acide nitreux ($H_2O-NO^{(+)}$).

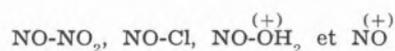
A plus forte acidité, la concentration de l'amine non protonée est très faible (par comparaison avec son acide conjugué) (20), (21), et il est concevable de supposer la formation d'un complexe à six centres pour l'amine protonée, englobant une molécule de solvant:



On peut ainsi interpréter l'effet double de l'acidité dans la réaction de l'amine avec l'acide nitreux.

L'augmentation de l'acidité accroît la concentration d'agents nitrosants plus violents ($NO-OH_2^{(+)}$ et NO), mais en même temps réduit la concentration d'amine non protonée, forme plus active (9).

En résumé, on peut rencontrer les diverses formes suivantes, au fur et à mesure que l'acidité augmente:



ESTUDO POR ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHOS DO IMIDAZOL E DE ALGUNS DERIVADOS

Estudam-se os espectros I.V. do imidazol e de alguns derivados sólidos (2-metilimidazol e benzimidazol) e líquidos (N-metilimidazol), assim como os cloridrato e nitrato de imidazol. Traçaram-se os espectros entre 1800 e 650 cm^{-1} , em dispersão sólida e pastilha de KBr e entre 3500 e 2500 cm^{-1} em solução em tetracloreto de carbono e em dispersão em hexaclorobutadieno para o imidazol, e em filme líquido para o N-metilimidazol. Apresentam-se os tipos de vibrações do imidazol e fazem-se atribuições de bandas I.V., admitindo para aquele composto a simetria Cs.

MARIA INÉS VALENTE SOARES

Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial — Lisboa

1 — INTRODUÇÃO

O estudo da molécula do imidazol, sob o ponto de vista da atribuição de bandas de absorção infravermelhas e Raman aos diferentes tipos de vibrações da molécula, reveste-se de grande importância, dado o interesse daquele composto tanto sob o aspecto biológico como farmacêutico.

Não há, até à data, nenhum trabalho completo sobre este assunto. Alguns há, no entanto, que progressivamente vão contribuindo para o conhecimento da molécula do imidazol. É este o carácter do presente trabalho: uma contribuição para a resolução do problema.

Vamos começar pela citação dos artigos mais interessantes sobre este assunto.

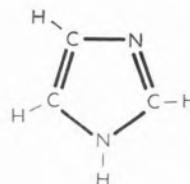
KOHLRAUSCH (1), em 1928, publicou um trabalho sobre o imidazol e sobre o benzimidazol em solução em CCl_4 , em Raman; OTTING (2), em 1956, apresentou um estudo comparativo do imidazol, triazol e tetrazol no domínio das vibrações NH e CH; em 1958, GARFINKEL (3) tentou a atribuição das bandas I.V. e Raman do ião imidazol no estudo da histidina, utilizando para tal o imidazol, o cloridrato de imidazol, o imidazol N-D e o 4(5)-metil imidazol.

Dois trabalhos muito interessantes são os de ZIMMERMANN (4) e ANDERSON (5) sobre a associação intermolecular do 4-metil imidazol e do imidazol respectivamente, localizando-se ambos os estudos sobre a região de 3500 a 2000 cm^{-1} .

2 — TEORIA

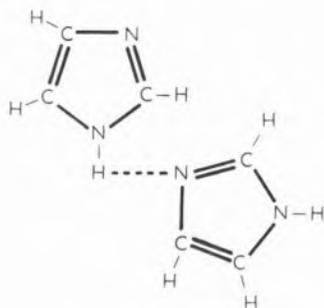
2.1 — ASSOCIAÇÃO MOLECULAR

Admitindo para o imidazol a estrutura apresentada, é evidente que tem de se considerar o problema da associação molecular por ligações hidrogénio. A existência de tal associação no imidazol foi comprovada, quer por criometria (6), quer por espectrometria I.V. (4 e 5), como atrás se referiu. O problema foi ainda estudado em derivados do imidazol (7), concordando



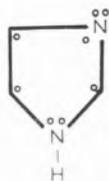
todos os autores em atribuir a este composto uma associação intermolecular por intermédio do átomo de hidrogénio de um grupo NH de uma molécula e do átomo de azoto terciário de uma outra. Evidentemente que são de admitir polímeros de ordem superior a 2, pois após cada associação ficam livres um grupo NH e um átomo de azoto terciário. Foi este aspecto o mais estudado por ANDERSON (4). O problema da associação intermolecular foi reto-

mado em ressonância magnética nuclear (8 e 9) com estudos realizados sobre o imidazol e sobre o 4(5)-metil imidazol.



2.2 — CONSIDERAÇÕES DE SIMETRIA

A fórmula indicada para o imidazol não põe em evidência o carácter aromático do núcleo e as possibilidades de ressonância. De facto, o núcleo do imidazol possui um sexteto de electrões, sendo um par fornecido pelo átomo de azoto 1. O átomo de azoto 3 possui ainda um binário de electrões não incluído no sexteto e que justifica a sua basicidade. O imidazol forma com facilidade sais em que se comporta como base — cloridrato, nitrato, etc.



Os primeiros estudos sobre ressonância no imidazol são os de JUKES e BRANCH (11). Propuseram quatro tipos de estruturas ressonantes para este composto, dando um peso muito superior ao de todas as outras à estrutura clássica já indicada. A partir das formas possíveis e do seu peso no híbrido total, calcularam o grau de ligação entre cada par de átomos do núcleo e o grau de carga de cada um deles. Esses cálculos permitiram-lhes uma explicação satisfatória do carácter básico do átomo de azoto 3, assim como do carácter fracamente ácido do átomo de azoto 1, o que justifica a formação do sal de prata respectivo. Podemos admitir, portanto, para a molécula do imidazol a simetria C_s , considerando como único elemento de simetria da molécula o seu próprio plano. Tem havido várias tentativas de atribuição da simetria

C_{2v} ao imidazol, admitindo-se uma rápida distribuição do protão entre os dois átomos de azoto, o que não permitiria a sua localização. Este problema foi estudado por SHIGORIN (12) em Raman e mais modernamente por R.M.N. (8, 9 e 13). Tanto num caso como noutro, a única explicação encontrada para os fenómenos observados foi a existência de estruturas ressonantes e de associações moleculares, quer entre moléculas de imidazol, quer com o próprio solvente, e nunca provas da possibilidade de troca protónica directa entre os dois átomos de azoto de uma única molécula. Foi com base na hipótese de simetria C_s que realizámos o trabalho.

A molécula do imidazol tem 9 núcleos atómicos e, portanto, correspondem-lhe $3 \times 9 - 6 = 21$ vibrações fundamentais. Estas vibrações são simétricas (classe A') ou assimétricas (classe A'') em relação ao plano de simetria da molécula. O número de vibrações de cada tipo encontra-se indicado no quadro 1.

Quadro 1

VIBRAÇÕES DA MOLECULA DO IMIDAZOL

Modo de simetria	Elementos de simetria	Movimentos de conjunto da molécula			Número de vibrações C-C	Número de vibrações C-H	Número total de vibrações
A'	s	Tx	Ty	Rz	6	9	15
A''	a	Tz	Rx	Ry	2	4	6

Tx, Ty e Tz — Operações de simetria «translação».

Rx, Ry e Rz — Operações de simetria «rotação».

s — Vibrações simétricas em relação ao plano de simetria.

a — Vibrações assimétricas em relação ao plano de simetria.

Dos dois átomos de azoto do núcleo do imidazol, um deles, o átomo de azoto terciário, pode ser considerado como totalmente incorporado no núcleo; sendo assim, o seu movimento é um movimento de conjunto com os outros átomos por um efeito de arrastamento. O mesmo não se passa em relação ao átomo de azoto secundário, em virtude da sua ligação ao átomo de hidrogénio. São de esperar, portanto, três vibrações N-H: a vibração de valência ν NH, a vibração de deformação plana δ NH e a vibração de deformação fora do plano γ NH. A simetria é muito baixa; todas as vibrações devem ser activas em I.V. e Raman.

Na fig. 1 estão representadas esquematicamente as vibrações fundamentais da molécula do imidazol, de acordo com a simetria C_{2v} , que admitimos inicialmente.

No caso do ião imidazol, cuja estrutura clássica se indica, não poderemos localizar a dupla ligação C=N. Sendo assim, a simetria da molécula é do grupo C_{2v} , possuindo como elementos de simetria, além do seu próprio plano, um eixo de simetria binária e um

plano perpendicular ao primeiro e passando pelo eixo binário.

O ião imidazol, tendo dez núcleos atômicos, terá $3 \times 10 - 6 = 24$ vibrações fundamentais, assim distribuídas, atendendo a considerações de simetria do grupo a que pertence:

9 vibrações da classe A_1 (simétricas em relação aos dois planos de simetria).

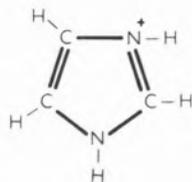
	ν_n	ν_{CH}	δ_{NH}
	ν_n	ν_{CH}	γ_n
	δ_n	δ_{CH}	γ_{CH}
	δ_n	δ_{CH}	γ_n
	δ_n	δ_{CH}	γ_{CH}
	δ_n	δ_{CH}	γ_{CH}
	ν_{CH}	δ_{CH}	γ_{CH}
	ν_{CH}	ν_{NH}	γ_{NH}

Fig. 1—Tipos de vibração do imidazol.

3 vibrações da classe A_2 (assimétricas em relação aos dois planos).

8 vibrações da classe B_1 (simétricas em relação ao plano da molécula).

4 vibrações da classe B_2 (assimétricas em relação ao plano da molécula).



Neste caso do ião, nem todas as vibrações serão activas aos I.V. As vibrações da classe A_2 são inactivas em I.V e activas em Raman. Uma vez de posse de ambos os espectros, esta é já uma indicação que facilita a sua localização. Foi principalmente este aspecto o mais pormenorizado por GARFINKEL (3).

3 — MÉTODO EXPERIMENTAL

Os compostos estudados foram: o imidazol puro, Light; o 2-metil imidazol puro, Roth; o benzimidazol puro, Light; o 4-metil imidazol puríssimo, K & K, e os cloridrato e nitrato de imidazol, preparados no nosso laboratório.

Os três primeiros compostos, sólidos, foram purificados por recristalização em tetracloreto de carbono puríssimo (para espectrometria, Merck). Os dois últimos foram preparados a partir do imidazol anteriormente purificado, sendo seguidamente cristalizados e purificados.

O 4-metil imidazol, líquido, foi utilizado directamente sem purificação.

Os espectros foram traçados entre 1800 e 650 cm^{-1} num espectrofotómetro Perkin Elmer 21 com prisma de NaCl. Utilizaram-se, para referência na medição das frequências, algumas bandas de vapor de água, anidrido carbónico e amoníaco. Os compostos foram estudados na forma sólida em dispersão em Nujol e em hexaclorobutadieno ou em pastilha de brometo de potássio, sempre que se não pôs o problema da absorção de humidade. Assim, foram estudados, sob as três formas, o imidazol e o 2-metil imidazol.

O benzimidazol e os dois sais foram estudados somente sob a forma de dispersão. O *N*-metil imidazol foi empregado em filme líquido entre lâminas de NaCl. O nujol, o hexaclorobutadieno e o brometo de potássio utilizados foram todos Merck (para espectrofotometria).

4 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresentam-se os espectros traçados entre 1800 e 650 cm^{-1} , assim como o espectro do imidazol em tetracloreto de carbono e em hexaclorobutadieno (C_6Cl_8) e o do *N*-metil imidazol traçados entre 3500 e 2500 cm^{-1} .

As frequências das bandas medidas encontram-se na tabela 1, indicando-se as suas intensidades numa forma qualitativa (FF — muito forte; F — forte; M — média; f — fraca; ep — *épaulement*).

Na tabela 2 indicamos as frequências em I.V. e Raman do imidazol e de alguns derivados apresentados pelos autores referidos.

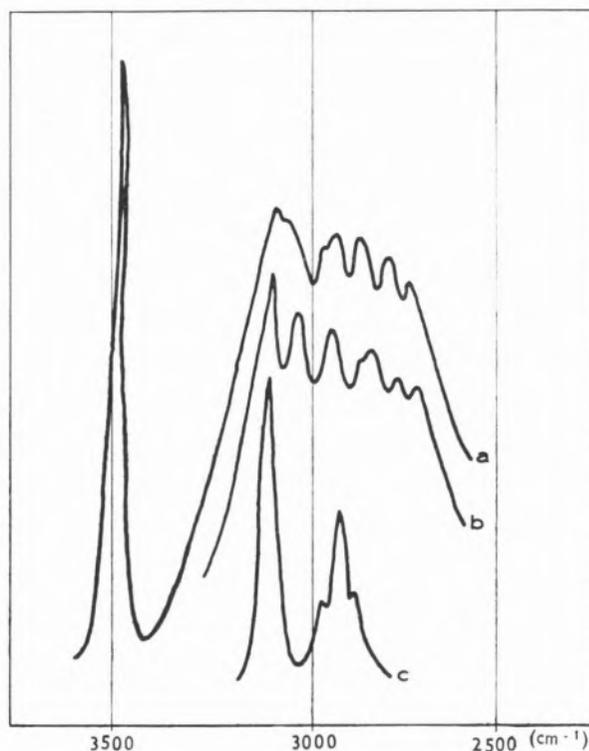


Fig. 2 — Região das vibrações νNH e νCH
 a — imidazol — solução em CCl_4
 b — imidazol — dispersão em C_6Cl_8
 c — *N*-metil imidazol líquido

Tabela 1

Imidazol	Benzimidazol	2-metil Imidazol	N-metil Imidazol	Cloridrato de imidazol	Nitrato de imidazol
Sólido	Sólido	Sólido	Líquido	Sólido	Sólido
1669 M	1678 F	1678 M	1681 F	—	—
—	—	—	—	1638 M	1631 f
—	—	—	—	—	1610 F
1577 M	1585 F	1596 F	1592 M	1580 F	1598 F
—	—	—	1561 f	—	1563 F
1540 F	—	—	1524 f	1538 f	—
1498 M	1492 M	1504 M	—	—	—
1481 M	1472 F	1479 f	1483 M	—	1478 F
—	—	1468 M	—	—	—
1449 M	1450 FF	1446 F	—	1446 f	—
—	—	—	1428 F	—	—
—	1406 FF	1411 M	—	1407 M	1404 M
—	1364 F	1372 M	1364 F	1381 M	—
—	1343 M	—	—	—	—
1326 M	—	—	1331 M	—	—
—	—	—	—	1319 F	1318 F
—	1300 F	1305 F	—	1305 f	—
1264 M	1272 F	1274 M	1285 F	—	—
—	—	—	—	1250 f	1252 ep
1243 M	1240 FF	—	1235 F	—	1245 M
—	1201 F	—	—	1205 f	—
—	1184 ep	—	—	1183 F	—
—	1159 F	1167 f	—	1163 ep	1171 FF
—	—	1154 F	—	—	—
1149 M	1142 F	—	—	—	—
1142 F	1136 F	—	—	—	1130 F
—	—	1125 f	—	1120 f	—
1102 F	1109 M	1116 F	1110 F	—	—
—	—	—	1090 F	1097 M	1097 F
—	—	—	—	1086 F	—
1053 F	—	1049 M	—	1056 F	1054 F
1040 F	—	—	1041 F	1047 F	—
—	—	—	—	—	1033 F
—	—	1024 f	—	—	—
—	1001 F	995 F	—	—	—
984 F	—	—	—	—	983 FF
—	960 F	962 M	—	—	—
935 F	932 M	943 F	—	937 f	943 F
922 F	—	912 F	915 F	917 f	913 F
—	—	—	910 F	—	—
897 F	898 f	—	—	900 F	901 F
—	886 M	—	—	—	—
—	—	—	—	—	853 FF
841 F	—	—	—	—	—
827 F	—	—	820 FF	827 F	—
—	—	—	—	—	809 F
—	789 FF	—	—	—	796 F
—	768 F	762 F	—	762 F	766 F
756 F	753 FF	756 F	—	—	—
736 FF	740 F	741 F	743 FF	—	—
—	—	717 M	—	—	717 F
—	—	—	—	—	708 F
—	—	678 FF	—	—	—
—	—	671 ep	—	—	—
659 F	—	664 F	664 F	—	656 FF

Tabela 2

Imidazol past. KBr	Imidazol past. KCl	Imidazol sol. aq.	Cloridrato de imidazol past. KBr	Imidazol N-deuter.	4-metil imidazol	Imidazol
Garfinkel (3) IV	Otting (1) IV	Otting (1) Raman	Garfinkel (3) IV	Garfinkel (3) R.	Garfinkel (3) R.	Garfinkel (3) R.
1669 f	1669 f	—	1661 f	—	—	—
—	—	—	—	—	1629 M	—
—	1575 f	—	1537 F	—	—	—
—	—	—	—	—	1568 f	—
1550 f	1543 f	—	—	—	—	—
—	—	—	1537 f	—	1525 f	1530 f
—	—	—	—	1509 f	—	1515 f
1492 f	1497 f	—	—	1497 M	—	1497 f
—	1479 f	—	—	1479 M	1486 f	1487 f
1451 f	1447 M	1453 M	1449 M	1449 f	1448 f	—
—	—	—	1414 M	—	1420 f	1424 M
—	—	—	—	—	1385 f	—
—	—	—	—	1355 M	—	—
—	—	—	—	1332 f	1336 f	—
1324 M	1325 M	1326 M	1322 M	1320 f	1326 f	1326 M
—	—	—	1307 f	1307 F	—	—
—	—	—	—	—	1297 M	—
1264 M	1263 M	1266 F	—	—	1254 M	1255 F
—	1241 f	—	—	1247 M	—	—
—	—	—	—	—	1224 M	—
—	—	—	1204 f	—	—	1203 ff
—	—	1188 f	1183 M	—	—	—
—	—	—	—	—	1160 f	—
1142 f	1148 f	1150 M	—	1156 f	1144 f	1156 M
—	—	—	—	1132 F	—	1132 M
—	—	—	1124 f	—	—	—
1101 f	1101 f	1097 f	1100 f	1104 f	1099 f	1094 f
—	—	—	1086 f	—	1081 ff	—
—	—	1070 f	1060 F	—	—	—
—	—	—	—	1066 f	—	1063 f
1058 F	1055 FF	—	1043 F	—	—	—
—	—	—	—	—	1029 ff	1033 ff
—	—	—	—	—	—	1012 ff
—	—	—	—	—	968 f	954 ff
934 F	930 f	929 f	—	942 f	934 ff	—
—	—	—	917 f	—	—	913 f
893 f	895 f	898 f	902 M	909 f	—	—
—	—	—	—	858 f	—	—
841 F	835 M	835 f	—	—	—	839 ff
827 M	—	—	820 ep	—	822 ff	—
760 F	758 F	—	764 F	—	—	—
740 M	738 M	—	—	—	—	—
658 F	659 F	—	660 f	—	660 f	—
—	—	—	632 F	—	—	—
—	—	—	—	618 f	621 ff	—
—	—	592 ff	—	—	—	—

5 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 — IMIDAZOL

Admitindo para o imidazol a simetria C_s , o espectro traçado em tetracloreto de carbono (fig. 2) permite-nos atribuir duas bandas:

3480 cm^{-1} — muito bem definida; corresponde à vibração de valência ν NH dos grupos NH livres (não associados).

3125 cm^{-1} — esta banda, que se destaca no maciço da banda ν NH associada, aparece individualizada na dispersão em hexaclo-robutadieno.

Atribuímos esta última banda à vibração de valência ν CH simétrica, o que é confirmado pelo espectro do N-metil imidazol na mesma região. Neste espectro aparece a 3123 cm^{-1} uma banda intensa e muito bem definida, além de outras três a 3021 cm^{-1} , 2967 cm^{-1} e 2941 cm^{-1} . Destes, a banda a 3021 cm^{-1} é também uma vibração de valência ν CH.

Os espectros de pastilha de brometo de potássio e de dispersão apresentam, para o imidazol e para os seus três derivados (benzimidazol, 2-metil imidazol e N-metil imidazol), um conjunto de bandas comuns atribuíveis a vibrações do núcleo pentagonal diazotado.

Passemos, portanto, ao estudo das vibrações do núcleo.

Na região entre 1800 e 1300 cm^{-1} são de esperar vibrações de deformação plana do núcleo — δn .

Nesta região, o imidazol apresenta seis bandas bem definidas e de intensidades apreciáveis: 1670 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} e 1449 cm^{-1} .

Destas seis bandas, três são comuns aos quatro compostos e apresentam as mesmas características de localização e intensidade; são as bandas a 1670 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} e 1481 cm^{-1} . OTTING (2) admite que estas duas primeiras bandas não são mais que bandas de combinação, dada a fraca intensidade com que aparecem no espectro que traçou (ff), admirando-se que, no entanto, o imidazol não apresentasse bandas de deformação plana do núcleo a frequência superior a 1453 cm^{-1} .

Nos espectros por nós traçados as bandas indicadas têm uma intensidade média no imidazol, surgindo nalguns derivados com forte intensidade.

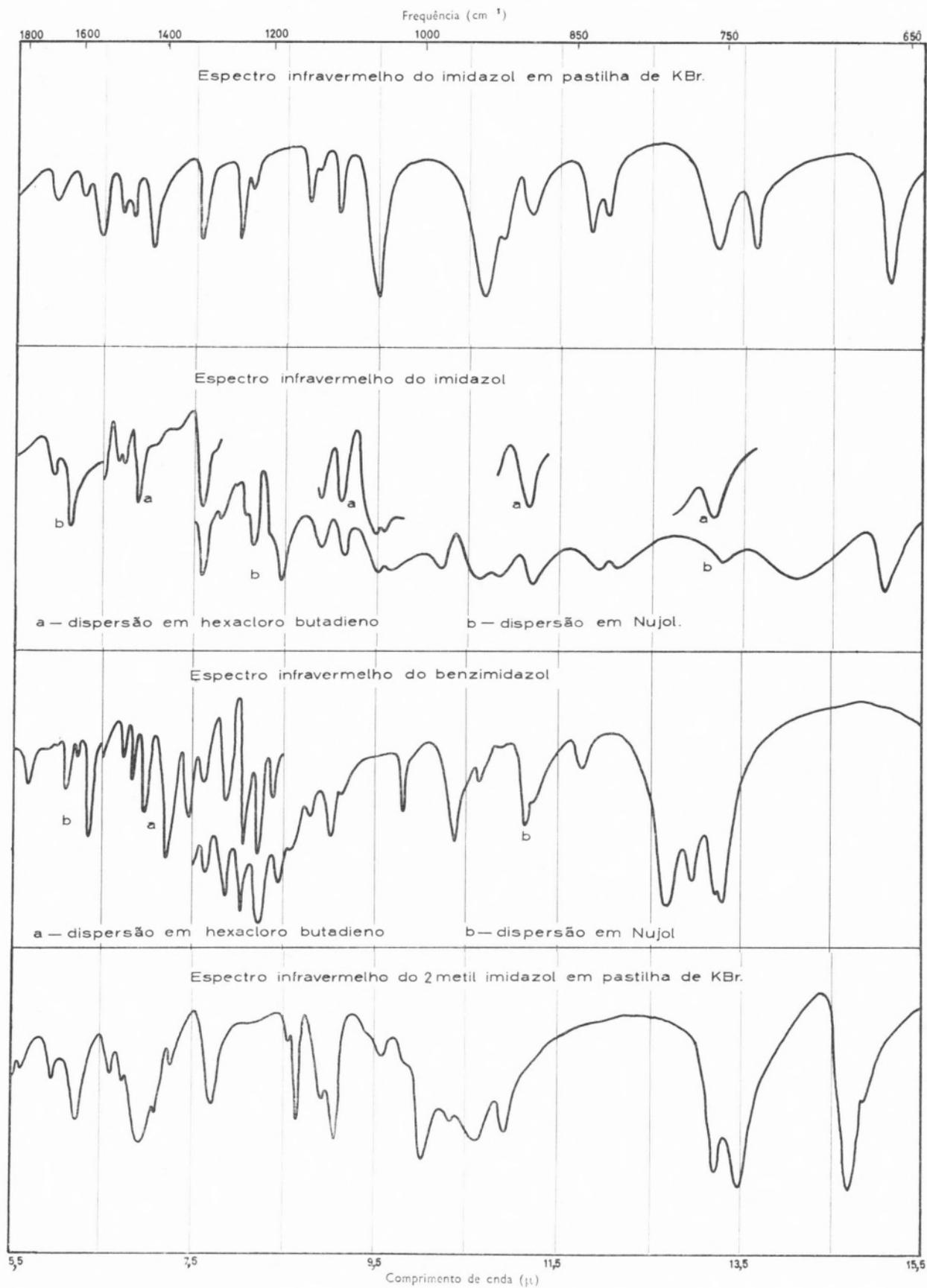
Não nos parece, portanto, de admitir a sua atribuição a bandas de combinação, cabendo-lhes perfeitamente a atribuição a bandas de deformação plana de um núcleo de carácter aromático, como o é o núcleo do imidazol.

A banda a 1449 cm^{-1} deve corresponder, pela sua localização e intensidade, à vibração de deformação plana δ NH. Esta atribuição tem uma boa confirmação na ausência da mesma banda ao passar-se a um derivado, substituído em posição N-o N-metil imidazol (fig. 8). As vibrações νn (também de deformação plana do núcleo) são duas: uma simétrica (vibração de respiração do núcleo) e outra assimétrica. A segunda destas bandas deve ter uma frequência baixa e dar origem a uma banda infravermelha forte. No imidazol aparece a 660 cm^{-1} uma banda muito forte, que sobe para 664 cm^{-1} nos dois derivados substituídos em 2 e N e que corresponde perfeitamente à banda νn assimétrica. A banda νn simétrica deve aparecer a uma frequência um pouco mais elevada. LORD e MILLER (9) atribuem à frequência de respiração do pirrol (núcleo pentagonal aromático monoazotado) a banda a 1144 cm^{-1} , que é uma banda Raman, dada a simetria da molécula. No caso do imidazol, esta banda deverá ser activa em I.V. e Raman simultaneamente. Estão nestas condições e podem corresponder àquela vibração as bandas a 1102 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} , que no Raman aparecem a 1094 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} , respectivamente (3).

Quanto às vibrações de deformação do núcleo, fora do plano, teremos também duas. Uma delas poderá ser a banda a 922 cm^{-1} , que aparece a frequência ligeiramente inferior nos derivados e também nos dois sais estudados. A outra vibração γn deve dar-se a uma frequência inferior ao limite inferior do traçado dos espectros apresentados.

Uma vez analisadas as vibrações de núcleo, examinemos agora os resultados obtidos quanto às vibrações de deformação planas e fora do plano dos grupos C-H e N-H. Considerando sempre, como hipótese de trabalho, a simetria C_s para o imidazol, são de esperar quatro vibrações de deformação plana δ CH e uma vibração de deformação plana do grupo NH — ξ NH. A esta última vibração foi já atribuída a banda a 1449 cm^{-1} .

Uma das bandas 1102 e 1040 cm^{-1} deve ser uma banda δ CH; possivelmente a banda a frequência



mais baixa. Outras bandas δ CH serão as bandas a 1264 cm^{-1} e 1243 cm^{-1} . Falta ainda uma banda δ CH, impossível de atribuir por agora. Resta-nos a tentativa de atribuição das vibrações γ NH e γ CH (deformação fora do plano). A primeira destas vibrações deve dar-se a frequência inferior a 650 cm^{-1} , e, portanto, ser indetectável nas nossas condições de trabalho. Quanto às vibrações γ CH, que devem corresponder a bandas na região de 650 a 950 cm^{-1} e de intensidade apreciável, podem ser qualquer das bandas a 897 cm^{-1} , 827 cm^{-1} , 756 cm^{-1} e 736 cm^{-1} . A banda a 827 cm^{-1} corresponde certamente a uma vibração γ CH, pois não existe no espectro do 2-metilimidazol. Quanto às outras duas vibrações γ CH, poderão ser as bandas a 736 cm^{-1} e 897 cm^{-1} , pois são as que se mantêm nos três derivados.

A banda a 756 cm^{-1} não foi atribuída a nenhuma vibração γ CH, pois não existe no espectro do N-metilimidazol.

5.2 — DERIVADOS DO IMIDAZOL

Apresentamos agora algumas observações sobre os espectros do benzimidazol, do 2-metilimidazol e do N-metilimidazol, principalmente no que se refere aos substituintes respectivos.

5.2.1 — Benzimidazol

O benzimidazol possui um núcleo benzénico orto substituído por um núcleo de imidazol em posição 4,5. Esta substituição vai ter um efeito importante no espectro do imidazol, principalmente no domínio das vibrações δ CH e γ CH. Por exemplo, a banda a 1040 cm^{-1} , atribuída a uma vibração δ CH, não aparece no espectro do benzimidazol, assim como a banda a 827 cm^{-1} , atribuída a uma vibração γ CH. As bandas a 756 e 736 cm^{-1} aparecem muito intensas no benzimidazol, acompanhadas de duas outras igualmente intensas a 789 e 768 cm^{-1} . É esta a região das bandas γ CH do benzeno orto substituído. É difícil decidir qual das duas bandas anteriormente indicadas corresponderá à vibração γ CH dos quatro grupos CH adjacentes do núcleo benzénico, pois ambas apresentam idênticas características.

Estão igualmente ausentes do espectro do benzimidazol as bandas a 1264 cm^{-1} (que atribuímos a uma vibração δ CH) e a banda a 1448 cm^{-1} . Esta última banda ficou completamente submersa pela banda a 1455 cm^{-1} , que é uma banda ν C-C do núcleo benzénico.

5.2.2 — 2-metilimidazol

As diferenças encontradas nos espectros do 2-metilimidazol em relação aos do imidazol devem-se à presença do grupo metilo substituído em posição 2. Dada a baixa simetria da molécula e o facto de se tratar de um substituinte tão simples, a influência da substituição vai traduzir-se principalmente num deslocamento de algumas bandas por efeito de massa, e não em modificações de actividade. Por outro lado, a insuficiência de dados experimentais, dado que não nos foi possível obter maior número de derivados, não permitem um estudo dos acoplamentos possíveis. As diferenças encontradas no espectro do 2-metilimidazol em relação aos do imidazol estão em bom acordo com estas considerações, pois cifram-se em diferenças nas regiões das vibrações δ CH e γ CH e ainda no aparecimento de bandas novas correspondentes ao grupo metilo introduzido na molécula.

A 1468 cm^{-1} , o 2-metilimidazol apresenta uma banda bem definida correspondente à vibração assimétrica de deformação plana δ_a CH₃. A 1372 cm^{-1} , aparece uma banda de média intensidade devida certamente à vibração de deformação plana simétrica δ_s CH₃. A banda a 1024 cm^{-1} deve corresponder a uma vibração de *rocking* CH₃, pois, embora fraca, aparece destacada na zona específica para esta vibração quando o grupo metilo esteja ligado a um núcleo aromático, como é o caso.

5.2.3 — N-metilimidazol

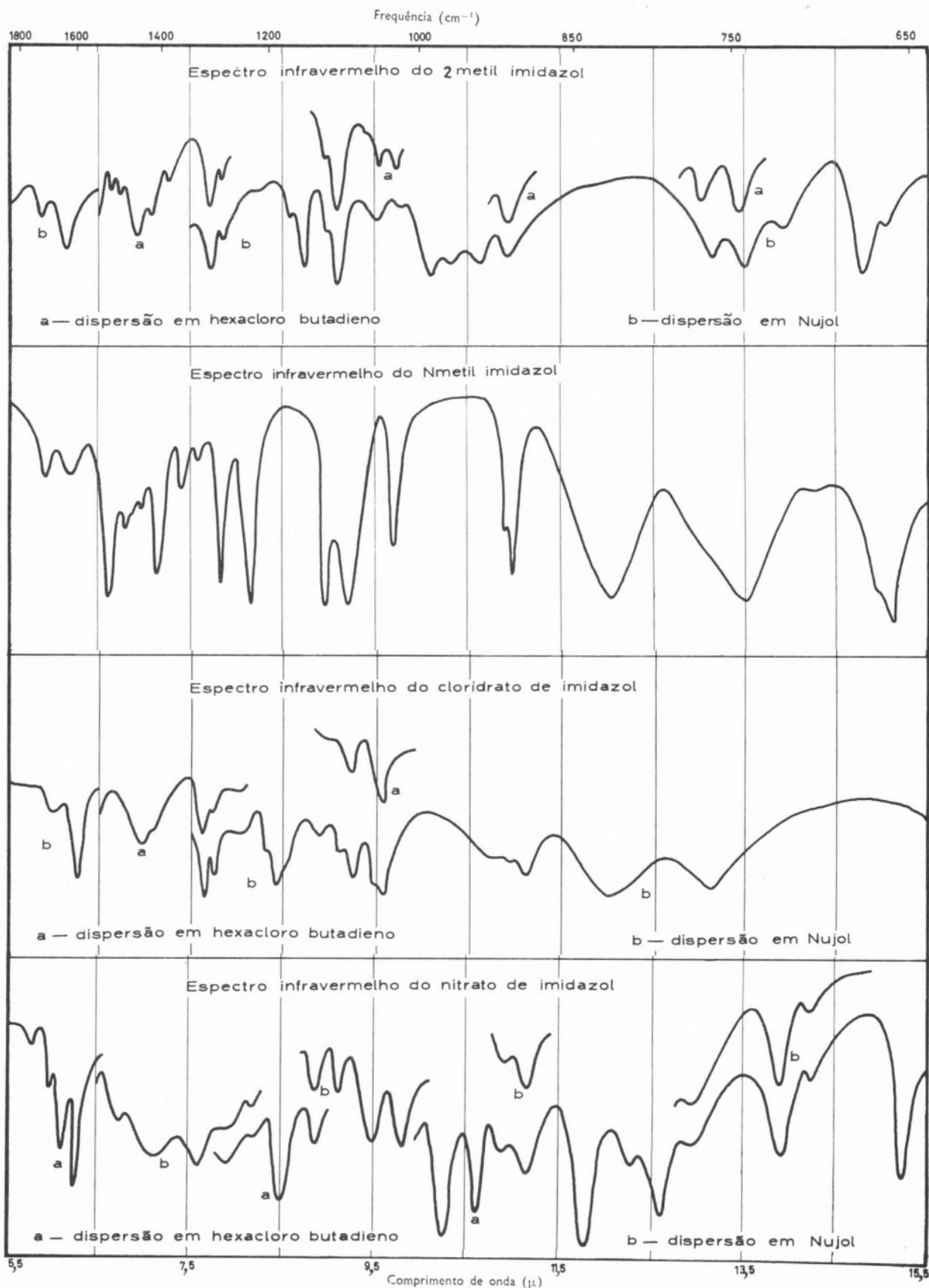
No espectro do N-metilimidazol repete-se o que se indicou para o 2-metilimidazol.

Paralelamente com a ausência da banda a 1449 cm^{-1} , que atribuímos à vibração δ NH no imidazol, o espectro do N-metilimidazol apresenta a 1331 cm^{-1} uma banda que atribuímos à vibração ν C-N do grupo $>N-CH_3$.

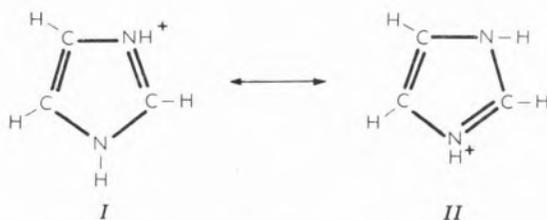
A banda que aparece a 1428 cm^{-1} deve corresponder à vibração de deformação δ CH₃, do grupo CH₃ ligado ao átomo de azoto. Na região das vibrações de valência ν CH₃, o N-metilimidazol apresenta duas bandas correspondentes àquele tipo e que serão a ν_s CH₃ e a ν_a CH₃. As frequências respectivas são: 2967 cm^{-1} e 2941 cm^{-1} .

5.2.4 — Cloridrato e nitrato de imidazol

Os espectros destes dois sais foram traçados para nos permitirem uma confirmação do grupo de simetria atribuído ao imidazol.



O ião imidazol pode ser encarado como um híbrido de ressonância entre as duas estruturas principais I e II.



Verifica-se assim ser impossível localizar a dupla ligação C-N, o que torna as duas formas absolutamente equivalentes e aumenta a simetria da molécula que é do grupo C_{2v} , como já se indicou.

Tabela 3

ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS I.V. DO IMIDAZOL

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3480	ν NH livre
3125	ν CH simétrica
3021	ν CH
1670	δ n
1577	δ n
1481	δ n
1449	δ NH
1264	δ CH
1243	δ CH
1102	ν n simétrica
1040	δ CH
922	γ n
897	γ CH
827	γ CH
736	γ CH
659	ν n assimétrica

Os espectros dos dois sais são profundamente diferentes dos espectros do imidazol e dos seus derivados, o que traduz uma diferença de simetria.

Sobre o problema do ião imidazol e da sua estrutura, o trabalho de GARFINKEL (3) comporta algumas atribuições de vibrações de classe de simetria (A_2 inactiva em I.V.; A_1 , que dá no espectro de Raman bandas polarizadas e B_1).

Para o estudo do ião teríamos de traçar os espectros Raman dos sais, o que não nos foi possível fazer neste momento.

6 — CONCLUSÕES

Podemos resumir num quadro as atribuições possíveis de fazer com os resultados experimentais

obtidos e a partir da discussão sobre eles realizada (tabela 3).

Resta atribuir duas bandas ν CH, uma banda δ CH, uma banda γ n e a banda γ NH.

Das atribuições feitas, algumas, principalmente no que se refere às bandas δ CH, são apresentadas com uma margem de incerteza que só poderia levantar-se com o estudo dos derivados parcial e totalmente deuterados. Este estudo permitiria ainda confirmar as restantes atribuições feitas.

Duma maneira geral, os resultados estão em bom acordo com os apresentados por LORD e MILLER (10) para o pirrol e ainda com o carácter aromático da molécula do imidazol.

AGRADECIMENTO

Agrademos ao Dr. Orlando Pinto, do Laboratório de Bioquímica do I. N. I. I., a cristalização e purificação dos cloridrato e nitrato de imidazol.

BIBLIOGRAFIA

- Kohlrausch, K. W. F. e Seka, R., *Ber.*, **71B**, 985 (1938).
- Otting, W., *Chem. Ber.*, **89**, 2887 (1956).
- Garfinkel, D. e Edsall, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3807 (1958).
- Zimmermann, H., *Z. Elektrochem.*, **63**, 608 (1959).
- Anderson, D. M. W., Duncan, J. L. e Rossoti, F. J. C., *J. Chem. Soc.*, 2165 (1961).
- Hunter, L. e Marriott, J. A., *J. Chem. Soc.*, 777 (1941).
- White, N. E. e Kilpatrick, M., *J. Phys. Chem.*, **10**, 328 (1942).
- Joop, N. e Zimmermann, H., *Z. Elektrochem.*, **66**, 541 (1962).
- Reddy, G. S., Hobgood Jr., R. H. e Goldstein, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 336 (1962).
- Lord, R. C. e Miller, F. A., *J. Phys. Chem.*, **10**, 328 (1942).
- Jukes, T. H. e Branch, G. E. K., *Science*, **80**, 228 (1934).
- Shigorin, D. N. e Syrkin, Ya. K., *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., Phys. Ser.*, **9**, 225 (1945).
- Staab, H. A. e Mannschreck, A., *Tetrahedron Letters*, **20**, 913 (1962).

SUMMARY

I.R. spectra of imidazole and some of its derivatives (2-methyl-imidazol, N-methyl-imidazole, benzimidazole and imidazole hydrochloride and nitrate) are presented. Between 1800 and 650 cm^{-1} the spectra are determined in solid form (nujol or C_4Cl_6 — dispersion technique or KBr — disk technique); between 3500 and 2500 cm^{-1} they are determined in CCl_4 solution or C_4Cl_6 dispersion for imidazole and in liquid film for N-methyl-imidazole. Vibrational species, number of vibrations and I.R. assignment are given assuming imidazole's point group symmetry to be C_s .

NOTAS

COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES AZÓTICAS DE TÓRIO NA AMBERLITE IR-120

A necessidade de determinar tório nas águas levou-nos a estudar o comportamento deste elemento perante permutadores de iões em coluna.

O principal objectivo era conseguir não só concentrar o tório quando este exista em grande diluição (da ordem de 10^{-10} g/l ou menos), mas ainda isolá-lo de certos contaminantes, em especial o ferro, sempre presente nas águas naturais.

O meio em que convinha operar era o nítrico, por ser este o ácido que, em técnica corrente de laboratório, se adiciona a todas as águas em estudo; como permutador recorreu-se à Amberlite IR-120, tipo ácido sulfónico, em virtude de ser uma resina de alta capacidade (1).

A técnica seguida consistiu, primeiramente, em determinar a capacidade (2) em tório da Amberlite, depois de fixar o tório ao permutador, mantendo este elemento em solução nítrica 0,5 M, tal como antes foi feito com a Dowex-50 (3), e finalmente em eluir com o mesmo ácido, mas em concentração previamente determinada pela melhor regeneração da resina, de molde a conseguir os objectivos apontados.

1 — *Capacidade da resina.* — Saturaram-se completamente quantidades conhecidas de Amberlite (1 g) na

forma H e colocadas em colunas com $0,8 \text{ cm}^2$ de secção, até que o efluente e o influente tivessem iguais concentrações em tório; usou-se uma solução com 1,77 mg de tório por mililitro, em ácido nítrico 0,5 M. Em seguida procedeu-se à regeneração da resina fazendo correr, por cada coluna, volumes iguais de ácido nítrico com diferentes concentrações e mantendo constante a velocidade de escoamento (20 gotas por minuto), com vaso de Mariotte e um dispositivo com sifão adaptado às colunas, de modo a correr para cada fracção o mesmo volume de líquido.

As dosagens de tório foram realizadas por medidas espectrofotométricas (espectrofotómetro Beckman DU), utilizando a torina (4) como reagente cromogéneo, ao comprimento de onda de 545 m μ .

Como se manteve constante a quantidade de tório fixada à resina, o quadro mostra-nos o comportamento do permutador na forma tório perante as soluções nítricas de várias concentrações. Cada valor inserto na 2.^a coluna é um valor médio e os desvios observados são inferiores a 1%. É, pois, de admitir que, para diferentes molaridades, desvios maiores tenham valor significativo. Por isso, a concentração 4 M pode ser considerada como a melhor para a regeneração da resina. No entanto, como foi obtido um valor relativamente alto para a concentração 8 M, ela foi considerada nos estudos de eluição.

A capacidade da Amberlite, para esta molaridade da solução nítrica, é de 3,5 meq Th/mg de permutador.

Tabela 1

Molaridade do ácido nítrico	Mg de tório eluído com 400 ml HNO ₃ H
10	188,5
8	194,4
6	189,9
5	197,9
4	198,4
2	189,6

Procedeu-se também à destruição pelo calor de uma certa quantidade de resina, saturada nas mesmas condições. O tório obtido na forma Th₂O₃ por calcinação das cinzas levou-nos ao valor 3,3 meq Th/mg. A diferença entre os dois resultados é aceitável, se atendermos às distintas técnicas a que se recorreu.

2—*Eluição do tório.*—Em colunas idênticas de Amberlite IR-120 fixaram-se, apenas, alguns microgramas de tório em meio nítrico 0,5 M. Efectuou-se a eluição com as soluções de ácido nítrico escolhidas pelo precedente estudo, colectando fracções de 6 ml com um colector de fracções Shandon. Para facilitar a detecção, usou-se nos primeiros ensaios ^{234}Th , emissor β (5). A eluição foi acompanhada, neste caso, por medidas de radioactividade do eluído por meio de um contador G. M. de escoamento, ligado a uma instalação automática Tracerlab. Após estes ensaios preliminares de eluição, o estudo foi seguido por medidas espectrofotométricas, e são estes resultados que se apresentam (fig. 1).

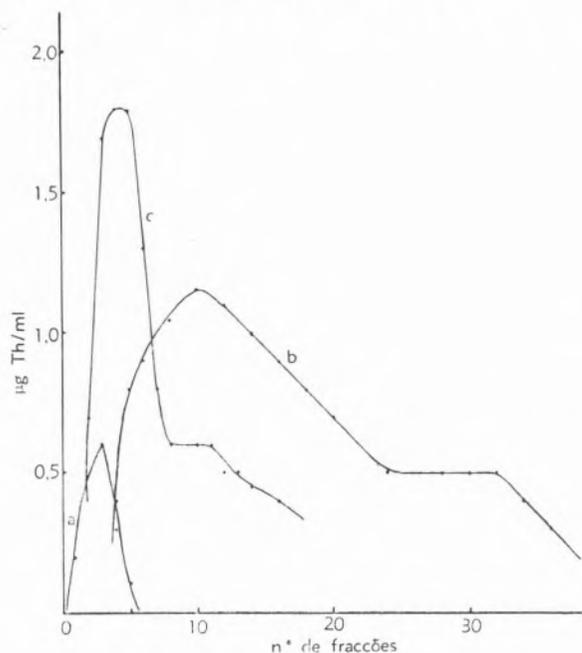


Fig. 1 — Curvas de eluição das soluções azóticas de Th e Fe em Amberlite IR-120

- a — Eluição de Fe com HNO_3 4M
 b — Eluição de Th com HNO_3 4M
 c — Eluição de Th com HNO_3 8M

Ao comparar estas curvas de eluição, nota-se que o tório (curva *b*) começa a sair na fracção 4, aparecendo um máximo na fracção 10, o qual traduz uma vantagem quanto à separação de uma grande parte do ferro presente. Este elemento fixado nas mesmas condições que o tório sai da coluna nas primeiras oito fracções (curva *a*), tanto com o ácido 4 M como com o 8M.

A curva *c* tem um acentuado máximo que abrange as fracções 3, 4 e 5, sobrepondo-se totalmente ao máximo do ferro (fracção 3, curva *a*) e começa logo

na primeira fracção. Os valores elevados que se observaram têm assim uma primeira explicação; além disso, verificou-se também uma decomposição parcial da Amberlite, com formação de gases pelo contacto com o ácido de tão elevada concentração. Ensaio realizado, até agora, com nitrato de urânio revelam-se animadores, pois este elemento sai em grande parte na lavagem da coluna com ácido nítrico 0,5 M, o que é talvez de aproveitar para a sua separação do tório.

Assim, concluímos que as vantagens que oferece a fixação do tório e a sua eluição com ácido nítrico 4 M permitem aplicar este método à concentração e do-seamento do tório em águas naturais.

AGRADECIMENTOS

Não queremos deixar de expressar o nosso reconhecimento à Ex.^{ma} Sr.^a Prof.^a D. Branca Edmée Marques pelo incontestável e estimulante interesse com que sempre acompanhou este trabalho e à Ex.^{ma} Sr.^a Dr.^a Maria dos Anjos Rodrigues pela sua prestimosa colaboração nas primeiras fases.

BIBLIOGRAFIA

1. Samuelson, O., «Ion Exchange in Analytical Chemistry», 2.^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1954.
2. Hyde, E. K., *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva*, 7, 281 (1955).
3. Nachod, F. C. e Schubert, J., «Ion Exchange Technology», Academic Press, New York, 1956.
4. François, H., «Dosage des Traces de Thorium dans les Eaux», Centre d'études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (France), 1960.
5. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience, New York, 1959.
6. Muxart, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 803 (1960).

MARIA REGINA SALES GRADE

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

INDÚSTRIA

ETUDES SUR LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE DE LA VILLE DE LISBONNE (1)

ADOLFO GIL EJARQUE
MÁRIO DE QUINTANILHA
SACOR — Société Anonyme Concessionnaire du Raffinage des
Pétroles au Portugal
Lisbonne

1 — INTRODUCTION

Les premières études de la Sacor sur la pollution atmosphérique remontent à 1954, quand il parut opportun de déterminer la part afférente à sa raffinerie de pétrole dans l'accroissement de la pollution de la ville de Lisbonne (2).

Une section d'étude de la pollution et de météorologie fut alors créée et organisée à l'image des Laboratoire National d'Essais et Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, qui, en France, se consacrent à l'étude de la pollution.

Au début, ce groupe se préoccupa uniquement des problèmes de la pollution inhérente à la raffinerie, mais, par la suite, il s'intéressa à la pollution atmosphérique de la ville en général.

La présente communication se rapporte plus particulièrement aux plans d'études élaborés en ce sens. Toutefois, d'abord, nous rappellerons brièvement la situation géographique de la ville, son climat, ses industries, etc.

1.1 — SITUATION GÉOGRAPHIQUE, TOPOGRAPHIE ET CLIMAT

Lisbonne est implantée sur une zone très accidentée (petites vallées, collines et plaines) (3). Son climat est tempéré (température: minimum, + 2°C; maximum, + 37°C). Fin octobre, en hiver et au printemps les pluies sont abondantes; de juin à septembre

il ne pleut pratiquement pas, toutefois de faibles précipitations sont observables en mai et en septembre.

Le vent dominant est de nord-ouest (60 %), soufflant vers le fleuve, avec une vitesse moyenne de 18-19 km/h. D'octobre à mars soufflent fréquemment des vents de NE, de faible vitesse (10 km/h) (4).

1.2 — POPULATION ET INDUSTRIE

Sa population (environ 1 million d'habitants) se répartit sur une superficie de 100 km² (5).

La densité des industries sur l'aire urbaine est faible. Elles se situent le long de deux bandes contiguës aux installations portuaires (6). Du fait de conditions

(1) Communication présentée au XXVII Congrès Luso-Espanhol pour l'Avancement des Sciences — Bilbao, juillet 1964.

(2) La raffinerie créée en 1939 et développée en 1952-54 se situe sur la rive droite du Tage, à l'est de la ville.

(3) Voir les côtes de niveau mentionnées sur le plan en annexe.

(4) Serviço Meteorológico Nacional, Lisbonne.

(5) Comme la ville s'étend sur des vallées et des collines, il est clair que sa superficie est supérieure à celle mesurable sur le plan.

(6) Voir sur le plan en annexe les deux bandes marquées en hachuré.

économiques plus favorables et aussi grâce aux règlements officiels, la plus grande partie des industries s'est heureusement localisée en dehors de la ville (1).

1.3 — COMBUSTIBLES POUR USAGES DOMESTIQUES — POLLUTION

Du fait du climat tempéré, les combustibles utilisés pour le chauffage domestique se limitent à de faibles tonnages d'antracite et de gasoil, d'autant plus qu'il est également fait usage de kérosène, de gaz butane et d'électricité. Pour les autres usages domestiques, les combustibles préférés sont le kérosène, le gaz de ville et le gaz butane. Malgré la faible consommation de combustibles susceptibles de polluer l'atmosphère et la faible densité de répartition des industries au sein de la ville, on peut noter quelques fois à Lisbonne, à certaines époques de l'année, une pollution atmosphérique qui se manifeste par une réduction de la visibilité provoquée par l'accumulation à basse altitude d'aérosols de couleur marron, dans une atmosphère pesante, incommode et irritante pour les voies respiratoires et à l'odeur particulière.

1.4 — CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES ET DISPERSION DES POLLUANTS

Pendant une grande partie de l'année, les conditions météorologiques sont favorables à la dispersion des polluants, mais, fin octobre et en été, la capacité de diffusion diminue parfois considérablement pendant des périodes de durée appréciable, par suite de la stabilité atmosphérique, des vents faibles et de directions peu favorables. Durant ces périodes, les polluants s'accumulent sur la ville.

2 — ETUDE DE LA POLLUTION

2.1 — PREMIER PLAN D'ETUDE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

Ce plan fut établi avec, pour objectif principal, la caractérisation et la définition de la pollution éventuellement imputable à la raffinerie. Dans ce but un poste météorologique complet fut installé ainsi qu'un poste central (poste n° 1) pour la mesure de la pollution, à une distance de 700 m, un second poste à l'intérieur de la ville, à 4000 m de la tour de cracking (2); un réseau de panneaux vaselinés (procédé Dr. Diem) tout autour de la raffinerie pour la captation des particules sédimentaires et une petite

voiture pour opérer des prélèvements d'air en dehors de la raffinerie.

2.2 — SECOND PLAN D'ETUDE ET OBJECTIFS

Fin 1960 un second plan fut décidé dans le but d'amplifier les objectifs du premier et de définir le caractère prédominant et la forme de distribution de la pollution sur la ville de Lisbonne. Ce plan est actuellement en cours d'exécution.

Les études visent principalement la prospection et le dosage quantitatif des polluants, l'étude de leur variation dans le temps et l'influence des facteurs météorologiques sur cette variation. Mais des études sont également envisagées, en liaison avec des organismes officiels, sur l'association possible de la morbidité et la mortalité avec la pollution atmosphérique, ainsi que des effets de la toxicité de l'atmosphère sur les personnes appelées, de par leurs obligations professionnelles, à séjourner en permanence dans des zones à trafic automobile intense.

Pour compléter les objectifs du premier plan, le réseau de détection fut augmenté par l'implantation en ville de postes, de manière à entourer la raffinerie (3); également dans les faubourgs et à la périphérie de la cité (4), de manière à définir la pollution de la zone urbaine. D'autres postes furent installés en des zones caractéristiques (5) (résidentielles, industrielles, à grand trafic automobile, etc.). Une camionnette est en cours d'équipement pour être utilisée comme laboratoire mobile. (Voir équipement, etc. Tableaux I et II).

3 — RESEAU DE DETECTION

3.1 — TYPES DE POSTES ET LEURS EQUIPEMENTS

Les postes n'ont pas tous le même équipement. En dehors du poste central (6), existent cinq types différents dont les caractéristiques sont mentionnées au tableau I.

(1) Sur le plan en annexe les directions des concentrations industrielles en dehors de la ville sont signalées par des flèches.

(2) Actuellement poste n° 12. Voir plan en annexe.

(3) Postes n° 3, 4, 6 et 7.

(4) Poste n° 5 à Vila de Moscavide et poste n° 2 dans la périphérie de la ville (Collège Valsassina).

(5) Postes n° 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 et 17.

(6) Poste n° 1.

Tableau I

EQUIPEMENT		ESSAIS EFFECTUES	FREQUENCE DES ESSAIS	TYPE D'ANALYSE
Reference	Apareillage			
a	Anémographe, Thermohygrographe, Psicomètre, Évaporimètre, Thermomètres à max. et min., Udographe, Pluviomètre, Baromètre, Barographe, Héliographe	Météorologiques	Journalière, hebdomadaire, mensuelle	
b	Sondes, Pitot, Trappes, Compteurs, etc.	Sondages de cheminées		Vol. gazeuses, poussières, composition de gaz, (SO ₂ , CO ₂ , oxy. de N, aldéhydes etc.)
c	Whostoff Bochum (H. Wösthoff. O.H.G. Bochum)	SO ₂	Instantanée	SO ₂ de l'air
d	S.F. (Soufre et fumées)	SO ₂ et fumées	Journalière	SO ₂ de l'air, fumées
e	Onera 80 (Le Controle de Chauffe — Paris)	CO	Instantanée	CO de l'air
f	Onera 80 (Le Controle de Chauffe — Paris)	CO ₂	Instantanée	CO ₂ de l'air
g	Lab. d'Hygiène de la Ville de Paris. (Appareil conçu par le:)	CO ₂	Journalière	CO ₂ de l'air
h	Teflon (Appareil conçu par le Lab. d'Hyg. de la Ville de Paris)	Poussières et goudrons	Mensuelle	Poussières et goudrons, cancérigènes
i	Owens (British Standard Deposit Gauge)	Poussières solubles et Goudrons	Mensuelle	Poussières + goudrons, mat. combustibles, cendres solubles, pH, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺
j	Panneau vaseliné dr. DIEM	Poussières sédimentaires	Hebdomadaire	Pondérale
l	Petit pluviomètre	Solutés		pH, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
m	Titri-log (Consolidated Eng. Corp. — U. S. A.)	SH ₂ , SO ₂ , RSH		SH ₂ , SO ₂ , RSH de l'air
n	Analyseur d'anhydride sulfureux (Evans Electro-selenium)	SO ₂		Iodométrique
o	Staplex (The Staplex Co. — U. S. A.)	Poussières et goudrons		
p	RAC (Research Appliance Co.)	SH ₂ , Fumées		
q	Sacs de Polyéthylène, Rylsan, Mylar, etc. (a)			
r	Train de filtration			Cations, Anions
s	Train de captation à flacons laveurs			NaCl, NO, NO ₂ , oxyd. etc.

(a) L'air capté est analysé à la raffinerie sur les contenants: CO₂, CO, SO₂, Cl, oxydes d'azote, aldéhydes, carbures d'hydrogène, etc.

NOTA — Accessoires, quelques types de postes ont en commun un petit pluviomètre, un panneau Dr. DIEM ou les deux à la fois.

Tableau I (cont.)

EQUIPEMENT	METHODE ANALYTIQUE	Type de Postes/Equipement					OBSERVATIONS	
		Central	A	B	C	D		E
a		+						
b	A.P.I.	+						
c	Conductimétrique	+						
d	Volumétrique et pondérale	+	+	+	+		Transf. em H_2SO_4 et titration à $B_4O_7Na_4$ Reflectométrie et pesée	
e	Infra-rouge	+						
f	Infra-rouge	+						
g	Volumétrique	+	+	+			Réaction à l'eau de baryte	
h	Pondérale, chromatographie, spectrométrie ultra-violets	+	+				Cancérogènes	
i	Pondérale et volumétrique	+	+			+	Analyse par voie humide	
j		+	+					
l	Volumétrique	+	+				Anal. voie humide journalière les jours de pluie	
m	Oxyd. par Br						+	
n	Colorimétrique						+	
o	Filtration						+	
p	Filtration						+	Reflectométrie et pesée
q	Polarographique, chromatographique, spectrographique ionisation flamme						+	
r	Colorimétrique						+	Filtration sur papier
s	Colorimétrique, spectrographique						+	

Tableau II

Type de poste	N° des postes	Types de zones					
		Industrielle	Résidentielle			Parc	Rurale
			Pure	Grand trafic	Industrielle		
Central	1	1	3	7	10	9	2
A	12		4	8	17		
B	5, 10, 14, 17		5	13			
C	2, 3, 6, 7, 13, 15		6	14			
D	4, 8, 9, 11, 16		11	15			
E	Lab. mobile		12, 16				

Ainsi le poste central possède tous les types d'appareils que l'on rencontre dans les autres postes, ainsi que des appareils électroniques d'enregistrement continu du SO₂ (Whostoff-Bochum), de CO₂ et CO (ONERA 80) (1).

La raison de la création de types variés de postes fut principalement d'ordre économique (construction d'abris, équipement, manutention, transports, personnel). La sélection de leurs équipements fut faite de façon à permettre: le dosage de polluants dans la phase de dispersion et de suspension, dans celle de sédimentation ou de retombée au sol et en même temps l'exécution d'un travail de routine facile et à moindres frais.

Les données météorologiques proviennent du poste météorologique de la SACOR (installé dans la raffinerie) ainsi que du Service Météorologique National. Quant au poste mobile, l'appareillage qu'il possède et les polluants qu'il dose sont décrits au tableau I.

3.2 — CHOIX DU MATERIEL, ENREGISTREMENT ET RECHERCHE DE DONNEES

Les différents postes sont visités journalièrement, hebdomadairement ou mensuellement, par des équipes de personnel du service qui procède au remplacement des appareils, des solutions, etc., ainsi qu'au transport au laboratoire de la raffinerie en fin d'examen des prélèvements et analyses.

Les résultats obtenus et ceux qui découlent de l'étude des graphiques sont ensuite groupés statistiquement de manière à permettre: l'exploitation et l'étude des données, les calculs et études mathématico-statistiques, ainsi que la réalisation des graphiques correspondants.

4 — AMPLITUDE DU PLAN ET SON INTERET

La réalisation intégrale de ce plan représente sans aucune doute une contribution notable de la part d'une entreprise privée à la résolution d'un problème d'actualité et d'intérêt économique-social. Il ne représente pas, évidemment, une solution idéale et il y aurait intérêt à le développer encore.

Si l'on considère qu'une tasse Owens (2) représente la moyenne des précipitations sur une aire circulaire de 230 m de rayon, 16 ha, et qu'un appareil S. F. couvre une zone circulaire de 500 m de rayon, 78,5 ha, on remarque facilement que la densité des postes est faible.

Toutefois le réseau en place et le laboratoire mobile contribueront d'une manière considérable à la résolution du problème de la pollution atmosphérique de Lisbonne, et nous pouvons, d'ores et déjà, affirmer que, grâce aux travaux effectués jusqu'à ce jour, il apparaît déjà possible d'éclaircir des problèmes d'importance, comme nous le verrons par la suite.

5 — VARIATION DU TAUX DE SEDIMENTATION DES POUSSIÈRES

Parmi les substances émises dans l'atmosphère sous forme de particules, beaucoup retombent au sol. Pour évaluer cette pollution, différentes techniques étaient utilisables. Nous avons adopté celle des panneaux vaselinés du Dr. Diem (3), les plaçant à des distances variées et suivant diverses directions.

(1) H. WÖSTOFF. O. H. G. Bochum — *Allemagne et le Contrôle de Chauffe*, Paris (ONERAS 80).

(2) British Standard Deposit Gauge.

(3) Procédé Dr. Diem

L'étude que nous présentons se réfère à une année et correspond à 1776 déterminations; l'étude définitive se rapport à 5 ans.

Les courbes de sédimentations de chaque emplacement indiquent une variation identique, qui, minimum d'octobre à avril (1^o période), devient importante de mai à septembre (2^o période) (fig. 1).

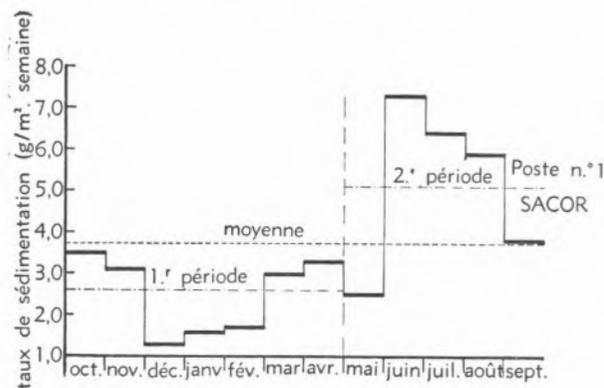


Fig. 1 — Variation mensuelle des poussières sédimentaires.

La courbe de la variation du taux de sédimentation en fonction de la distance pour l'ensemble des résultats (courbe de tendance) correspond à une parabole:

$y = 0,567 + 1,099 x - 0,077 x^2$, dans laquelle $y = g/m^2 / \text{semaine}$ (taux de sédimentation) et $x = \text{distance horizontale}$ (fig. 2), ce qui représente, d'une manière satisfaisante, les résultats observés. La courbe présente un maximum aux environs de 712 m, auquel correspond un taux de sédimentation de 4,58 g/m²/semaine. A partir de 1200 m on tend vers le taux moyen (1,97 g/m²/semaine) des deux références. Comme les références sont à des distances suffisamment grandes pour n'être pas influencées par cette pollution (1), on en conclut que le taux moyen de 1,97 doit être considéré comme représentatif de la pollution naturelle des particules sédimentaires. En conséquence, il convient de déduire ce taux des résultats correspondents de la courbe pour définir la part imputable à la pollution industrielle.

Ainsi, nous obtenons pour le maximum $4,58 - 1,97 = 2,61$ g/m²/semaine et pour la moyenne totale de $3,4 - 1,97 = 1,43$ g/m²/semaine.

En observant qu'à partir de 1200 m le taux est égal à celui de la pollution naturelle, cette pollution industrielle n'atteint pas de centres d'habitations, étant

donné qu'il n'en existe pas dans ces limites autour de cette zone industrielle.

6 — CYCLE ANNUEL DE LA POLLUTION

Lors d'une communication à un congrès à Paris (2) il nous a été donné de révéler l'existence d'une va-

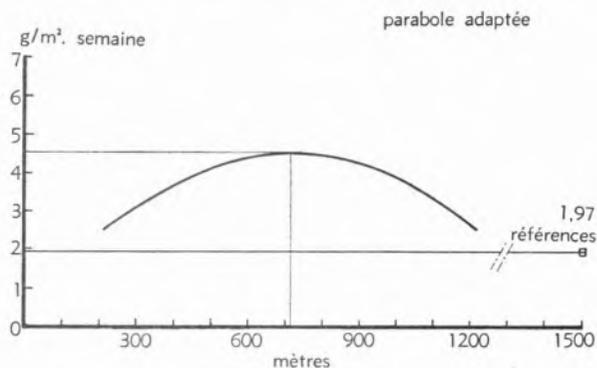


Fig. 2 — Moyenne des poussières au sol (g.m⁻². semaine⁻¹).

riation annuelle de la pollution (3) inverse de celle qui s'observe à Paris (fig. 3), Londres, ainsi que dans d'autres villes d'Europe.

Tandis que dans ces villes la pollution moyenne est maximum pour les mois d'octobre à avril et minimum les autres mois; à Lisbonne, au contraire, on observe que la pollution est minimum de novembre (4) à avril et maximum de mai à septembre, ainsi qu'il apparaît sur le graphique (fig. 3-A et B). En fait, cette différence se traduit, tant pour le CO₂ que pour SO₂, par une augmentation de 49,6 % dans l'air pollué de la période estivale. Les tests statistiques indiquent une corrélation linéaire significativement positive entre CO₂ et SO₂ (5).

La pollution exprimée par les équations de régression, $y - 0,0042 = 0,00093 (x - 333,7)$ et $x - 333,7 = 81,31 (y - 0,0042)$, où x représente la mesure de CO₂ et y la mesure de SO₂, permet (dans les limites respec-

(1) Poste n° 12, en ville, à 4400 m, et Quinta do Seco, à Oeiras, en pleine campagne, à 17 692 m.

(2) Premier Congrès National pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique, Contribution à l'étude de la Pollution Atmosphérique de la ville de Lisbonne, par Mr. Mário de Quintanilha.

(3) Observé au poste n° 1 — Sacor — Lisbonne.

(4) Les travaux ont commencé au mois de novembre 1958.

(5) Coefficient de corrélation. Analyse de la variance. Niveaux de signification.

tives) de calculer une valeur approchée d'une des grandeurs en fonction d'une valeur déterminée de l'autre. Par conséquent, les variations mesurées de CO_2 et SO_2 sont de ce fait également représentatives de la pollution.

D'un autre côté, les tests statistiques de la différence entre les moyennes (1) et l'analyse des va-

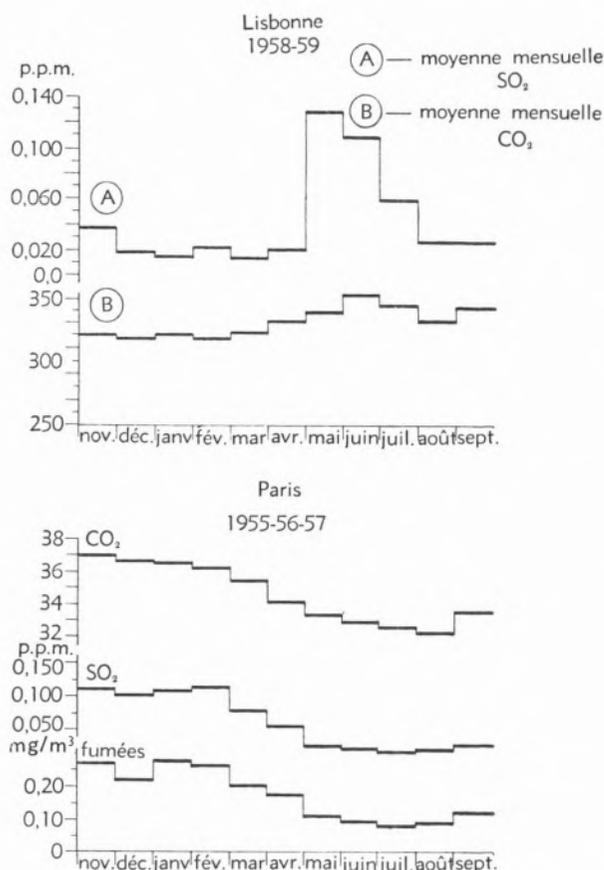


Fig. 3 — Graphiques comparatifs de la pollution annuelle à Lisbonne et à Paris. Pollution moyenne mensuelle à Lisbonne, de novembre 1958 à septembre 1959 et valeurs moyennes de la pollution à Paris pour les trois années de novembre 1955 à septembre 1957. Les valeurs données pour les moyennes mensuelles de SO_2 ont été déterminées avec l'appareil S.F., à Lisbonne et à Paris.

riances (2) des deux périodes ont montré qu'elle était largement significative, et, après cette vérification et celle de la corrélation positive entre les deux polluants, il apparut indispensable de rechercher les facteurs qui pourraient conditionner la pollution, en ce sens.

Nous sommes arrivés à la conclusion que les causes principales en étaient les inversions thermiques, leurs

intensités respectives, la hauteur de base de ces inversions et leur durée (fig. 4). Par le moyen de l'analyse statistique on a pu donc conclure que le taux de SO_2 augmentait d'une manière significative en présence des inversions lorsque celles-ci se situaient au niveau du sol.

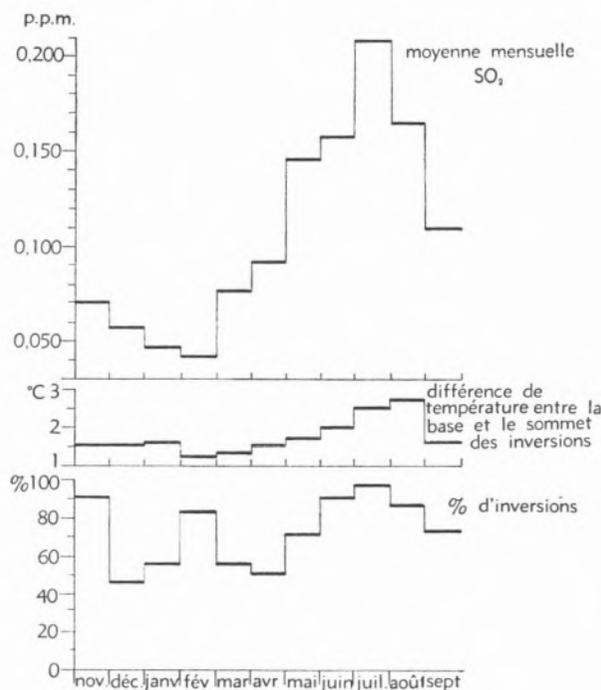


Fig. 4 — Variation annuelle de la pollution et influence des inversions thermiques, au poste SACOR (novembre 1958 à septembre 1959).

En résumé, la pollution moyenne mensuelle variait parallèlement avec le nombre et l'intensité des inversions et, d'une manière générale, aux pourcentages et aux gradients thermiques les plus élevés correspondaient des mois de pollution sulfureuse maximum. Cette conclusion toutefois ne se réfère qu'à la pollution observée au poste de la raffinerie pour l'année 1958-59.

Pour pouvoir en déduire que cette variation est caractéristique de la région et qu'il ne s'agit pas d'un cas particulier, il était nécessaire de prouver que le

$$(1) t = \frac{d}{\sigma_d}, \text{ com } d = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \text{ e } \sigma_d = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$$

$$(2) F \text{ test: } F = \frac{S_1}{S_2}$$

phénomène pouvait être également constaté en tous les points de la ville et qu'il se répétait les autres années.

7 — CYCLE ANNUEL DE LA POLLUTION EN VILLE

La réalisation du 2^e plan d'études permit la prospection des résultats obtenus dans les postes déjà installés en ville et, par l'examen des courbes annuelles de pollution sulfureuse de 1961-62-63, il se vérifia que partout la variation se révélait identique à celle du poste SACOR et que les facteurs influents étaient précisément les mêmes. La fig. 5 présente la variation de la pollution sulfureuse de tous les postes, de l'intensité et du pourcentage des inversions relatives à 1961-62-63.

La moyenne de la pollution sulfureuse d'octobre à avril fut de 0,0099 p. p. m. et celle de mai à septembre de 0,0152 p. p. m., ce qui représente une augmentation du taux de SO₂ de 54,3%. L'intensité moyenne des inversions, respectivement pour chaque période, fut de 2,5 et 3,2, avec une différence de 0,7, représentant un augmentation de 28% pour la période de mai à septembre. Cette analyse sommaire et l'étude des graphiques nous permet d'affirmer d'ores et déjà que la pollution sulfureuse pour la zone de Lisbonne, aussi bien que pour le poste de la raffinerie, est plus élevée en période estivale qu'en hiver et qu'elle varie parallèlement au nombre et à l'intensité des inversions. On remarquera quelques exceptions, principalement au mois de mai, dont nous nous préoccupons de rechercher les raisons, compte tenu du fait qu'en ce mois et quelques autres à partir de 1962 l'air de Lisbonne présentait fréquemment des réactions alcalines, ce qui n'est pas habituel.

L'étude déjà entreprise de l'influence, jour après jour, des inversions thermiques sur la pollution atmosphérique de Lisbonne, ainsi que celle de sa confirmation mathématico-statistique, nous apportera la preuve définitive de l'existence en Europe d'une ville avec

un cycle annuel de pollution différent de toutes les autres cités et que les conditions météorologiques de la région, qui conditionnent la variation de la pollution, sont, en quelques points, assez semblables à celles qui sont constatées à Los Angeles.

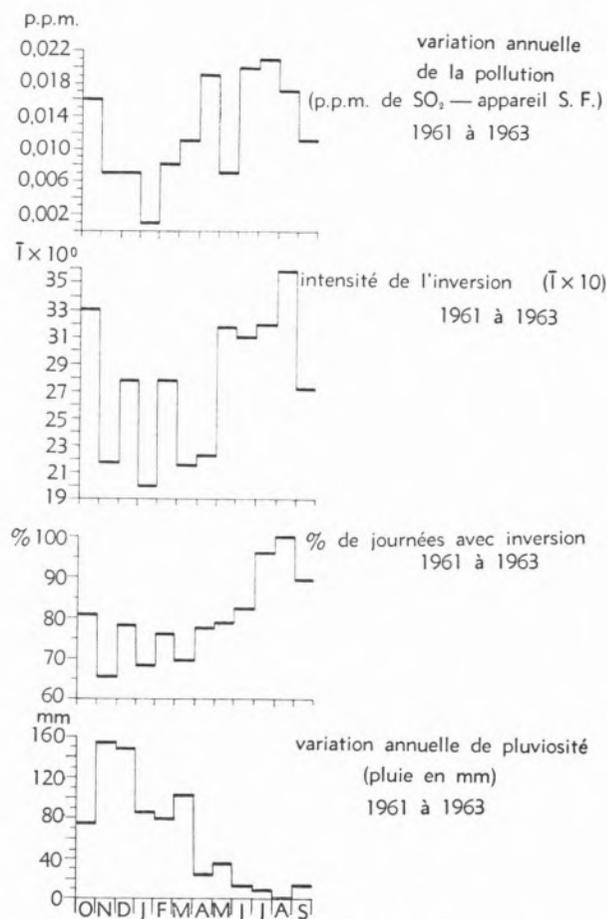


Fig. 5 — Variation annuelle de la pollution sulfureuse en fonction de l'intensité d'inversion, pourcentage des inversions et précipitation à Lisbonne (1961-62-63).

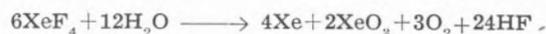
Cette constatation présente, outre son intérêt purement scientifique, un intérêt pratique qui découle de la connaissance des potentialités futures de la pollution dans une évolution de ses facteurs déterminants.

Desde os tempos de WILLIAM RAMSAY, que descobriu os gases raros, ensinou-se que estes elementos nuli-valentes — ou, antes, aivalentes — não formam compostos, embora tenha sido, prevista, a formação de halogenetos. Sobretudo, PAULING profetizou, em 1933, a síntese de hexafluoretos de cripton e xénon e igualmente a de derivados oxigenados de gases raros octovalentes, nomeadamente o ácido H_4XeO_6 .

Mas só em 1962, N. BARTLETT, professor da Universidade da Colúmbia Britânica, e D. H. LOHMANN, ao descobrirem as propriedades altamente oxidantes do hexafluoreto de platina, abriram o caminho para a síntese de compostos dos gases raros. Com efeito, demonstraram ter obtido, pela acção daquele gás sobre o oxigénio, dioxigenil-hexafluoro-platinato ($O_2^+ [PtF_6]^-$). «Oxidaram», por conseguinte, o oxigénio, cujo potencial de oxidação (12 V) é quase igual ao do valor calculado para o xénon, cuja «deselectronização», nestas condições, devia ser possível, sob a acção do hexafluoreto de platina. Estes e outros argumentos levavam BARTLETT, no mesmo caso, a misturar aquele gás de cor encarnada, a baixa temperatura, com um excesso de xénon. Observou a seguir a precipitação dum composto amarelo, identificado como $Xe^+ [PtF_6]^-$, ou seja hexafluoro-platinato de xénon. Mais tarde conseguiu-se a obtenção de três fluoretos de xénon pela acção de hexafluoretos de outros metais nobres e mesmo pela do flúor a 400°C.

É evidente que imediatamente se iniciaram estudos

com outros gases raros. Assim se obtiveram vários fluoretos de rádon e cripton, submetidos à análise de difracção dos raios X e neutrões. Interessa também notar que o hexafluoreto de xénon, por exemplo, é hidrolisado com formação de um composto oxigenado ($XeOF_4$); partindo de fluoretos podem também obter-se óxidos, como XeO_3 , segundo:



Trata-se dum composto muito explosivo, que BARTLETT compara com o T.N.T. ($\Delta H_f^\circ = 96 \text{ kcal mol}^{-1}$). O mesmo autor afirma que a ligação química nos compostos dos gases raros é semelhante à de outros compostos, como sejam os óxidos de cloro e os formados entre iodo e flúor.

Admite-se que o hexafluoreto de xénon forme um octaedro ligeiramente torcido com um binário de electrões solitário.

Já PAULING profetizou a octovalência do xénon, que se confirmou pela separação de perxenatos, obtidos a partir do hexafluoreto com hidróxido de sódio sob a forma de cristais; no ião XeO_6^{4-} , naturalmente todos os electrões periféricos estão envolvidos na ligação química.

É claro que os compostos dos gases raros sempre serão instáveis, mas sem dúvida tornou-se possível «abrir» o seu octeto externo, de maneira que possam reagir de modo análogo aos outros elementos.

KURT JACOBSON

ACTUALIDADES

REALISATION FRANÇAISE D'UN RESERVOIR SPHERIQUE A TRES HAUTE PRESSION SUIVANT UNE NOUVELLE TECHNIQUE MULTICOUCHE

L'industrie a un besoin croissant en réservoirs présentant des caractéristiques mécaniques sans cesse plus élevées. Les progrès des techniques de la métallurgie de l'acier et de la soudure ont permis, jusqu'à présent, de satisfaire à peu près les exigences des utilisateurs. Cependant, les pressions de service requises ou la dimension des appareils implique la réalisation de parois atteignant parfois 300 mm, on doit alors recourir à de nouveaux modes de cons-

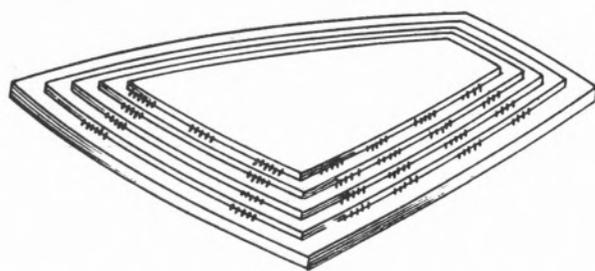


Fig. 1—Disposition des couches successives de toles.

truction évitant l'emploi de tôles très épaisses, dont l'obtention, ainsi que la mise en oeuvre, deviennent difficiles et onéreuses. Le procédé de construction multicouche mis au point par la Compagnie Française d'Entreprises, qui a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs brevets tant en France qu'à l'étranger,

consiste à remplacer la tôle forte constituant les parois par une tôle de base d'épaisseur moyenne sur laquelle sont plaquées, par emboutissage à chaud, plusieurs tôles de faible épaisseur.

Un réservoir prototype expérimental a été étudié

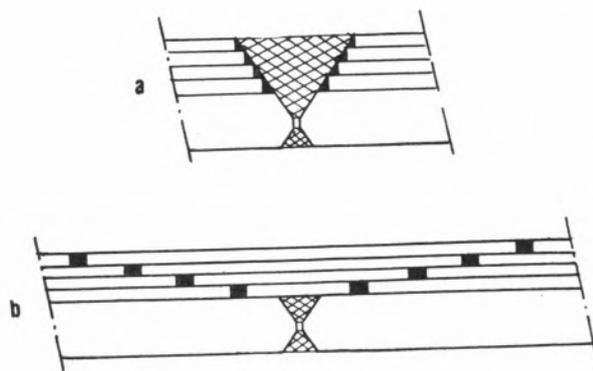


Fig. 2—Dispositions superposée ou légèrement décalée des soudures des couches successives de toles

a—disposition superposée des soudures

b—disposition légèrement décalée des soudures

et réalisé par la Compagnie Française d'Entreprises dans ses usines de Rouen à la demande d'E. D. F. Sa forme est celle d'une sphère de diamètre de 5 m, la paroi a une épaisseur de 40 mm, constituée d'une tôle

de 20 mm et de quatre tôles de 5 mm, le poids total excède 30 t à vide. Ce réservoir est destiné au stockage de gaz carbonique liquéfié sous une pression de 40 kg/cm². Des essais comportant notamment la mesure des contraintes dans les couches externes et internes sous des pressions de 50 % plus élevées que

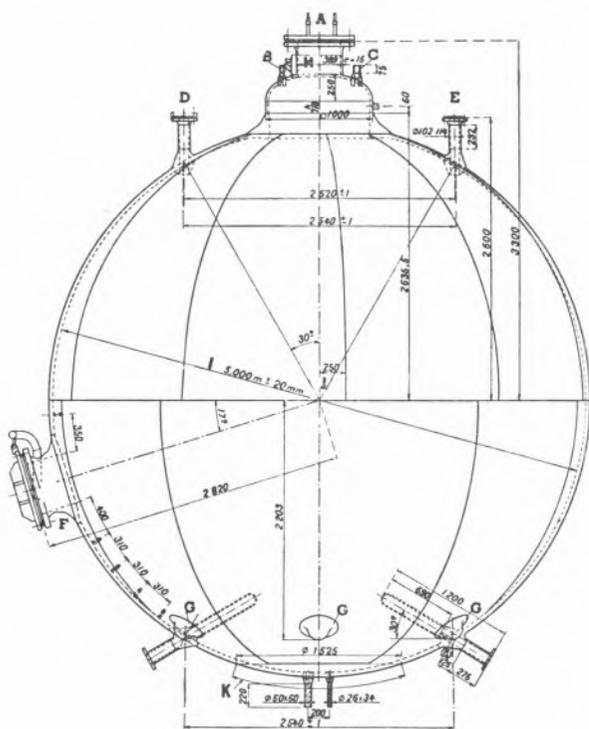


Fig. 3 — Elévation schématique du réservoir sphérique prototype

- A — Tubulures du serpentin évaporateur
- B — Prise de niveau
- C — Prise d'équilibrage
- D }
E } Prise pour essai
- F — Trou d'homme
- G — Appuis de la sphère sur charpente
- H — Diamètre intérieur 389 mm, épaisseur 15 mm
- I — Diamètre intérieur 5,000 m \pm 20 mm
- J — Décalage en développé
- K — Diamètre développé de la calotte extérieure 1550 mm

la pression de service se sont déroulés avec succès. Ce réservoir est actuellement en service à la Centrale Nucléaire de Chinon.

Les avantages essentiels du procédé multicouche, susceptibles d'en développer l'application, particuliè-

rement dans la construction des caissons de réacteurs pour l'industrie atomique, sont indiqués ci-après.

La rupture sans déformation, du type fragile, des tôles fortes de résilience peu élevée est un risque, fonction de l'épaisseur, entraîné par la présence possible de défauts locaux même minimes, très difficiles à éliminer.

Par contre, l'exécution composite en tôles minces, à haute résilience, dont la rupture est du type ductile, d'autant d'enveloppes considérées comme pratique-

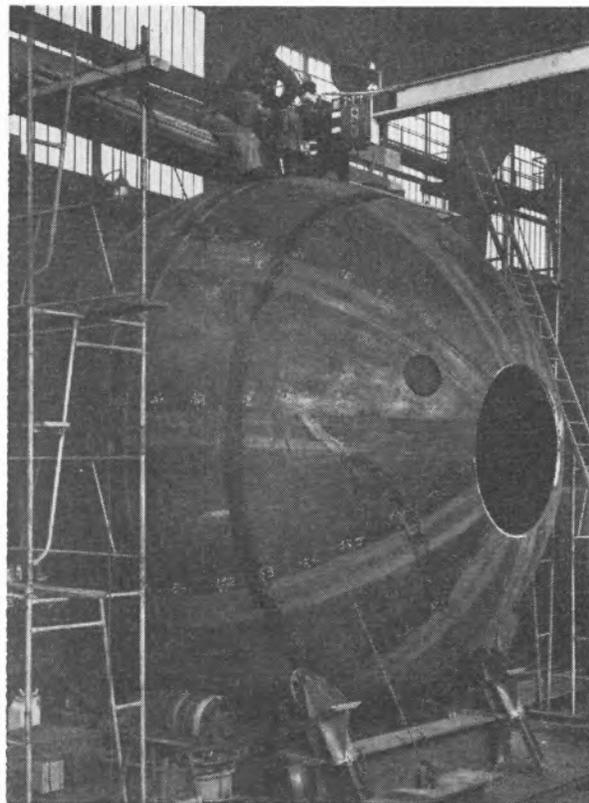


Fig. 4

ment indépendantes élimine le risque de rupture généralisée. On a donc une sécurité accrue.

Le soudage de tôles très épaisses, habituellement très difficile, est remplacé par le soudage de plusieurs tôles minces qui ne nécessitent pas de précautions systématiques, telles que préchauffage en cours de soudure. On peut ainsi exécuter sur chantier, sans sujétions importantes des constructions de dimensions inhabituelles, ceci est essentiel, en regard des tonnages considérables mis en oeuvre dans ce genre

d'appareils. De plus, l'assemblage est réalisé de façon à réduire le volume de soudure dans de fortes proportions.

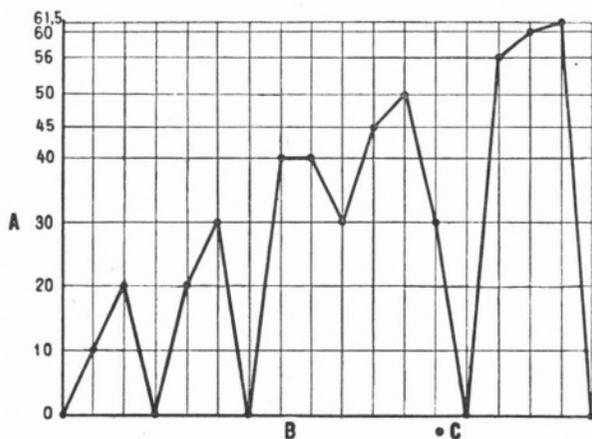


Fig. 5 — Diagramme des montées en pression et retour à la pression nulle au cours de l'épreuve hydraulique

A — Pression (kg/cm²)
 B — Temps (h)
 C — Mesures complètes

La construction multicouche serait moins chère tout au moins pour des appareils de dimensions importantes et des épaisseurs supérieures à 100 mm. On peut utiliser des tôles de haute qualité produites couramment à des prix intéressants.

Les simplifications apportées à la mise en oeuvre, la réduction du volume de soudure déposée sont autant de facteurs qui contribuent à l'abaissement du prix de revient.

Enfin, la possibilité d'utiliser des tôles de qualités différentes, la non limitation de l'épaisseur, surtout si l'on veut employer des aciers spéciaux de caractéristiques mécaniques élevées, sont autant d'avantages relatifs à l'application de ce nouveau procédé multicouche. Celui-ci est donc appelé à un avenir certain dans la construction d'enveloppes soumises à de très fortes pressions et offre, notamment, une solution économique satisfaisante à des réalisations que leur coût prohibitif faisait jusqu'alors abandonner.

P. SAGET
 L. FROHLY
 Compagnie Française d'Entreprises
 Rouen

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

NÚCLEO DE LISBOA

Aos quinze dias do mês de Julho de mil novecentos e sessenta e quatro, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia foram admitidos como sócios: Dr.^a Maria Helena Costa Andrade, Dr. Fernando de Oliveira Reimão Ferrão, Dr.^a Maria Helena Dias de Matos e agente técnico Maria Adelaide Gomes dos Santos.

Entrou-se em seguida na ordem do dia, tendo sido apresentadas as seguintes comunicações sobre trabalhos realizados no Instituto Nacional de Investigação Industrial, sob a orientação do Prof. Eng.^o Pierre Alfred Laurent:

1 — PIERRE A. LAURENT e SÍLVIA CALADO FRAZÃO

Estudo de alguns derivados de azoto quaternário do 5-metil e 5-metoxi(3,7 dioxo-azabicyclo[3,3,0]octano)

2 — PIERRE A. LAURENT e RAUL DE ALMEIDA

Preparação de novas oxazolidinas 2 e N substituídas

3 — MARIA INÊS VALENTE SOARES e PIERRE A. LAURENT

Espectros infravermelhos de oxazolidinas (Oxazolidinas 2 e N substituídas)

4 — PIERRE A. LAURENT e JOSÉ DA CUNHA (bolseiro da SODA PÓVOA)

Contribuição para o estudo da essência do *Eucalyptus globulus* L. sobre a existência de um pro- α pineno

NÚCLEO DE LISBOA

Aos trinta dias do mês de Novembro de mil novecentos e sessenta e quatro reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn, para ouvir uma conferência do Prof. D. H. R. Barton, do Imperial College of Science and Technology, da Universidade de Londres, intitulada: «Alguns aspectos da bio-síntese dos alcalóides».

Esta conferência foi realizada com o patrocínio do British Council.

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM QUÍMICA TÊXTIL

Começou a funcionar no presente ano lectivo, no Laboratório Químico da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, um Curso de Especialização em Química Têxtil. Este curso, patrocinado pela Federação Nacional dos Industriais de Lanifícios, destina-se a preparar técnicos especializados na tecnologia química têxtil, capazes de desempenharem funções de *contrôle* de fabrico em unidades fabris, de tomarem a seu cargo ensino especializado têxtil em escolas secundárias ou médias ou de se dedicarem a estudos de investigação aplicada em laboratórios têxteis ou afins.

São admitidos à frequência deste curso licenciados em Engenharia Químico-Industrial ou em Ciências Físico-Químicas, mediante concurso documental. A duração do curso é de dois anos, incluindo um estágio de dois meses, que será realizado no fim do primeiro ano, em fábrica, laboratório ou instituição apropriada. O plano de estudos e os programas das cadeiras são os seguintes:

PLANO DE ESTUDOS

Cadeiras	Duração	Horas semanais	
		Teóricas	Práticas
<i>Primeiro ano</i>			
1. Química têxtil	anual	3	6
2. Princípios de tecnologia têxtil	semestral (1. ^o sem.)	3	Filmes, visitas a fábricas
3. Química de corantes	semestral (2. ^o sem.)	3	3
4. Tirocínio laboratorial (4 horas diárias)	anual	—	—
5. Estágio	2 meses	—	—
<i>Segundo ano</i>			
6. Química tintureira e da ultimação têxtil	anual	3	6

Cadeiras	Duração	Horas semanais	
7. Aspectos históricos, geográficos e económicos da indústria têxtil	anual	1	—
3. Seminário e colóquio têxteis	anual	1	—
9. Trabalho de investigação (4 horas diárias)	anual	—	—

PROGRAMAS

1. QUÍMICA TÊXTIL

Parte teórica:

A. Introdução: Química macromolecular. Polímeros. Fibras têxteis. Classificação. Características físicas gerais. Métodos físicos de determinação da estrutura macromolecular: microscopia óptica, microscopia electrónica, difractiva dos raios X, espectrofotometria do infravermelho. Métodos químicos.

B. Fibras animais:

Seda: Generalidades. Morfologia. Composição química e aminoácida. Estrutura macromolecular. Propriedades físicas. Reações químicas.

Lã: Generalidades. Tipos e características. Morfologia. Composição química e aminoácida. Estrutura macromolecular. Propriedades físicas. Reações químicas. Modificação química. Química-Física.

C. Fibras celulósicas naturais:

Algodão, linho, juta, sisal, etc.: Generalidades. Morfologia. Constituição química. Estrutura macromolecular. Propriedades físicas. Reações químicas. Modificação química. Microbiologia. Química-Física.

D. Fibras celulósicas artificiais:

Generalidades. Classificação. Processos de produção industrial. Propriedades físicas e químicas. Tipos especiais.

E. Fibras sintéticas:

Reações de polimerização. Classificação. Mecanismos. Cinéticas da polimerização vinílica e da polimerização de condensação. Co-polimerização. Polímeros sintéticos de interesse têxtil. Classificação. Poliolfenas. Polimerização estereoespecífica. Fibras polivinílicas e poliacrílicas. Métodos de produção industrial. Propriedades físicas e químicas. Poliamidas. Produção industrial. Propriedades físicas e químicas. Poliésteres. Produção industrial. Propriedades físicas e químicas.

Parte prática:

Ensaio laboratoriais ilustrativos das propriedades físicas e químicas dos diversos tipos de fibras têxteis e do seu com-

portamento em vários processos tecnológicos. Microscopia. Identificação e análise quantitativa de fibras em misturas. Determinações quantitativas relativas a características importantes.

2. PRINCÍPIOS DE TECNOLOGIA TÊXTIL

Parte teórica:

Operações básicas da tecnologia têxtil. Propriedades têxteis de fibras, fios e tecidos. Princípios basilares da fição. Produção de fios de lã. Produção de fios de algodão. Operações preparatórias da tecelagem. Movimentos fundamentais do tear. Indústria de malhas. Operações de ultimação. Secagem. Regularização da humidade. Ensaio de verificação. *Controle* de qualidade.

Parte prática:

Assistência à passagem de filmes relativos à tecnologia têxtil. Visitas a instalações fabris.

3. QUÍMICA DE CORANTES

Parte teórica:

Matérias-primas. Produtos intermédios. Classificação dos corantes do ponto de vista químico e do ponto de vista tintorial. Estudo das classes de corantes mais importantes na tecnologia têxtil: corantes azóicos, de triarilmetano, sulfurosos, de antraquinona, indigóides, de ftalocianina, etc. Corantes naturais.

Parte prática:

Reconhecimento de corantes em substância e em tinto. Métodos cromatográficos.

4. TIROCÍNIO LABORATORIAL

Trabalho de laboratório conducente à aquisição da técnica manipulativa necessária à realização do trabalho de pesquisa no 2.º ano: preparação de soluções, análises de reagentes industriais têxteis, águas, sabões, detergentes sintéticos, óleos, etc.; familiarização com diversos métodos físicos de análise. Exige a permanência no laboratório de, pelo menos, 4 horas diárias.

5. ESTÁGIO

Será realizado, de preferência, em fábrica. Objectivos: introdução ao ambiente fabril; apreciação das exigências técnicas, económicas e sociais da produção industrial.

6. QUÍMICA TINTUREIRA E DA ULTIMAÇÃO TÊXTIL

Parte teórica:

Posição da tinturaria na tecnologia têxtil. Princípios basilares da química-física dos processos de tingimento. Correlação entre as estruturas do corante e da fibra. Substanti-

vidade. Estudo de outros factores: temperatura, electrólitos, difusão.

Métodos de tinturaria em cada um dos diversos grupos de fibras têxteis e em misturas de fibras, com particular referência à respectiva química-física. Estamparia.

Estudo dos factores determinantes nas diversas operações químicas de acabamento das tecnologias da lã e do algodão: lavagem, decatissagem, carbonização, branqueamento, mercerização, acabamentos anti-rugas, de impermeabilização, etc.

Parte prática:

Ensaio laboratoriais ilustrativos dos diversos métodos de tinturaria da lã, do algodão e das fibras sintéticas e das suas misturas. Ensaio de acabamento.

Ensaio de verificação e de *contrôle* de fabrico.

7. ASPECTOS HISTÓRICOS, GEOGRÁFICOS E ECONÓMICOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

História das fibras naturais. Evolução da distribuição geográfica. Aspectos económicos. História do desenvolvimento das fibras artificiais e sintéticas. Aspectos económicos. História da tecnologia têxtil. Técnicas primitivas. O século XVIII. Modernas tendências. Aspectos económicos e geográficos da moderna indústria têxtil.

Origem e desenvolvimento da indústria de corantes.

8. SEMINÁRIO E COLÓQUIO TÊXTEIS

Seminário: Temas versados pelos alunos em presença de colegas e docentes. Objectivos:

- Apreciação de assuntos marginais não incluídos nas cadeiras do curso;
- Exposição de resultados obtidos no trabalho de investigação.

Colóquio: Temas versados por docentes e por especialistas externos. Objectivo:

Aprofundamento dos assuntos tratados nas diversas cadeiras.

9. TRABALHO DE INVESTIGAÇÃO

Trabalho de pesquisa bibliográfica e laboratorial e elaboração de uma dissertação. Este trabalho exige a permanência no laboratório de, pelo menos, 4 horas diárias.

REAL SOCIEDADE ESPANHOLA DE FÍSICA E QUÍMICA

REUNIÃO BIENAL

De 13 a 19 de Junho próximos, realizar-se-á em Salamanca a XII reunião bienal da Real Sociedade Espanhola de Física e Química, na qual serão apresentados trabalhos de investigação em diferentes ramos de Física e de Química efectuados em diversos centros espanhóis.

Simultaneamente terá lugar um simpósio sobre «Altos Polímeros», no qual, além da apresentação de trabalhos, haverá conferências a cargo de cientistas estrangeiros sobre as tendências actuais da investigação neste campo.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Publicamos a seguir a lista das reuniões de 1965 da Gesellschaft Deutscher Chemiker e das suas divisões, assim como de alguns acontecimentos nos quais colabora. Todas as informações sobre essas reuniões podem ser pedidas directamente a: GDCh-Geschäftsstelle, 6 Frankfurt (M), Postfach 9075, Germany.

15 a 19 de Março de 1965, em Heidelberg — Métodos analíticos modernos da química dos produtos alimentares e de química biológica.

31 de Março a 2 de Abril de 1965 em Frankfurt (Meno) — 2.º Simpósio europeu sobre produtos alimentares — Últimos progressos em tratamentos térmicos.

26 a 30 de Abril de 1965, em Schloss Elmau/Obb. — 1.ª Conferência EUCHEM sobre química das altas temperaturas. 30 de Agosto a 2 de Setembro de 1965, em Munique — 3.º simpósio internacional sobre o flúor.

13 a 18 de Setembro de 1965, em Bonn — Reunião geral da GDCh comemorativa de Kekulé, incluindo reuniões de vários grupos de trabalho.

21 e 22 de Outubro de 1965, em Frankfurt (Meno) — Reunião do grupo de trabalho «Electroquímica Aplicada».

FEDERAÇÃO EUROPEIA DA CORROSÃO

CORROSÃO POR GASES QUENTES E PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Sobre este tema, teve lugar de 31 de Março a 2 de Abril de 1965 a 26.ª manifestação da Federação Europeia de Corrosão, em Francfort (Meno).

O tema dividiu-se em quatro partes principais:

- Bases e mecanismos reaccionais da corrosão a alta temperatura;
- Causas e fenómenos da corrosão na combustão de gases, de carvão e de hulha;
- Luta contra a corrosão, por escolha dos materiais e protecção das superfícies;
- Luta contra a corrosão por tratamento dos combustíveis e por precauções tomadas durante a combustão.

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

2.º SIMPÓSIO EUROPEU «PRODUTOS ALIMENTARES» — ÚLTIMOS PROGRESSOS EM TRATAMENTOS TÉRMICOS»

O grupo de trabalho «Produtos Alimentares», da Federação Europeia de Engenharia Química e da Gesellschaft Deutscher

Chemiker, realização de 31 de Março a 2 de Abril de 1965, em Francfort (Meno), o 2.º simpósio europeu, que constituirá a 58.ª manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química.

As conferências deste simpósio dividir-se-ão em dois grupos principais:

Grupo A: Aspectos físicos e técnicos das transferências de calor

Grupo B: Influência do calor sobre os produtos alimentares

Podem pedir-se informações sobre este simpósio e o seu programa a:

Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dr. rer. nat. Wolfgang Fritsche, 6000 Frankfurt (Main), Postfach 9075, Alemanha.

18.ª JORNADAS INTERNACIONAIS DE ESTUDO DAS ÁGUAS

Organizadas pelo CEBEDEAU, realizar-se-ão em Liège (Bélgica), de 1 a 4 de Junho de 1965, as 18.ªs Jornadas Internacionais de Estudo das Águas, no âmbito da Feira Internacional. Patrocinam estas jornadas a O. C. D. E., a Association Nationale des Services d'Eau (ANSEAU) e a Federação das Indústrias Belgas.

A primeira sessão será dedicada ao estudo da integração da indústria no ciclo da água, sendo apresentadas, depois da alocação inaugural, as seguintes comunicações:

- O Reno, exemplo de integração progressiva e variada da indústria numa vasta bacia fluvial, pelo Sr. Bouilloc, director-geral do equipamento, de Electricité de France.
- As primeiras grandes instalações de abastecimento de águas industriais, actualmente em execução pela Cassa per il Mezzogiorno, pelos Srs. Dentice d'Accadia e Bosola, da Cassa per il Mezzogiorno, de Roma.
- Utilização industrial da água nalguns grandes canais alemães, pelo Sr. Wolfgang Pietzner, Oberregierungsbaurat bei der Wasser-und Schifffahrtsdirektion, de Münster.
- Contribuição para o cálculo de zonas de protecção sanitária de captações em lençóis de água, pelo Sr. D. Georgescu, do Instituto de Investigações Hidrotécnicas, de Bucareste.

A segunda sessão será dedicada ao tratamento das águas naturais, com comunicações sobre aparelhagem e métodos utilizados para resolução de alguns problemas concretos. Na terceira sessão debater-se-ão problemas relacionados com o retorno das águas ao ciclo natural, como sejam tratamento de efluentes de várias indústrias.

A quarta e última sessão tratará de problemas de corrosão e anticorrosão em canalizações não só de águas naturais, mas também de vapor e de águas de condensação, com comunicações sobre prevenção contra a corrosão, utilização de revestimentos nas condutas, etc.

Os resumos e textos integrais das comunicações serão publicados em três números especiais da *Tribune du CEBEDEAU* (Secretariado: 2, rue A. Stevart, Liège, Bélgica).

SEMANA BELGA DA CORROSÃO

O CEBELCOR (Centro Belga de Estudo de Corrosão) organiza de 8 a 12 de Junho de 1965 a Semana da Corrosão, com a participação de numerosos conferencistas belgas e estrangeiros. Os dias 8 a 10 de Junho serão dedicados às jornadas técnicas, com as seguintes secções:

Secção 1: Aquecimento central e climatização, produção de água quente, distribuição e evacuação de água.

Secção 2: Fachadas e estruturas metálicas, coberturas metálicas.

Secção 3: Betão, betão armado, betão pré-esforçado.

Secção 4: Pontes e estruturas metálicas, edifícios e diversos.

Nos dias 10 a 12 de Junho realizar-se-á um colóquio sobre o tema:

Investigações fundamentais sobre corrosão electroquímica e suas aplicações.

Haverá oito secções, que tratarão deste tema:

Secção 1: Ferro e aços ordinários, aços em liga, ferros fundidos ordinários e ferros fundidos especiais.

Secção 2: Cobalto, níquel e ligas.

Secção 3: Cobre e ligas de cobre.

Secção 4: Silício, platina, titânio.

Secção 5: Alumínio e ligas de alumínio.

Secção 6: Técnicas experimentais.

Secção 7: Sais fundidos e diversos.

Secção 8: Aplicações técnicas (técnica nuclear, técnica de caldeiras, técnica das águas).

A organização destas reuniões está a cargo de:

- APAC (Association Assurance Peinture et Anti-Corrosion) asbl.
- CEBELCOR (Centre Belge d'Etude de la Corrosion) asbl.
- Commission de Corrosion du CITCE (Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques).
- C.S.T.C. (Centre Scientifique et Technique de la Construction).
- Laboratoire I.V.P. (Industrie des Vernis et Peintures) asbl.
- SECO (Bureau de Contrôle pour la Sécurité de la Construction en Belgique) s.c.

O Secretariado é assegurado por:

CEBELCOR: 24, Rue des Chevaliers, Bruxelles 5
Tel.: 02/13.33.66.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

A Comissão Nacional Sueca de Química está a preparar um simpósio internacional — «The Chemistry of Natural

Products» —, a realizar em Estocolmo de 26 de Junho a 2 de Julho de 1966, patrocinado pela U.I.Q.P.A. Os anteriores simpósios sobre o mesmo assunto tiveram lugar na Austrália, em 1960, em Praga, em 1962, e em Quioto (Japão), em 1964.

Serão recebidas comunicações para apresentação nas seguintes secções:

- 1 — Poli-sacáridos.
- 2 — Estudo da estrutura de produtos naturais de reduzido peso molecular.
- 3 — Bio-síntese de compostos de reduzido peso molecular.
- 4 — Taxonomia química.

Em cada uma destas secções haverá duas conferências por oradores convidados, havendo ainda duas conferências plenárias.

Podem ser requisitados à Sociedade Portuguesa de Química e Física exemplares da primeira circular deste simpósio.

QUARTO CONGRESSO DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Por ocasião da International Chemical and Petroleum Engineering Exhibition, realizar-se-á em Londres o quarto congresso da F.E.E.Q. Tanto o congresso como a exposição funcionarão no Olympia, de 15 de Junho a 24 de Junho de 1966.

O tema deste congresso será: Interação da Tecnologia e da Economia na Fabricação Química. O programa compreenderá seis colóquios consagrados aos seguintes assuntos:

1. «Desenvolvimento e avaliação dos processos». Organizador do programa técnico: A. J. GAIT, Shell Chemical Co. Ltd., 170 Piccadilly, London W. 1.
2. «Redução de custos no planeamento». Organizador do programa técnico: K. A. G. MILLER, Imperial Chemical Industries Ltd., Heavy Organic Chemicals Division Engineering Dept., Wilton Works, P. O. Box No. 57, Middlesbrough, Yorks., Inglaterra.
3. «Contrôle de custo de projectos». Organizador do programa técnico: V. ROBINSON, Simon-Curves Ltd., Cheadle Heath, Stockport, Cheshire, Inglaterra.
4. «Relação entre o custo e o rendimento do equipamento utilizado nas operações unitárias». Organizador do programa técnico: E. F. J. TOMALIN, The Distillers Company Ltd., Chemicals and Plastics Group, Engineering Division, Enford House, 139-151 Marylebone Road, London, N. W. 1.
5. «Contrôle e aperfeiçoamento de instalações em funcionamento». Organizador do programa técnico: R. H. SIMPSON, Monsanto Chemicals Ltd., Ruabon, Wrexham, Denbighshire, Inglaterra.
6. «Aperfeiçoamentos no transporte e armazenagem de matérias-primas e produtos». Organizador do programa técnico: D. J. BREEZE, Fisons Fertilizers Ltd., Harvest House, Felixstowe, Suffolk, Inglaterra.

As comunicações a apresentar neste Congresso deverão ser impressas e distribuídas antecipadamente, numa das três línguas oficiais: inglês, francês ou alemão. Deste modo, no Congresso apenas será apresentado o resumo de cada comunicação, sendo a maior parte do tempo dedicado a discussão, facilitada por um sistema de tradução simultânea em três línguas.

A comissão organizadora deseja receber os textos das comunicações em Outubro de 1965, devendo os títulos, acompanhados de um resumo de 100 a 300 palavras, ser recebidos antes de 1 de Abril de 1965. Toda a correspondência deve ser enviada directamente a: Fourth Congress of the E. F. C. E., The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London, S. W. 1.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA MACROMOLECULAR

A Sociedade Científica dos Polímeros, do Japão, presidida pelo Prof. Dr. I. Sakurada, anuncia a organização do Simpósio Internacional sobre Química Macromolecular, a realizar em Tóquio e Quioto de 28 de Setembro a 4 de Outubro de 1966, sobre o patrocínio da I.U.P.A.C.

O programa científico deste simpósio abrange todo o campo das macromoléculas, incluindo progressos em problemas de sínteses, modificação, estrutura e propriedades de polímeros. A Sociedade organizadora agradece todas as sugestões que lhe sejam feitas a propósito deste simpósio, assim como informações sobre quais os assuntos a serem tratados. Toda a correspondência deve ser dirigida a: Prof. Dr. I. Sakurada, presidente, The Society of Polymer Science, Japan, 3 Chome Honcho Nihonbashi, Tokyo, Japan.

PUBLICAÇÕES

GUIA DAS BIBLIOTECAS PORTUGUESAS

O Centro de Documentação Científica do Instituto de Alta Cultura publicou o *Guia das Bibliotecas Portuguesas*, que completa as informações dadas pelas outras publicações do mesmo Centro.

Este guia, bem organizado e de consulta rápida e fácil, dá indicações úteis sobre todas as bibliotecas inventariadas pelo C.D.C.

A sua utilidade seria completa no caso de se generalizar a possibilidade de consulta, de empréstimo ao C.D.C., ou de obtenção de microfímes ou fotocópias das publicações existentes em todas as bibliotecas portuguesas.

Verifica-se haver certas bibliotecas praticamente fechadas à consulta externa, chegando nalguns casos a ser mais fácil e mais económico pedir microfímes a serviços de documentação estrangeiros do que utilizar bibliotecas nacionais.

Sugere-se, por isso, uma intensificação da acção do C.D.C. no sentido de conseguir uma maior generalização da possibilidade de consulta de todo o material contido em bibliotecas de organismos oficiais portuguesas.

PUBLICAÇÕES

PUBLICAÇÃO DE TESES EUROPEIAS

Em colaboração com a Federação Europeia de Engenharia Química, a DECHEMA preparou, a título de ensaio, uma lista de teses apresentadas durante um ano (neste caso, 1961), a qual foi objecto de discussão no Conselho Científico da Federação, com o fim de saber se tem sentido a publicação regular de uma lista nestas condições e de que maneira estas teses, apresentadas a institutos de escolas técnicas superiores, poderiam ser levadas ao conhecimento dos meios interessados.

O Conselho Científico concluiu que a publicação de teses seria, em princípio, de grande interesse, porque as revistas especializadas raramente as publicam na íntegra ou mesmo parcialmente, razão pela qual muitos trabalhos científicos importantes ficam inacessíveis ao grande público. Por outro lado, o estabelecimento duma lista especial levaria à criação de nova série de publicações, o que se quis evitar.

O Conselho Científico recomenda, por isso, às revistas especializadas europeias, no domínio da Engenharia Química, que se ocupem da publicação de, pelo menos, resumos de teses.

PRODUTIVIDADE NA INVESTIGAÇÃO

The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London, S. W. 1, publicou, ao preço de três libras, as actas deste simpósio, realizado em Londres em Junho de 1964. Debateram-se problemas relacionados com a selecção e organização da investigação, observados mais do ponto de vista dos dirigentes que da utilização de resultados pela indústria.

Neste colóquio foram especialmente proveitosas as discussões, razão por que boa parte desta publicação se lhes refere, transcrevendo as objecções e as respostas dos autores.

Foram apresentadas as seguintes comunicações:

- «Productivity in research — academie and industrial», por Sir HARRY MELVILLE.
- «Productivity of industrial research with particular reference to research in the chemical industry», por Sir RONALD HOLROYD.
- «New techniques for increased research productivity», por F. C. CROXTON.
- «The objectives of industrial research», por P. DOCKSEY.
- «Management and research in an industrial environment», por Sir KENNETH HUTCHISON e G. U. HOPTON.
- «Productivity from co-operation in research for small industries», por G. E. BESSEY e D. C. SOUL.
- «Planning for increased research productivity», por A. HART.
- «Research and development in the Atomic Energy Authority», por Sir WILLIAM PENNEY.
- «Some aspects of research in a D. S. I. R. Laboratory», por C. C. HALL.
- «Industrial progress—the true measure of research productivity», por J. LEICESTER.

«Economy in experimentation», por P. V. YOULE.

«Productivity in research in the iron and steel industry», por A. H. LECKIE e F. L. WORING.

«Productivity in an industrial research association», por D. McNEIL.

«Morale factors in a research and development department», por M. E. PEPLOW.

«Creativity in chemical engineering research», por S. A. GREGORY.

«National planning and productivity in research», por Sir JOHN COCKCROFT.

«Productivity in research in universities», por Sir GEORGE THOMSON.

«Productivity in research at Bradford College of Advanced Technology», por C. W. PAGE.

DOCUMENTAÇÃO RÁPIDA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Por iniciativa do conselho de administração da Federação Europeia de Engenharia Química, a DECHEMA, em cooperação com os membros da Federação em França, Inglaterra, Holanda e países escandinavos, decidiu publicar uma revista mensal, a partir de Janeiro de 1965, com nota das publicações aparecidas, no domínio da Engenharia Química, nos sectores de processos, aparelhagem e instalações.

O volume, sempre crescente, de artigos que se publicam neste domínio, torna muito difícil, quer a cientistas quer a técnicos, manter um conhecimento mais ou menos completo e actualizado da bibliografia. No domínio da Química existem obras como os *Chemical Abstracts* e o *Chemisches Zentralblatt*, que facilitam essa tarefa, mas estas publicações apresentam, para a Engenharia Química, um inconveniente: o período decorrente entre a publicação dos trabalhos e o aparecimento dos seus resumos nessas e outras obras similares é, em certos casos, superior a um ano, o que pode apresentar inconvenientes extremamente graves, especialmente pelo que diz respeito a patentes.

Por isso, a Federação Europeia de Engenharia Química examinou este problema no sentido de tentar reduzir esse atraso e, depois de um estudo profundo, decidiu criar um Serviço Rápido de Documentação, que permitirá informação rápida sobre as publicações aparecidas nos domínios da Engenharia Química e da aparelhagem química.

Este Serviço Rápido de Documentação tem uma finalidade puramente informativa, com exclusão de todo e qualquer sentido crítico. As indicações dadas compreendem: autor, título do trabalho, periódico, notas breves sobre os mais importantes aspectos tratados (quando for julgado conveniente) e número de referências bibliográficas. Um sistema simples de classificação permite ao utilizador a procura fácil dos trabalhos num certo domínio.

Mensalmente publicar-se-á uma edição de 25 a 30 páginas, impressas só dum lado, contendo 250 a 350 referências bibliográficas. Haverá edições em alemão, inglês e francês. Os pedidos devem ser endereçados directamente à DECHEMA 6 Frankfurt (Main) 7, Postfach 7746, onde pode também dirigir-se pedido para obtenção gratuita de um impresso, em alemão, inglês ou francês, sobre este serviço.

Os preços são os seguintes:

Para os membros das Sociedades pertencentes à Federação Europeia de Engenharia Química: D. M. 0,50 por folha;
Para os não membros: D. M. 1,00 por folha.

Os títulos das diferentes edições são:

Documentation Rapide de Génie Chimique
1: Procédés. Appareillage et Installations

Dokumentations-Schnelldienst Chemie-Ingenieur-Wessen
Teil I: Technische Verfahren, Apparate und Anlagen

Current Chemical Engineering Papers
I: Plant, Equipment, Processes

FEDERAÇÃO EUROPEIA DA CORROSÃO

O relatório anual referente a 1963 da Federação Europeia da Corrosão foi publicado pelo secretariado-geral, secção de Francfort (Meno), contendo 231 páginas, nas quais se dá conta do progresso desta Federação, que, criada em 1955 por 31 associações técnicas e científicas de 9 países europeus, contava no fim de 1963 63 associações de 19 países europeus. Encontra-se representada em todos os países da Europa Ocidental, com excepção da Irlanda, sendo ainda representada por membros extraordinários na Checoslováquia e Hungria. O primeiro objectivo desta Federação é a promoção da cooperação europeia nos domínios da investigação sobre a corrosão e da protecção contra ela. É também com esta finalidade que foi publicado o relatório anual agora referido.

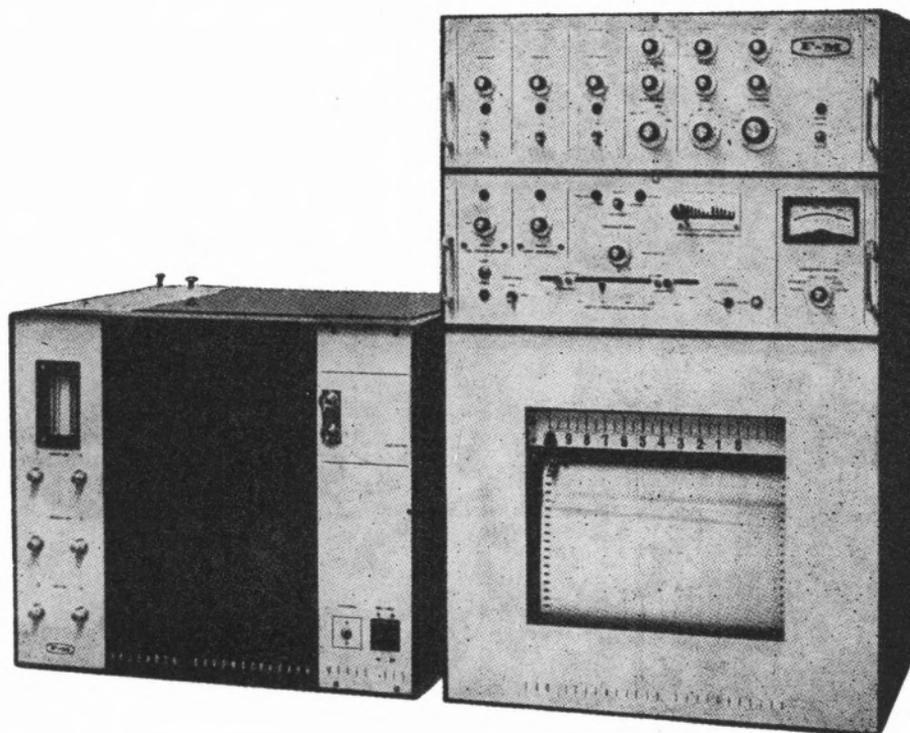
Na primeira parte deste relatório, o secretariado-geral presta informações sobre os acontecimentos internos da Federação: admissão de novos membros, sessões do conselho de administração, do conselho científico e da comissão de direcção. Na segunda parte, as associações membros descrevem a sua actividade profissional no domínio da corrosão e na terceira parte apresentam-se os relatórios dos centros de investigação e dos institutos europeus que trabalham nos domínios da corrosão e do estudo de materiais. Este relatório presta, por isso, informações de grande utilidade sobre o trabalho especial efectuado na Europa, no domínio da corrosão e sobre as conferências proferidas nos congressos.

O acontecimento mais importante em 1963, sob o ponto de vista científico, foi o terceiro congresso da Federação Europeia da Corrosão, realizado em Bruxelas de 4 a 7 de Junho, 20.^a manifestação da Federação. Em seis secções, foram apresentadas 6 conferências plenárias e 68 comunicações. Em Novembro de 1963 houve a 21.^a manifestação da Federação, um simpósio europeu sobre corrosão atmosférica. A Federação empreendeu a execução de um trabalho sobre terminologia da corrosão, no qual se comparam expressões e noções especiais da corrosão, nas línguas alemã, francesa e inglesa, com explicações críticas.

Este relatório anual pode ser pedido ao secretariado-geral da Federação Europeia da Corrosão, secção de Francfort (Meno), 6 Frankfurt (Main) 7, Postfach 7746. O seu preço é de 20,00 D. M. para os membros das associações filiadas (pedido feito pela associação-membro) e de 30,00 D. M. para os não membros, acrescidos de despesas de correio.

CROMATÓGRAFO

F & M



- CONDUTIVIDADE TÉRMICA
- IONIZAÇÃO DE CHAMA
- CAPTURA DE ELECTRÕES
- «MICRO-CROSS SECTION»

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO, L.^{DA}

Rua Pedro Nunes, 47 — Lisboa

Telefone 73 34 36

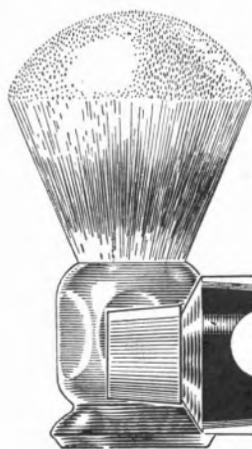
Especial para a barba dura



creme de barbear

Gibbs

COM G-11



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

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

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



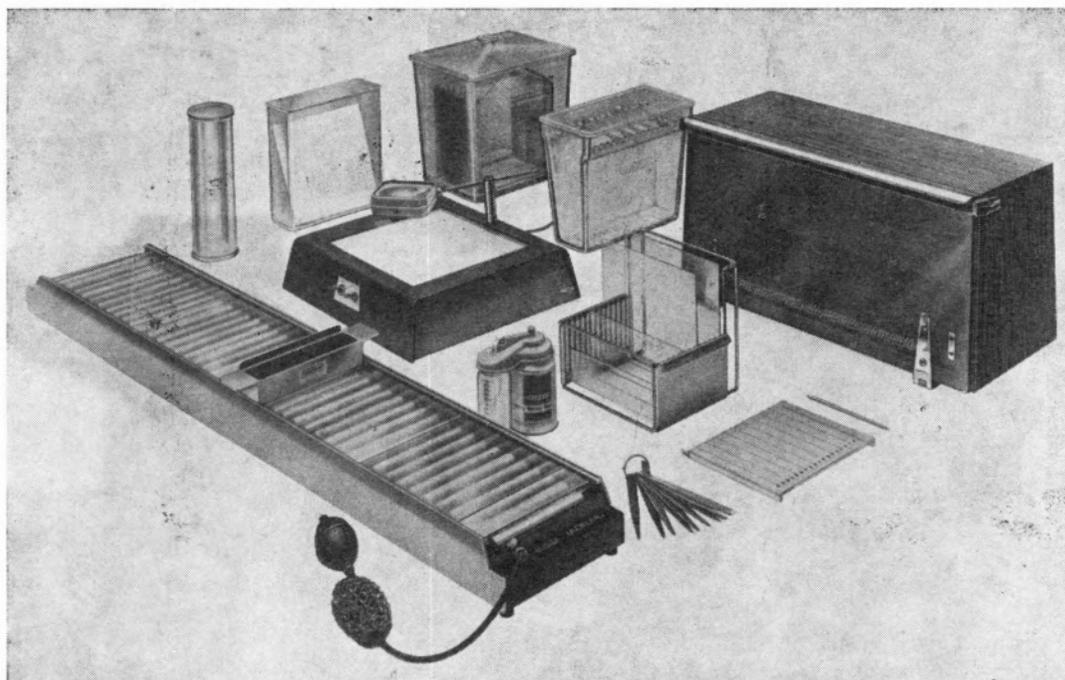
Gibbs

PREÇO 15\$00

LEVER 63-05-04

Equipamento completo para:

CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA



FABRICANTES:

SHANDON SCIENTIFIC, Co. — LONDON

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

SANITAS



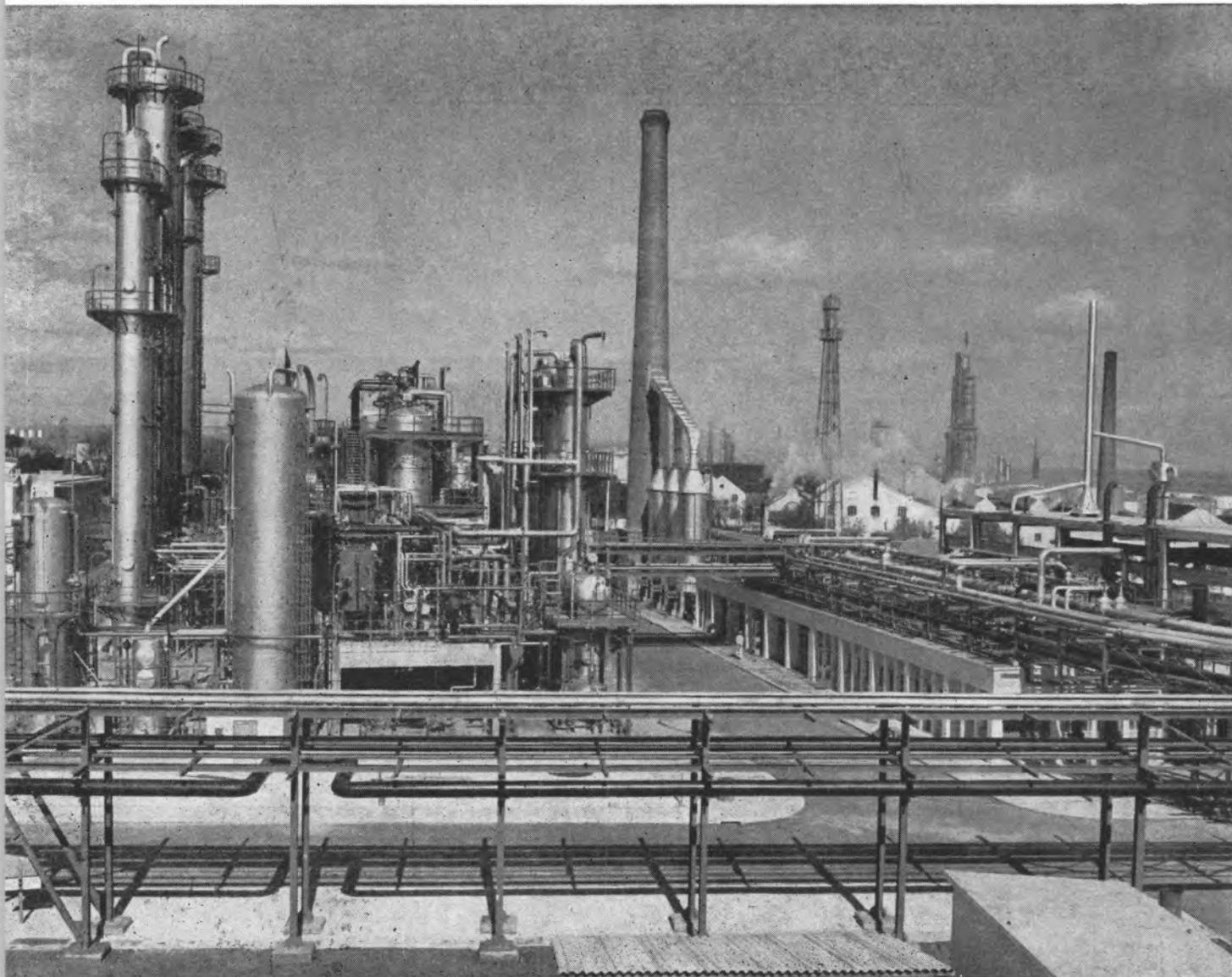
TRAV. DO CARMO, 11 - 1.º - TELEF. 36 11 82 - LISBOA

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

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

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



Vista geral da instalação de produção de hidrogénio e gás de cidade.

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

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

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

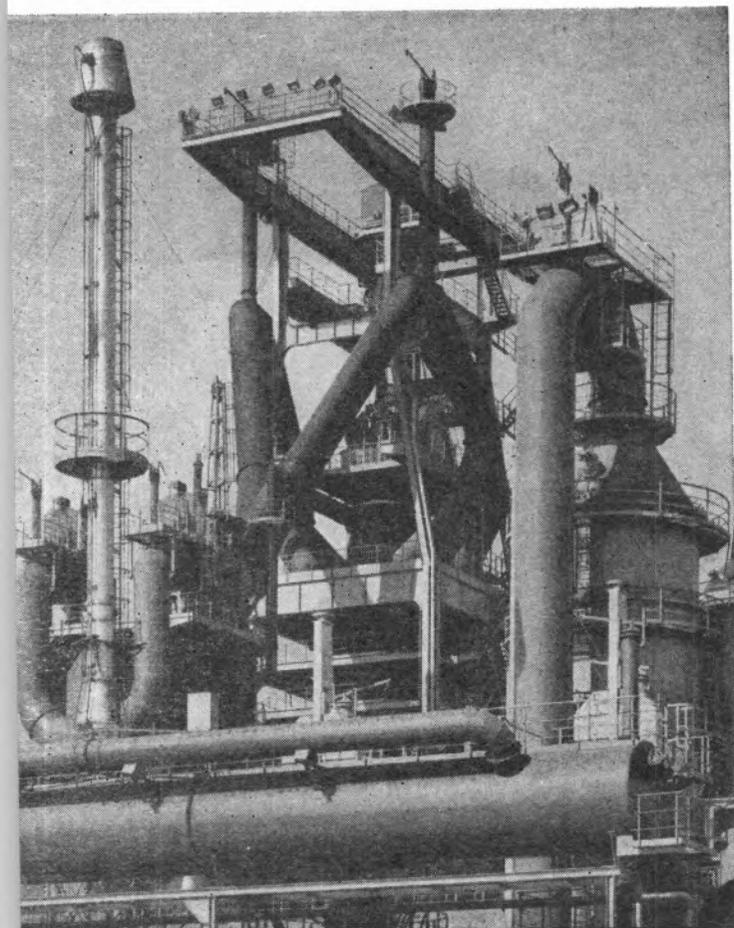
"AMONÍACO PORTUGUÊS", S. A. R. L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

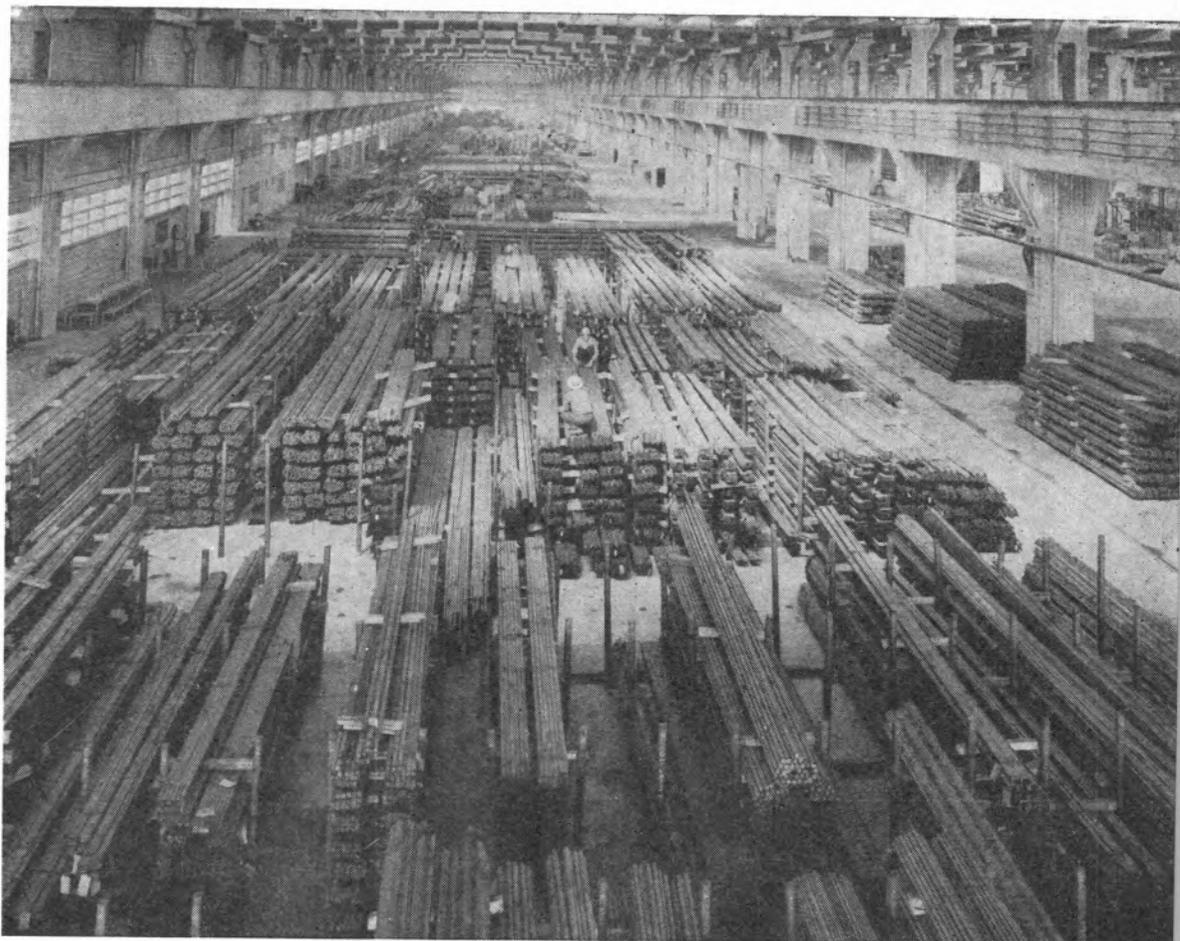
Capital realizado	Esc.: 110 000 000\$00
Investimentos	Esc.: 528 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

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



aço português **produtos siderúrgicos**





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA PÓVOA,** S.A.R.L.

FABRICADOS PELOS PROCESSOS "SOLVAY"

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

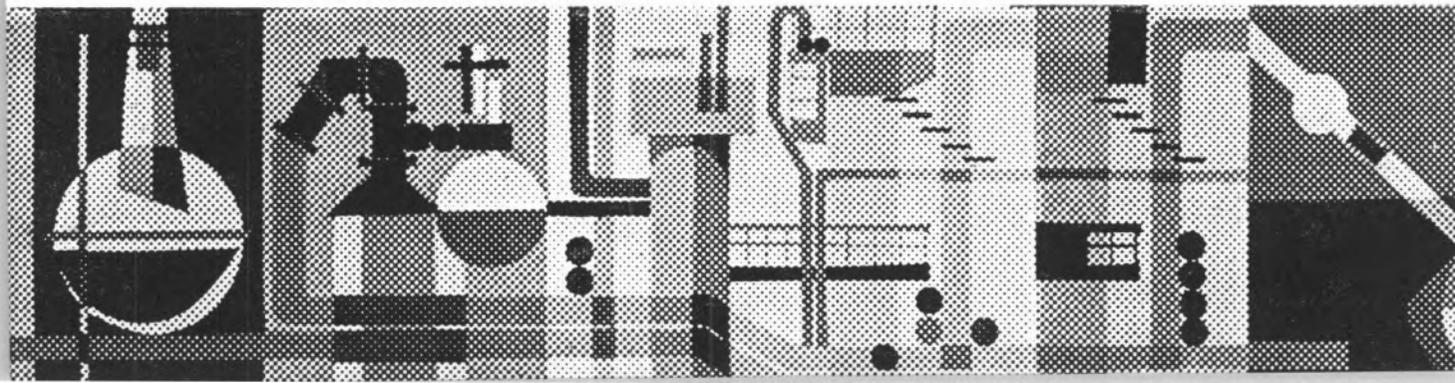
- **Ácido clorídrico**
- **Bicarbonato de sódio**
- **Carbonato de sódio**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de sódio**
- **Soda cáustica**
- **Silicato de sódio**
- **Tricloreto de etileno**

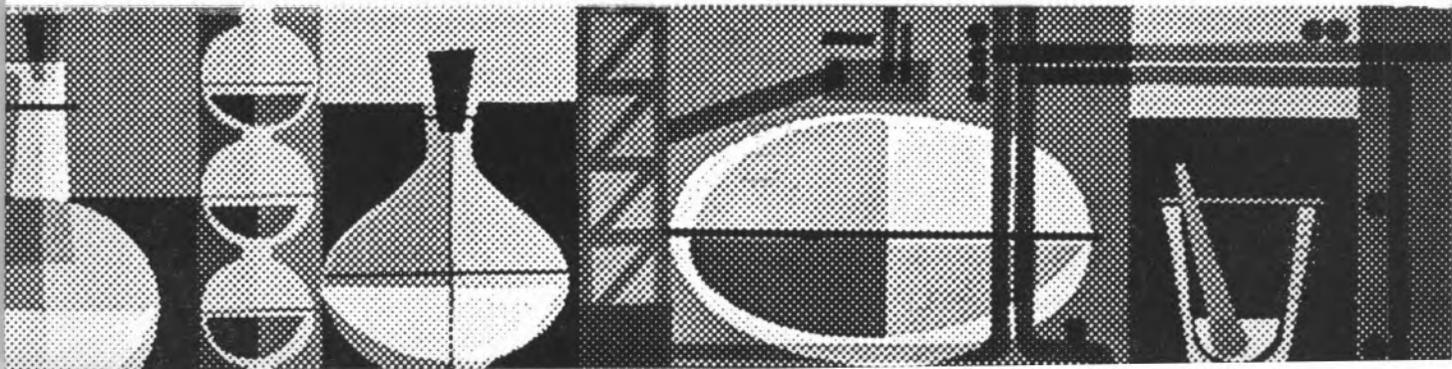
A SUA GAMA DE FABRICOS SERÁ BREVEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

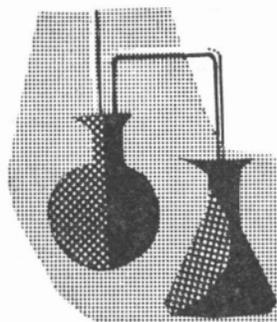
- **Carbonato de sódio denso**

à qual se seguirá a do clorato de sódio

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

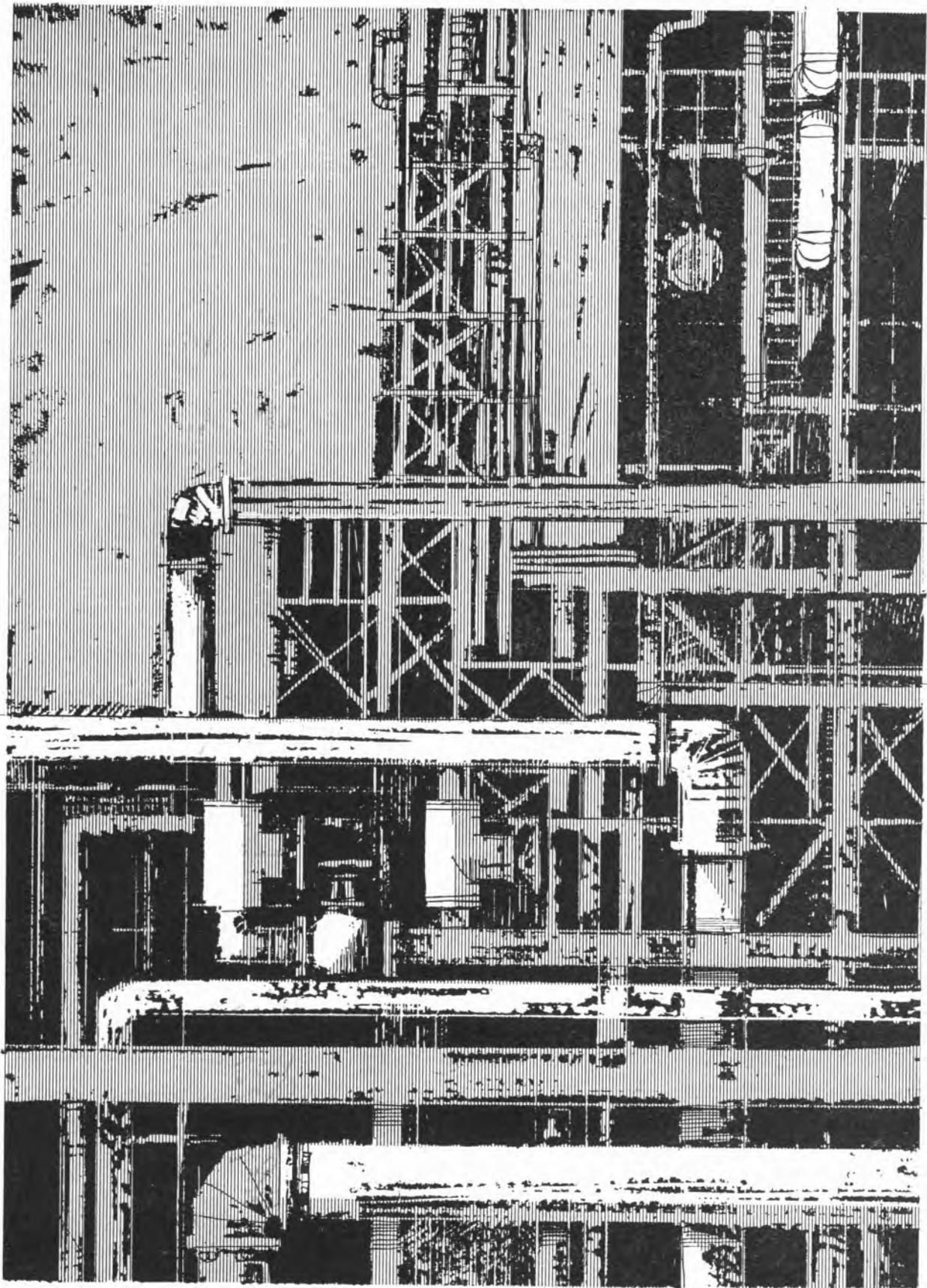






“ ao permanente controle laboratorial
na Refinaria de Cabo Ruivo
deve-se o elevado grau de qualidade
dos produtos SACOR. ”

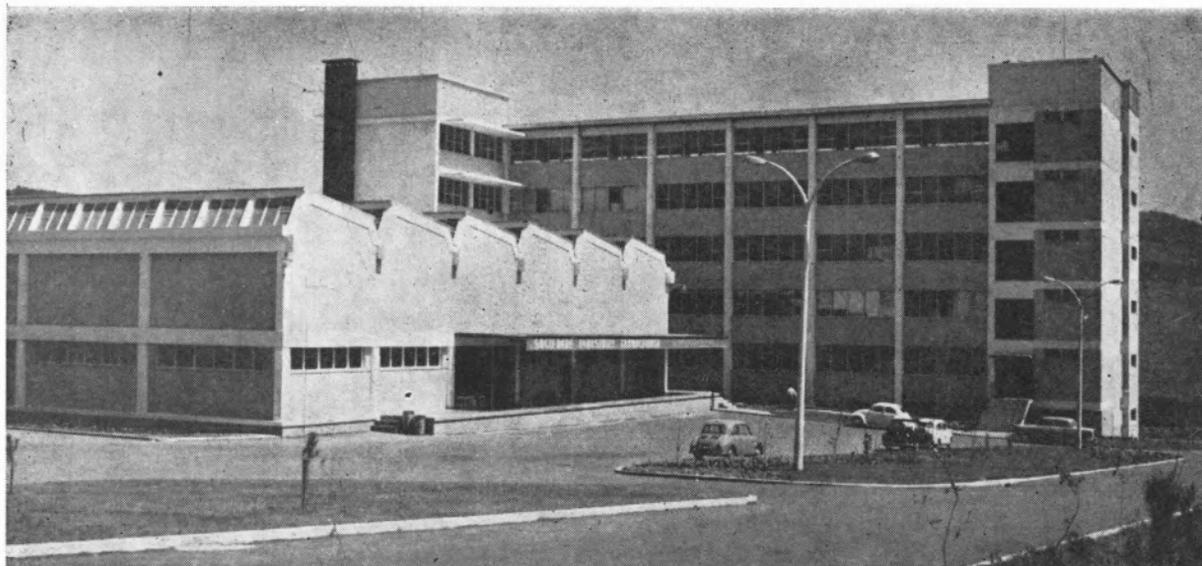
SACOR



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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



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

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

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

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



"SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



MINAS E METALURGIA S. A. R. L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

carboneto de tungsténio

e todas as suas aplicações

produtos

pábit

um sinónimo de alta qualidade

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

NITRATOS DE PORTUGAL

Rua dos Navegantes, 53-2.º

LISBOA

Produziram em 1964

mais de 140 000 toneladas de:

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

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto.

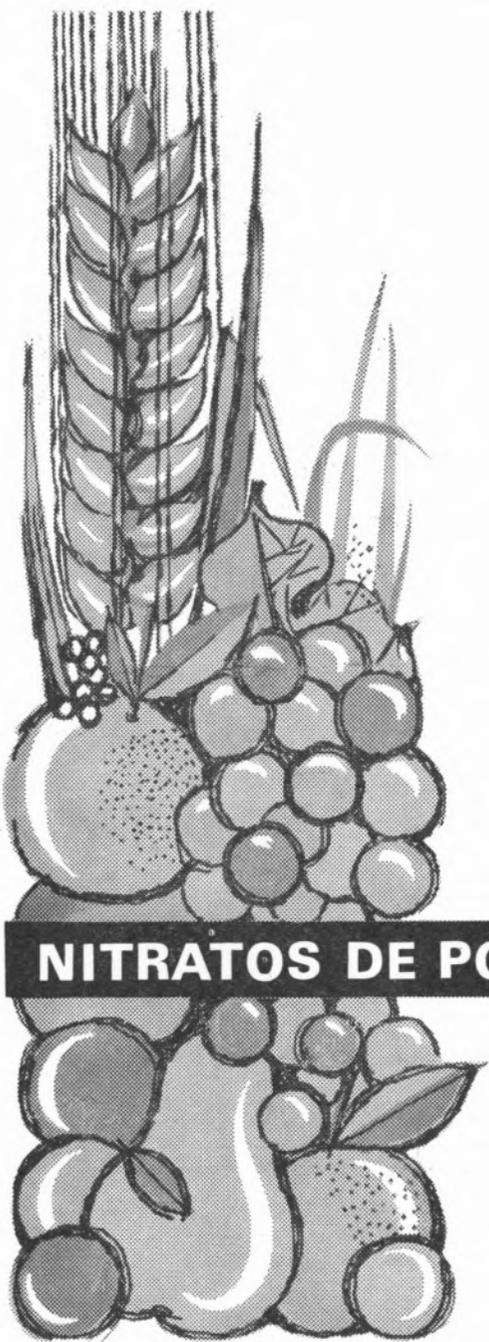
NITRAPOR — complexo binário com 20 % de azoto
e 18 % de potássio

Destes quantitativos foram exportados em 1964 para
o estrangeiro, nomeadamente Espanha, Checoslováquia,
Roménia, Rodésias e África do Sul, mais de 50 000
toneladas que corresponderam a cerca de 75 000 con-
tos de divisas entradas no País.

Em ensaios industriais e agrícolas os novos:

NITRAFÓS — complexo binário.

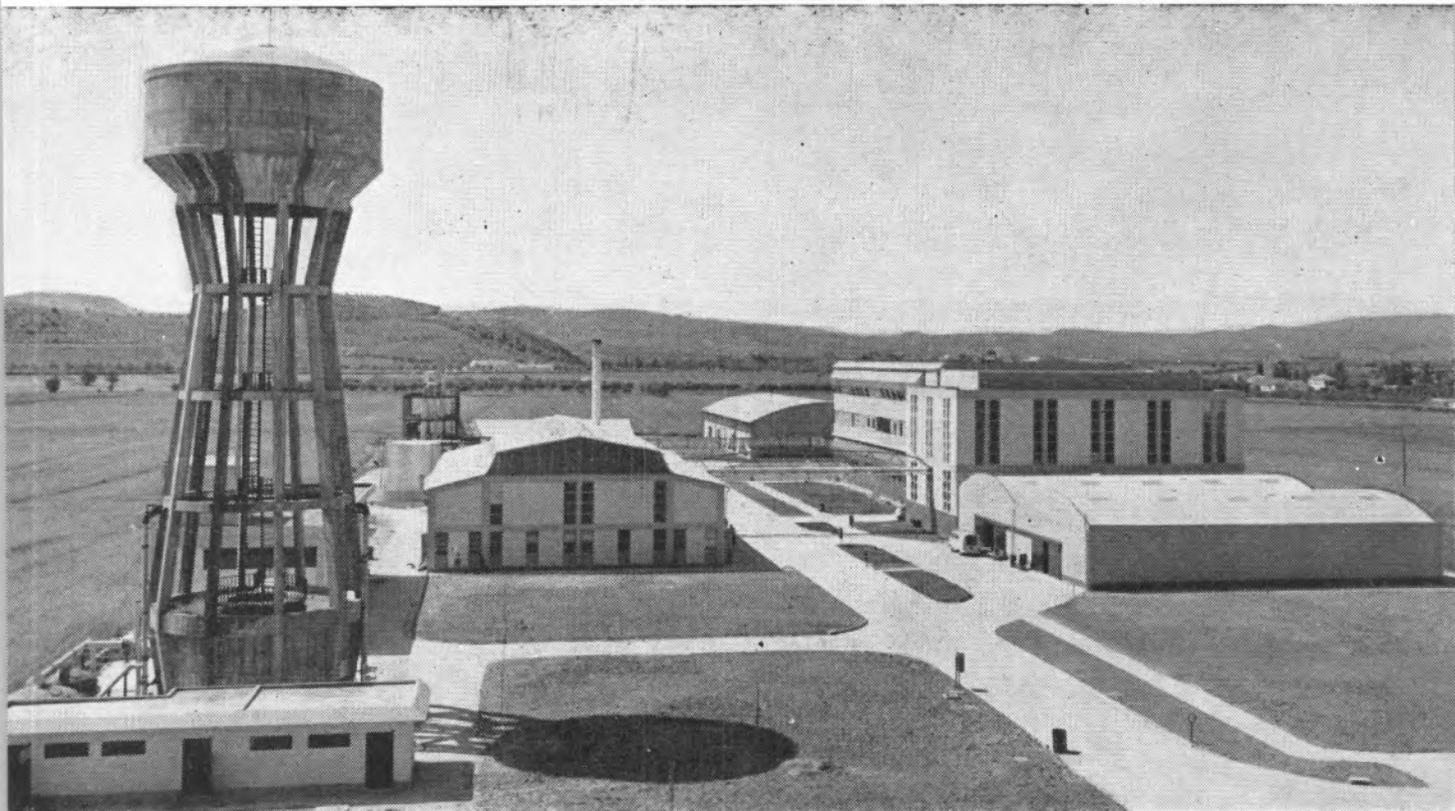
NITRATRES — complexo ternário.



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



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



COMPANHIA INDÚSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS, S. A. R. L.

A FÁBRICA PORTUGUESA DE
ANTIBIÓTICOS

INTEGRADA NO
GRUPO FARMACÉUTICO
ATRAL-CIPAN

FÁBRICA — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 91120/1

ESCRITÓRIOS — EST. DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA-4 — TEL. PPC 70 01 81
END. TELEG. — CIPAN

