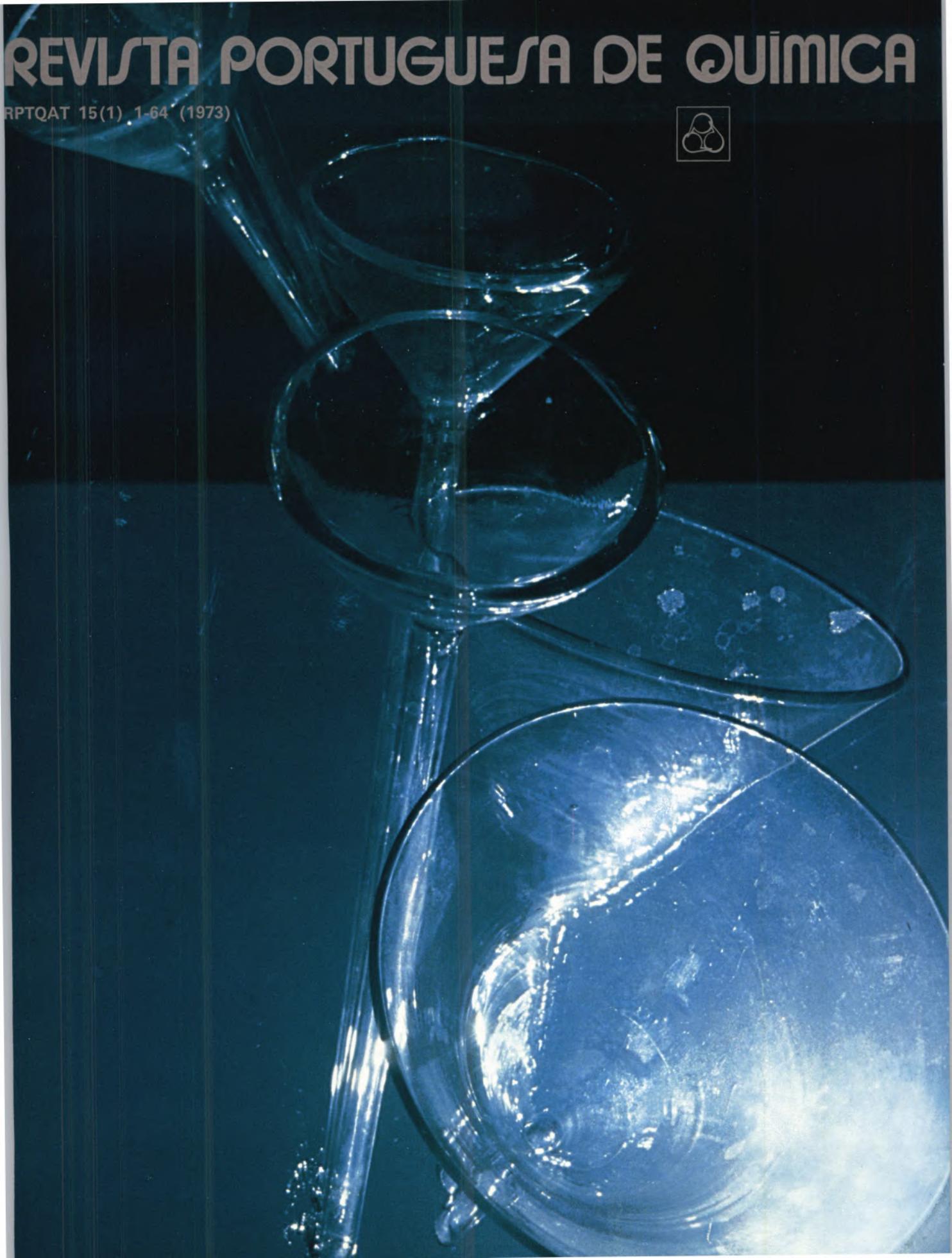


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

RPTQAT 15(1) 1-64 (1973)



índice

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. HELENA MENDONÇA DIAS

- 1** METAL COMPLEXES OF TETRACYCLINES.
III — FORMATION OF METAL COMPLEXES
AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF TETRACYCLINES

ANSELMO M. ELIAS
M. HELENA PEREIRA

- 6** CONDUTIBILIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS
DE TIOCIANATO DE TETRA-N-PENTILAMÓNIO
E NITROBENZENO

M. ALVES DA SILVA
M. HELENA GIL

- 13** ACÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BROMOACETATOS
SOBRE O RESÍDUO DE CISTINA
DA CERATINA DA LÃ

M. ALVES DA SILVA
M. HELENA GIL
M. LUISA FERREIRA

- 20** CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS
DAS LÃS PORTUGUESAS.
I — COMPOSIÇÃO AMINOÁCIDA
DA LÃ MERINO CORRENTE DO ALENTEJO

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. MANUELA QUEIMADO

- 29** SOLUBILITY PRODUCTS
OF LANTHANIDE FLUORIDES

M. DEODATA AZEVEDO
RUTE GOMES DA COSTA
M. TERESA VILHENA

- 35** ORD STUDIES
ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES.
I — COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE
WITH MOLYBDENUM AND URANYL IONS

M. MANUELA COSTA
K. JACOBSON
M. NATÁLIA PAIS

- 39** ORD STUDIES
ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES.
II — COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE
WITH LEAD AND COBALT

A. HERCULANO DE CARVALHO

- 44** CAMINHOS DA INVESTIGAÇÃO APLICADA
EM FACE DA CRISE ENERGÉTICA

KURT JACOBSON

- Actualidades*
54 HIDROGÉNIO COMO FONTE DE ENERGIA

Noticiário e Informações

- 55** UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
55 REUNIÕES INTERNACIONAIS
61 PUBLICAÇÕES
-

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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 pelo Instituto de Alta Cultura

<i>Director</i>	A. HERCULANO DE CARVALHO
<i>Editor</i>	C. M. PULIDO
<i>Comissão redactorial</i>	F. CARVALHO BARREIRA JORGE C. G. CALADO RENATO DA SILVA LEAL J. SIMÕES REDINHA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. INÊS VALENTE SOARES VASCO TEIXEIRA CÉSAR A. N. VIANA
<i>Delegado em Lourenço Marques</i>	JORGE VEIGA
<i>Delegado em Luanda</i>	M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO
<i>Subsidiada pelas seguintes empresas</i>	SACOR COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE SAPEC INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA. NITRATOS DE PORTUGAL SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA SODA PÓVOA SIDERURGIA NACIONAL COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS FIRESTONE PORTUGUESA INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA. SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA
Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.	
<i>Redacção e administração</i>	Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13) e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
<i>Gravuras, composição e impressão</i>	Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
<i>Capa e arranjo gráfico</i>	Luís Filipe de Abreu
<i>Fotografia da capa</i>	Paulo Guilherme
Publicação trimestral. Número avulso: 60\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 200\$00! outros países: U.S. \$12.00	

METAL COMPLEXES OF TETRACYCLINES. III — FORMATION OF METAL COMPLEXES AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF TETRACYCLINES (COMPLEXOS METÁLICOS DAS TETRACICLINAS. III — FORMAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS E ACTIVIDADE BIOLÓGICA DAS TETRACICLINAS)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, DIAS, M. Helena Mendonça
Rev. Port. Quím., 15, 1 (1973) (em inglês)

Relacionam-se as constantes de estabilidade de complexos metálicos de várias tetraciclina com a respectiva actividade biológica, tomando como medida desta a constante de inibição das reacções de divisão celular e síntese de proteínas e ácidos nucleicos. Os resultados são compatíveis com a hipótese de que a acção bacteriostática das tetraciclina está relacionada com a formação de complexos mistos, envolvendo o antibiótico, os ribossomas e certos iões metálicos.

CONDUTIBILIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS DE TIOCIANATO DE TETRA-N-PENTILAMÓNIO E NITROBENZENO

ELIAS, Anselmo M., PEREIRA, M. Helena
Rev. Port. Quím., 15, 6 (1973) (em português)

Estudou-se a variação da condutibilidade equivalente de misturas de tiocianato de tetra-n-pentilamónio com nitrobenzeno, desde soluções diluídas até ao sal puro. Os resultados são interpretados em termos de temperatura de vitrificação das diferentes misturas.

ACÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BROMOACETATOS SOBRE O RESÍDUO DE CISTINA DA CERATINA DA LÃ

SILVA, M. Alves da, GIL, M. Helena
Rev. Port. Quím., 15, 13 (1973) (em português)

No âmbito de um estudo da acção dos bromoacetatos sobre a ceratina da lã, procedeu-se ao exame da acção das soluções de ácido bromoacético, em presença de excesso de óxido de magnésio, sobre o resíduo de cistina. Realizaram-se determinações comparativas de lantionina, lisinoalanina, S-carboximetilcisteína, cisteína e cistina, em fibras tratadas e não tratadas com o auxílio de diversas técnicas. Os resultados obtidos indicam ter-se produzido certa diminuição do teor de cistina, acompanhada de formação de correspondente quantidade de carboximetilcisteína. Não se observou formação de lisinoalanina nem apreciável aumento do teor de lantionina, ao contrário do que seria de esperar. Dão-se duas interpretações possíveis para este resultado.

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS LÃS PORTUGUESAS. I — COMPOSIÇÃO AMINOÁCIDICA DA LÃ MERINO CORRENTE DO ALENTEJO

SILVA, M. Alves da, GIL, M. Helena, FERREIRA, M. Luisa
Rev. Port. Quím., 15, 20 (1973) (em português)

Apresentam-se os resultados de análises de aminoácidos efectuadas em dois tipos importantes de lãs portuguesas. Faz-se a comparação desses tipos de lã com um tipo semelhante de lã Merino australiana, especialmente quanto aos teores de cistina e ácido cisteico.

resumos

SOLUBILITY PRODUCTS OF LANTHANIDE FLUORIDES (PRODUTOS DE SOLUBILIDADE DOS FLUORETOS DAS TERRAS RARAS)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, QUEIMADO, M. Manuela
Rev. Port. Quím., 15, 29 (1973) (em inglês)

Utilizando um eléctrodo específico para o ião fluoreto mediram-se os produtos de solubilidade dos fluoretos dos lantanídeos a 25° C e força iónica = 0,1 (Na NO₃). Deixando envelhecer os precipitados durante 5-10 dias obtêm-se valores de pK bastante concordantes. Os valores de pK diminuem desde 18,9 para o fluoreto de lantânio até 15,0 para o fluoreto de lutécio. Esta tendência está de acordo com o que seria de esperar a partir dum tratamento teórico dos parâmetros termodinâmicos envolvidos usando um ciclo de Born-Haber assim como a equação de Kapustinskii para determinar os raios termodinâmicos dos iões dos lantanídeos.

ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES. I — COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE WITH MOLYBDENUM AND URANYL IONS (ESTUDOS DE ORD EM COMPLEXOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS. I — COMPLEXOS FORMADOS POR MALATO E ASPARTATO COM OS IÕES MOLIBDATO E URANILO)

AZEVEDO, M. Deodata, COSTA, Rute Gomes, VILHENA, M. Teresa
Rev. Port. Quím., 15, 35 (1973) (em inglês)

Obtiveram-se as curvas de dispersão rotatória óptica (ORD) do malato e do aspartato a dois valores de pH e as de molibdato-malato, molibdato-aspartato, uranilo-malato e uranilo-aspartato. A semelhança das curvas com diferentes razões molares ião metálico/aspartato faz admitir a existência de um único complexo molibdato-aspartato e uranilo-aspartato. Pelo contrário, as curvas com malato sugerem a existência de mais do que um complexo molibdato-malato e uranilo-malato. Nos quatro casos estudados a complexação faz aumentar o valor de \varnothing do ião carboxílico.

ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES. II — COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE WITH LEAD AND COBALT IONS (ESTUDOS DE ORD EM COMPLEXOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS. II — COMPLEXOS FORMADOS POR MALATO E ASPARTATO COM IÕES CHUMBO E COBALTO)

COSTA, M. Manuela, JACOBSON, K., PAIS, M. Natália
Rev. Port. Quím., 15, 39 (1973) (em inglês)

A variação do pH provoca efeitos opostos sobre a actividade óptica do malato e do aspartato. Obtiveram-se as curvas de dispersão rotatória óptica (ORD) de Pb-malato, Pb-aspartato, Co-malato e Co-aspartato e constatou-se que, em todos os casos, há formação de complexo. A rotação molar do complexo Pb-aspartato, ao pH = 5,3, é a mais elevada entre as dos complexos de aspartato estudados.

METAL COMPLEXES OF TETRACYCLINES. III — FORMATION OF METAL COMPLEXES AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF TETRACYCLINES (COMPLEXES METALIQUES DES TETRACYCLINES. III — FORMATION DES COMPLEXES MÉTALIQUES ET ACTIVITÉ BIOLOGIQUE DES TETRACYCLINES)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, DIAS, M. Helena Mendonça
Rev. Port. Quím., **15**, 1 (1973) (en anglais)

Les constantes de formation des complexes métalliques de différentes tétracyclines sont relationnées avec l'activité biologique respective, en prenant comme mesure de celle-ci la constante d'inhibition des réactions de division cellulaire et de synthèse de protéines et acides nucléiques.

CONDUTIBILIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS DE TIOCIANATO DE TETRA-N-PENTILAMÓNIO E NITROBENZENO (CONDUCTIVITÉ DES MÉLANGES LIQUIDES DE THIOCIANATE DE TETRA-N-PENTYLAMMONIUM ET NITROBENZENE)

ELIAS, Anselmo M., PEREIRA, M. Helena
Rev. Port. Quím., **15**, 6 (1973) (en portugais)

On a étudié la variation de la conductivité équivalente des mélanges de tétra-n-pentylammonium avec nitrobenzène des solutions diluées jusqu'à sel pur. La température de vitrification des mélanges a été calculée.

ACÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BROMOACETATOS SOBRE O RESÍDUO DE CISTINA DA CERATINA DA LÃ (ÉTUDE DE L'ACTION DES BROMOACÉTATES SUR LA CYSTINE DE LA LAINE)

SILVA, M. Alves da, GIL, M. Helena
Rev. Port. Quím., **15**, 73 (1973) (en portugais)

Des déterminations comparées de cystine, cystéine, lanthionine, lysinoalanine et S-carboximéthylcystéine ont été effectuées en kératine de laines non traitées et modifiées par traitement avec l'acide bromoacétique en présence de l'oxyde de magnésium. Quelque décroissance s'est produit dans le contenu de la cystine. Une quantité de S-carboximéthylcystéine en excès de la correspondant au contenu du thiol a été trouvée. Deux interprétations possibles pour sa formation sont suggérées.

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS LÃS PORTUGUESAS. I — COMPOSIÇÃO AMINOÁCIDICA DA LÃ MERINO CORRENTE DO ALENTEJO (CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES LAINES PORTUGAISES. I — COMPOSITION EN ACIDES AMINÉS DE LA LAINE «MERINO CORRENTE» DE L'ALENTEJO)

SILVA, M. Alves da, GIL, M. Helena, FERREIRA, M. Luisa
Rev. Port. Quím., **15**, 20 (1973) (en portugais)

Les résultats de dosages des acides aminés en deux types importants de laines fines portugaises sont rapportés. On n'a pas trouvé de différences significatives entre la composition de ces laines et la composition de la laine Merino australienne 64's. Une étude séparée des teneurs en cystine et acide cystéique de ces deux laines, par méthodes spécifiques, a conduit à des résultats analogues à ceux publiés pour la laine Merino de l'Australie.

résumés

SOLUBILITY PRODUCTS OF LANTHANIDE FLUORIDES (PRODUITS DE SOLUBILITÉ DES FLUORURES DES TERRES RARES)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, QUEIMADO, M. Manuela
Rev. Port. Quím., **15**, 29 (1973) (en anglais)

A partir d'un électrode spécifique de l'ion fluorure, les produits de solubilité des fluorures des terres rares ont été mesurés à 25° C et à la force ionique = 0,1 (NaNO₃). En laissant vieillir les précipités pendant 5-10 jours, on obtient des valeurs de pK assez consistantes. Les valeurs de pK, décroissent du fluorure de lanthane, dont la valeur de pK, est 18,9, jusqu'au fluorure de lutétium, dont la valeur est 15,0. Cette tendance est d'accord avec ce qu'a été prévu à partir d'un traitement théorique des paramètres thermodynamiques de la réaction.

ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES. I — COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE WITH MOLYBDENUM AND URANYL IONS (ÉTUDES SUR ORD DE COMPLEXES D'ACIDES ORGANIQUES. I — COMPLEXES FORMÉS PAR DU MALATE ET DE L'ASPARTATE AVEC DES IONS MOLYBDATE ET URANYLE)

AZEVEDO, M. Deodata, COSTA, Rute Gomes, VILHENA, M. Teresa
Rev. Port. Quím., **15**, 35 (1973) (en anglais)

On a obtenu les courbes de dispersion rotatoire optique (OED) du malate et de l'aspartate à deux valeurs de pH et du molybdate-malate, molybdate-aspartate, uranyl-malate et uranyl-aspartate. L'identité des courbes avec des différentes quotients molaires ion métallique/aspartate fait admettre l'existence d'un seul complexe molybdate-aspartate et uranyl-aspartate. Par contre, les courbes avec du malate suggèrent l'existence de plus qu'un complexe molybdate-malate et uranyl-malate.

ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES. II — COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE WITH LEAD AND COBALT IONS (ÉTUDES SUR ORD DE COMPLEXES D'ACIDES ORGANIQUES. II — COMPLEXES FORMÉS PAR DU MALATE ET DE L'ASPARTATE AVEC DES IONS PLOMB ET COBALT)

COSTA, M. Manuela, JACOBSON, K., PAIS, M. Natália
Rev. Port. Quím., **15**, 39 (1973) (en anglais)

On a comparé l'influence du pH sur la dispersion rotatoire optique (ORD) du malate et de l'aspartate et on a observé des effets tout à fait opposés. Les courbes de ORD du Pb-malate, Pb-aspartate, Co-malate et Co-aspartate démontrent que, dans tous les cas, un complexe est formé. La rotation molaire du complexe Pb-aspartate, au pH = 5,3, est la plus élevée entre celles des complexes d'aspartate connus.

METAL COMPLEXES OF TETRACYCLINES. III — FORMATION OF METAL COMPLEXES AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF TETRACYCLINES

SILVA, J. J. R. Fraústo da, DIAS, M. Helena Mendonça
Rev. Port. Quím., **15**, 1 (1973) (in English)

Stability constants of metal complexes of several tetracycline antibiotics were correlated with the biological activity of these compounds, measured by the inhibitory rate constants of the reactions of cell division and protein and nucleic-acids synthesis. The results support the idea that the bacteriostatic action of tetracyclines is associated to the formation of mixed complexes, involving the antibiotic, the ribosomes and a metal ion such as Mn^{2+} .

CONDUTIBILIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS DE TIOCIANATO DE TETRA-N-PENTILAMÓNIO E NITROBENZENO (CONDUCTIVITY OF TETRA-N-PENTYLAMMONIUM THIOCYANATE AND NITROBENZENE LIQUID MIXTURES)

ELIAS, Anselmo M., PEREIRA, M. Helena
Rev. Port. Quím., **15**, 6 (1973) (in Portuguese)

The equivalent conductance of a tetra-n-pentylammonium thiocyanate and nitrobenzene mixtures was determined from dilute solutions until the pure salt. The results were discussed in terms of the glass forming temperature of the various mixtures.

ACÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BROMOACETATOS SOBRE O RESÍDUO DE CISTINA DA CERATINA DA LÃ (THE ACTION OF BROMOACETATES ON THE CYSTINE RESIDUE OF WOOL KERATIN)

SILVA, M. Alves da, GIL, M. Helena
Rev. Port. Quím., **15**, 13 (1973) (in Portuguese)

Comparative determinations of cystine, cystein, lanthionine, lysinoalanine and S-carboximethylcystein were undertaken on wool keratin untreated and modified by treatment with bromoacetic acid in presence of magnesium oxide. Several methods were used. The results show that some decrease on the cystine content has occurred, An amount of S-carboximethylcystein much in excess of the corresponding to the thiol content was found. Two possible interpretations are suggested.

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS LÃS PORTUGUESAS. I—COMPOSIÇÃO AMINOÁCIDICA DA LÃ MERINO CORRENTE DO ALENTEJO (PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PORTUGUESE WOOLS. I—AMINO ACID COMPOSITION OF THE ALENTEJO «MERINO CORRENTE» WOOL)

SILVA, M. Alves da, GIL, M. Helena, FERREIRA, M. Luisa
Rev. Port. Quím., **15**, 20 (1973) (in English)

The results of amino acid analyses of two important types of Portuguese fine wools by ion exchange chromatography are reported. No significant differences were found between the amino acid composition determined for these wools and for Australian Merino 64's quality wool. A separate study of the cystine and cisteic acid contents by specific methods shows them to be similar to the ones reported by Australian workers for the Australian merino wool.

abstracts

SOLUBILITY PRODUCTS OF LANTHANIDE FLUORIDES

SILVA, J. J. R. Fraústo da, QUEIMADO, M. Manuela
Rev. Port. Quím., **15**, 29 (1973) (in English)

The solubility products of the lanthanide fluorides at 25° C and $p = 0.1$ ($NaNO_3$) have been measured using a fluoride ion specific electrode. Consistent values were obtained after aging of the precipitates for 5-10 days. The pK values decrease from 18.9 for lanthanum to 15.0, for lutecium fluorides. This trend is in agreement with that to be expected from a theoretical treatment of the thermodynamic parameters involved, using a Born-Haber cycle and Kapustinskii's equation to estimate the thermochemical radii of rare earth ions.

ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES. I—COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE WITH MOLYBDENUM AND URANYL IONS

AZEVEDO, M. Deodata, COSTA, Rute Gomes, VILHENA, M. Teresa
Rev. Port. Quím., **15**, 35 (1973) (in English)

The ORD curves of malate and aspartate at two pH values and those of molybdate-malate, molybdate-aspartate, uranyl-malate, uranyl-aspartate were obtained. The identity of ORD curves with different molar ratios metallic ion/aspartate suggests the existence of only one complex molybdate-aspartate and uranyl-aspartate. With malate, the ORD curves suggest the existence of more than one complex molybdate-malate and uranyl-malate. In four cases the complexation increases \varnothing of the carboxylic ion.

ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES. II—COMPLEXES FORMED BY MALATE AND ASPARTATE WITH LEAD AND COBALT IONS

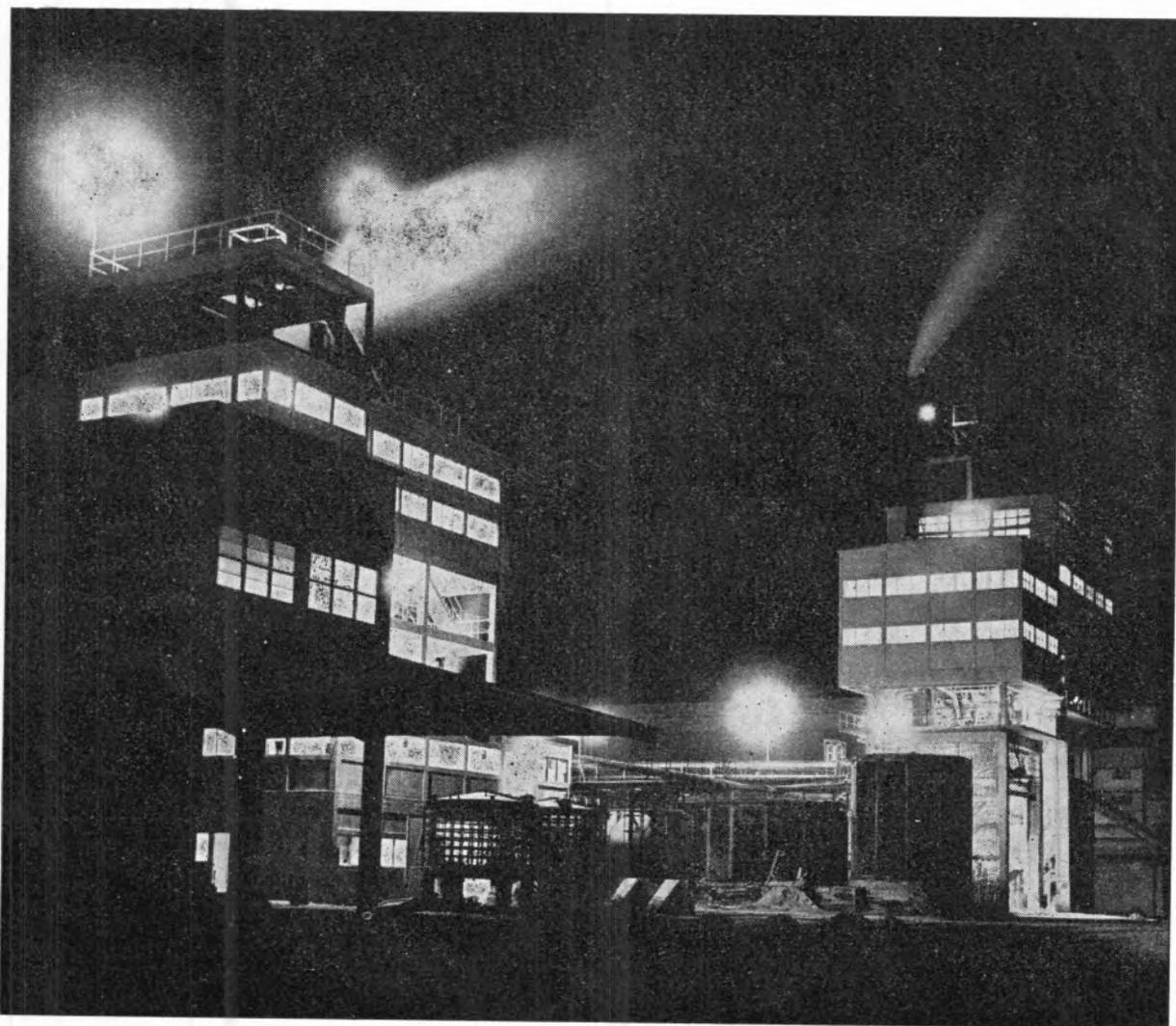
COSTA, M. Manuela, JACOBSON, K., PAIS, M. Natália
Rev. Port. Quím., **15**, 39 (1973) (in English)

The ORD curves of malate and aspartate at different pH values show the different behaviour of the two carboxylic ions in what concerns its optical activity. The ORD curves of Pb-malate, Pb-aspartate, Co-malate and Co-aspartate prove that in all cases a complex was formed. The complex Pb-aspartate, at $pH = 5,3$, is the aspartate complex with higher \varnothing .



"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

palbit

um sinónimo de alta qualidade

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

SIDERURGIA NACIONAL

**CHAPAS GALVANIZADAS
NERVURADAS SN
(TRAPEZOIDAIS)**

DE MONTAGEM FÁCIL
E RÁPIDA
BELAS, LEVES,
ECONÓMICAS,
RESISTENTES



colheita sã
colheita sem igual...

com

**adubos
e
pesticidas**

de

NITRATOS DE PORTUGAL



UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

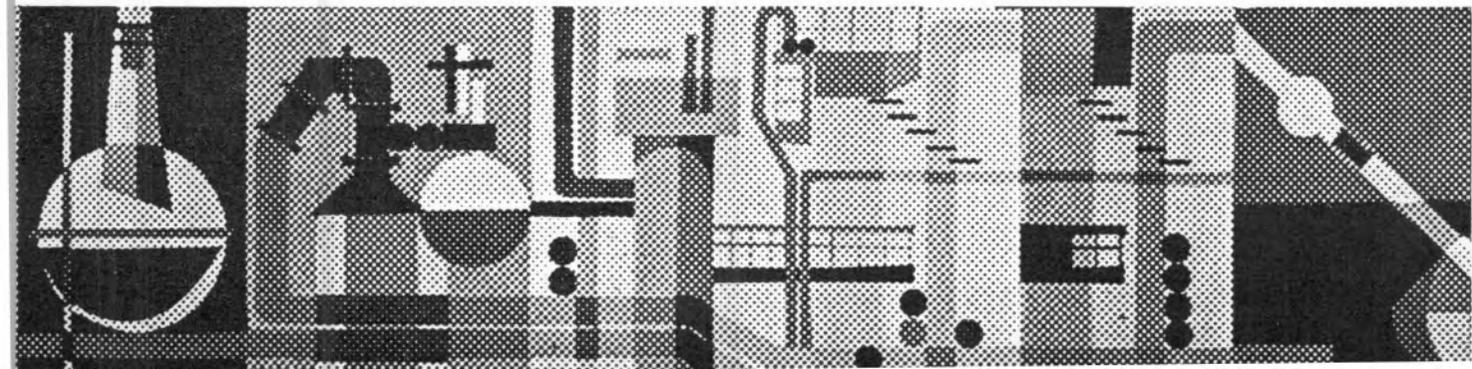
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS
PÓVOA DE SANTA IRIA
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31



DETERGENTES INDUSTRIAIS

HIGIENE E LIMPEZA

Fabricante de uma vasta gama de detergentes industriais para as mais variadas aplicações, Indústrias Lever Portuguesa, Lda. prosseguem no seu sério esforço de investigação com vista a servir cada vez melhor as necessidades de um mercado em constante evolução.

**Lever
Industrial
International**



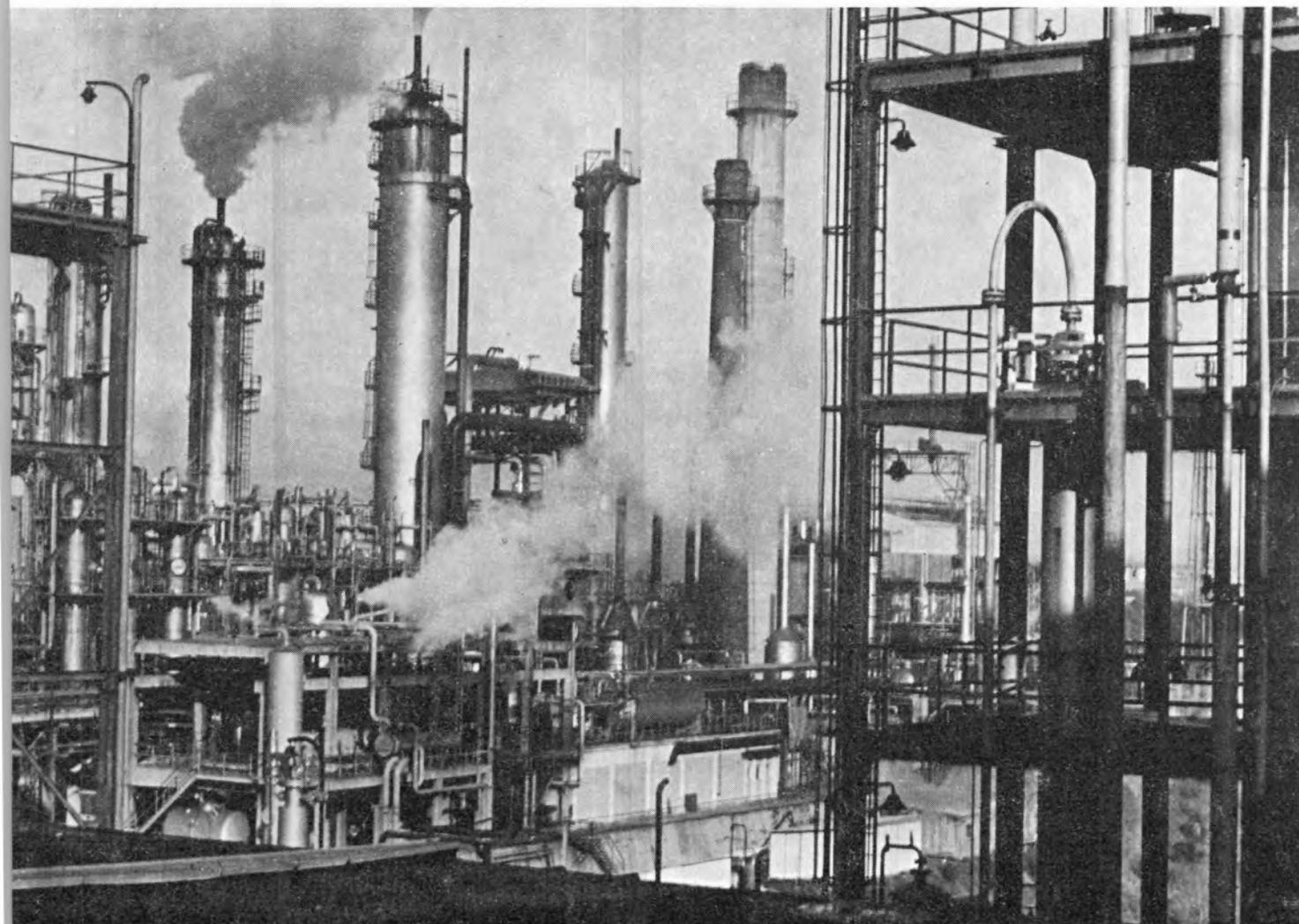
IND. LEVER PORTUGUESA, LDA - SACA VEM · PORTUGAL

LINTAS 71-10T-01

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

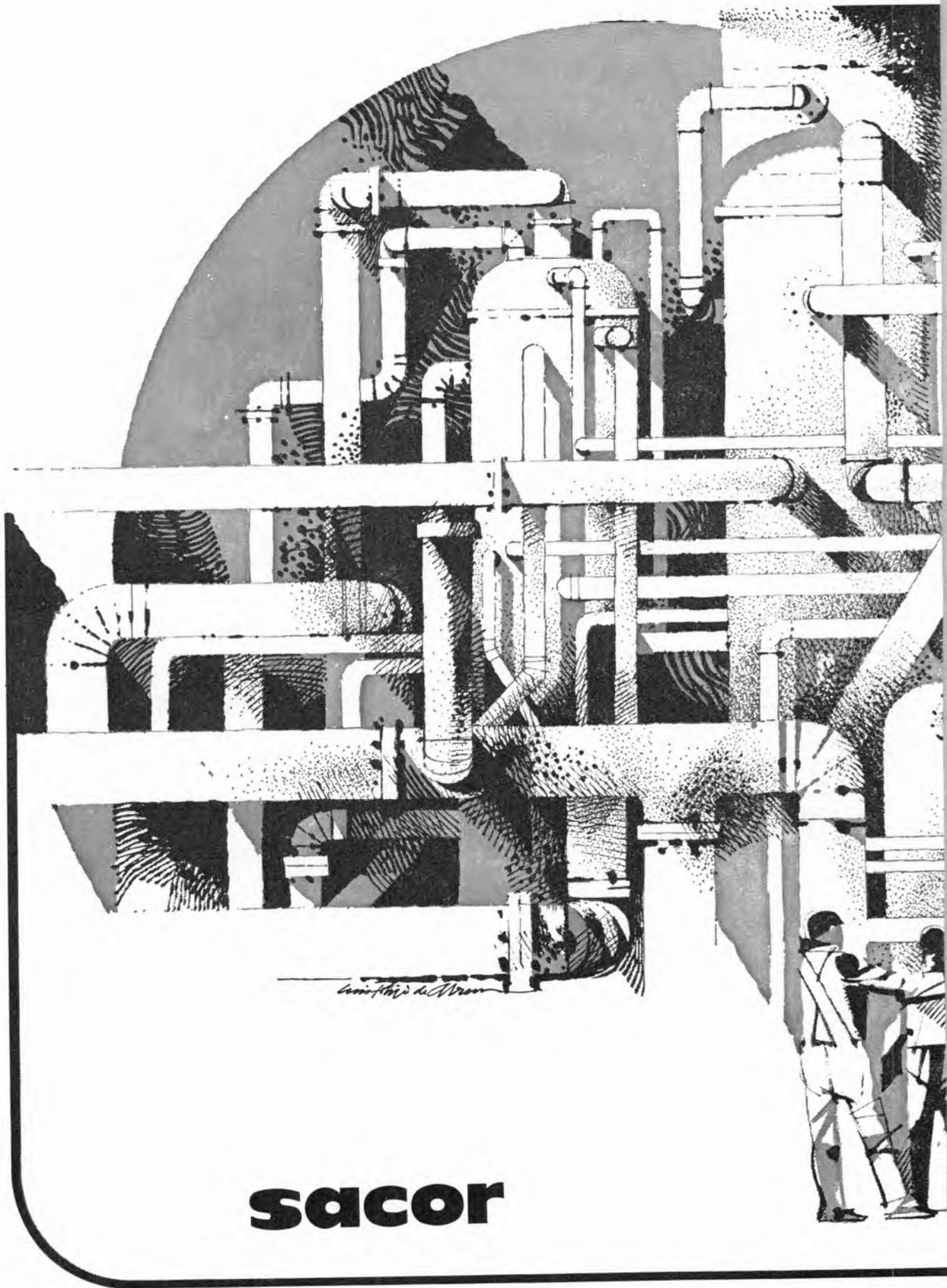
CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista das instalações
fabris da
Sociedade Portuguesa de Petroquímica*

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

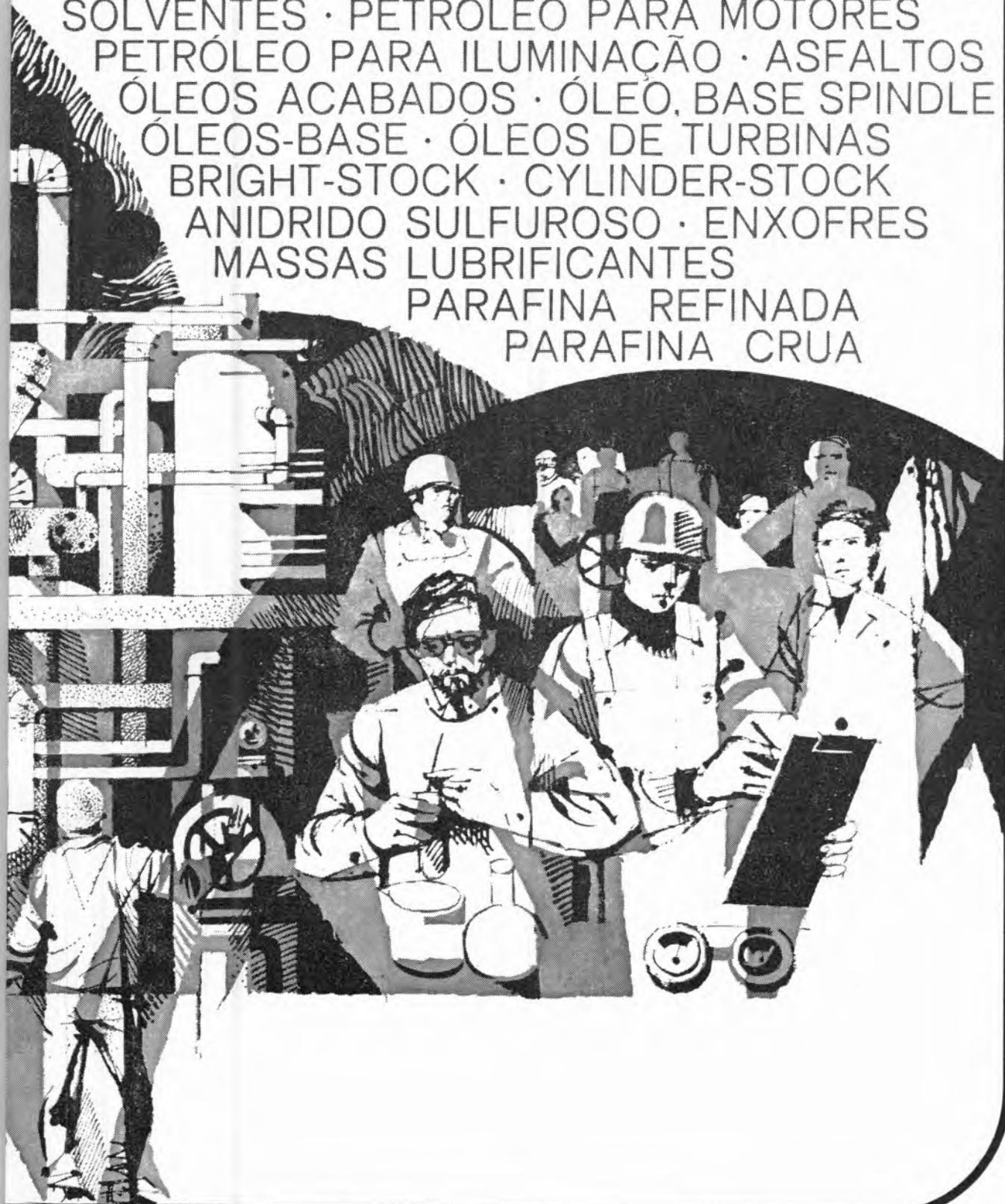
matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR



Luigi Fiori de' Abramo

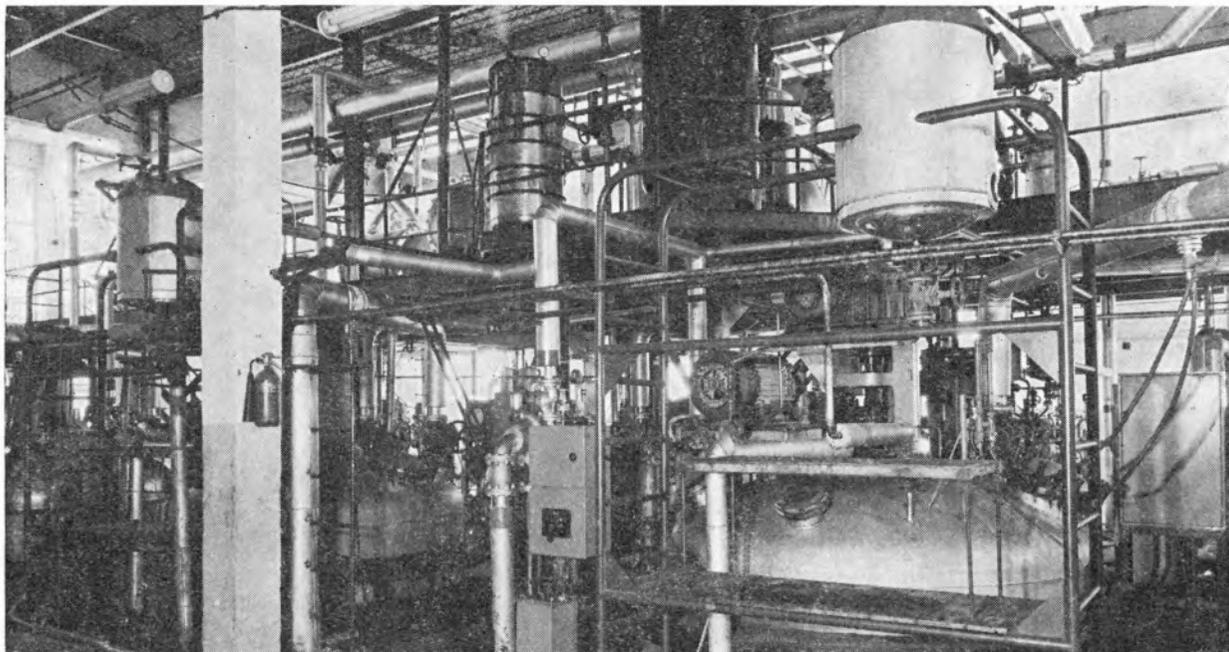
sacor

METANO · ETANO · PROPANO · BUTANO
CARBURREACTORES · GASOLINAS SUPER E
NORMAL · GASÓLEO · FUELÓLEO · AMONGÁS
SOLVENTES · PETRÓLEO PARA MOTORES
PETRÓLEO PARA ILUMINAÇÃO · ASFALTOS
ÓLEOS ACABADOS · ÓLEO, BASE SPINDLE
ÓLEOS-BASE · ÓLEOS DE TURBINAS
BRIGHT-STOCK · CYLINDER-STOCK
ANIDRIDO SULFUROSO · ENXOFRES
MASSAS LUBRIFICANTES
PARAFINA REFINADA
PARAFINA CRUA





COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
S. A. R. L.



ANTIBIÓTICOS
(MATÉRIA-PRIMA)

ESPECIALIDADES
FARMACÉUTICAS

SUB-PRODUTOS PARA
ALIMENTAÇÃO ANIMAL

INTEGRADA NO GRUPO FARMACÉUTICO

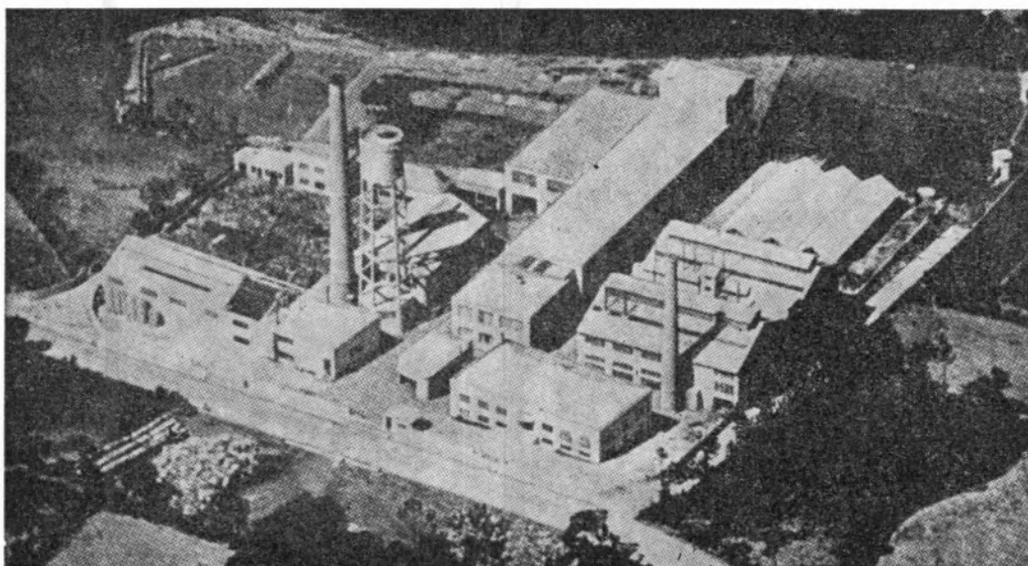
ATRAL - CIPAN

*PRESENTE NOS MERCADOS
NACIONAIS E ESTRANGEIROS*

FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TELEFONE 91120/1

DEPARTAMENTO DE PROPAGANDA: AV. GOMES PEREIRA 74 • LISBOA 4 • TELEFONE 704151

ENDEREÇO TELEGRÁFICO: CIPAN



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal

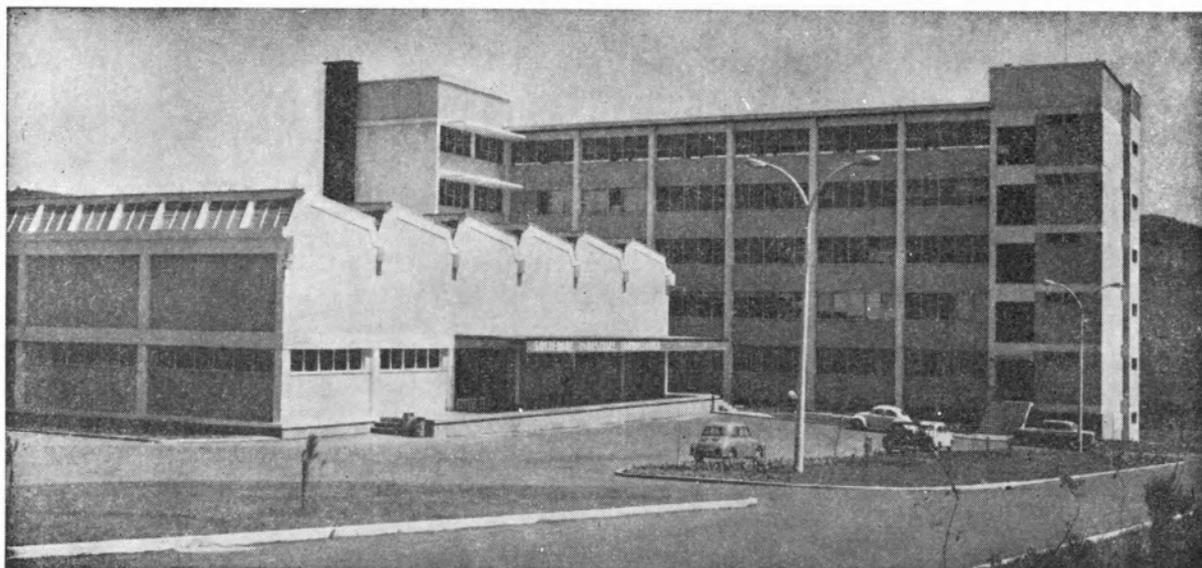


Produtos Químicos Diversos
Corantes de Anilina
Preto Sulfuroso
Produtos Auxiliares para
a Indústria Têxtil e de Curtumes
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.
Raticidas
Pigmentos para Curtumes
Hipo-sulfito de Sódio
Nigrosina
Ácido Túngstico e seus Sais

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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

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

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: PORTO — Rua de Santa Catarina, 589
VISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. 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

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. HELENA MENDONÇA DIAS

Laboratório de Química Estrutural
Complexo Interdisciplinar
(I. A. C.)
Instituto Superior Técnico
Lisboa 1



METAL COMPLEXES OF TETRACYCLINES

III—Formation of metal complexes and biological activity of tetracyclines

Stability constants of metal complexes of several tetracycline antibiotics were correlated with the biological activity of these compounds, measured by the inhibitory rate constants of the reactions of cell division and protein and nucleic acids synthesis. The results support the idea that the bacteriostatic action of tetracyclines is associated to the formation of mixed complexes, involving the antibiotic, the ribosomes and a metal ion such as Mn^{2+} .

In the previous papers of this series (1, 2) we presented results obtained in a study of the reactions of formation of alkaline-earth and transition metals with several tetracycline antibiotics, and raised some questions of the existence of some kind of relation between the biological activity of these compounds and their tendency to complex certain metals.

A problem to be considered beforehand is, however, that of measuring the so called biological activity, which varies even for different strains of the same microorganism. The well succeeded structure-activity correlations reported in a recent work by PARADEJORDI, MARTIN and CAMMARATA (3), in which the inhibitory rate constant of the reaction of cell division and protein and nucleic acid synthesis, studied with strains of «Escherichia Coli» (4, 5) in the presence of tetracyclines, was taken as a quantitative measure of the biological activity of these compounds, suggested that it might be appropriate to correlate these constants with the stability constants of the metal complexes formed with the several antibiotics studied.

The above mentioned constants k_i^T relate to the concentration of the tetracyclines $[T_i]$ by

$$k_i = k_o - k_i^T [T_i]$$

where k_o is the kinetic constant for the growth of the species in the absence of the antibiotics and k_i is the kinetic constant when variable concentrations of tetracyclines are present.

It is clear that k_i^T measures the susceptibility of the kinetic constant to the presence of a certain antibiotic T_i and this may be taken as the activity of the antibiotic.

In table I values for k_i^T are presented, both for active and inactive members of the tetracycline antibiotics (4, 5).

It is possible to devise models which explain the inhibiting action of the tetracyclines on the reactions of cell division and protein and nucleic acid synthesis, supported by the results of the study of the kinetics.

In these models it is assumed that the antibiotics bind to one or more ribosomic sites, therefore inhibiting the fixation of aminoacyl-t-RNA, and that equilibrium is established between the con-

Table I

Experimental values of «Inhibitory rate constants» of various tetracyclines (4, 5)

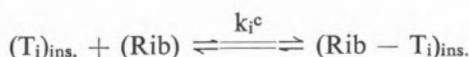
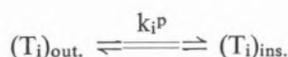
ANTIBIOTIC — Ti	k_i^T	$\log k_i^T$
7-NO ₂ -6-demethyl-6-deoxytetracycline	748 ± 53	2.87 ± 0.03
7-Cl-6-demethyltetracycline	517 ± 34	2.71 ± 0.03
7-Cl-tetracycline	401 ± 15.9	2.60 ± 0.02
Tetracycline	271 ± 11.3	2.43 ± 0.02
5-oxytetracycline	257 ± 24.5	2.41 ± 0.04
7-NH ₂ -6-demethyl-6-deoxytetracycline	181 ± 7.82	2.26 ± 0.02
9-NH ₂ -6-demethyl-6-deoxytetracycline	145 ± 8.79	2.16 ± 0.03
6-demethyl-6-deoxytetracycline	94 ± 3.06	1.98 ± 0.02
7-Br-6-demethyl-6-deoxytetracycline	51.8 ± 3.14	1.71 ± 0.03
9-NO ₂ -6-demethyl-6-deoxytetracycline	44.3 ± 1.51	1.65 ± 0.02
9-N(CH ₃) ₂ -6-demethyldeoxytetracycline	23.6 ± 1.52	1.37 ± 0.03
5a(6)-anhydrotetracycline	15.5 ± 1.23	1.19 ± 0.03
12a-deoxytetracycline	2.54	0.40
7-Cl-5a(11a)-dehydrotetracycline	0.34	— 0.47
4-dedimethylaminotetracycline	24.1 ± 1.19	1.38 ± 0.02
4-CH ₃ I-tetracycline	2.18 ± 0.22	0.34 ± 0.05
2-CN-tetracycline	0.00	— ∞
7-Cl-isotetracycline	0.00	— ∞
7-Cl-6-demethyl-6-deoxytetracycline	(84.52) (a)	
7-dimethylamino-6-demethyldeoxytetracycline	(154.49) (a)	

(a) Calculated by *Paradejordi, Martin and Cammarata* (3).

centration of the antibiotic inside and outside the cells.

The process according to which the tetracyclines bind to ribosomes in the inside of the cells to give a species which is inactive for the protein synthesis may involve the formation of a mixed metal complex.

The fundamental reactions will then be



where k_i^p and k_i^c are equilibrium constants.

It may be admitted as a working hypothesis, that

$$k_i^T = k^o \cdot k_i^p \cdot k^c$$

or

$$\log k_i^T = \log k^o + \log k_i^p + \log k_i^c$$

One would then expect a correlation between $\log k_i^T$, which measures the «biological activity» of the tetracycline and $\log k_i^c$, which is related to the tendency for complex formation between the antibiotics, the ribosomes and, eventually, metal ions, provided that k_i^p is kept constant for that group of compounds.

It must be stressed that any conclusions which might be derived from the existence of such correlations are limited by the simplifying assumptions implicit in the working hypothesis adopted, namely:

- a) It is admitted that all the compounds investigated act in a similar way and are bonded, directly or through the formation of mixed metal complexes, to the ribosome sites to which the aminoacyl-t-RNA normally bonds.

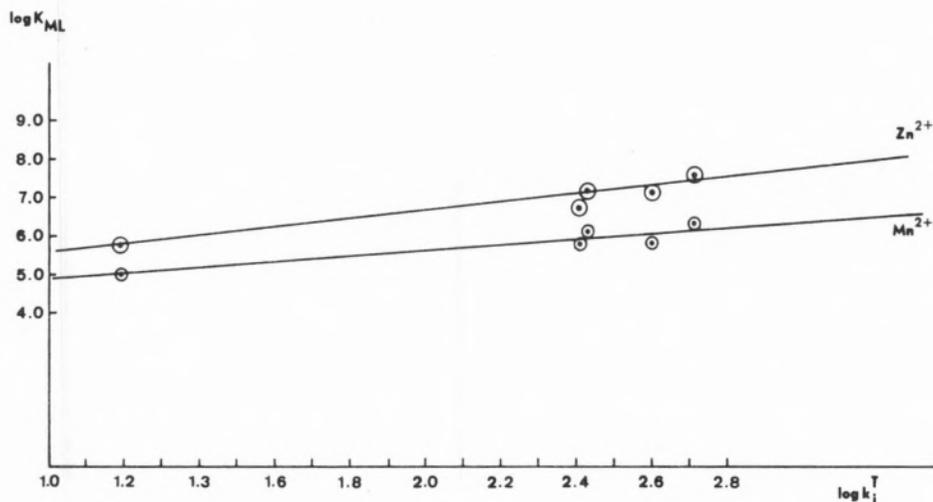


Fig. 1

Correlation of the stability constants ($\log K_{ML}$) of tetracycline, oxytetracycline, chlorotetracycline, demethylchlorotetracycline and anhydrotetracycline complexes of Zn^{2+} and Mn^{2+} with the inhibitory rate constant of the reaction of cell division and protein and nucleic acid synthesis ($\log k_i^T$).

b) It is assumed that the cell wall permeability is analogous for all compounds studied since the functional groups which are responsible for the values of the proton ionization constants are the same.

Although this two conditions are not exactly met, they may be accepted within certain limits, and the excellent correlation obtained by the above mentioned authors (3) between experimental $\log k_i^T$ values and $\log k_i^c$ values calculated from the

principles of the perturbation theory gives some support to those assumptions.

In Figs. 1 and 2 we present the correlations of $\log K_{ML}$ or $\log K_{MHL}$ values determined in our laboratory (1), with $\log k_i^T$ values available in the literature, where K_{ML} and K_{MHL} are the stability constants of the simple and the protonated complexes formed by the tetracycline antibiotics with a representative group of metal ions.

Although the number of data is rather small, it is apparent that there exists a correlation between

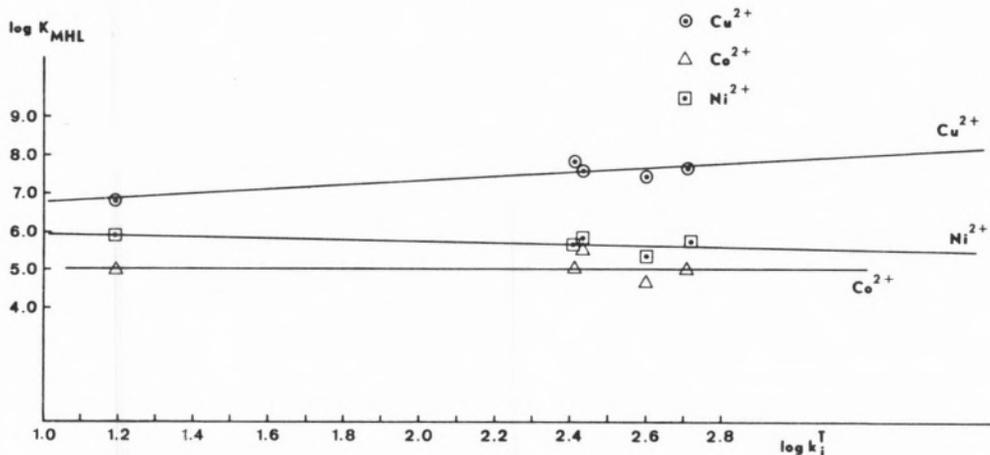


Fig. 2

Correlation of the stability constants ($\log K_{MHL}$) of tetracycline, oxytetracycline, demethylchlorotetracycline and anhydrotetracycline complexes of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} with the inhibitory rate constant of the reaction of cell division and protein and nucleic acid synthesis ($\log k_i^T$).

the two pairs of corresponding constants which is such that an increase in the stability of the complex formed corresponds to an increase in biological activity.

It is interesting to note that in several previous works by other authors, the Mn^{2+} ions has been frequently mentioned as an essential element for the manifestation of the biological activity of this family of compounds (6, 7, 8); it has furthermore been found that up to a certain concentration level Mn^{2+} increases the biological activity but for higher levels the opposite effect is verified.

These observations are in agreement with the idea that the tetracyclines-ribosome bond involves the formation of a mixed metal complex, perhaps with Mn^{2+} . When this metal is not present the reaction does not occur but if a certain concentration value is exceeded some kind of competition arises thereby inhibiting again the association with the ribosomes.

This may imply the existence of Mn^{2+} already bonded to the ribosomes, and as a matter of fact, some authors have found that this ion can replace Mg^{2+} associated to the nucleic acids.

Our results give therefore some support to the idea that the mechanism of the bacteriostatic action of the tetracyclines is connected with the formation of mixed metal complexes and it is likely that it consists primarily in the inhibition of protein synthesis followed by the inhibition of the nucleic acid synthesis, in agreement with the work of MILLER, KAHLIL and MARTIN (9).

However, these authors suggest that the inhibitory action of the antibiotics is proportional to the concentration of the free «molecular» species of those substances and *not* to the concentration of the complexes, presenting as evidence a linear correlation between the kinetic constant for the reproduction reaction of the microorganisms in the presence of chlorotetracycline and the calculated concentration of the molecular form (neutral) of the antibiotic.

It so happens that the experimental data of these authors as well as others was obtained in media containing metal ions and although the concentration of these ions was not accurately measured or controled it is possible to show that it was such that metal complexes with the tetracyclines were

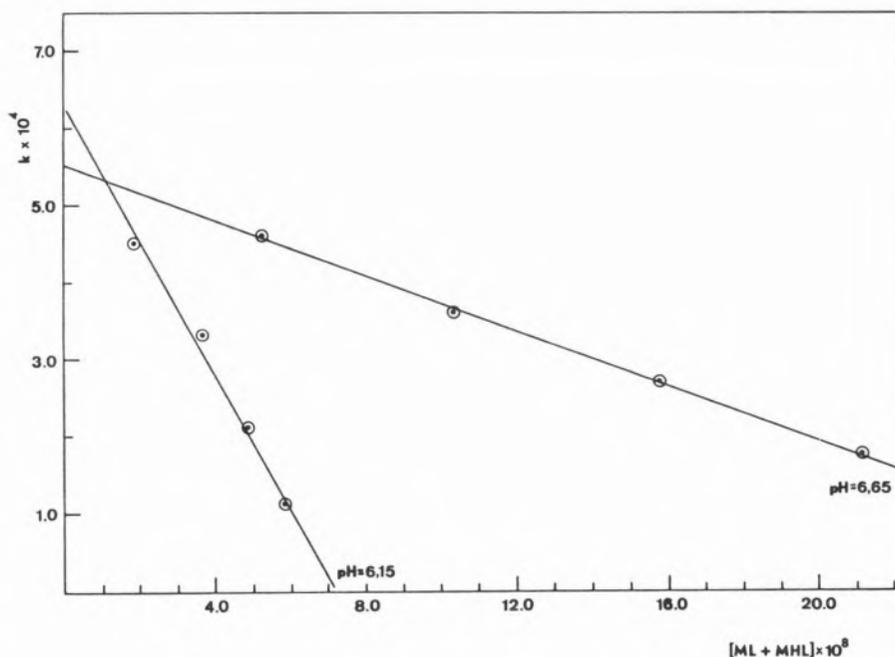


Fig. 3

Correlation of the kinetic constant for the growth of «*Escherichia Coli*» in the presence of 7-chlorotetracycline and the total concentration of Mn^{2+} complexes formed at pH 6.15 and 6.65
($C_L \times 10^6 = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00M$; $C_M = 10^{-4}M$)

certainly formed and that the correlation presented by MILLER *et al.* is entirely equivalent to a correlation between the same kinetic constant and the degree of formation of the complexes of chlorotetracycline.

In our calculations we have taken Mn^{2+} as a representative metal ion, considered that its concentration was of the order of 10^{-4} M, as the above mentioned authors did, and calculated the total concentration of metal complexes formed $\{ [ML] + [MHL] \}$ at the two different pH values adopted by the same authors: 6.15 and 6.65.

The correlations obtained are presented in Fig. 3 and show that those previously presented constitute no real support for the suggestions of MILLER *et al.* (9), as well as for similar proposals made by JONES and MORRISON (10, 11) and BENBOUGH and MORRISON (12); indeed, the kinetic constant for the inhibited reaction of reproduction of the microorganisms is clearly shown to depend as well on the concentration of the complexed antibiotic.

Hence, the hypothesis that the Mn^{2+} ion might be associated to the mechanism of such reaction, either as promotor or supressor of the bacteriostatic action of the tetracyclines, depending on the level of concentration in the reaction media, stands without restriction and with some support from our work. The promoting effect seems however to be related to the presence of this ion in the ribosomic sites, since it is verified only for low concentrations, up to the level necessary for full occupancy of those sites, eventually by substitution of Mg^{2+} .

These findings stimulate the interest for the development of work on mixed complexes of the tetracycline antibiotics, which was initiated with some positive results to be reported at a later stage.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Instituto de Alta Cultura for a research grant (research project TLQ 1).

REFERENCES

1. Silva, J. J. R. J. and Dias, M. H. M., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 159 (1972).
2. Silva, J. J. R. F. and Dias, M. H. M., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 170 (1972).
3. Paradejordi, F., Martin, A. N., and Cammarata, A., *J. Pharm. Sci.*, **60**, 576 (1971).
4. Miller, G. H., «Ph. D. Thesis», Medical College of Virginia, Richmond, Va., 1968.
5. Miller, G. H., Kahlil, S. A., and Martin, A. N., *J. Pharm. Sci.*, **60**, 33 (1971).
6. Saz, A. K., and Slie, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4626 (1953).
7. Saz, A. K., and Slie, R. B., *Antibiotics Ann.*, **303** (1953).
8. Sampolinsky, D., and Samra, Z., *J. Bacteriology*, **110**, 468 (1972).
9. Miller, G. H., Kahlil, S. A., and Martin, A. N., *J. Pharm. Sci.*, **60**, 33 (1971).
10. Jones, J. G., and Morrison, G. A., *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 808 (1962).
11. Jones, J. G., and Morrison, G. A., *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 34 (1963).
12. Benbough, J., and Morrison, G. A., *J. Pharm. Pharmacol.*, **17**, 409 (1965).

RESUMO

Relacionam-se as constantes de estabilidade de complexos metálicos de várias tetraciclinas com a respectiva actividade biológica, tomando como medida desta a constante de inibição das reacções de divisão celular e síntese de proteínas e ácidos nucleicos. Os resultados são compatíveis com a hipótese de que a acção bacteriostática das tetraciclinas está relacionada com a formação de complexos mistos, envolvendo o antibiótico, os ribossomas e certos iões metálicos, como por exemplo o Mn^{2+} .

ANSELMO M. ELIAS

M. HELENA PEREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa 2



CONDUTIBILIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS DE TIOCIANATO DE TETRA-N-PENTILAMÓNIO E NITROBENZENO ⁽¹⁾

Estudou-se a variação da condutibilidade equivalente de misturas de tiocianato de tetra-n-pentilamónio e nitrobenzeno, desde soluções diluídas até ao sal puro. Os resultados são interpretados em termos da temperatura de vitrificação das diferentes misturas.

1 — INTRODUÇÃO

Até muito recentemente os estudos de fenómenos de transporte, em soluções electrolíticas concentradas, eram diminutos, comparados com os das soluções diluídas. Isto deve-se à existência de modelos bem estabelecidos para descrever as propriedades das soluções diluídas e, também, ao facto de a solubilidade, sendo limitada, não permitir, em muitos casos, efectuar ensaios a níveis de concentração em que ocorrem, predominantemente, as interacções ião-ião.

Os sais orgânicos têm, muitas vezes, pontos de fusão baixos, são solúveis em muitos solventes orgânicos e a miscibilidade dos seus sais fundidos com esses solventes é fácil. Por exemplo, STRONG e KRAUS (1) estudaram a condutibilidade de soluções de tiocianato de tetra-iso-amilamónio (p. f. = 88 °C) em benzeno ($\epsilon = 2,8$), de $10^{-4}N$ até à concentração de 1,138N a 25 °C. SEWARD (2, 3) estudou a condutibilidade do picrato de tetra-n-butilamónio (p. f. = 89,4 °C) em butanol normal ($\epsilon = 9,8$), anisol ($\epsilon = 3,6$), nitrobenzeno ($\epsilon = 24,8$) e carbonato de etileno ($\epsilon = 69,4$) a 91 °C, desde soluções diluídas até ao sal fundido.

Sendo o produto de Walden, para diluição infinita, $\Lambda_0 \eta_0$, aproximadamente igual ao do sal fundido, $(\Lambda\eta)_0$, como verificou SEWARD (2, 3) para o picrato de tetra-n-pentilamónio, em alguns líquidos de baixa constante dieléctrica, KENAUSIS, EVERS e KRAUS (4, 5) sugeriram que este sal estava completamente dissociado no estado fundido. Comportamento análogo apresentava o tiocianato de tetra-n-pentilamónio. Admitiram ainda que a presença de moléculas de solvente, até ao limite de 0,4 em fracção molar, aumenta a formação de pares de iões pela distorsão da simetria dos campos eléctricos iónicos. Os trabalhos de LONGO e colaboradores (6, 7) parecem não confirmar esta hipótese.

Os tempos de relaxação dependentes da temperatura, em fenómenos dinâmico-dieléctricos, em líquidos, são determinados pelas probabilidades de rearranjos cooperativos, conclusão esta traduzida

(1) Baseado no trabalho de estágio realizado para a obtenção do título de Licenciado em Química (A. M. E.) e integrado no projecto de Investigação LQ1 do Instituto de Alta Cultura.

por WILLIAMS, LANDEL e FERRY (8), através da expressão

$$-\log a_T = 17,44 (T-T_g)/(51,6 + T-T_g) \quad (1)$$

e onde $a_T = \tau(T)/\tau(T_g)$ é a razão dos tempos de relaxação, correspondentes às temperaturas T e T_g , sendo a última, a chamada temperatura de vitrificação. Com base na conclusão de Williams, Landel e Ferry, ADAM e GIBBS (9) formularam uma nova teoria sobre propriedades cooperativas de relaxação, em líquidos sobreaquecidos, pela análise de regiões onde o rearranjo de sistemas microscópicos se dá pelo congelamento de entropias configuracionais, obtendo a expressão:

$$\bar{W}(T) \propto \bar{A} \exp(-C/TS_c) \quad (2)$$

com

$$C = \Delta\mu S_c^*/k$$

e onde $\bar{W}(T)$ é a probabilidade de transição cooperativa padrão, \bar{A} é o factor de frequência padrão, S_c é a entropia configuracional do sistema macroscópico, $\Delta\mu$ é a energia livre que permite distinguir os subsistemas rearranjados dos restantes, S_c^* é a entropia configuracional que caracteriza o limite inferior do tamanho da região representativa de rearranjo cooperativo e k a constante de Boltzmann. Nas transições do estado líquido para o vítreo verificam-se decréscimos substanciais nos calores específicos das soluções. S_c pode ser calculada pela expressão

$$S_c = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

onde se admite (10) que $\Delta C_p = C^e/T$. Substituindo o resultado na equação (2) obtém-se a relação

$$\bar{W}(T) \propto \exp[-C' T_0/(T-T_0)] = \exp[-B/(T-T_0)] \quad (4)$$

de onde deriva a equação

$$\bar{\Lambda} = A_\Lambda T^{-1/2} \exp[-B/(T-T_0)] \quad (5)$$

onde T_0 é uma constante, correspondendo à temperatura abaixo da qual a solução electrolítica passa a ser um vidro e B é proporcional a T_0 .

Neste trabalho, estudaram-se de forma sistemática misturas do tiocianato de tetra-*n*-pentilamónio com nitrobenzeno. O factor externo que se fez variar foi a temperatura.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

O nitrobenzeno utilizado foi purificado por duas destilações sucessivas, a baixa pressão, e passado por uma coluna de alumina activada, para eliminar os nitrofenóis que têm pontos de ebulição muito próximos do do nitrobenzeno. O sal foi preparado, a partir de iodeto de tetra-*n*-pentilamónio, em duas fases distintas. Na primeira, converteu-se o iodeto em perclorato, adicionando a uma solução de 4,255 g (10,0 mmole) de iodeto de tetra-*n*-pentilamónio, na mínima quantidade de etanol 99,7-100 %, 1,0 cm³ de ácido perclórico a 70 %, dissolvido em 2,0 cm³ de água e 10,0 cm³ de etanol 99,7-100 %. Os cristais resultantes foram filtrados, lavados com água e redissolvidos em etanol aquoso 2/1 (v/v) quente; adicionou-se 1,0 cm³ de ácido perclórico a 70 %, à solução obtida. Esta foi esfriada em banho de gelo e água, filtrada, lavados os cristais resultantes com água, sendo esta precipitação repetida uma vez mais. Duas recristalizações usando etanol aquoso levaram, então, a 3,542 g (0,89 mmole, 89 %) de perclorato de tetra-*n*-pentilamónio cujo ponto de fusão é de 119 °C; DENO e BERKHEIMER (11) obtiveram (110-116 °C). Na segunda fase, uma coluna de 82 mili-equivalentes de resina trocadora de iões Amberlite (IRA-400) sob a forma de cloreto, foi convertida ao estado de tiocianato, por tratamento com um litro de uma solução aquosa de tiocianato de potássio (79,4 g dm⁻³), durante três horas. A coluna foi lavada com 300 cm³ de água e depois com 200 cm³ de metanol. O perclorato de tetra-*n*-pentilamónio, dissolvido em 100 cm³ de metanol, foi passado através da coluna durante 3 horas, seguido de 100 cm³ de metanol. A evaporação dos efluentes possibilitou a obtenção de um óleo amarelo-pálido, que cristalizou quando deixado em repouso. O produto assim obtido foi recristalizado duas vezes, usando hexano e acetato de etilo 1/2 (v/v). A cristalização obteve-se por arrefecimento a -80 °C. Depois de seco, no vácuo, conseguiram-se 2,66 g (7,45 mmole, 74 %) de tiocianato de tetra-*n*-pentilamónio, cujo ponto de

fusão determinado é de 50-50,5 °C, que concorda com o referido por KENASIS, EVERS e KRAUS (4). O método de preparação e purificação é, com modificações, o empregado por GORDON (12) e por LONGO e colaboradores (6).

As soluções foram preparadas por pesagem e manipuladas numa caixa de luvas, em atmosfera de azoto seco. Utilizou-se uma célula de condutibilidade em forma de U, com eléctrodos de platina brilhante, tendo uma constante igual a 1435,5 cm⁻¹

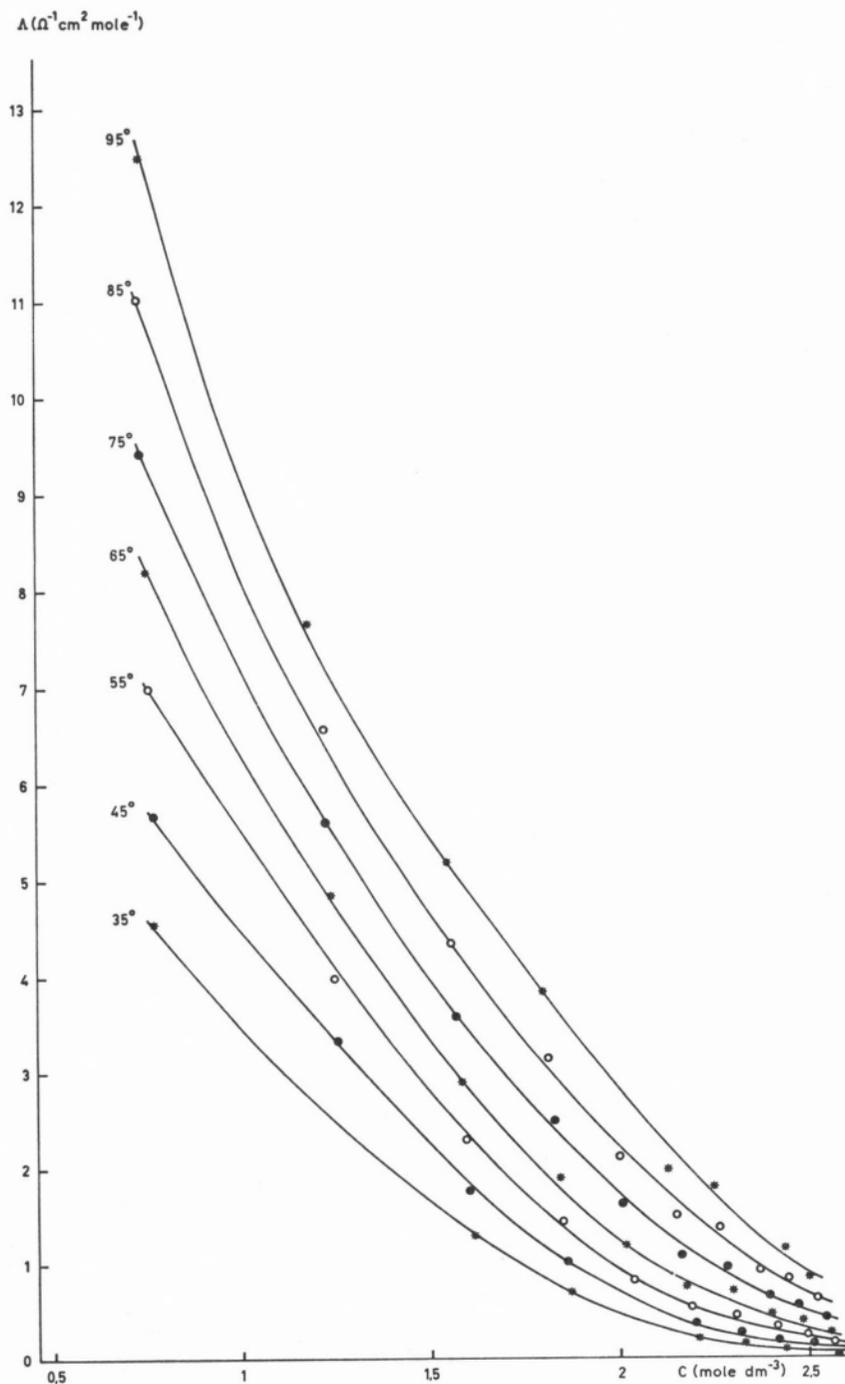


Fig. 1

Variação da condutibilidade equivalente de misturas de tiocianato de tetra-n-pentilamónio e nitrobenzeno, em função da concentração do sal.

que foi determinada com duas soluções de cloreto de potássio, cujas concentrações eram de 1M e de 2M. As determinações de resistências foram feitas utilizando uma ponte de leitura directa, General Radio 1608-A, que dá uma precisão de 0,001 %, e mostrou ser praticamente independente da frequência. A variação com a frequência, das resistências observadas, era tão pequena que não se justificou considerar este factor. Todas as determinações foram feitas, utilizando a frequência de 1000 Hz. A temperatura das misturas foi mantida com um termóstato de óleo, usando um controlador cujo órgão sensível era uma resistência de platina. As densidades do tiocianato de tetra-n-pentilamónio fundido, às diferentes temperaturas, foram determinadas com um micropicnómetro de duas hastes (13). As densidades do nitrobenzeno às mesmas temperaturas foram também determinadas com um picnómetro de duas hastes graduadas. As densidades das misturas, às temperaturas a que trabalhamos, foram calculadas a partir da expressão

$$d_{mista} = \frac{m_n d_n + m_t d_t}{m_n + m_t} \quad (6)$$

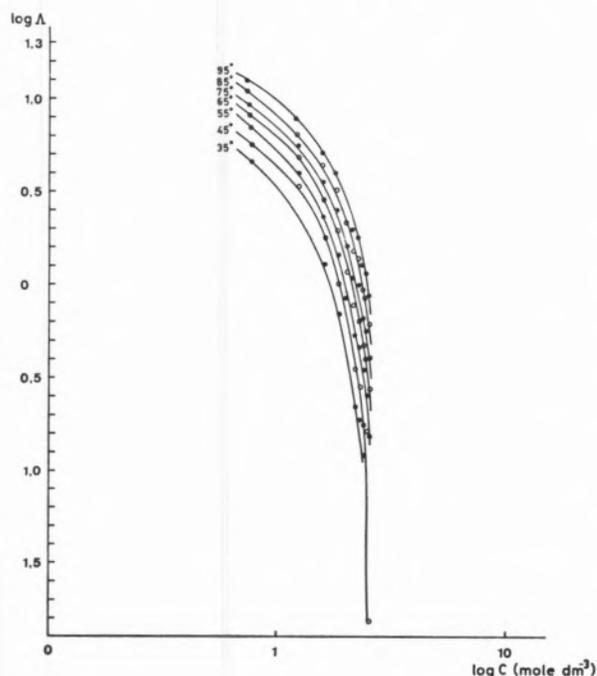


Fig. 2

Varição do logaritmo da condutibilidade equivalente de misturas de tiocianato de tetra-n-pentilamónio e nitrobenzeno, em função do logaritmo da concentração do sal.

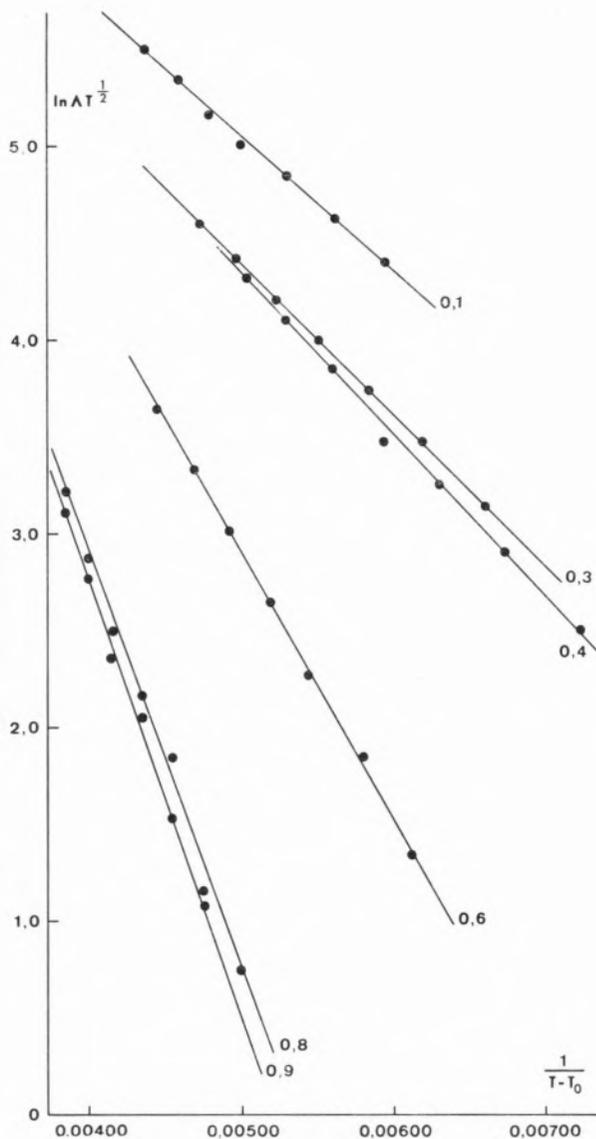


Fig. 3

Representação da equação 7, com os valores experimentais e os valores de T_0 seleccionados.

e onde m_n é a massa de nitrobenzeno, d_n a sua densidade, m_t a massa de tiocianato e d_t a densidade do tiocianato fundido à mesma temperatura.

3 — RESULTADOS

Na Tabela I apresentam-se os resultados das determinações experimentais. As fracções molares aparecem na coluna 1; concentrações na coluna 2; condutibilidade específica na coluna 3; condutibilidade equivalente na coluna 4 e densidades na coluna 5.

Tabela I

<i>Temperatura 35 °C</i>				
<i>x</i>	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mole ⁻¹)	<i>d</i> (g cm ⁻³)
0,1	0,76679	351,598	4,585	1,12367
0,3	1,6129	211,126	1,309	1,04243
0,4	1,8722	129,222	0,6902	1,01435
0,6	2,2121	48,144	0,2176	0,974388
0,7	2,3326	44,085	0,1890	0,959179
0,8	2,4385	29,538	0,1211	0,945268

<i>Temperatura 45 °C</i>				
<i>x</i>	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mole ⁻¹)	<i>d</i> (g cm ⁻³)
0,1	0,76660	435,036	5,675	1,12339
0,2	1,2549	417,632	3,328	1,07074
0,3	1,6027	286,022	1,785	1,03584
0,4	1,8606	191,030	1,027	1,00810
0,6	2,1990	77,705	0,3534	0,968625
0,7	2,3190	66,515	0,2868	0,953601
0,8	2,4245	43,609	0,1799	0,939858
0,9	2,5067	41,492	0,1655	0,928225
1,0	2,5768	3,9640	0,01538	0,919026

<i>Temperatura 55 °C</i>				
<i>x</i>	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mole ⁻¹)	<i>d</i> (g cm ⁻³)
0,1	0,75543	528,753	7,000	1,10704
0,2	1,2457	492,384	3,953	1,06285
0,3	1,5919	366,027	2,299	1,02888
0,4	1,8491	264,816	1,432	1,00187
0,5	2,0396	170,808	0,8375	0,980668
0,6	2,1872	117,648	0,5379	0,963430
0,7	2,3074	106,753	0,4627	0,948800
0,8	2,4131	84,929	0,3520	0,935419
0,9	2,4956	64,234	0,2574	0,924110
1,0	2,5658	40,1310	0,1564	0,915134

<i>Temperatura 65 °C</i>				
<i>x</i>	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mole ⁻¹)	<i>d</i> (g cm ⁻³)
0,1	0,74964	614,689	8,200	1,09855
0,2	1,2369	598,416	4,838	1,05539
0,3	1,5816	462,329	2,923	1,02219
0,4	1,8379	354,965	1,931	0,995789
0,5	2,0279	236,088	1,164	0,975052
0,6	2,1754	166,828	0,7669	0,958210
0,7	2,2955	163,422	0,7119	0,943917
0,8	2,4013	114,481	0,4768	0,930843
0,9	2,4839	104,943	0,4225	0,919784
1,0	2,5543	70,3150	0,2753	0,911025

Tabela I (continuação)

Temperatura 75 °C				
x	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω^{-1} cm ⁻¹)	Λ (Ω^{-1} cm ² mole ⁻¹)	d (g cm ⁻³)
0,1	0,74380	701,124	9,426	1,08999
0,2	1,2281	688,676	5,608	1,04791
0,3	1,5713	566,422	3,605	1,01554
0,4	1,8268	456,562	2,499	0,989808
0,5	2,0166	326,850	1,621	0,969605
0,6	2,1640	235,723	1,089	0,953182
0,7	2,2841	226,981	0,9937	0,939243
0,8	2,3905	155,783	0,6518	0,926493
0,9	2,4739	140,858	0,5694	0,916067
1,0	2,5435	105,120	0,4133	0,907166

Temperatura 85 °C				
x	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω^{-1} cm ⁻¹)	Λ (Ω^{-1} cm ² mole ⁻¹)	d (g cm ⁻³)
0,1	0,73773	813,605	11,03	1,08109
0,2	1,2180	800,446	6,572	1,03953
0,3	1,5589	682,194	4,376	1,00755
0,4	1,8126	574,655	3,170	0,982119
0,5	2,0011	427,486	2,136	0,962160
0,6	2,1475	323,547	1,507	0,945933
0,7	2,2669	310,649	1,370	0,932161
0,8	2,3722	221,584	0,9341	0,919564
0,9	2,4555	207,159	0,8437	0,909263
1,0	2,5247	154,480	0,6119	0,900469

Temperatura 95 °C				
x	eq. g dm ⁻³	$\chi \times 10^5$ (Ω^{-1} cm ⁻¹)	Λ (Ω^{-1} cm ² mole ⁻¹)	d (g cm ⁻³)
0,1	0,73158	915,826	12,52	1,07285
0,2	1,1785	903,147	7,664	1,03097
0,3	1,5464	800,837	5,179	0,999448
0,4	1,7984	705,278	3,922	0,974389
0,6	2,1312	422,026	1,980	0,938725
0,7	2,2498	407,178	1,810	0,925152
0,8	2,3546	306,514	1,302	0,912738
0,9	2,4375	283,337	1,162	0,902586
1,0	2,5064	217,802	0,8690	0,893918

4 — DISCUSSÃO

Na fig. 1 está representada a variação da condutibilidade equivalente, em função das fracções molares em tiocianato. A variação não é linear,

como era de esperar. É notório o decréscimo da condutibilidade equivalente à medida que a concentração em sal aumenta. Segundo KENAUSIS, EVERS e KRAUS (4, 5) o sal estará completamente dissociado no estado fundido; porém aquela hipótese

não permite explicar a baixa condutibilidade que se regista neste caso.

Na fig. 2 está representada a variação do logaritmo da condutibilidade equivalente em função do logaritmo da concentração em tiocianato. Dela podemos analisar a generalidade de comportamento das misturas estudadas, tornando-se aparente que a mobilidade iónica tende, rapidamente, para valores baixos quando a concentração do sal aumenta.

A 45 °C encontrou-se um valor extremamente baixo para a condutibilidade do sal puro. Esta temperatura está abaixo do ponto de fusão do sal. Trata-se, pois, de um líquido sobrefundido onde, naturalmente, a mobilidade iónica é muito baixa, visto que se aproxima do estado sólido.

Procedeu-se ao cálculo da temperatura T_0 , temperatura de vitrificação, eq. (5). Para isso estabeleceu-se um programa em que se arbitraram valores a T_0 e com eles se foram calcular, pelo método dos mínimos quadrados, os coeficientes da recta

$$\ln \Lambda + \ln T^{1/2} = \ln A_{\Lambda} - \frac{B}{T - T_0} \quad (7)$$

Adopta-se o valor de T_0 que minimiza $\alpha = \sum |\Delta_i|/y_i$, onde Δ_i são os desvios entre os valores experimentais, y_i e os calculados a partir da equação da recta mais provável, para cada T_0 arbitrado.

Na fig. 3 representa-se a variação da quantidade que figura no primeiro membro da equação 7 em função de $1/(T-T_0)$. Na representação utilizou-se o valor de T_0 que foi calculado, como se indicou e que corresponde à temperatura de vitrificação de cada mistura.

Foi possível obter valores de T_0 para seis das misturas utilizadas; os restantes careciam de sentido. Nestes seis casos a representação obtida é, como se deveria esperar, linear (vd. expressão 7) revelando um acordo bastante notável com a teoria. O resultado é, particularmente, de assinalar, na medida em que não se trata de um sal inorgânico e se empregou um solvente de constante dieléctrica não muito elevada (10, 14).

O coeficiente angular, B , das rectas representadas na fig. 3 aumenta à medida que as misturas se vão tornando mais ricas em tiocianato de tetra-*n*-pentilamónio, o que, de acordo com o processo seguido para o estabelecimento da equação 5, indica um aumento de interacção entre as partículas microscópicas e, paralelamente, da sua entropia configuracional de tamanho crítico.

ABSTRACT

*The equivalent conductance of a tetra-*n*-pentylammonium thiocyanate and nitrobenzene mixtures was determined from dilute solutions until the pure salt. The results were discussed in terms of the glass forming temperature of the various mixtures.*

BIBLIOGRAFIA

1. Strong, L. E. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 166 (1950).
2. Seward, R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 515 (1951).
3. Seward, R. P., *J. Phys. Chem.*, **62**, 758 (1958).
4. Kenausis, L. C., Evers, E. C. e Kraus, C. A., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **48**, 121 (1962).
5. Kenausis, L. C., Evers, E. C. e Kraus, C. A., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **49**, 141 (1963).
6. Longo, F. R., Kerstetter, J. D., Kumosinski, T. F. e Evers, E. C., *J. Phys. Chem.*, **70**, 431 (1966).
7. Longo, F. R., Daum, P. H., Chapman, R. e Thomas, W. G., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2755 (1967).
8. Williams, M. L., Landel, R. F. e Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
9. Adam, G. e Gibbs, J. H., *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).
10. Angell, C. A. e Bressel, R. D. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3244 (1972).
11. Deno, N. C. e Berkheimer, H. E., *J. Org. Chem.*, **28**, 2143 (1963).
12. Gordon, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4347 (1965).
13. Further, I. H., *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1666 (1938).
14. Angell, C. A., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3988 (1966).

M. ALVES DA SILVA

M.^a HELENA GIL

Estudos de Investigação e Tecnologia Têxteis
Centro de Estudos de Química
Laboratório Químico
Universidade de Coimbra



ACÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BROMOACETATOS SOBRE O RESÍDUO DE CISTINA DA CERATINA DA LÃ ⁽¹⁾

No âmbito de um estudo da acção dos bromoacetatos sobre a ceratina da lã, procedeu-se ao exame da acção das soluções de ácido bromoacético, em presença de excesso de óxido de magnésio, sobre o resíduo de cistina. Realizaram-se determinações comparativas de lantionina, lisinoalanina, S-carboximetilcisteína, cisteína e cistina, em fibras tratadas e não tratadas com o auxílio de técnicas cromatográficas e electroforéticas e de métodos químicos e polarográficos. Os resultados obtidos indicam ter-se produzido certa diminuição do teor de cistina, acompanhada de formação de correspondente quantidade de carboximetilcisteína. Não se observou formação de lisinoalanina nem apreciável aumento de teor de lantionina, ao contrário do que seria de esperar. Dão-se duas interpretações possíveis para este resultado.

1 — INTRODUÇÃO

Há alguns anos um de nós (1) utilizou a acção do ácido bromoacético sobre a ceratina da lã, em presença de óxido de magnésio em excesso, i. e., de bromoacetato de magnésio, a fim de bloquear os grupos aminogénio α N-terminais e ϵ distais dos resíduos de lisilo, bem como os grupos imidazol dos resíduos de histidilo, e hidroxilo fenólicos dos resíduos de tirosilo, com o fito de obter uma proteína modificada, cuja curva de titulação permitisse elucidar certos aspectos do comportamento anfotérico da lã (região de titulação de cada um dos grupos protonotrópicos, comportamento da proteína como permutador de iões, etc.).

Pelas determinações analíticas efectuadas nesse estudo pôde demonstrar-se que o bromoacetato de magnésio, efectivamente, realizava a carboximetilação de grande parte dos grupos aminogénio e hidroxilo fenólicos. Supôs-se na altura que os grupos tiol dos resíduos de cisteilo seriam igualmente carboximetilados, o que, aliás, não teria significado especial dado o reduzidíssimo teor desses grupos na lã não tratada (15-30 μ mole/grama (2, 3)).

Não se procurou investigar então possíveis alterações do resíduo de cistilo, de grande importância na estrutura e comportamento químico da ceratina, já porque a complexa química desse resíduo era na altura mal compreendida, já porque tais alterações, a verificarem-se, não teriam implicações apreciáveis no comportamento protonotrópico da proteína.

Entretanto, o comportamento químico do resíduo de cistilo das proteínas tem sido alvo de aturadas investigações em muitos laboratórios e, se bem que não esteja ainda totalmente elucidado, tem-se hoje uma ideia relativamente clara das transformações que nele podem ocorrer, ao submeter-se a proteína à acção de alcalis. Entre as transformações mais importantes do resíduo de cistilo por ataque de alcalis está a conversão em resíduos de lantionilo e o aparecimento de resíduos de lisinoalanilo.

Das diversas interpretações propostas para a formação de lantionina apenas se aceitam presente-

(1) Trabalho apresentado ao 4.^o Congresso Nacional de Bioquímica, Lourenço Marques, 1972.

temperatura, solventes e duração de tratamento, que a relação da quantidade de lantionina para a de lisinoalanina formadas era praticamente constante e aproximadamente igual a 2,5.

Como o tratamento da ceratina com bromoacetato que se utilizou se processa em presença de óxido de magnésio em excesso, ou seja, em meio alcalino, pode prever-se, em princípio, a transformação de apreciável proporção do resíduo de cistilo em resíduos de lantionilo e de lisinoalanilo. Se se notar, porém, que o bromoacetato pode alquilar os resíduos de cisteilo já existentes na ceratina não tratada e os que se vão originando por acção do alcali sobre a ceratina durante o tratamento, pode supor-se que a situação se modifique em favor da transformação em lisinoalanina. Há, no entanto, que ter em conta o facto de, durante o tratamento da ceratina com bromoacetato, os grupos aminogénio e da lisina serem extensamente carboximetilados (1) e, por consequência, impedidos de reagir com os resíduos de ácido aminoacrílico e de formar pontes de lisinoalanilo.

Parece, portanto, pertinente a pergunta: Que sucede ao resíduo de cistilo no tratamento da ceratina da lã com bromoacetatos? A fim de lhe responder realizaram-se determinações comparadas de cistina, cisteína, lantionina, lisinoalanina e S-carboximetilcisteína em lã normal e em lã modificada por tratamento com ácido bromoacético em presença de óxido de magnésio.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — LÃ

Utilizou-se uma amostra de lã Merino corrente nacional. Depois de cortadas as pontas das madeixas para eliminar proteína degradada fotoquimicamente, purificou-se a lã por extracção prolongada com éter dietílico, seguida de remoção manual de palhas ou outras impurezas vegetais e de lavagem com água destilada. Deixou-se secar a lã ao ar e condicionou-se por fim numa atmosfera a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $65 \pm 2\%$ de humidade relativa.

2.2 — REAGENTES

2.2.1 — SOLVENTES NAS DETERMINAÇÕES CROMATOGRAFICAS

Os cromatogramas foram desenvolvidos com uma mistura de butanol-2, ácido acético e água na proporção de 2:1:1.

2.2.2 — SOLUÇÃO-TAMPÃO PARA A ELECTROFORESE

A solução utilizada (pH = 3,5) preparou-se por mistura de 10 cm^3 de piridina com 100 cm^3 de ácido acético glacial, seguida de diluição para 1000 cm^3 com água destilada.

2.2.3 — REAGENTE DE CHINARD (9)

Preparou-se por dissolução de 1,25 g de ninidrina numa mistura de 20 cm^3 de ácido fosfórico 6N e 30 cm^3 de ácido acético glacial.

2.2.4 — REAGENTE DE NINIDRINA-CÁDMIO (10)

Dissolveram-se 100 mg de acetato de cádmio em 10 cm^3 de água; à solução adicionaram-se, sucessivamente, 3 cm^3 de ácido acético glacial, 100 cm^3 de acetona e 1 g de ninidrina.

2.2.5 — CISTINA, CISTEÍNA, LANTIONINA, S-CARBOXIMETILCISTEÍNA E LISINOALANINA

Verificou-se a alta pureza destes reagentes por cromatografia. Os quatro primeiros obtiveram-se no comércio. Uma amostra do último foi-nos gentilmente fornecida pelo Dr. Pedro Miró do Instituto de Tecnologia Química e Têxtil de Barcelona. Prepararam-se com cada um deles soluções-padrão, por pesagem rigorosa de amostras previamente secas em exsiccador, seguida de dissolução no volume apropriado de ácido clorídrico 0,1N ou, no caso da cistina, de ácido sulfúrico 0,5N.

2.3 — MÉTODOS ANALÍTICOS

2.3.1 — CISTINA

Utilizou-se o método de SHINOHARA (11) com o reagente de FOLIN (12), normalizado pela Comissão Técnica da Federação Internacional das Indústrias de Lanifícios (13).

2.3.2 — CISTEÍNA

Empregou-se o método de ELLMAN (14) modificado por TOIT, VAN RENSBURG e SWANEPOEL (15), com base na reacção do grupo tiol ionizado do aminoácido com o ácido 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzóico, em que se forma o ião 3-carboxi-4-nitrotiofenóxido, de cor amarela. Ao hidrolisado da proteína (1 cm³) — preparado por acção do ácido sulfúrico 6N, a 105 °C, durante 2 horas sobre as fibras — juntam-se, sucessivamente, 10 cm³ de tampão de tris(hidroximetil)metilamina 1M a pH 7,4, 1 cm³ do reagente de ácido 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzóico e 20 cm³ de tampão de tris(hidroximetil)metilamina 3M. A densidade óptica mediu-se a 412 nm.

Utilizou-se também um método polarográfico (2) que não exige a hidrólise prévia da proteína.

2.3.3 — LANTIONINA

Determinou-se, sob a forma de sulfóxido, pelo método de MIRÓ e GARCIA-DOMINGUEZ (16), baseado numa cromatografia de papel e electroforese combinadas de hidrolisados da proteína. O hidrolisado da proteína (HCl 6N, 105 °C, 20 horas), depois de tratado com peróxido de hidrogénio a 30 %, a 50 °C, durante 60 min., foi primeiramente submetido a uma cromatografia descendente na mistura de solventes acima indicada. Uma pequena área do papel contendo a lantionina (e outros aminoácidos) foi depois submetida a electroforese em direcção perpendicular à da cromatografia, a pH 3,5 a 200 V, durante 4 horas. Cortou-se a região do papel correspondente à lantionina (agora separada dos outros aminoácidos) e revelou-se com o reagente de Chinard. Extraiu-se com o próprio reagente, à ebulição, o produto corado formado com o próprio reagente, à ebulição, e mediu-se a densidade óptica a 450 nm.

2.3.4 — LISINOALANINA E S-CARBOXIMETILCISTEÍNA

Determinaram-se por um método combinado de cromatografia de papel e electroforese, semelhante ao da lantionina (17). A área do papel correspondente à posição do aminoácido foi pulverizada com o reagente de ninidrina-cádmio. A cor formada extraiu-se com metanol e mediu-se a densidade óptica a 505 nm.

2.4 — APARELHAGEM

Os electroferogramas obtiveram-se num Duostat Modelo K série D, da Beckman, ou num aparelho Elphor, da Bender e Hobin de Munique.

As comparações das densidades ópticas fizeram-se no Spectronic 20, da Bausch e Lomb, ou no Spectrophotometer SP 600, da Unicam.

2.5 — TRATAMENTO DA LÃ COM BROMOACETATO

Tratou-se a lã (amostra de 40 g) com uma solução de ácido bromoacético a 5 % (p/v) (2 dm³), a 20 °C, tendo em suspensão óxido de magnésio em excesso da quantidade necessária para neutralizar o ácido bromoacético na solução e o brometo de hidrogénio libertado durante o tratamento. A duração deste foi de 3 dias, com agitação intermitente do sistema. O meio reaccional manteve-se a pH 8,9. Findo o tratamento, lavou-se a lã com água corrente e depois com água destilada até completa eliminação do ião magnésio, comprovada por espectrometria de absorção atómica na água de lavagem (Perkin-Elmer, modelo 403).

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos indicam-se no Quadro I. Verifica-se que não houve praticamente formação de lisinoalanina, já que na lã tratada apenas se encontraram vestígios desse aminoácido. A formação de lantionina, aparentemente, também foi

muito reduzida, tendo o respectivo teor passado de 12,5 μ moles/grama de proteína, na lã normal, para 14,3 μ moles/grama, na lã tratada, ou seja, um aumento de apenas 1,8 μ moles/grama. Por seu turno, o teor de cistina desceu de 475 para 431 μ moles/grama, ou seja, uma transformação de 44 μ moles/grama. É evidente que o aumento do teor de lantionina não concorda com o decréscimo do teor de cistina.

Por outro lado, o teor em S-carboximetilcisteína cifra-se em 45 μ moles, muito acima das 14,8 μ moles que o teor em cisteína da lã não tratada justificaria, se se considerarem como melhores os resultados do método polarográfico, na lã não tratada.

A discrepância estequiométrica destes resultados, à luz das teorias expostas atrás sobre a transformação da cistina em lantionina e lisinoalanina na ceratina da lã, podia interpretar-se como indica-

de cisteína. Dado 1,8 μ moles destes resíduos terem reagido por adição com formação de lantionina, poder-se-á esperar a existência na lã tratada de 42,2 μ moles/g de ácido aminoacrílico. Um teor idêntico de grupos de cisteína mais o teor deles inicialmente existente na lã fariam prever a existência de 42,2 + 14,8, ou seja 57 μ moles/grama de resíduos de S-carboximetilcisteína, após a alquilação pelo ião bromoacetato, o que estaria bastante em excesso do valor encontrado (45 μ moles/grama). É possível, porém, que durante a hidrólise ácida prévia da proteína para a determinação dos resíduos de S-carboximetilcisteílo, se tenham hidrolisado algumas ligações de tio-éter, formadas na referida alquilação, o que traria como consequência um teor mais baixo de grupos de S-carboximetilcisteílo e o reaparecimento de resíduos de cisteílo. Isso explicaria possivelmente a diferença

Quadro I

Teores de cistina, cisteína, lantionina, lisinoalanina e carboximetilcisteína na lã não tratada e na lã modificada por tratamento com bromoacetato de magnésio

Aminoácido	Lã não tratada*		Lã tratada*	
	μ moles/g de proteína	% (g/100 g de proteína)	μ moles/g de proteína	% (g/100 g de proteína)
Cistina	475 \pm 5	11,4 \pm 0,1	431 \pm 3	10,4 \pm 0,1
Cisteína				
Método de Ellman	14,8 \pm 0,3	0,18 \pm 0,04	14,8 \pm 0,6	0,18 \pm 0,07
Método polarográfico	14,8	0,18	0	0
Lantionina	12,5 \pm 0,6	0,28 \pm 0,01	14,3 \pm 0,6	0,32 \pm 0,01
Lisinoalanina	—	—	vestígios	—
S-carboximetilcisteína	—	—	45 \pm 1	0,8 \pm 0,02

* Intervalos de confiança com a probabilidade de 95 %.

tiva de que a reacção de adição de resíduos de cisteína e resíduos de ácido aminoacrílico resultantes da reacção de eliminação β sobre a cisteína seria mais lenta do que a alquilação dos resíduos de cisteína pelo ião bromoacetato. Nesta eventualidade, a diferença de 44 μ moles/grama de cistina entre a lã não tratada e a lã tratada ter-se-ia transformado em 45 μ moles/grama de resíduos de ácido aminoacrílico e em igual teor de resíduos

observada nos teores de resíduos de cisteílo na lã tratada quando se utiliza o método polarográfico, em que não se faz mister a hidrólise prévia da proteína, e o método de Ellman que requer essa hidrólise.

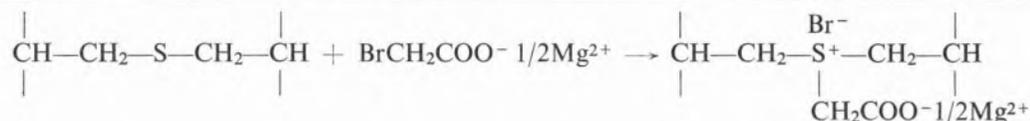
A ser válida esta interpretação, teríamos que adicionar aos 45 μ moles/grama de resíduos de S-carboximetilcisteílo, os 14,8 μ moles de grupos de cisteílo obtidos pelo método de Ellman, o que

daria 59,8 $\mu\text{moles/grama}$, em bom acordo com o valor de 57 $\mu\text{moles/g}$ computado a partir do decréscimo do teor de cistina.

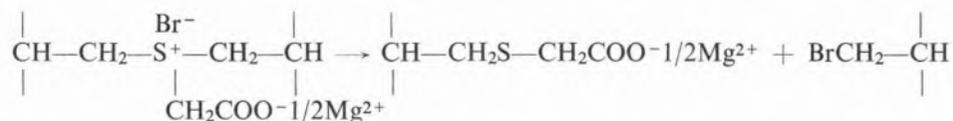
Outra interpretação é, no entanto, possível. Pode supor-se que toda a deficiência de cistina na proteína tratada se tenha efectivamente transformado em resíduos de lantionilo. Estes, porém, em meio alcalino, reagiriam rapidamente com o ião bromoacetato, com formação de resíduos de brometo de lantioninacarboximetilsulfónio (Reacção 4).

de lantionilo teríamos de adicionar 12,5 $\mu\text{moles/g}$ de resíduos de lantionilo já existentes inicialmente na lã, o que faria prever o aparecimento de 56,5 $\mu\text{moles/g}$ de S-carboximetilcisteína, a que se deveria adicionar 14,8 $\mu\text{moles/g}$ derivados da alquilação da cisteína inicial. Dar-se-ia ainda o total desaparecimento da lantionina na lã tratada, o que não se verifica. A reacção de conversão da lantionina no brometo de lantioninacarboximetilsulfónio pode, no entanto, não ter sido completa.

Reacção 4



Reacção 5



Estes resíduos de brometo de alquilsulfónio, porém, seriam instáveis e decompor-se-iam, quer já durante o tratamento com o ião bromoacetato, quer durante a hidrólise preparatória da proteína para a análise de lantionina e S-carboximetilcisteína, com formação de resíduos de S-carboximetilcisteílo e de β -bromoalanilo (Reacção 5).

A formação de iodeto de lantioninacarboximetilsulfónio foi já invocada por MIRÓ e JAUME (18) para explicar o baixo teor de lantionina em ceratinas reduzidas e subsequentemente tratadas com ácido iodoacético para alquilar os grupos tiol e impedir a sua oxidação pelo oxigénio do ar. Estes autores puderam aduzir provas circunstanciais em favor dessa hipótese. Julgamos que a mesma situação se poderia verificar no presente caso de tratamento com ácido bromoacético.

A estequiometria correspondente a esta segunda hipótese não estaria, todavia, em tão bom acordo com os resultados do Quadro I. Efectivamente às 44 $\mu\text{moles/g}$ de resíduos de cistilo transformados em outras tantas $\mu\text{moles/g}$ de resíduos

A pesquisa cromatográfica ou electroforética da existência de β -bromoalanina em hidrolisados da lã tratada, se positiva, poderia confirmar esta segunda interpretação para a transformação da cistina em S-carboximetilcisteína. Embora se tenha tentado sintetizar a β -bromoalanina, com vista a esta pesquisa, os ensaios realizados não tiveram êxito. Isto levou, aliás, à suspeita de que o resíduo de β -bromoalanilo a formar-se na proteína, segundo o mecanismo apontado acima, não seria estável e se des-salidrificaria facilmente durante a hidrólise da proteína, formando ácido aminoacrilico.

4 — CONCLUSÃO

No tratamento da ceratina pelo bromoacetato de magnésio, além da carboximetilação dos grupos aminogénio α , terminais, e ϵ , dos resíduos de lisilo, e dos grupos hidroxilo fenólicos, demons-

trada anteriormente, produz-se certo decréscimo no teor do resíduo de cistilo, por transformação em S-carboximetilcisteílo, quer por carboximetilação imediata dos resíduos de cisteinato formados no ataque de eliminação β à cistina, quer através da formação de um derivado de alquilsulfónio da lantionina resultante da degradação da cistina. As consequências, no plano das propriedades tecnológicas, resultantes deste ataque sobre o resíduo de cistina relatar-se-ão noutra lugar.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Director do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra e do Centro de Estudos de Química, Prof. Doutor A. J. Andrade de Gouveia, o interesse por este trabalho e pela realização de um estágio de um mês por parte de um de nós (M. H. G.) nos laboratórios do Instituto de Tecnologia Química e Têxtil de Barcelona, ao Instituto de Alta Cultura um subsídio para o efeito, ao Chefe do Departamento de Química do referido Instituto, Doutor P. Miró, o seu acolhimento e facilidades concedidas, e à Federação Nacional dos Industriais de Lanifícios, Lisboa, uma bolsa de estudo concedida a um de nós (M. H. G.).

BIBLIOGRAFIA

1. Silva, M. A., «Tese de Doutoramento», Coimbra, 1962.
2. Leach, S. J., *Australian J. Chem.*, **13**, 547 (1960).
3. Meichelbeck, H., Hack, A. G. e Sentler, C., *Z. Ges. Textil-Ind.*, **70**, 242 (1968).
4. Swann, J. M., *Nature*, **179**, 965 (1957).
5. Zahn, H., *Chimia*, **15**, 378 (1961).
6. Bohak, Z., *J. Biol. Chem.*, **239**, 2878 (1964).
7. Ziegler, K., *J. Biol. Chem.*, **239**, 2713 (1964).

8. Miró, P. e Dominguez, J. J. G., *J. Soc. Dyers Colourists*, **83**, 91 (1967).
9. Chinard, F. P., *J. Biol. Chem.*, **199**, 91 (1952).
10. Heilmann, J., Barrolier, J. e Watzke, E., *Z. Physiol. Chem.*, **309**, 219 (1957).
11. Shinohara, K., *J. Biol. Chem.*, **109**, 665 (1935).
12. Folin, O. e Marenzi, A., *J. Biol. Chem.*, **83**, 109 (1929).
13. International Wool Textile Organization, Standard 15-66, «Method for the Colorimetric Determination of Cystine plus Cysteine in Wool Hydrolysates», Ed. International Wool Secretariat, Research Dept., Londres, 1966.
14. Ellman, G. L., *Arch. Biochem., Biophys.*, **82**, 70 (1959).
15. Toit, E., Van Rensburg, N. N. J. e Swanepoel, O. A., *J. S. African Chem. Inst.*, **27**, 52 (1965).
16. Miró, P. e Dominguez, J. J. G., *Melliand-Textilber.*, **47**, 68 (1966).
17. Miró, P. e Dominguez, J. J. G., *Melliand-Textilber.*, **47**, 676 (1966).
Miró, P. e Dominguez, J. J. G., *Melliand-Textilber.*, **48**, 558 (1967).
18. Miró, P. e Jaume, J., *Applied Polymer Symposia*, **18**, 249 (1971).

ABSTRACT

Comparative determinations of cystine, cystein, lanthionine, lysinoalanine and S-carboximethylcystein were undertaken on wool keratin untreated and modified by treatment with bromoacetic acid in presence of magnesium oxide. Paper chromatography, electrophoretic, polarographic and chemical methods were used. The results show that some decrease on the cystine content has occurred, but contrary to expectation no lysinoalanine was formed and only a slight amount of lanthionine seems to be present. An amount of S-carboximethylcystein much in excess of the corresponding to the thiol content was found. Two possible interpretations for its formation are suggested.

M. ALVES DA SILVA

M.^a HELENA GIL

M.^a LUÍSA FERREIRA

Estudos de Investigação e Tecnologia Têxteis
Centro de Estudos de Química
Laboratório Químico
Universidade de Coimbra



CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS LÃS PORTUGUESAS

I — Composição aminoácida da lã Merino Corrente do Alentejo

Apresentam-se os resultados de análises de aminoácidos efectuadas em dois tipos importantes de lãs portuguesas. Faz-se a comparação desses tipos de lã com um tipo semelhante de lã Merino australiana, especialmente quanto aos teores de cistina e ácido cisteico.

I — INTRODUÇÃO

Se bem que algumas características tecnológicas das lãs nacionais tenham sido estudadas por diversos investigadores, nomeadamente da Junta Nacional dos Produtos Pecuários, pode dizer-se que a caracterização físico-química das lãs portuguesas está ainda por fazer.

O estudo das propriedades características das lãs nacionais tem, no entanto, particular interesse, por contribuir com elementos informativos não só para o melhoramento das características industriais da fibra, que se vem realizando nas últimas décadas, por métodos genéticos e pela racionalização da exploração ovina, como também para uma mais correcta utilização dessas lãs nos processos de fabrico têxteis e até para mais exacta comparação delas com as lãs estrangeiras.

Uma das características químicas importantes da lã é a composição aminoácida da proteína que a constitui e, em particular, o teor de certos aminoácidos, nomeadamente a cistina. A determinação completa (ou praticamente completa) da composição aminoácida da lã foi efectuada primeiramente na Austrália, por SIMMONDS (1) para uma lã Merino australiana 64's (diâmetro médio 21-23 μm) por cromatografia em resinas de permuta iónica e, independentemente e quase na mesma altura em Inglaterra, por CORFIELD e ROBSON (2), na mesma qualidade de lã Merino australiana, por cromatografia em colunas de amido.

Como ponto de partida para um estudo físico-químico desenvolvido das lãs portuguesas, cuja falta acabámos de assinalar, pareceu-nos, por isso, de grande utilidade proceder ao estudo da composição aminoácida de um tipo importante das lãs nacionais.

Escolhemos o Merino Corrente branco do Alto Alentejo pelo quantitativo e valor da sua produção. Considerámos também o Merino Saragoço, fortemente pigmentado — muito menos importante quanto à quantidade produzida, mas ainda significativo —, pela possível influência que a pigmentação poderia ter na composição aminoácida.

Utilizámos na análise aminoácida o método da cromatografia de hidrolisados da proteína em resinas de permuta iónica de MOORE e STEIN (3, 4, 5), conjuntamente com métodos específicos para di-

versos aminoácidos, como a triptofana, a cistina, a cisteína e o ácido cisteico. Não dispondo de um analisador automático de aminoácidos que nos teria permitido analisar com rapidez um maior número de amostras da lã considerada, recorreremos ao conjunto de colunas e colector de fracções montado originalmente pelo Dr. Alfredo P. Gouveia (6) no nosso Laboratório.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — PREPARAÇÃO DA LÃ PARA A ANÁLISE

As madeixas de lã, de que se eliminou a parte das pontas, degradada por acção fotoquímica durante o crescimento da fibra, foram sujeitas a extracção, sucessivamente com éter etílico e álcool etílico, em Soxhlet, para eliminação das matérias gordas ou ceras e da matéria saponificada que acompanham o pêlo; lavaram-se seguidamente as fibras com água da torneira a fim de eliminar terras e impurezas vegetais e peptídeos solúveis e depois em diversas passagens por água destilada; finalmente deixaram-se secar ao ar. Sempre que necessário, determinou-se o peso anidro de amostras por secagem em estufa a 105 °C, durante 2 horas.

2.2 — PREPARAÇÃO DOS HIDROLISADOS

2.2.1 — HIDRÓLISE ÁCIDA

As amostras (pesadas sempre com o rigor de 0,1 mg) de cerca de 0,100 g cada, quando destinadas à separação cromatográfica dos aminoácidos, ou de cerca de 1,000 g, quando destinadas a análises de ácido cisteico, colocaram-se com 10 ou 20 cm³ de HCl 6N, respectivamente, cada uma delas, em tubos de *pyrex* que se fecharam à chama. Aqueceram-se os tubos numa estufa a 105 °C, durante 24 horas, havendo o cuidado de os agitar de tempos a tempos, nas primeiras horas, para mais rápida penetração do ácido. Deixados arrefecer e abertos os tubos, filtrou-se o conteúdo por cadinhos de vidro de placa fil-

trante, especialmente no caso das amostras de lã Saragoço, por se verificar que os grânulos de pigmento preto dessa lã não eram destruídos durante a hidrólise. Por destilação a baixa pressão, a temperatura de cerca de 50 °C, concentraram-se as soluções até 2-3 cm³ de volume. Por três vezes se adicionaram porções de cerca de 10 cm³ de água e se continuou a destilação, da última vez até à secura, para eliminação total do HCl. Finalmente os resíduos foram transferidos com água destilada para balões graduados de 10 ou 25 cm³, que se encheram até à marca e se guardaram no frigorífico até serem necessários para continuação da análise.

No caso das análises de cistina e cisteína, a hidrólise das amostras de lã, respectivamente de cerca de 1,000 g e 30 mg, cada, efectuou-se em balões graduados de 100 cm³ com ácido sulfúrico 6N (8 cm³) e na estufa a 105 °C, durante 10 horas, no caso da cistina, e 2 horas, no da cisteína, com agitação dos balões cada meia hora. Findo o período de hidrólise, retiraram-se os balões da estufa, deixaram-se arrefecer até à temperatura ambiente e perfez-se até à marca com água destilada. Seguidamente, filtrou-se cada uma das soluções por placa de vidro poroso.

2.2.2 — HIDRÓLISE ALCALINA

Esta forma de hidrólise utilizou-se apenas nas amostras destinadas à determinação da triptofana, sabido que este aminoácido é, em grande parte, destruído na hidrólise ácida da proteína.

A cada amostra (cerca de 0,200 g) juntaram-se 20 cm³ de solução 6N de hidróxido de bário, em tubos de *pyrex* que se fecharam à chama e se colocaram numa estufa a 105 °C. Deixou-se prosseguir a hidrólise durante 5 horas, com agitação ocasional dos tubos. Depois de arrefecido e neutralizado com ácido acético glacial, o hidrolisado foi tratado com 20 cm³ de uma solução saturada de sulfato de prata, para precipitar todo o sulfeto possivelmente existente na solução. Seguidamente precipitou-se o bário por adição de ácido sulfúrico concentrado em ligeiro excesso e filtrou-se. O volume do filtrado foi ajustado a 100 cm³ com água destilada.

2.3 — PREPARAÇÃO DAS COLUNAS

Utilizaram-se duas colunas de resina, uma de Dowex 50-X8 com 100 cm de altura e 1 cm de diâmetro, para a separação dos aminoácidos mono e dicarboxílicos, e outra de AMINEX-MS (Bio-Rad Laboratories, Richmond, Califórnia) com 18 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro, para a separação dos aminoácidos básicos (arginina, histidina e lisina). A preparação das colunas fez-se segundo a técnica descrita por MOORE, SPACKMAN e STEIN (5).

2.4 — PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES-TAMPÃO E DOS REAGENTES DE NINIDRINA, DE FOLIN E DE ELLMAN

As soluções-tampão de citrato de sódio necessárias para a eluição da coluna de Dowex 50-X8 prepararam-se, segundo as indicações de MOORE, SPACKMAN e STEIN (5), em volumes de 40 dm³, com os valores de pH ajustados a 3,25 e 4,25, respectivamente. A eluição da coluna de Aminex-MS fez-se com um tampão de citrato de sódio, ajustado a pH 5,28, de que se prepararam 20 dm³.

O ajustamento rigoroso do valor de pH das soluções-tampão é particularmente importante para se conseguir uma separação satisfatória dos aminoácidos e foi feito com um aparelho de pH Beckman, modelo Research. Os tampões conservaram-se no frigorífico, durante as determinações, tendo-se adicionado a cada um deles 1 g de fenol por litro para impedir o desenvolvimento de microrganismos.

Preparou-se também duma só vez a quantidade (5 dm³) de tampão de acetato de sódio 4N, de pH 5,51, necessária para a composição do reagente de ninidrina, dissolvendo 2720 g de acetato de sódio tri-hidrato em 2000 cm³ de água, adicionando seguidamente 500 cm³ de ácido acético glacial e juntando água até perfazer o volume de 5 dm³.

O reagente de ninidrina, usado na determinação colorimétrica da generalidade dos aminoácidos, preparou-se segundo as indicações de MOORE e STEIN (7): dissolveram-se 20 g de ninidrina e 3 g de hidrindantina em 750 cm³ de 2-metoxietanol (*metilcellosolve*); seguidamente adicionaram-se 250 cm³ de tampão de acetato de sódio a pH 5,51.

O reagente de CHINARD (8) necessário para a determinação colorimétrica da prolina preparou-se por dissolução de 1,25 g de ninidrina em 30 cm³ de ácido acético glacial e 20 cm³ de ácido fosfórico 6M.

O reagente de ninidrina-cádmio (9) para a análise do ácido cisteico obteve-se por dissolução de 100 mg de acetato de cádmio em 10 cm³ de água e adição consecutiva, à solução resultante, de 3 cm³ de ácido acético glacial, 100 cm³ de acetona e 1 g de ninidrina.

Os três reagentes de ninidrina conservaram-se em frascos escuros sob atmosfera de nitrogénio e no frigorífico. O reagente de FOLIN (10) utilizado na determinação colorimétrica da cistina foi preparado do seguinte modo: dissolveram-se 200 g de tungstato de sódio di-hidrato, isento de molibdénio, em 400 cm³ de água; depois de adição de 100 cm³ de ácido fosfórico a 85 %, ferveu-se em refluxo durante 1 h. Findo este período, removeu-se o condensador e adicionou-se água de bromo, gota a gota até se obter cor amarelo-acastanhada. O excesso de bromo foi seguidamente expulso por ebulição (15 min.). Deixou-se arrefecer, filtrou-se para um balão graduado de 1000 cm³ e perfez-se até à marca com água destilada. O reagente, de cor amarelada, conservou-se num frasco escuro.

O reagente de ácido 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzóico (11) utilizado na determinação colorimétrica da cisteína preparou-se da seguinte maneira: dissolveram-se 50 mg de ácido 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzóico e 20 mg de sal di-sódico do ácido etileno-diamina-tetraacético em 100 cm³ de tampão de tris-(hidroximetil)-metilamina (2-amino-2-(hidroximetil)-propanodiol-1,3) 0,1M ajustado a pH 7,4 com ácido clorídrico.

2.5 — CROMATOGRAFIA E ELUIÇÃO DOS HIDROLISADOS

A coluna dos aminoácidos neutros e ácidos foi regenerada com NaOH 0,2N e equilibrada com tampão a pH 3,25, previamente aquecido para expulsar o ar, a que se adicionou 0,5 cm³ do detergente BRIJ 35 (Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware) por cada 100 cm³, para facilitar o contacto com a resina, e 0,5 cm³ por 100 cm³ de tioglicol

como antioxidante para protecção da metionina. A coluna manteve-se a 50 °C por circulação, numa manga envolvente, de água aquecida a essa temperatura num banho termostático. Utilizou-se 1 cm³ do hidrolisado. A eluição fez-se com o mesmo tampão, até se terem recolhido, com o colector de fracções, 226 fracções de 1 cm³ em tubos de vidro de 10 cm × 1,3 cm. Nesse momento, a eluição passou a fazer-se com o tampão de pH 4,25 e continuou-se a recolha de fracções até se obterem 400, na totalidade.

A coluna dos aminoácidos básicos, por sua vez, foi regenerada com NaOH 0,35N e equilibrada com o tampão de pH 5,28, também previamente aquecido para expulsar o ar, a que se juntou 0,5 cm³ de BRIJ 35 por cada 100 cm³. Na eluição feita com esse tampão, recolheram-se 120 fracções de 1 cm³.

2.6 — DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS AMINOÁCIDOS

A cada tubo com 1 cm³ de solução eluída juntou-se 1 cm³ do reagente de ninidrina. Depois de tapados com papel de estanho, os tubos, em grupos de 40, aqueceram-se num banho de água em franca ebulição, durante 15 min., para desenvolvimento da cor púrpura. Deixaram-se então arrefecer e a cada um deles juntou-se 1 cm³ de solução de etanol a 50 % (v/v). Seguidamente mediram-se as densidades ópticas da cor desenvolvida em cada um dos tubos, num espectrofotómetro, a 570 nm, feitas as necessárias diluições com solução de etanol a 50 %.

O cálculo da concentração de cada aminoácido, uma vez estabelecida a sua posição na sequência das fracções eluídas, fez-se por intermédio de uma curva-padrão estabelecida com leucina previamente purificada, corrigido o somatório das densidades ópticas medidas nas diferentes fracções por que se distribuía cada aminoácido, por aplicação de um factor correspondente ao rendimento de cor do aminoácido relativamente à leucina. Utilizaram-se os valores dos rendimentos de cor dos diferentes aminoácidos em relação à leucina, determinados por MOORE e STEIN (4).

No caso particular da prolina, localizada a sua posição por meio de uma cromatografia prévia,

utilizou-se um método colorimétrico baseado no de TROLL e LINDSLEY (12). A cada fracção de 1 cm³ juntou-se consecutivamente 1 cm³ de ácido acético glacial e 1 cm³ do reagente de Chinard. Aqueceram-se seguidamente os tubos para desenvolvimento da reacção de cor num banho de água à ebulição durante 1 hora. Deixaram-se então arrefecer até à temperatura ambiente e procedeu-se à extracção do corante em cada um, com 3 cm³ de benzeno. Mediu-se finalmente a densidade óptica na fase benzénica a 515 nm. O cálculo da concentração deste aminoácido fez-se a partir de uma curva-padrão determinada com o aminoácido puro.

2.7 — DETERMINAÇÃO SEPARADA DE OUTROS AMINOÁCIDOS

2.7.1 — TRIPTOFANA

Para a determinação deste aminoácido utilizou-se a hidrólise alcalina referida atrás. A sua determinação nos hidrolisados fez-se pelo método colorimétrico de JUNEJA, SULE e CHIPALKATTI (13). À solução final do hidrolisado (10 cm³) acidificada com HCl concentrado (15 cm³) juntou-se *p*-dimetilaminobenzaldeído (reagente de Ehrlich) (15 mg) e deixou-se reagir a 5 °C, durante 2 horas. O composto corado foi então revelado com nitrito de sódio (0,5 mg) e a densidade óptica medida a 600 nm. A concentração calculou-se a partir de uma curva-padrão determinada, nas mesmas condições, para o aminoácido puro.

2.7.2 — CISTINA

Utilizou-se o método de SHINOHARA (14), com o reagente de Folin, normalizado pela Comissão Técnica da Federação Internacional das Indústrias de Lanifícios (15). Os hidrolisados de lã são tratados com solução de piro-sulfito de sódio (metabi-sulfito de sódio) a 10 % (p/v) para reduzir a cistina a cisteína e esta é determinada por oxidação com ácido fosfotúngstico, em que se forma um complexo fosfotúngstico de cor azul, cuja densidade óptica se mede a 720-890 nm (utilizámos

720 nm). O método permite também a determinação da cisteína, existente em pequeníssimas quantidades na lã virgem, quando utilizado o reagente fosfotúngstico sem prévia redução do hidrolisado com o sulfito.

2.7.3 — CISTEÍNA

Em virtude das diminutas quantidades do aminoácido existentes na lã utilizou-se, por se obterem com ele resultados mais rigorosos, o método colorimétrico de ELLMAN (11) modificado por SWANEPOEL (16), em que se junta ao hidrolisado (1 cm³), consecutivamente, 10 cm³ de tampão de tris-(hidroximetil)-metilamina 1M a pH 7,4, 1 cm³ do reagente de ácido 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzóico e 20 cm³ de tampão de tris-(hidroximetil)metilamina 3M. A densidade óptica da cor amarela mediu-se a 412 nm.

2.7.4 — ÁCIDO CISTEICO

O ácido cisteico resulta da oxidação da cistina. Verificou-se também a presença deste aminoácido nas lãs consideradas, sobretudo na Merino Saragoço, formado possivelmente por foto-oxidação do resíduo de cistina. Utilizou-se na sua determinação o método de electroforese de baixa tensão desenvolvido por DIEHL (17) e normalizado pela Comissão Técnica da Federação Internacional das Indústrias de Lanifícios (18). O aminoácido, depois de separado dos restantes por electroforese em papel, é tratado, ainda no papel, com o reagente de cádmio-ninidrina; extraída a substância corada com metanol, mede-se a densidade óptica a 500 nm.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na análise da composição aminoácida da lã Merino Corrente branca e da lã Merino Saragoço do Alentejo, por separação cromatográfica de hidrolisados (com excepção da triptofana, determinada separadamente), registam-se no Quadro I. No mesmo quadro se incluem os valores obtidos, respectivamente, por SIMMONDS (1) e por CORFIELD e ROBSON (2) em amostras de um

mesmo tipo de lã Merino australiana (64's) de diâmetro médio semelhante aos das lãs portuguesas que analisámos.

Quadro I

Composição aminoácida da lã Merino Corrente branca e da lã Merino Saragoço do Alto Alentejo

Aminoácido	μmole/grama de lã			
	Merino Corrente branca	Merino Saragoço	Lã Merino Australiana	
			Corfield e Robson (2)	Simmonds (1)
Alanina	538	516	482	415
Arginina	551	568	562	602
Ácido aspártico	548	518	511	503
Cistina (1)	748	656	856	940
Fenilalanina	260	248	248	205
Glicina	759	746	732	692
Ácido glutâmico	1 019	1 081	985	1 019
Histidina	77	77	77	58
Isoleucina	297	289	282	236
Leucina	701	640	678	579
Lisina	239	253	225	191
Metionina	60	60	37	40
Prolina	582	590	590	634
Serina	932	989	1 008	856
Tirosina	309	276	303	353
Treonina	579	587	598	554
Triptofana	48	39	47	102
Valina	529	486	486	427
N. amídico	785	785	785	1 000

(1) Valores obtidos por função aminoácido.

Os valores encontrados neste trabalho são muito semelhantes aos apresentados por CORFIELD e ROBSON, havendo apenas certa discrepância nos teores de alanina, cistina, metionina, serina (no caso da lã Merino branca) e triptofana (no caso da lã Merino Saragoço). Notam-se, no entanto, apreciáveis diferenças nos teores de diversos aminoácidos ao fazer-se a comparação com os resultados da análise de SIMMONDS. Semelhante discrepância existe, aliás, entre os resultados das análises de SIMMONDS e de CORFIELD e ROBSON, já notada por estes últimos autores (2) e considerada por eles como superior ao que se poderia esperar de análises de amostras de lã da mesma proveniência e do mesmo tipo.

Para além da possibilidade de certas discrepâncias se deverem ao uso de diferentes métodos analíticos ou de diferentes técnicas de hidrólise, como se mostrará adiante, as diferenças nos teores dos diferentes aminoácidos deverão atribuir-se à variabilidade da composição aminoácida da fibra, de amostra para amostra. Na realidade, o estudo da estrutura morfológica da fibra de lã mostra que ela não é constituída por uma proteína homogénea e são, pois, perfeitamente admissíveis variações nos teores dos aminoácidos. Efectivamente, SIMMONDS (19) em subsequentes análises da composição aminoácida de amostras de lã provenientes de animais diferentes, da mesma e de diferentes raças, e de diferentes partes do velo de um mesmo animal pôde comprovar a existência de diferenças nos teores dos diversos aminoácidos, embora só as do ácido aspártico, cistina, glicina, fenilalanina, serina e treonina, em amostras provenientes de diferentes animais, se tenham revelado estatisticamente significativas.

Nestas circunstâncias podemos considerar os teores dos aminoácidos encontrados para as lãs portuguesas análogos aos da lã australiana, na generalidade dos aminoácidos, excepto possivelmente nos casos da triptofana, metionina e cistina.

Os resultados obtidos para a triptofana são semelhantes aos de Corfield e Robson, mas nitidamente inferiores aos de Simmonds. Esta discrepância deve atribuir-se ao uso de diferentes métodos, já que nos três trabalhos se determinou a triptofana separadamente dos outros aminoácidos. Simmonds utilizou o método de GOODWIN e MORTON (20)

em que se efectua uma hidrólise rápida da proteína com NaOH 1N, enquanto Corfield e Robson recorreram ao método de MOORE e STEIN (21), baseado numa hidrólise com hidróxido de estrôncio. O próprio SIMMONDS (19) supõe que o método por ele utilizado forneça resultados anormalmente elevados, devendo o teor de triptofana por ele apresentado encarar-se com reserva. Deste modo, a concordância do teor da triptofana, que encontramos para as lãs portuguesas objecto deste estudo, com o apresentado para a lã australiana por Corfield e Robson deve interpretar-se como uma confirmação do resultado destes investigadores. Conclui-se que também no teor deste aminoácido não há diferença sensível entre a lã Merino do Alentejo e a lã Merino australiana.

Por sua vez, o teor de metionina encontrado é substancialmente mais alto do que os dos investigadores britânicos e australiano. Dada a pequeníssima quantidade deste aminoácido existente na constituição da ceratina, é possível que o valor apresentado no Quadro I esteja afectado de apreciável erro e anormalmente elevado.

Passando ao caso da cistina, verifica-se que os teores encontrados por eluição da coluna cromatográfica são consideravelmente inferiores aos valores fornecidos por Corfield e Robson e por Simmonds. Há que referir, no entanto, que o valor dado por Simmonds não é o correspondente ao método cromatográfico mas sim o de uma análise pelo método de Shinohara, pois o valor obtido por aquele método foi inferior em 38 % (sendo, portanto, 583 $\mu\text{mole/g}$) e seria segundo SIMMONDS anormalmente baixo. Este investigador (1) atribuiu o facto à dificuldade em se determinar rigorosamente o teor de cistina no método cromatográfico, em virtude da natureza irregular da banda da cistina e da existência de uma pequena banda desconhecida imediatamente antes da da cistina (que mais tarde se verificou ser de mesocistina (19)), Também CORFIELD e ROBSON (2) observaram que o método de Shinohara conduzia a valores mais altos para o teor de cistina. No entanto, o valor encontrado, por este método (1024 $\mu\text{mole/g}$) foi por eles considerado como excessivamente elevado.

Também STEIN e MOORE (22) haviam observado que o método cromatográfico fornecia valores de

cistina baixos, em comparação com o método de Shinohara, no caso da análise aminoácida da globulina β e da seralbumina bovina, facto que atribuíram aos diferentes tempos de hidrólise utilizados num e noutro caso. (Deste argumento discordam, no entanto, Corfield e Robson, por não terem observado variações no teor de cistina dado pelo método de Shinohara quando fizeram variar o tempo de hidrólise entre 4 e 24 horas.)

Nestas circunstâncias e normalizado entretanto o método de Shinohara para a análise da cistina na lã, procedemos à determinação do teor deste aminoácido em numerosas amostras de lã Merino Corrente branca do Alentejo, por esse método, a fim de estabelecer se o baixo teor de cistina recuperado na eluição dos hidrolisados dessa lã seria uma deficiência da análise cromatográfica ou se corresponderia efectivamente a uma menor proporção deste aminoácido na lã do Alentejo em comparação com a lã Merino australiana.

A cistina tem particular importância na química e tecnologia da lã, em virtude da elevada percentagem deste aminoácido na ceratina, da sua acção reticulante na estrutura molecular da proteína e da sensibilidade que o resíduo aminoácido apresenta às condições climáticas ambientes durante o crescimento da fibra e a diversas condições de processamento utilizadas no fabrico industrial.

A foto-oxidação da lã conduz a um amarelecimento da fibra. MACLAREN (23) mostrou que as fibras amarelecidas, por acção da luz solar ou de irradiação com luz ultravioleta ou de uma lâmpada de xenónio, apresentavam diminuição do teor de cistina e aumento dos teores de cisteína e de ácido cisteico. Embora as pontas das fibras mais afectadas por acções do meio ambiente tivessem sido removidas antes da análise como se referiu atrás, não se pode excluir a hipótese de que mesmo a metade da fibra do lado da raiz tenha sofrido alguma alteração. Efectivamente, as lãs Merino portuguesas apresentam ligeiro tom amarelado em comparação com a lã Merino australiana, o qual poderá ter origem pigmentar, mas poderia também estar relacionado com uma alteração química da fibra, devida a particularidades das condições ambientes e de exposição durante o crescimento.

Por estes motivos, procedemos também à determinação dos teores de cisteína e de ácido cisteico,

conjuntamente com as análises de cistina, pelos métodos referidos na parte experimental. Os resultados obtidos registam-se no Quadro II.

Quadro II

Teores de cistina, cisteína e ácido cisteico na lã Merino Corrente branca do Alentejo

Aminoácido	μ mole/grama de lã	
	Merino Corrente Alentejo	Merino australiano (Maclaren (23))
Cistina (1)	944 (a)	978
Cisteína	15 (b)	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ (hidrolisados)} \\ 22 \text{ (fibra intacta)} \end{array} \right.$
Ácido cisteico	25 (c)	14

(1) Valores obtidos por função aminoácido.

(a) Coeficiente de variação = 5,6 %.
Intervalo de confiança $\pm 32 \mu$ mole/g (95 % prob.).

(b) Coeficiente de variação = 2,9 %.
Intervalo de confiança $\pm 0,3 \mu$ mole/g (95 % prob.).

(c) Coeficiente de variação = 11,9 %.
Intervalo de confiança $\pm 3 \mu$ mole/g (95 % prob.).

O teor de cistina encontrado pelo método de Shinohara é muito semelhante ao apresentado por Simmonds (Quadro I) para a lã Merino australiana e também ao dado por Maclaren para um tecido de lã do mesmo tipo. Temos de concluir, pois, que o baixo teor de cistina obtido na análise por separação cromatográfica se deve a incompleta recuperação do aminoácido na eluição e que ainda no caso deste aminoácido a lã Merino do Alentejo não difere significativamente da lã Merino australiana.

Pelo que respeita à cisteína, o valor obtido corresponde ao pequeno teor deste aminoácido existente na lã. Ainda que MACLAREN (23) a não tenha encontrado nos hidrolisados que analisou, facto que atribuiu a oxidação do aminoácido durante a hidrólise, o teor por nós determinado está de acordo com o obtido por aquele investigador para a fibra intacta pelo método de LEACH (24) e com os apresentados por outros autores (25).

No caso do ácido cisteico, o valor obtido é da ordem de grandeza do apresentado por Maclaren para o tecido de lã Merino australiano no estudo do fotoamarelecimento referido e dos apresentados por SATLOW (26) para dois tipos de lã Merino australiana (16 e 22 μ moles/grama de lã). Embora este aminoácido possa ter resultado de ligeira foto-oxidação da lã, tem de pôr-se de parte este fenómeno como origem do tom amarelado das lãs Merino do Alentejo, já que as lãs da Austrália têm sensivelmente o mesmo teor de ácido cisteico e de cistina.

Passando à comparação da lã Merino Saragoço com a lã Merino branca, verifica-se pelo Quadro I que os teores dos diferentes aminoácidos são bastante semelhantes nas duas lãs, embora se notem diferenças mais apreciáveis (possivelmente não

fibras pigmentadas: um tom escuro, um tom médio e um tom claro.

No estudo do teor de cistina das lãs pigmentadas pelo método de Shinohara, procedemos a determinações separadas em fibras dos três tons referidos. Os resultados registam-se no Quadro III.

Os resultados obtidos indicam forte diminuição do teor de cistina nas fibras mais claras, como seria de esperar de uma acção foto-oxidativa sobre as fibras, que provocaria essencialmente a alteração dos resíduos de cistina. Que esta oxidação se produz comprova-o o maior teor de ácido cisteico que se observa nos tons mais claros relativamente ao castanho-escuro. Os teores de cistina e ácido cisteico obtidos no tom castanho-escuro são semelhantes, no entanto, aos observados na lã Merino branca.

Quadro III

Teores de cistina e ácido cisteico na lã Merino Saragoço do Alentejo

Aminoácido	μ moles/grama		
	Tom escuro	Tom médio	Tom claro
Cistina (1)	948 \pm 40 (95 % P. CV = 3,6 %)	798 \pm 96 (95 % P. CV = 9,9 %)	590 \pm 50 (95 % P. CV = 6,9 %)
Ácido cisteico	18 \pm 1 (95 % P. CV = 8,7 %)	30 \pm 2 (95 % P. CV = 8,4 %)	47 \pm 4 (95 % P. CV = 7,9 %)

(1) Valores obtidos por função aminoácido.

significativas) nos teores de ácido glutâmico, serina e tirosina. É notório, no entanto, uma menor percentagem de cistina. Este menor teor de cistina recuperado na eluição cromatográfica, relativamente à lã branca, e a observação de que as fibras se apresentavam bastante branqueadas nas pontas removidas antes da análise, levou à suspeita de que nesta lã haveria uma acção foto-oxidativa pronunciada, devida à maior absorção de energia radiante pelas fibras pigmentadas. Verificou-se efectivamente que no mesmo velo, mesmo excluídas as pontas das fibras, fortemente branqueadas, se podiam seleccionar três tons bem distintos de

Por seu turno, o aumento do teor de ácido cisteico na passagem do tom castanho-escuro para o tom mais claro é muito inferior ao que seria de esperar do decréscimo observado no teor de cistina. Isto sugere que os resíduos de cistina atacados por acção fotoquímica não seriam transformados exclusivamente em ácido cisteico, mas que se dariam também outras transformações. Sabe-se efectivamente que a degradação fotolítica da cistina é bastante complexa, produzindo-se não só cisão da ligação S-S, mas também das ligações C-N e C-S (27).

À luz da informação trazida pelos teores de cistina

nos três tons de lã pigmentada, sobre a degradação foto-oxidativa deste aminoácido, tem possivelmente de considerar-se como significativos os mais baixos teores de triptofana, tirosina e fenilalanina observados na lã Saragoço, relativamente à lã branca, já que diversos autores (23, 28, 29) verificaram que estes resíduos aminoácidos eram parcialmente destruídos durante a irradiação das fibras com luz solar ou com luz ultravioleta.

AGRADECIMENTOS

Manifestamos o nosso reconhecimento ao Dr. Alfredo P. Gouveia, pelas indicações sobre o funcionamento da montagem, da sua autoria, para a separação cromatográfica de hidrolisados de proteínas;

à Junta Nacional dos Produtos Pecuários, Lisboa, o amável fornecimento de amostras de diversos tipos de lãs nacionais;

à Federação Nacional dos Industriais de Lanifícios, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo a um de nós (M. L. F.) para estudos de especialização têxtil;

ao Director do Laboratório Químico e do Centro de Estudos de Química, Professor Doutor Andrade de Gouveia, o seu especial interesse pelo desenvolvimento destes estudos e a sua integração no Projecto de Investigação em Química Orgânica (CQ1) patrocinado pelo Instituto de Alta Cultura.

BIBLIOGRAFIA

1. Simmonds, D. H., *Australian J. Biol. Sci.*, **7**, 98 (1954).
2. Corfield, M. C. e Robson, A., *Biochem. J.*, **59**, 62 (1955).
3. Moore, S. e Stein, W. H., *J. Biol. Chem.*, **192**, 663 (1951).
4. Moore, S. e Stein, W. H., *J. Biol. Chem.*, **211**, 893 (1954).
5. Moore, S., Spackman, D. H. e Stein, W. H., *Anal. Chem.*, **30**, 1185 (1958).
6. Gouveia, A. P. e Gouveia, A. J. A., em Junta de Investigações do Ultramar, «Estudos Científicos em Homenagem ao Prof. Dr. Carrington da Costa», Lisboa, 1962, p. 41.
7. Moore, S. e Stein, W. H., *J. Biol. Chem.*, **176**, 367 (1948).
8. Chinard, F. P., *J. Biol. Chem.*, **199**, 91 (1952).
9. Heilmann, J., Borrolier, J. e Watzke, E., *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.*, **309**, 219 (1957).

10. Folin, O. e Marenzi, A. D., *J. Biol. Chem.*, **83**, 103 (1929).
11. Ellman, G. L., *Arch. Biochem. Biophys.*, **82**, 70 (1959).
12. Troll, W. e Lindsley, J., *J. Biol. Chem.*, **215**, 655 (1955).
13. Juneja, K. K., Sule, A. D. e Chipalkatti, V. B., *Textile Res. J.*, **38**, 461 (1968).
14. Shinohara, K., *J. Biol. Chem.*, **109**, 655 (1935).
15. International Wool Textile Organization, Standard 15-66, «Method for the Colorimetric Determination of Cystine plus Cystein in Wool Hidrolisates», Ed. International Wool Secretariat, Research Dept., Londres, 1966.
16. Toit, E., Van Rensburg, N. N. J. e Swanepoel, O. A., *J. African Chem. Inst.*, **27**, 52 (1965).
17. Diehl, J. F., *Anal. Chem.*, **31**, 1204 (1959).
18. International Wool Textile Organization, Standard 23-70, «Method for Determining the Cysteic Acid Content of Wool Hydrolisates by Paper Electrophoresis/Colorimetry», Ed. International Wool Secretariat, Research Dept., Londres, 1970.
19. Simmonds, D. H., *Proc. 1st Intern. Wool Textile Res. Conf., Vol. C, Part I*, 65 (1956).
20. Goodwin, T. W. e Morton, R. A., *Biochem. J.*, **40**, 628 (1946).
21. Moore, S. e Stein, W. H., *J. Biol. Chem.*, **178**, 53 (1949).
22. Stein, W. H. e Moore, S., *J. Biol. Chem.*, **178**, 79 (1949).
23. Maclaren, I. A., *Textile Res. J.*, **33**, 773 (1963).
24. Leach, S. J., *Australian J. Chem.*, **13**, 547 (1960).
25. Meichelbeck, H., Hack, A. G. e Sentler, C., *Z. Ges. Textil-Ind.*, **70**, 242 (1968).
26. Satlow, G., «Charakteristische Eigenschaften von Rohwollen», Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Colónia, 1962.
27. Asquith, R. S. e Hirst, L., *Biochim. Biophys. Acta*, **184**, 345 (1969).
28. Inglis, A. S. e Lennox, F. G., *Textile Res. J.*, **33**, 431 (1963).
29. Asquith, R. S., Hirst, L. e Rivett, D. E., *Applied Polymer Symposia*, **18**, 333 (1971).

ABSTRACT

The results of amino acid analyses of two important types of Portuguese fine wools by ion exchange chromatography are reported. No significant differences were found between the amino acid composition determined for these wools and the ones reported by Simmonds and Corfield and Robson for Australian Merino 64's quality wool.

A separate study of the cystine and cisteic acid contents by specific methods shows them to be similar to the ones reported by Australian workers for the Australian merino wool.

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. MANUELA QUEIMADO

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



SOLUBILITY PRODUCTS OF LANTHANIDE FLUORIDES

The solubility products of the lanthanide fluorides at 25.0 °C and $p = 0.1$ (NaNO_3) have been measured using a fluoride ion specific electrode. Consistent values were obtained after aging of the precipitates for 5-10 days. The pK_s values decrease from 18.9 for lanthanum to 15.0, for lutecium fluorides. This trend is in agreement with that to be expected from a theoretical treatment of the thermodynamic parameters involved, using a Born-Haber cycle and Kapustinskii's equation to estimate the thermochemical radii of rare earth ions.

1 — INTRODUCTION

The lanthanide elements have attracted much attention in the last few years not only for reasons related to the increasing number of applications in metallurgy and electronic devices but also for the peculiarities of their chemistry which, in many aspects, is still not well understood.

The lack of reasonable quantities of sufficiently pure compounds of these elements has been partly responsible for the neglect of research in this area, which, furthermore, was considered rather uninteresting face to the spectacular developments that took place in the chemistry of the main transition series.

The development of better separation methods, using either ion-exchange or fractional precipitation techniques, solved the problems of price and supply but, at the same time, several questions related to the particularities of the electronic distribution in the lanthanides and its effect on the relative sizes of the respective ions, the anomalies registered in the properties of many of their compounds and, more recently, the possibility of their use as probes for alkali and alkaline-earth metals in biological systems, aroused widespread interest in the chemistry of those elements and several studies have been undertaken to elucidate different aspects of their behaviour.

One of the problems which has called for some attention is that of the correlation between the free-energies of formation of several species — hydrated ions, complexes of various ligands, sparingly soluble salts — and the atomic number of the elements. Unlike what seems to be rather general for the main transition metals, such correlations are here most variable: sometimes, the free energies of formation increase with the atomic number, sometimes they decrease and still other times non-systematic variations are obtained.

Many explanations have been advanced for this behaviour and some generalisations have been put forward, particularly for the formation of sparingly soluble salts. Hence, it is generally assumed that the solubility of the lanthanide salts increase with the atomic number when the anion of the salt considered derives from a strong acid and decreases with the atomic number in the opposite case (1). As examples, one may quote the case of the lantha-

nide sulfates (solubility increases with atomic number) and those of the hydroxides and dimethylphosphates (solubility decreases with atomic number).

This generalisation is not satisfactory for many exceptions are known and the division strong acid-weak acid is not a clear-cut one. We have thus decided to undertake a study of the problem and try to formulate it more adequately in precise thermodynamic terms. The fluorides were chosen for this first study due to a combination of reasons which include the fact that hydrofluoric acid is a moderately strong acid, the fact the F^- in solution penetrates the internal hydration sheath of the lanthanide ions, contrarily to what happens with many other inorganic anions, the fact that fluoride selective precipitation of lanthanides is a separation technique with practical importance and, last but not the least, the recent availability of reliable solid state fluoride specific electrodes.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTS

The oxides of the lanthanide elements, of purity above 99.9 %, were ignited at 800-900 °C, cooled in a desiccator, accurately weighed to give 0.035M solutions and dissolved in the minimum amount of HNO_3 . The excess of acid was removed by repeated evaporation to dryness in a steam bath.

Sodium fluoride was of Analar grade; all water used in this work was deionised.

2.2 — INSTRUMENTS

All measurements were made with a Beckman Research pH meter equipped with an ORION solid-state fluoride electrode and an ORION sleeve calomel reference.

2.3 — TECHNIQUE

Since titration techniques proved to be subject to a number of errors and are exceedingly time-

consuming to achieve reproducible results, a batch procedure was adopted, which gave quite satisfactory results.

Equal samples of a 0.035M solution of sodium fluoride were measured into double walled cells with an inner polyethylene lining with thermostated circulating water at 25 °C and an excess of a 0.035M solution of lanthanide nitrate was added with stirring.

The total volume was adjusted with distilled water to which the calculated amount of $NaNO_3$ was added to keep the ionic strength to 0.1M the precipitates formed were left to age with occasional stirring and the potential was measured after regular intervals until a constant value was obtained. This took usually between 4 and 10 days and permanent stirring didn't make appreciable change although it shortened the period required for equilibrium to be reached.

pH values were also measured and found to be of the order of 5; although some of the fluoride is in the form of HF this doesn't cause any problem, since the electrode was calibrated in free F^- concentration; on the other hand, the correction in the concentration of lanthanide ion due to the solubilisation of the respective fluoride was found to be negligible face to the excess of precipitant used.

The main difficulties derived from the lack of strict compliance of the fluoride electrode with Nernst's law below $[F^-] < 10^{-5}$ and a certain tendency for decreasing reproductibility at low fluoride concentrations. For these reasons the values of the solubility products obtained in the present work are more precise for the heavier and more soluble lanthanide fluorides than for the lighter and less soluble ones, although the errors in the last case are not likely to exceed 0.3 units in pK_s values.

3 — CALCULATIONS

Solubility products were calculated at 0.1M ionic strength and 25.0 °C temperature as $K_s = [M^{3+}][F^-]^3$; $[M^{3+}]$ was determined from the excess of tritrant used and $[F^-]$ from the calibration curve for the fluoride electrode, which was repeated

before final measurements were made. Each value of K_s presented is the mean of 4 different sets of experiments, in which 50 %, 75 %, 125 % and 175 % excess of lanthanide nitrate was used relatively to the fluoride present.

Thermodynamic solubility products $K_s^0 = (M^{3+})(F^-)^3$ were obtained using the expression $K_s^0 = \frac{K_s}{f_{\pm}^4}$ where the activity coefficient f_{\pm} may be calculated with reasonable approximation by Davies' expression:

$$\log f_{\pm} = -A |Z_i Z_j| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right)$$

4 — RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained in the present work are summarized in Table I and pK_s values are correlated with the atomic number of the lanthanides in fig. 1. The precision of the determinations is of the order of ± 0.3 pK unit for the lighter lanthanides and ± 0.1 pK for the heavier ones.

As it can be seen in the figure, pK_s values decrease

with the atomic number of lanthanides, corresponding to an increase of the solubility of the heavier fluorides. The values of pK_s for LaF_3 and EuF_3 are higher than those obtained by Lingane for the freshly precipitated fluorides (respectively 17,9 and 16,7) (2) which are obtained in a hydrated sometimes colloidal, metastable form. Titration curves obtained using this author's technique exhibited a pronounced tendency to shift to higher potentials after the equivalence point, which corresponds to a decrease in solubility.

The trend represented in fig. 1 is in agreement with that referred for the sparingly soluble salts derived from the anions of strong acids, which is not exactly the case with hydrofluoric acid since its pK_a is of the order of 3.2. On the other hand, in terms of the lattice energies of the different fluorides, one would expect that solubility decreased with the atomic number, since the lanthanide ions decrease in size and the lattice energy is inversely proportional to the sum of the anion and the cation radii.

Both arguments are, however, rather crude, because solubility is the result of a complex process which may be visualised with the help of a Born-Haber

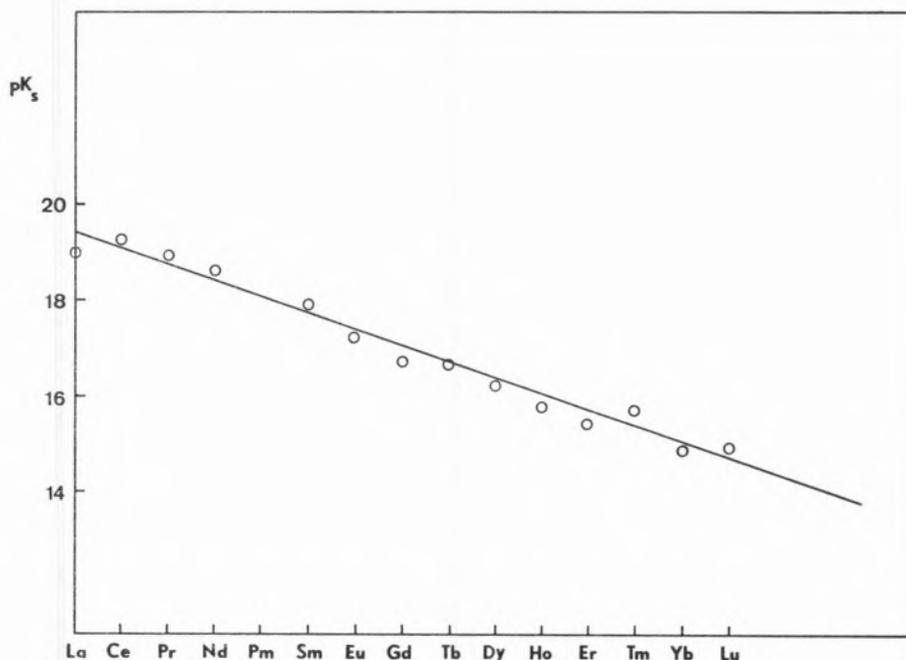


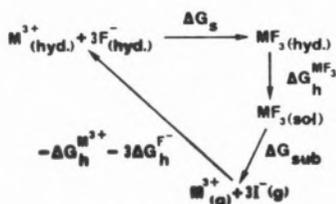
Fig. 1
Variation of pK_s with atomic number for the series of lanthanide fluorides.

Table I

Stoichiometric and thermodynamic solubility products of lanthanide fluorides . $T = 25.0^\circ\text{C}$. $\mu = 0.1\text{ M}$

Lanthanide	K_s	pK_s	K_s°	pK_s°
La	1.19×10^{-19}	18.9 (2)	6.19×10^{-21}	20.2
Ce	5.58×10^{-20}	19.2 (5)	2.90×10^{-21}	20.5
Pr	1.09×10^{-19}	18.9 (6)	5.69×10^{-21}	20.2
Nd	2.36×10^{-15}	18.6 (3)	1.23×10^{-20}	19.9
Sm	1.01×10^{-18}	17.9 (9)	5.27×10^{-20}	19.3
Eu	5.98×10^{-18}	17.2 (2)	3.11×10^{-19}	18.5
Gd	1.58×10^{-17}	16.8 (0)	8.22×10^{-19}	18.1
Tb	1.85×10^{-17}	16.7 (3)	9.61×10^{-19}	18.0
Dy	4.67×10^{-17}	16.3 (3)	2.43×10^{-18}	17.6
Ho	1.33×10^{-16}	15.8 (7)	6.93×10^{-18}	17.2
Er	2.96×10^{-16}	15.5 (3)	1.54×10^{-17}	16.8
Tm	1.50×10^{-16}	15.8 (2)	7.82×10^{-18}	17.1
Yb	9.62×10^{-16}	15.0 (2)	5.00×10^{-17}	16.3
Lu	8.42×10^{-16}	15.0 (7)	4.38×10^{-17}	16.4

cycle (in which one assumes that the value of pH is such that no HF is formed):



The meaning of the symbols is as follows:

ΔG_s — Gibbs' free energy of dissolution of MF_3

$\Delta G_h^{M^{F_3}}$ — Gibbs' free energy of hydration of MF_3

ΔG_{sub} — Gibbs' free energy of sublimation of the lattice into the separate gaseous ions at 1 atm

$\Delta G_h^{M^{3+}}$, $\Delta G_h^{F^-}$ — Gibbs' free energy of hydration of gaseous ions

According to the first principle of thermodynamics

$$\Delta G_s + \Delta G_h^{M^{F_3}} + \Delta G_{\text{sub}} - \Delta G_h^{M^{3+}} - 3\Delta G_h^{F^-} = 0 \quad (1)$$

One may admit that $\Delta G_h^{M^{F_3}}$ can be disregarded, since the solids have been found to be anhydrous; hence, if ΔG_s is replaced by $-2.303\text{ RT } pK_s^\circ$,

$$2,303\text{ RT } pK_s^\circ = \Delta G_{\text{sub}} - \Delta G_h^{M^{3+}} - 3\Delta G_h^{F^-} \quad (2)$$

If all the Gibbs free energies are known, pK_s° values for the several lanthanide fluorides can be derived and their order compared with that obtained from direct determinations.

Now $\Delta G_h^{F^-} = 103.1\text{ Kcal/mole}$ in the absolute scale ($\Delta G_h^{H^+} = 0$) and the Gibbs' free energies of hydration of the lanthanides can be approximated by the equation:

$$\Delta G_h^{M^{3+}} = -163,9 \cdot \frac{Z^2}{r_{\text{ef}}}\text{ Kcal/mole} \quad (3)$$

where Z is the charge of the ion and r_{ef} their effective radii, which equals the Pauling's crystalline radii plus 0.75 \AA (4).

The Gibbs' free energy of sublimation of the lattice G_{sub} may be calculated by the expression (3)

$$G_{\text{sub}} = \frac{287.2(a+c)Z^+ \cdot Z^-}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{0.345}{r^+ + r^-}\right) - 7,4(a+c) \quad (4)$$

where the lattice energy is given by Kapustinskii

Table II

Comparison of «Thermochemical» and Pauling's ionic radii of rare earth ions

Lanthanide	pK_s^0 experimental	$G_{hid}^{M^{3+}}$ kcal/mole	r^+ Pauling Å	r^+ experimental Å	$r^+ - r^-$ Pauling exp. Å
La	20.2	776.4	1.15	1.26	0.11
Ce	20.5	793.1	1.11	1.21	0.10
Pr	20.2	801.7	1.09	1.19	0.10
Nd	19.9	806.1	1.08	1.18	0.10
Pm	—	—	—	—	—
Sm	19.3	824.1	1.04	1.14	0.10
Eu	18.5	828.7	1.03	1.13	0.10
Gd	18.1	833.4	1.02	1.12	0.10
Tb	18.0	842.9	1.00	1.08	0.08
Dy	17.6	847.8	0.99	1.09	0.10
Ho	17.2	857.6	0.97	1.06	0.09
Er	16.8	862.6	0.96	1.05	0.09
Tm	17.1	867.7	0.95	1.04	0.09
Yb	16.3	872.8	0.94	1.03	0.09
Lu	16.4	878.1	0.93 —	1.05	0.12

equation since the Madelung constant for the structures of rare earth fluorides is unknown and, therefore, the more rigorous Born-Mayer equation cannot be used.

In this expression a and c are the stoichiometric coefficients of the compound (in the case of MF_3 , $a = 3$ and $c = 1$), Z^+ and Z^- are the charges and r^+ , r^- the radii of the cation and the anion.

A problem arises concerning the most adequate values to be used for $r^+ + r^-$, since the rare earth fluorides crystallize in two types of structure, one hexagonal (La to Sm) and the other orthorhombic (Sm to Lu) and in both cases there are two different $M^{3+} - F^-$ distances (5); furthermore, the

radii for the M^{3+} ions have been tabulated from results obtained with different compounds, namely the oxides.

In this conditions it is interesting to adopt the experimental pK_s^0 values and calculate «thermochemical» radii for the rare earth ions from equation 4 to be compared with the tabulated Pauling's ionic radii — Table II.

As it is shown the deviations among the several pairs of values are of the order of only 0.1 Å and practically constant; it is then reasonable to assume that the use of Kapustinskii's equation is legitimate, given the approximations of all the calculations.

The thermochemical radii decrease from La^{3+} to Lu^{3+} , hence the order of experimental $\text{p}K_s$ is correct and explained on the basis of the combined effects of lattice and hydration energies.

It is interesting to note that although the lanthanide fluorides crystallize in two different structure types already referred to, there seems to be no appreciable differences in behaviour. The solubility of both types of species should then be of the same order of magnitude; on the other hand the empirical assumption of higher solubilities for the lanthanide salts derived from strong (and moderately strong) acids receives some support. However this cannot be taken as a general rule since cases are known of weak acids (such as carbonic and oxalic acids) whose lanthanide salts also exhibit increasing solubility with the increase in atomic number. Since in these cases the formation of protonated species has to be considered there may not be any real contradiction, but the theoretical derivation of the equation necessary to calculate solubility products is rather involved and the lack of adequate data prevents its use for prediction or comparison purposes.

REFERENCES

1. Phillips, C. S. G. and Williams, R. J. P., «Inorganic Chemistry», Vol. 2, Oxford at the Clarendon Press, Oxford, 1966, p. 112.
2. Lingane, J. J., *Anal. Chem.*, **40**, 935 (1968).

3. Johnson, D. A., «Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry», Cambridge University Press, Cambridge, 1968, Chapt. 5.
4. Harvey, K. B. and Porter, G. B., «Physical Inorganic Chemistry», Addison Wesley Publ. Co., Reading, Mass., 1963, pp. 332-333.
5. Phillips, C. S. G. and Williams, R. J. P., «Inorganic Chemistry», Vol. 2, Oxford at the Clarendon Press, Oxford, 1966, p. 109.

RESUMO

Utilizando um eléctrodo específico para o ião fluoreto mediram-se os produtos de solubilidade dos fluoretos dos lantanídeos à temperatura de 25 °C e força iónica = 0,1 (NaNO_3). Deixando envelhecer os precipitados durante 5 a 10 dias obtêm-se valores de $\text{p}K_s$ bastante concordantes. Os valores de $\text{p}K_s$ diminuem desde 18,9 para o fluoreto de lantânio até 15,0 para o fluoreto de lutécio. Esta tendência está de acordo com o que seria de esperar a partir dum tratamento teórico dos parâmetros termodinâmicos envolvidos usando um ciclo de Born-Haber assim como a equação de Kapustinskii para determinar os raios termodinâmicos dos iões dos lantanídeos.

M. DEODATA AZEVEDO*

RUTE GOMES COSTA

M. TERESA VILHENA

Department of Chemistry
Faculty of Sciences
Lisbon
and
Institute Rocha Cabral*
Lisbon



ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES

I—Complexes formed by malate and aspartate with molybdenum and uranyl ions

The ORD curves of malate and aspartate at two pH values and those of molybdate-malate, molybdate-aspartate, uranyl-malate, uranyl-aspartate were obtained. The identity of ORD curves with different molar ratios metallic ion/aspartate suggests the existence of only one complex molybdate-aspartate and uranyl-aspartate. With malate, the ORD curves suggest the existence of more than one complex molybdate-malate and uranyl-malate. In four cases the complexation increases \varnothing of the carboxylic ion.

1 — INTRODUCTION

Complexation of heavy metals by optically active compounds of biological interest has been the concern of several authors (1-5). In this work it is intended to compare the optical activity of malic and aspartic acids in the presence of both molybdate and uranyl ions. The two acids were chosen in view of their similar structures, differing only by the presence of an amino group in aspartic acid instead of the hydroxyl group of malic acid.

2 — MATERIAL AND METHODS

The experimental data of optical rotatory dispersion (ORD) were obtained with a spectropolarimeter Perkin-Elmer 141 M, equipped with sodium and mercury lamps.

L-malic and L-aspartic acids (ANALAR) were reagents obtained from Sigma Chemical Co., and E. Merck E. G. The metallic ions were employed under the forms of sodium molybdate and uranyl nitrate (pro-analysis) from B. D. H.

In all experiments, Job's method was followed, i.e., the sum of the concentrations of both components was kept constant, while the molar ratios metallic ion/carboxylic ion were increased from 1/9 to 9/1. These conditions were used with the intention of finding a wave length at which a Job's plot would show some inflections points, corresponding to the molar fractions concerning the metallic ion present in a complex.

In all experiments the temperature was 26 °C.

3 — RESULTS

In some cases, the strong absorbancy of some solutions did not allow the correct determination of the optical rotation below certain wave lengths. So, the present results will be limited to the range of wave lengths which permitted an accurate result.

The solutions of malate and aspartate were moderately acidic. Acetic acid and sodium hydroxyde were used to adjust the pH to the chosen value.

3.1 — MOLYBDATE

Figs. 1 and 2 show, respectively, the ORD curves of molybdate-malate, at pH = 3.5 and molybdate-aspartate at pH = 4.6, at three different molar ratios molybdate/carboxylic ion and of the carboxylic ion alone. The main difference between the curves corresponding to malate and those relating to aspartate are as follows:

- a) the maximum value of the molar rotation ($\Phi = \frac{[\alpha]}{M} \times 100$) observed for molybdate-aspartate is only $\Phi = +102^\circ$, at $\lambda = 365.0$ nm,

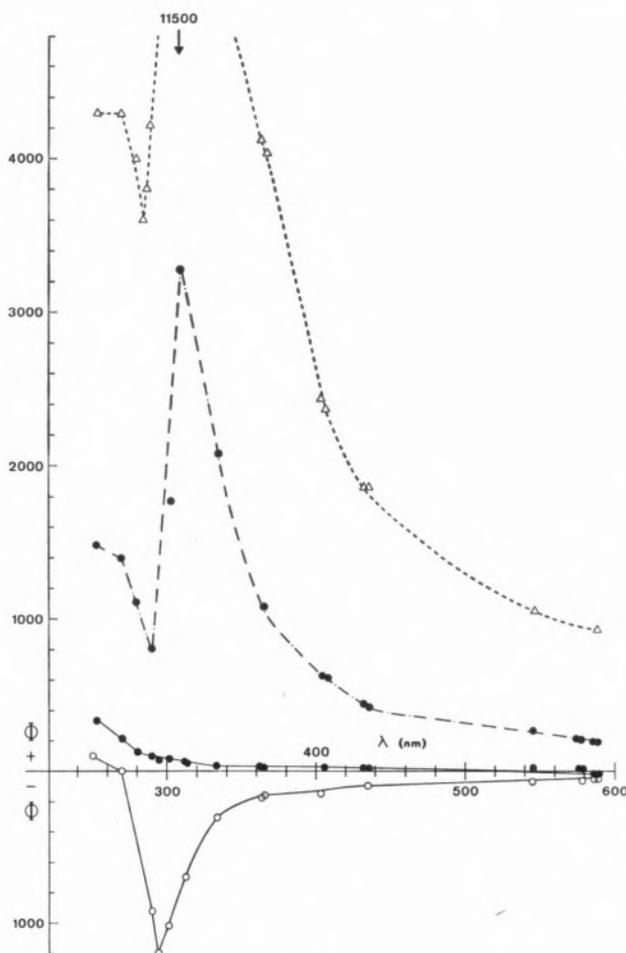


Fig. 1

$[Molybdate] + [Malate] = 0.05M$
pH = 3.5

- Malate 0.05M
- Molar ratio Molybdate/Malate = 3/7
- Molar ratio Molybdate/Malate = 1/1
- △-△- Molar ratio Molybdate/Malate = 7/3

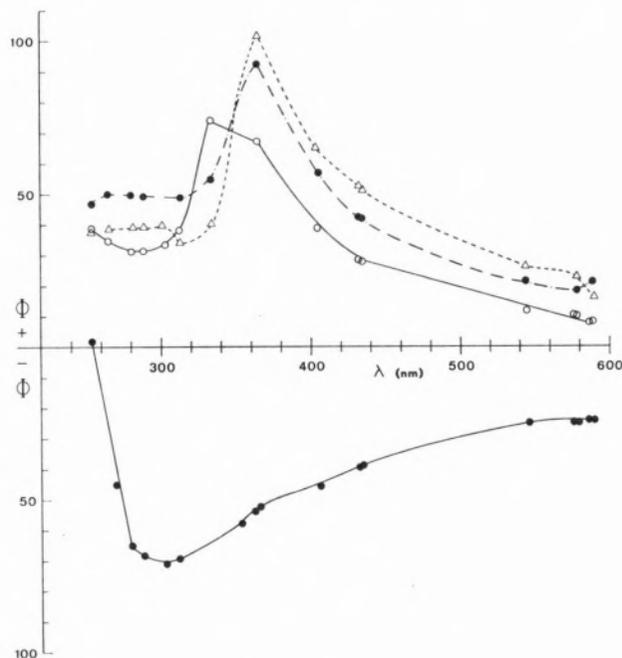


Fig. 2

$[Molybdate] + [Aspartate] = 0.05M$
pH = 4.6

- Aspartate 0.05M
- Molar ratio Molybdate/Aspartate = 1/4
- Molar ratio Molybdate/Aspartate = 1/1
- △-△- Molar ratio Molybdate/Aspartate = 2/1

while for molybdate-malate, at $\lambda = 309$ nm, $\Phi = +11,500^\circ$;

- b) the curves for molar ratios molybdate/aspartate, higher than 1/1 are all identical but with malate the curves present different shapes according to the molar ratios. In any case, a well defined Cotton effect was observed.

3.2 — URANYL

Figs. 3 and 4 present the ORD curves of malate, at pH = 2.7, and aspartate at pH = 3.7, alone and in the presence of three molar fractions of uranyl.

The differences between the ORD curves of malate and aspartate, alone, at two pH values: 2.7 and 3.5 for malate, and 3.7 and 4.6 for aspartate, must be emphasized.

The ORD curves for molar ratios uranyl/aspartate 1/4 and higher values have a peak at the same

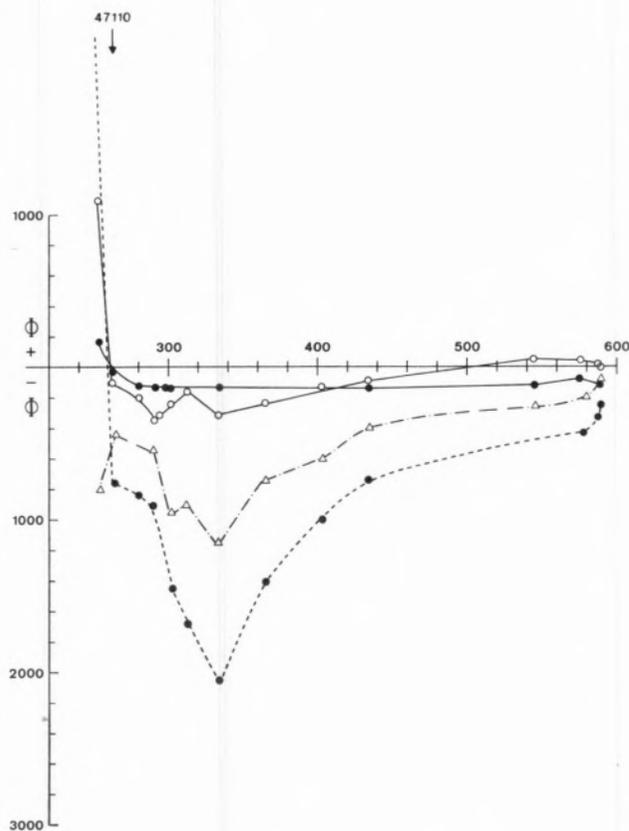


Fig. 3
 $[Uranyl] + [Malate] = 0.01M$
 $pH = 2.7$

- Malate 0.01M
- Molar ratio Uranyl/Malate = 1/2
- △-△- Molar ratio Uranyl/Malate = 1/1
- Molar ratio Uranyl/Malate = 2/1

wave length ($\lambda = 365$ nm), and Φ increases up to $+282^\circ$ for the ratio 2/1, while for uranyl/malate, between the ratios 1/2 and 2/1, the curves have a trough at 335 nm. When the ratio increases, Φ , at this wave length, becomes less negative, but the curves keep almost the same shape. For the carboxylic ions Φ is always smaller, in absolute value, than it is for their complexes (figs. 1-4).

4— CONCLUSIONS

These results show that the substitution of an hydroxyl group by an amino group has a strong influence on the optical activity of the substance. In fact, while the ORD curves of malate, alone,

at $pH = 2.7$, is displaced for negative values of Φ , in relation to the ORD curve of malate at $pH = 3.5$, the opposite effect is observed with aspartate: at the lower pH (3.7) the ORD curve is displaced to less negative values than those of the ORD curve at the higher pH (4.6). In fact, it is known that a solution of an L-amino acid becomes more dextrorotatory (or less levorotatory), as the pH decreases.

The similarity of the ORD curves of molybdate-aspartate for molar ratios higher than 1/1 and of uranyl-aspartate for molar ratios higher than 1/4, can be interpreted as due to the presence of only one complex in each case.

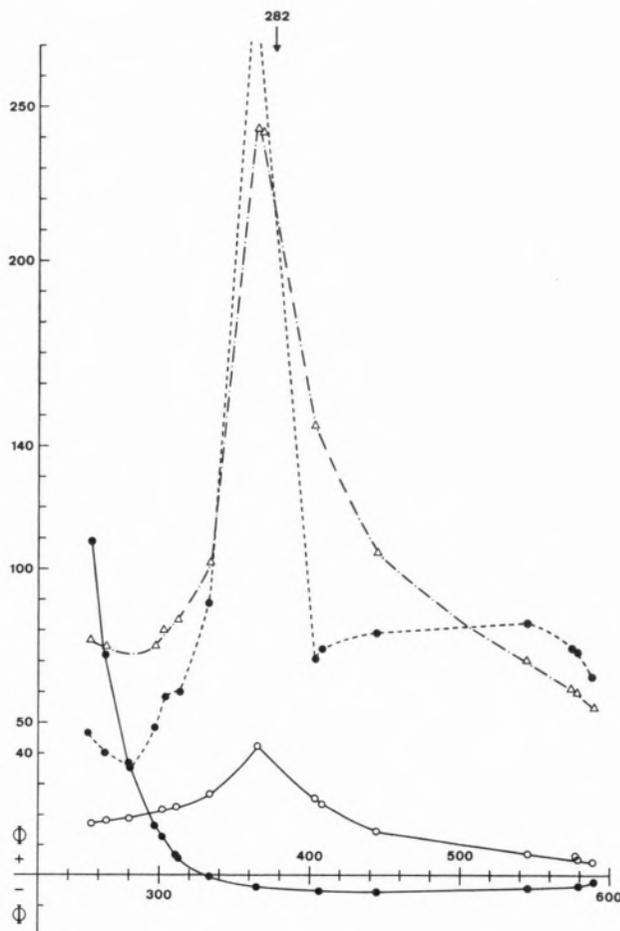


Fig. 4
 $[Uranyl] + [Aspartate] = 0.05M$
 $pH = 3.7$

- Aspartate 0.05M
- Molar ratio Uranyl/Aspartate = 1/4
- △-△- Molar ratio Uranyl/Aspartate = 1/1
- Molar ratio Uranyl/Aspartate = 2/1

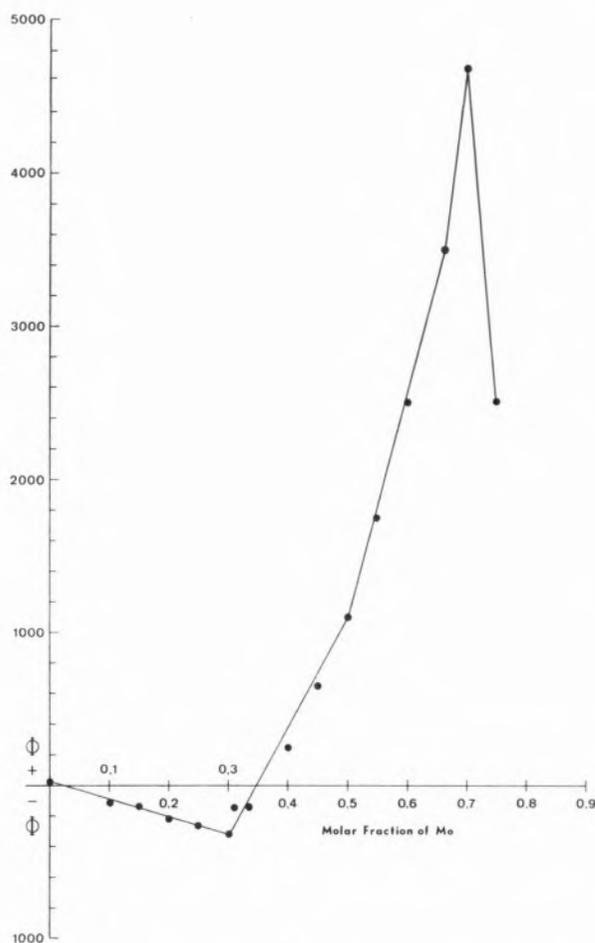


Fig. 5

Job's plot of molybdate-malate at $\lambda = 365 \text{ nm}$; $\text{pH} = 3.5$
 $[\text{Molybdate}] + [\text{Malate}] = 0.05\text{M}$

The large difference between the ORD curves of malate in presence of several molar fractions of either molybdate or uranyl (6) suggest the formation of more than one complex, at least, in molybdate-malate system.

Fig. 5 represents a Job's plot at $\lambda = 365 \text{ nm}$, for several molar fractions of molybdate. The points of maximum and minimum at, respectively, molar fractions 0.3 and 0.7 are in agreement with previous results (4, 5). It suggests the existence of two complexes formed by MoO_4^{2-} and/or by paramolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ions with malate. The complex behaviour of molybdate ions renders it difficult, at present, to reach any definite conclusion.

Our experimental conditions did not enable us to confirm the existence of molybdate-malate

complexes 1:1 and 1:2 proposed by VOELTER and al. (3), under unknown conditions.

The ORD observed at the wave lengths correspondent to sodium and mercury lamps, in the four cases studied, is not enough to advance hypothesis on probable correlation between the complex conformation and optical activity. However, these are only preliminary results and they will be followed by others obtained at other wavelenghts with deuterium and quartz-iodine lamps. We hope, then, to obtain more expanded curves which certainly will allow us to reach further conclusions.

ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to the Instituto de Alta Cultura for the support of this work through the Research Project LQ 4.

REFERENCES

1. Baillie, M. J. and Brown, D. H., *J. Chem. Soc.*, 3691 (1961).
2. Jacobsohn, K. and Azevedo, M. D., *Rev. Port. Quím.*, 7, 8 (1965).
3. Voelter, W., Bayer, E., Barth, G., Bunnenberg, E. and Djerassi, C., *Chem. Ber.*, 102, 2003 (1969).
4. Azevedo, M. D., Costa, R. G. and Jacobsohn, K., XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, Lisboa, 1970.
5. Azevedo, M. D., Costa, R. G. and Jacobsohn, K., *Enzymologia*, 43, 105 (1972).
6. Mariano, S. and Gil, V. M. S., *Mol. Phys.*, 17, 303 (1969).

RESUMO

Obtiveram-se as curvas de dispersão rotatória óptica (ORD) do malato e do aspartato a dois valores de pH e as de molibdato-malato, molibdato-aspartato, uranilo-malato e uranilo-aspartato. A semelhança das curvas com diferentes razões molares ião metálico/aspartato faz admitir a existência de um único complexo molibdato-aspartato e uranilo-aspartato. Pelo contrário, as curvas com malato sugerem a existência de mais do que um complexo molibdato-malato e uranilo-malato. Nos quatro casos estudados a complexação faz aumentar o valor de ϕ do ião carboxílico.

M. MANUELA COSTA

K. JACOBSON

M. NATÁLIA PAIS

Department of Chemistry
Faculty of Sciences
Lisbon 2
and
Instituto Rocha Cabral
Lisbon 2



ORD STUDIES ON ORGANIC ACIDS COMPLEXES

II—Complexes formed by malate and aspartate with lead and cobalt

The ORD curves of malate and aspartate at different pH values show the different behaviour of the two carboxylic ions in what concerns its optical activity.

The ORD curves of Pb-malate, Pb-aspartate, Co-malate and Co-aspartate prove that in all cases a complex is formed. The complex Pb-aspartate, at pH = 5.3, is the aspartate complex with higher \varnothing .

1 — INTRODUCTION

It was observed, by spectropolarimetry, that malate and aspartate have different behaviour in what concerns their complexation with molybdate and uranyl (1). This is thought to be so, considering that only one complex is admitted to be formed when aspartate is the complexing agent, but with malate it seems that, at least, two complexes are formed when malic acid is used to complex molybdate and uranyl ions. Besides, the molar rotation (\varnothing) of malate is increased more than that of aspartate by complexation, and the ORD curves of molybdate-malate and uranyl-malate are completely different from the corresponding ones with aspartate. With other metallic ions (2, 3) an increase of the $[\alpha]$ in certain cases, can be of analytical interest (4).

In this work, the similar comparative study is followed on the complexation of Pb^{2+} and Co^{2+} by malate and aspartate anions, following the influence of complexation on the optical activity. The main interest of such work is to establish the correlation between the ORD curves of the complexes and their conformation.

2 — MATERIAL AND METHODS

The experimental data of the optical rotatory dispersion (ORD) were obtained with a spectropolarimeter Perkin-Elmer 141M, equipped with sodium and mercury lamps.

L-malic and L-aspartic acids (ANALAR) were reagents obtained from Sigma Chemical Co. and E. Merck, A. G., and they were used without further purification. The metallic ions were employed under the forms of lead nitrate from B. & A. (ANALAR) and cobalt nitrate from B. D. H. (Pro-Analysis).

In all experiments, the sum of the concentrations of the components was kept constant while the molar ratios metallic ion/carboxylic ion was increased from 1/9 to 9/1, according to the Job's method. Nevertheless, in any case, the Job's plot had significative inflection points. All the results were obtained at 26 °C.

3 — RESULTS

The studies with malate were made at $\text{pH} = 2.7$ and those with aspartate at two pH values 2.7 and 5.3. The pH was adjusted with sodium hydroxide and acetic acid.

3.1 — LEAD

Fig. 1 represents the ORD curves of malate and of lead-malate, at $\text{pH} = 2.7$, with molar ratios 1/4 and 3/7. For ratios higher than 3/7 the curves almost overlap.

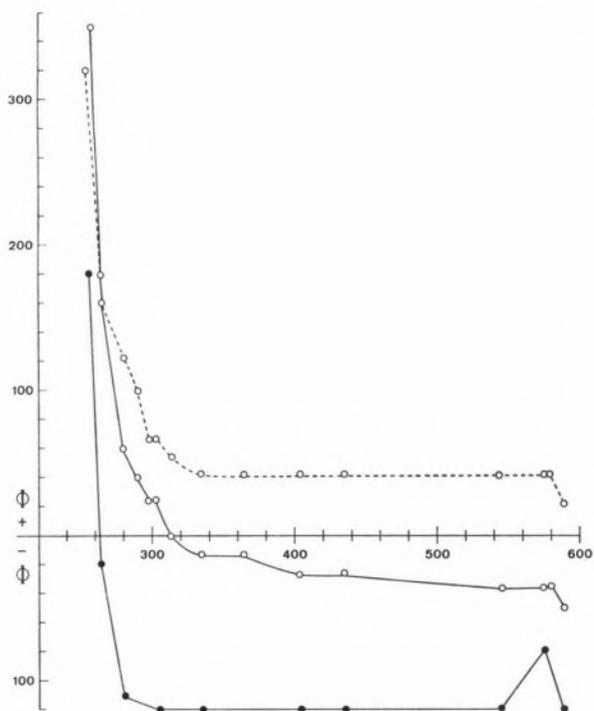


Fig. 1
 $[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Malate}] = 0.05\text{M}$
 $\text{pH} = 2.7$
 -●-●- Malate 0.05M
 -○-○- Molar ratio $\text{Pb}^{2+}/\text{Malate} = 1/4$
 ..○.. Molar ratio $\text{Pb}^{2+}/\text{Malate} = 3/7$

Figs. 2 and 3 show the ORD curves of aspartate and lead-aspartate at pH , respectively 2.7 and 5.3. It can be seen that the highest molar rotation of aspartate is observed in presence of a molar ratio lead/aspartate = 4/1, at $\text{pH} = 5.3$. At both pH

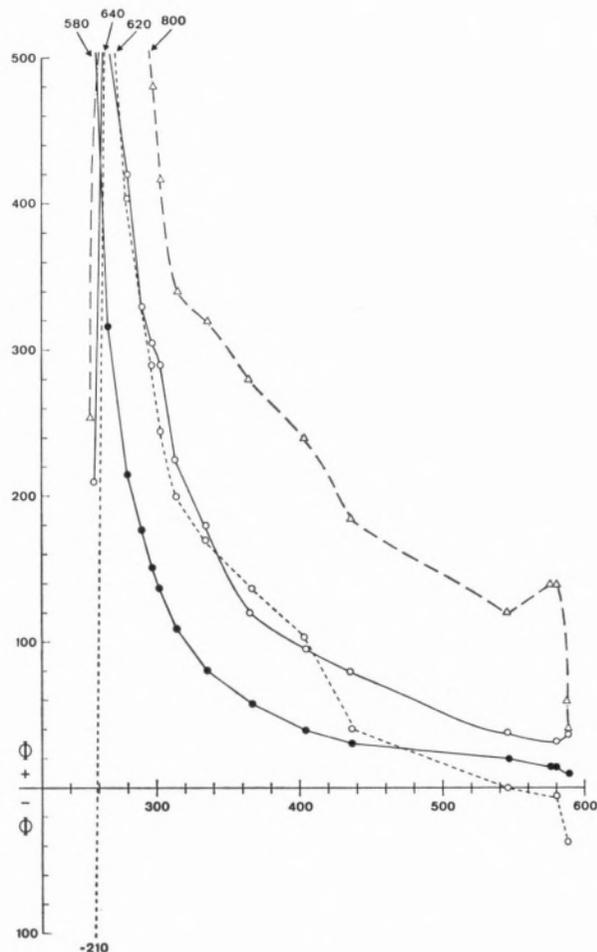


Fig. 2
 $[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Aspartate}] = 0.05\text{M}$
 $\text{pH} = 2.7$
 -●-●- Aspartate 0.05M
 ..○.. Molar ratio $\text{Pb}^{2+}/\text{Aspartate} = 1/4$
 -○-○- Molar ratio $\text{Pb}^{2+}/\text{Aspartate} = 1/1$
 -△-△- Molar ratio $\text{Pb}^{2+}/\text{Aspartate} = 4/1$

values there are parallel curves for ratios higher than 1/1 and \emptyset maximum is obtained, at both pH , for the same molar ratio lead/aspartate = 4/1. For ratios higher than this one, the curves have, for all wave lengths, smaller values of \emptyset , being still parallels.

3.2 — COBALT

Fig. 4 represents the ORD curve of malate and of malate-cobalt at $\text{pH} = 2.7$. Only one curve was possible to obtain in view of the high absorbancy

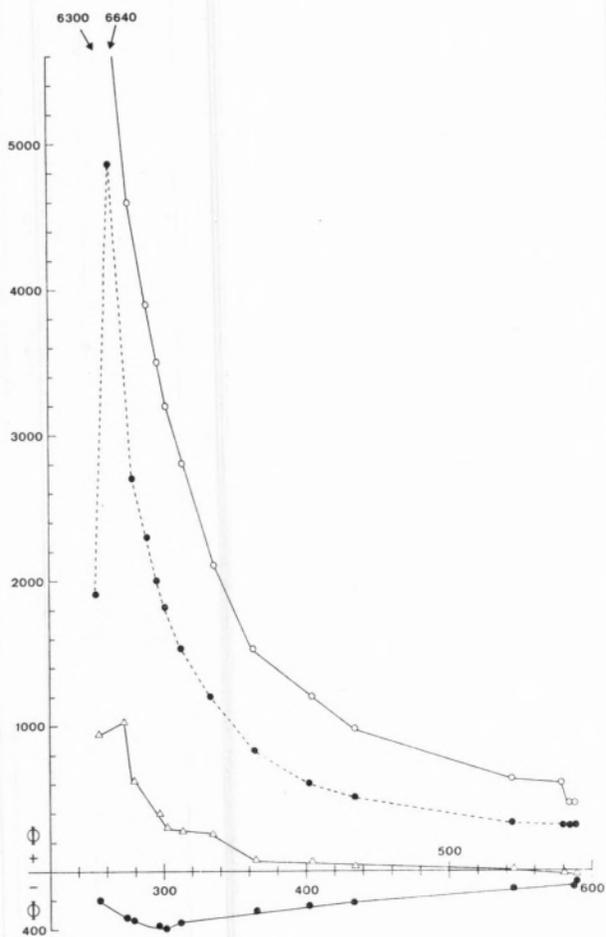


Fig. 3
 $[Pb^{2+}] + [Aspartate] = 0.05M$
 $pH = 5.3$
 -●-●- Aspartate 0.05M
 -Δ-Δ- Molar ratio $Pb^{2+}/Aspartate = 1/4$
 ..●.. Molar ratio $Pb^{2+}/Aspartate = 1/1$
 -○-○- Molar ratio $Pb^{2+}/Aspartate = 4/1$

of the solutions. We think that using shorter polarimetric cells and deuterium and quartz-iodine lamps, a more complete study can be made shortly.

Figs. 5 and 6 show the ORD curves of cobalt-aspartate at pH 2.7 and 5.3 and of aspartate alone at the same pH values. On fig. 5, as a result of complexation, a ϕ decrease is observed, especially in the region of the lower wave lengths. For molar ratios 1/4 and 1/1 the ORD curves are identical, but for 4/1 the curve is different. For higher ratios it becomes negative with a very irregular variation. The ORD curves of aspartate at pH = 5.3 and cobalt-aspartate at the same pH are presented

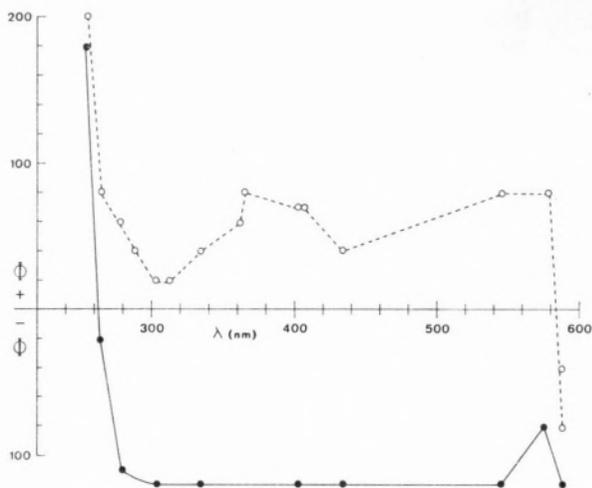


Fig. 4
 $[Co^{2+}] + [Malate] = 0.05M$
 $pH = 2.7$
 -●-●- Malate 0.05M
 -○-○- Molar ratio $Co^{2+}/Malate = 1/1$

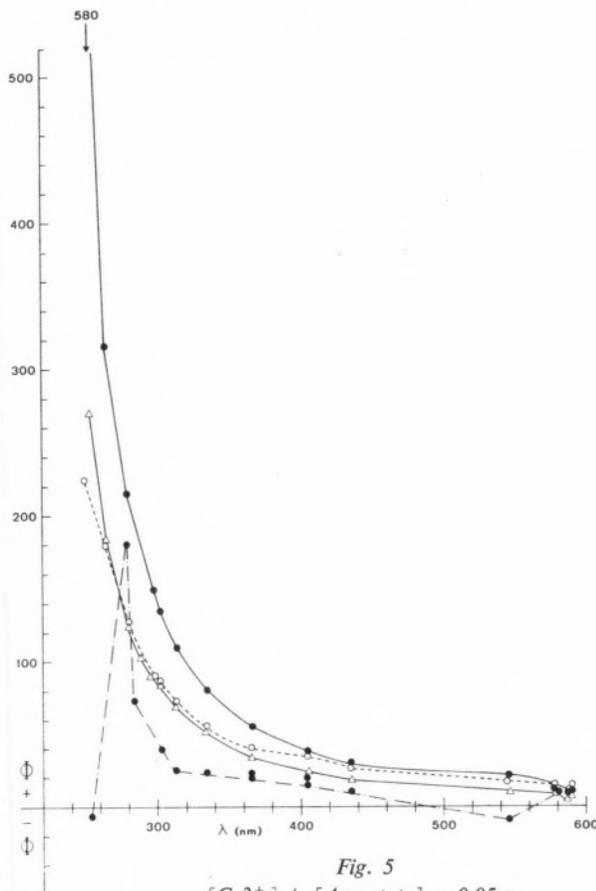


Fig. 5
 $[Co^{2+}] + [Aspartate] = 0.05M$
 $pH = 2.7$
 -●-●- Aspartate 0.05M
 -Δ-Δ- Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 1/4$
 ..○.. Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 1/1$
 -.-.- Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 4/1$

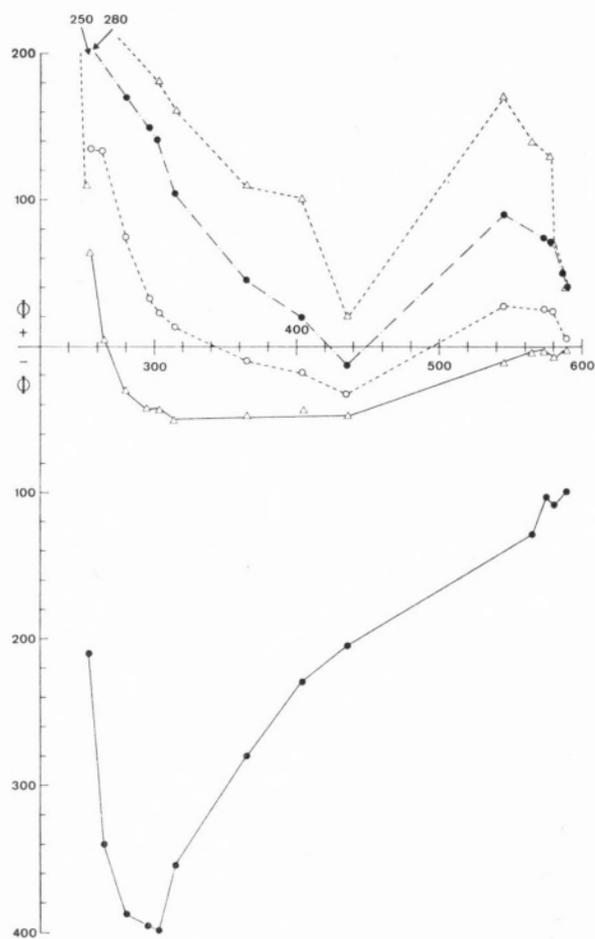


Fig. 6
 $[Co^{2+}] + [Aspartate] = 0.05M$
 $pH = 5.3$
 -●-●- Aspartate 0.05M
 -△-△- Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 1/4$
 .o.o. Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 1/1$
 -●-●- Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 4/1$
 -△-△- Molar ratio $Co^{2+}/Aspartate = 9/1$

in Fig. 6. The increase of the molar fraction of Co^{2+} displaces the curve toward the positive values of Φ and after 1/1 the through is at the same wavelength up to the molar ratio 9/1.

4 — CONCLUSIONS

Figs. 7 and 8 show the ORD curves of malate and aspartate alone as a function of pH. The opposite effect is observed on the variation of Φ observed in both cases: while malate becomes

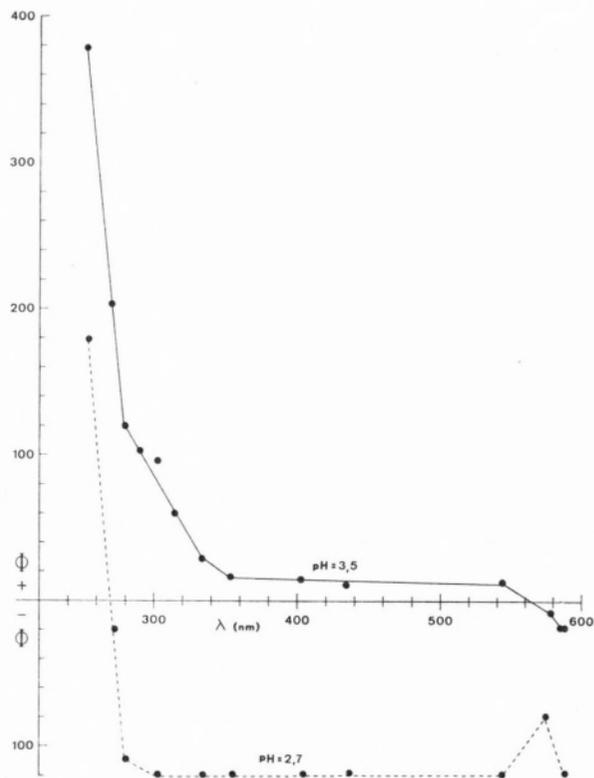


Fig. 7
 Influence of pH on ORD of Malate
 $[Malate] = 0.05M$

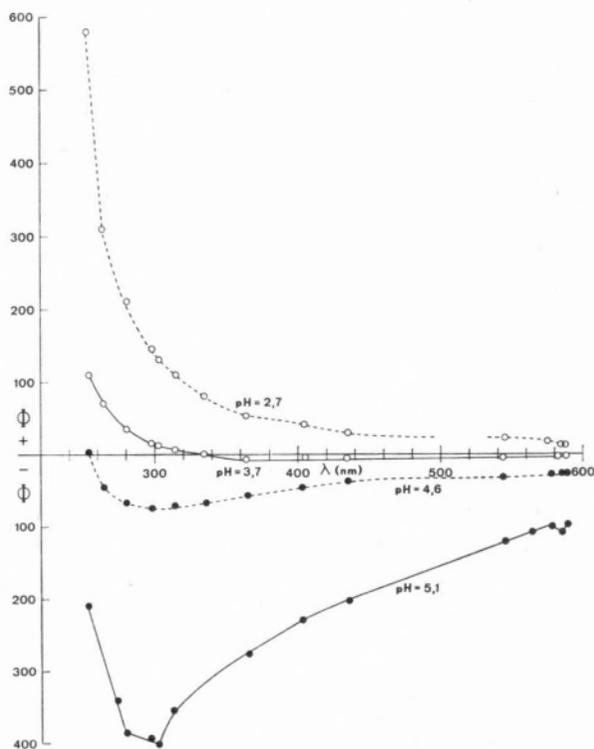


Fig. 8
 Influence of pH on ORD of Aspartate
 $[Aspartate] = 0.05M$

more levorotatory at lower pH, aspartate becomes more dextrorotatory as the pH decreases.

The complexation of malate with lead and cobalt produces only a small increase of α while uranyl and molybdate increases it much more (1). With Co^{2+} , the only result obtained does not allow us to make any considerations except that a complex is formed. With lead, the curve corresponding to a ratio 3/7 is the one that shows a higher α but only this fact does not allow any hypothesis on the structure of the complex. With molybdate-malate (1) a Job's plot had a minimum also for the ratio metallic ion/malate = 3/7.

With lead, at pH = 5.3, aspartate reaches its highest molar rotation for Pb^{2+} /aspartate = 4/1. At pH = 2.7, the α maximum is obtained for the same ratio, but it is lower than the α maximum at pH = 5.3. So, the curves, at both pH, keep the same shape for molar ratios higher than 1/1 reaching the highest value of α for ratio 4/1.

With cobalt at pH 2.7, α of aspartate becomes smaller than for aspartate alone. In this case, a particular type of curve is obtained for the ratio 4/1. It must be emphasized that in three cases: lead-aspartate at pH=2.7, lead-aspartate at pH=5.3 and cobalt-aspartate at pH = 2.7, the molar ratio 4/1 produces either the highest α or a different ORD curve.

Cobalt-aspartate at pH = 5.3 shows parallel curves after a ratio 1/1 up to 9/1.

REFERENCES

1. Azevedo, M. D., Costa, R. G. and Vilhena, M. T., sent to publication.
2. Jacobsohn, K. and Azevedo, M. D., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, **10**, 71 (1964).
3. Jacobsohn, K. and Azevedo, M. D., *Rev. Port. Quím.*, **1**, 8 (1965).
4. Jacobsohn, K. and Azevedo, M. D., *Z. Anal. Chem.*, **202**, 417 (1964).

ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to the Instituto de Alta Cultura for the support of this work through the Research Project LQ 4.

RESUMO

A variação do pH provoca efeitos opostos sobre a actividade óptica do malato e do aspartato.

Obtiveram-se as curvas de dispersão rotatória óptica (ORD) de Pb-malato, Pb-aspartato, Co-malato e Co-aspartato e constatou-se que, em todos os casos, há formação de complexo. A rotação molar do complexo Pb-aspartato, ao pH = 5,3, é a mais elevada entre as dos complexos de aspartato estudados.



CAMINHOS DA INVESTIGAÇÃO APLICADA EM FACE DA CRISE ENERGÉTICA (1)

Resumindo-se a chamada «crise da energia» até hoje verificada, no aumento espectacular dos preços dos produtos petrolíferos, o que realmente se prevê e se teme a prazo não muito longo é a crise de carência desses produtos, cujo consumo aumenta a elevado ritmo. Porque o seu emprego traz vantagens muito grandes sobre o do carvão, uma parte considerável do esforço de investigação hoje despendido processa-se no sentido de encontrar os meios mais aperfeiçoados e económicos de transformar os combustíveis sólidos (carvões, xistos e areias betuminosas) em substâncias líquidas ou gasosas que possam substituir os derivados líquidos do petróleo e gás natural. Simultaneamente se intensificam a I & D referentes à energia nuclear (de fissão e fusão), energia solar, pilhas de combustíveis, etc.

I — A expressão «crise de energia», posta a correr mundo, como sineta de alarme, pelo embargo dos países árabes às vendas de petróleo ao Mundo Ocidental é, no seu início, praticamente apenas uma *crise de preços*, que subiram de maneira espectacular. Carência propriamente dita, só episodicamente se tem feito sentir. Mas é esta carência de matérias-primas para a energia, nomeadamente de petróleo e de gás natural, que constitui, a não muito longo prazo, a temida «crise energética». Quanto ao maior preço por que teremos de pagá-las, já não se vislumbra maneira de evitar o acontecimento.

A verdade é que o homem das chamadas «sociedades de consumo» se habituou, desde há bastante tempo, a dispor de energia barata, aparecendo como padrão desta barateza o petróleo e seus derivados. Por volta das décadas de 1920 e 1930, ouviam-se frequentemente avisos de especialistas anunciando a duração das reservas de petróleo bruto apenas para mais 15 ou 20 anos. Iniciou-se um período de investigação, mais intensa nos países europeus desprovidos dessas reservas, procurando encontrar modos de transformação de combustíveis tradicionais em líquidos, semelhantes ao petróleo ou seus derivados. Surgiram assim os processos de «carbonização a baixa temperatura», o de «hidrogenação do carvão» e o chamado processo de «Fischer-Tropsch», os quais permitiram à Alemanha produzir grandes quantidades de carburantes durante a última grande guerra. Mas, a partir da década dos anos cinquenta, com a descoberta de novos jazigos, alguns deles de extraordinária riqueza, o Mundo Ocidental passou a período de euforia energética: preços baixos de produtos petrolíferos e a sensação de poder gastar estes sem qualquer preocupação, isto a despeito de continuarem os avisos sobre a limitada duração das reservas em face do consumo crescente dessas matérias-primas. A chamada crise do Suez, de 1956, foi um rebate apenas; uma vez anulados os seus efeitos sobre o custo do petróleo, todos os países se lançaram de novo num período de consumo despreocupado e sempre crescente. Os Estados Unidos da América, com importante produção própria e exportadores tradicionais de petróleo, gozavam de condições de

(1) Comunicação à Classe de Ciências da Academia das Ciências de Lisboa, em 4 de Abril de 1974.

preço excepcionais e descobriram grandes jazidas de gás natural, matéria-prima energética que, até há muito pouco tempo, os consumidores norte-americanos pagavam por 2,5-3,5 ctv/th (1).

Mas, com os anos, os EUA passaram a importar petróleo e começaram a ver diminuir também as suas reservas de gás natural e, portanto, ameaçadas as condições excepcionais de preços de energia até há pouco tradicionalmente preservadas (Tabela 1).

Tabela 1
Reservas mundiais de petróleo
Em 10⁶ bbl

Regiões	Reservas certas	% do total	Produção em 1972	Produção em % das reservas
Médio Oriente	335 852	53,3	6 611	1,9
África	106 402	15,9	2 176	2,0
U.R.S.S.	75 000	11,2	2 876	3,8
E.U.A.	36 823	5,5	3 455	9,4
América Latina	27 782	4,2	1 540	5,5
China	19 500	2,9	186	1,0
Canadá	10 200	1,5	554	5,4
Indonésia	10 005	1,5	387	3,9
Europa Ocid.	8 582	1,3	113	1,3
Outros	16 737	2,5	674	4,0
Total	666 883	100,0	18 568	4,0

(M. A. Adelman, «The World Petroleum Market», John Hopkins University — 1973.)

Não admira pois que o alarme da crise energética viesse inicialmente dos EUA e seja agora este país que decide pôr-se na vanguarda da investigação de novas formas de energia e de novos caminhos para a transformação dos combustíveis sólidos em combustíveis líquidos ou gasosos, e os líquidos mais pesados em mais leves ou em gás (2).

2 — Vale a pena abrir aqui pequeno parêntese para reflectir nas causas que levam a desejar tal transformação. Não se trata agora de obter preços mais favoráveis; o petróleo encareceu e os custos que se conseguirem nessas operações já podem portanto ser mais elevados. Mas o que importa é obter combustíveis fáceis de manejar, que se «escoem por si quando se abre uma torneira» e

que possam trabalhar nos actuais motores de explosão ou de combustão interna. Pode dizer-se que a excelência dum combustível, sob o ponto de vista do homem de hoje, é proporcional ao seu teor de hidrogénio. Por exemplo, ao passo que um carvão contém de 2 a 6 % de H, a gasolina tem cerca de 14 % e o gás natural 25 %.

3 — Assim se compreende que uma dessas operações de transformação de carvão em petróleo ou em gás seja a hidrogenação, inicialmente estudada e praticada outrora, em larga escala, na Alemanha, onde foi baptizada com o nome de «berginização» (por ter sido seu realizador Bergius).

Consiste fundamentalmente no aquecimento do carvão pulverizado, às vezes em suspensão num óleo de reciclagem, em atmosfera de hidrogénio sob pressão.

A este e outros métodos até então praticados com análogo fim fiz referência em nota à nossa Academia, há cerca de 15 anos (1). Aí me referia a experiências laboratoriais de hidrogenação da lenhite de Rio Maior, feitas no antigo Instituto Português de Combustíveis. Concretamente a estes ensaios, no aspecto duma provável acção catalítica das matérias minerais próprias, também nos tínhamos referido cerca de 10 anos antes (2).

O outro processo, também descoberto e usado em tempos na Alemanha, era o que já indicámos devido a Fischer-Tropsch e que consiste essencialmente na gaseificação em presença de catalisador. Tanto quanto podemos saber, existe um único sítio actualmente onde se pratica em grande escala este processo: a África do Sul, que dele obtém principalmente gasolina com baixo índice de octano: o «sasol».

Quanto à hidrogenação, não já como operação de «liquefacção» de carvões mas com incidência em várias matérias-primas e seus derivados, é ela processo-base de que estão presentemente a ser

(1) Compare-se o número com o de uma das mais recentes previsões quanto ao custo do gás (SNG) produzido a partir do carvão: \$16,1 - \$18,8/th.

(2) No Congresso dos E. U. discute-se presentemente a questão de se aprovar um plano quinquenal ou decenal para o custeio das investigações oficiais no sector da energia no valor total, respectivamente, de 1000 ou 2000 milhões de dólares (27 a 54 × 10⁶ contos).

investigadas as mais diversas aplicações. Ocupemo-nos então concretamente das investigações em curso, grande parte delas nos E.U.A., procurando classificar e indicar quais os caminhos que se afiguram mais importantes.

4— Começemos por aludir propriamente às *matérias-primas* transformáveis em combustíveis líquidos ou gasosos.

Cálculos de relativa confiança dão às reservas mundiais de petróleo bruto, actualmente conhecidas com razoável segurança, a duração de 10-20 anos (ao ritmo actual de consumo). Contando com as descobertas prováveis de novos jazigos, podemos ir talvez para um pouco mais do dobro. Ora as reservas de carvão e de xistos betuminosos conhecidas, pensando na sua transformação em combustíveis líquidos, dariam, pelo menos, para um período dez vezes mais longo. (As reservas de GN (gás natural) avaliam-se em 49 Tm^3 , tendo sido o consumo, em 1972, $1,2 \text{ Tm}^3$.)

Vale a pena citar os números que se indicam para as reservas dos E.U.A.

Ao passo que, neste país, as reservas identificadas e recuperáveis de petróleo bruto se avaliam em 52×10^9 bbl (1), só as reservas de xistos betuminosos de Green River (Colorado) de Otah e Wyoming correspondem a cerca de $1,8 \times 10^{12}$ bbl de óleos. As reservas de carvão e lenhite parecem exceder 180×10^9 t, sendo o consumo somente de $0,54 \times 10^9$.

Quanto às reservas mundiais, os números que se encontram na literatura da especialidade nem sempre coincidem. A título de exemplo, referimos os valores apresentados, em 1971, por Hubert; expressos em unidades Q (2).

Para o total de petróleo + gás dá, como reservas «razoavelmente asseguradas»: 4,4 Q ; e, para reservas «totais estimadas»: 23,6 Q. Para o carvão, os números correspondentes são 27,5 e 190 Q, respectivamente.

Justifica-se assim o interesse em estudar meios eficazes e tão económicos quanto possível de transformação, em sucedâneos do petróleo ou do gás natural, das matérias-primas energéticas sólidas, já que as respectivas reservas são muito maiores, já porque esses tipos de combustíveis são os mais adequados em face das condições actuais de utilização (3).

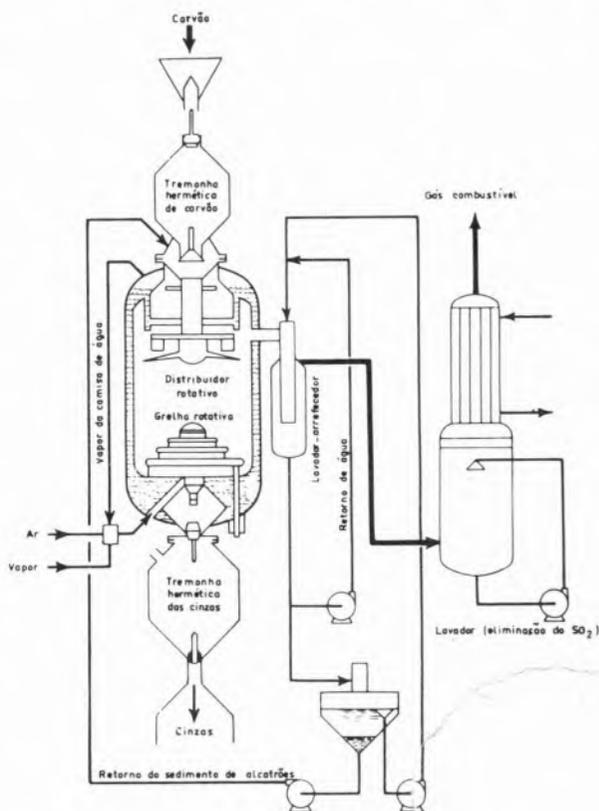


Fig. 1
Gasogénio de Lurgi.

5— Enunciemos as operações unitárias que hoje em dia se consideram no intenso esforço de investigação em curso.

Para certas qualidades de carvões, uma *distilação* prévia — operação clássica para o fabrico de coque e para o gás de cidade, ainda é considerada; mas tal operação está especialmente indicada para a recuperação do óleo dos xistos betuminosos. Dada a grandeza das respectivas reservas, compreende-se o grande interesse em desenvolver uma

(1) bbl = barril. 1 barril de petróleo = 159 litros.

(2) $Q = 10^{18}$ BTU = 252Tth (252×10^{12} th). Recordar-se que $1 \text{ th} = 10^3 \text{ kcal}$. Outras unidades: 1 Quad = 10^{15} BTU = 252 Gth; 1 tec = 7×10^3 th; 1 tep = 10^4 th.

(3) Esta espectacular reabilitação do carvão mereceu do presidente da National Coal Association, há pouco tempo e durante um congresso internacional, o seguinte comentário: «Este horrível enteado (o carvão) tantas vezes maltratado e ignorado pelos dirigentes da política de combustíveis, tem de ser tirado dos seus andrajos e solenemente revestido com um manto que seja digno do chefe da família energética.»

tecnologia adequada. Vários são os sistemas propostos até agora mas é difícil ainda dizer qual ou quais serão escolhidos.

Para o carvão (hulha e lenhite), a operação inicial hoje mais largamente estudada é porém a gasificação. Mais uma vez, são os E.U.A. que vão na vanguarda destas investigações (1), mas é justo notar que a base da maioria dos projectos conhecidos é um invento alemão: o gasogénio de Lurgi,

transformar o gás, de baixo poder calorífico e impuro (3) que sai do gasogénio, em gás com 8-9 th/m³, substituível ao gás natural (SGN). Quase todas as grandes empresas norte-americanas têm projectos de investigação, de instalações-piloto ou mesmo já de fábricas (3). Mas não se prevê que, antes de 1977-78, as instalações cujos projectos se encontram actualmente mais adiantados possam estar em funcionamento pleno.

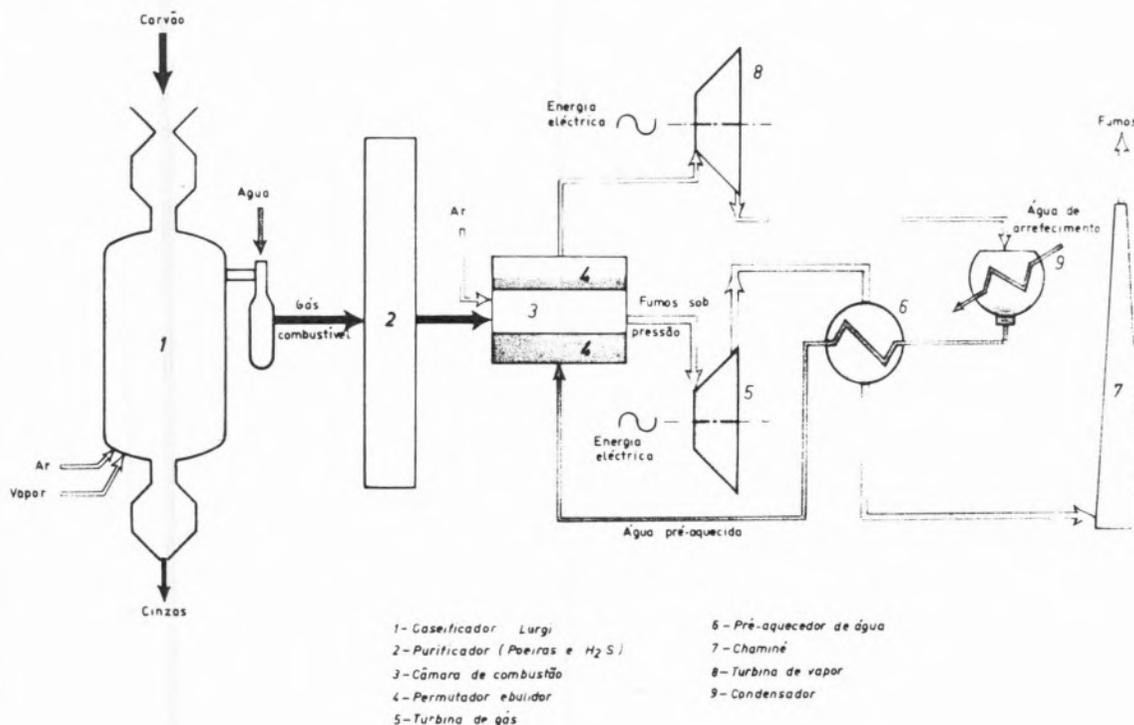


Fig. 2
 Central térmica experimental de Lünen, na Vestefália:
 Potência: 170 DW
 Matéria-prima: carvão
 Construtor: STEAG (Essen)

trabalhando sob pressão e com adopção do princípio do leito fluidificado (fig. 1). Outros tipos de gasogénios estão a ser ensaiados (Texaco, Bamag-Winkler, Wellman-Galusha, B & W-Du Pont, Koppers-Totzeck), mas o da Lurgi parece até agora o mais adequado.

A esta primeira operação seguem-se outras de purificação ou enriquecimento do gás. É aqui que pode intervir a hidrogenação e outra operação, essencialmente da mesma natureza mas que dela se distingue sob vários aspectos: a metanização (2). Conseguem-se assim, depois duma série de operações,

Outra aplicação de princípios semelhantes é a construção de grandes centrais eléctricas alimentadas a carvão, onde este é primeiramente gasificado sob pressão, sendo purificado e fazendo funcionar sucessivamente uma turbina a gás e uma turbina

(1) Há notícia de que começou a trabalhar na África do Sul uma fábrica, cuja capacidade se ignora, de SGN com base no carvão. É a primeira no Mundo.

(2) Exemplo: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$.

(3) Uma das impurezas que obrigatoriamente se elimina é SO₂.

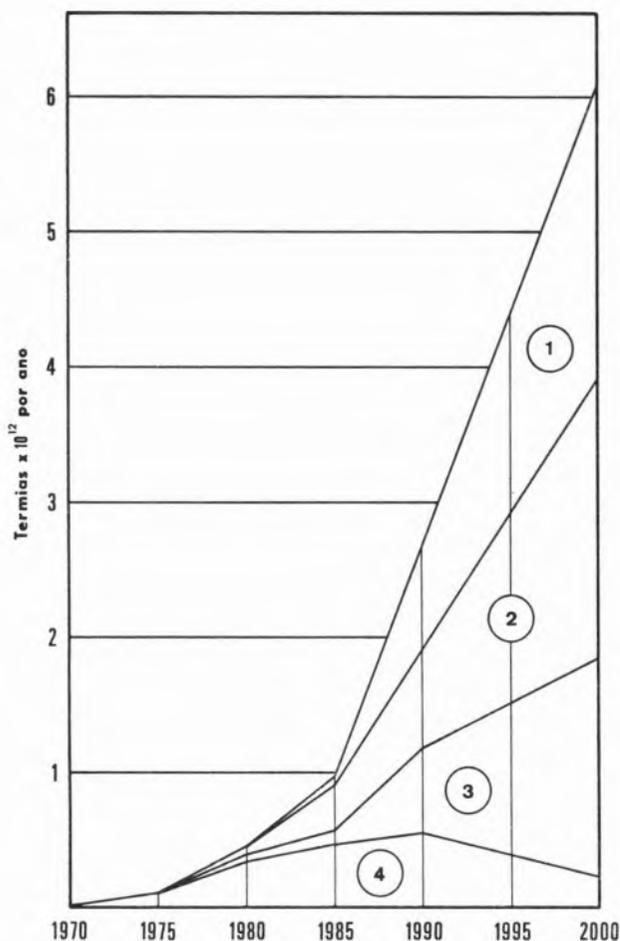


Fig. 3

Previsão do desenvolvimento da produção de substitutos do gás natural (GN) ou de derivados líquidos do petróleo (OL) nos Estados Unidos.

Fonte: Mr. Linden do IGT, Abril de 1972.

Substituto de:	Matéria-prima:
1 — OL	Carvão
2 — GN	Carvão
3 — OL	Xistos betuminosos
4 — GN	Petróleo e derivados

a vapor. Um exemplo de realização próxima é uma central de 170 MW, na Vestefália, que faz parte dum conjunto quase todo alimentado por gás natural holandês (fig. 2).

Para a produção de substitutos do gás natural (SGN), também numerosos projectos de investigação americanos se propõem partir de petróleo bruto ou de nafta, empregando ainda a operação da hidrogenação segundo um processo estudado, em Inglaterra, pelo BGC (inicialmente a matéria-prima tem de ser a nafta ou o petróleo bruto). Para obter o hidrogénio, usam-se as técnicas

recentes da *oxidação parcial* (Texaco, Shell) e da *reforma pelo vapor* (ICI). Qualquer destes dois processos dá inicialmente gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), mas o primeiro é mais adequado propriamente à produção de hidrogénio.

A eliminação de SO_2 do gás, no decorrer do processo, foi, antes do embargo árabe, uma das determinantes destas investigações, dado que todos os carvões e os petróleos têm S e, em face da necessidade de medidas não poluentes, o gás que se deve produzir é um combustível «limpo» (fig. 3).

Ainda com base nos carvões e nos xistos betuminosos (1) alguns esforços têm sido feitos no sentido de a transformação em combustível fluido ser feita «in situ» mas os resultados até agora não têm sido animadores. Não conhecemos, porém, o estado do problema na U.R.S.S., onde o assunto tem sido mais afinadamente estudado.

6 — Mas, se bem que muito maiores que as do petróleo, as reservas de combustíveis sólidos estão muito longe de ser inesgotáveis. Então que solução haverá para o problema energético, se quisermos olhar para lá do século XXI?

Vêm à ideia, primeiramente, as fontes *renováveis* de energia, nomeadamente a *energia solar* e a *energia geotérmica*. A primeira tem a grande dificuldade de aplicação, derivada da sua fraca «densidade»: a potência de 1 kW exige área ensoalhada de cerca de 1 m^2 . Já se realizam, porém, várias aplicações de âmbito restrito. Quanto a aplicação em grandes centrais, talvez num futuro longínquo, a partir dum satélite de grande superfície se possa encontrar, como já foi sugerido, essa solução. Para a utilização da energia geotérmica as restrições são ainda maiores, mas parecem possíveis aplicações importantes em certas regiões do Globo. Tanto num como noutro caso, há várias entidades interessadas na respectiva investigação ou desenvolvimento.

Regressemos então às fontes temporárias, pensando nas matérias-primas que estão na base dos processos de *fissão* e de *fusão* nucleares.

A situação actual, quanto à aplicação destes processos à geração de energia útil para os fins humanos em escala conveniente, é nitidamente diversa.

(1) Aos xistos há que acrescentar as areias betuminosas, muito abundantes também em certas regiões.

Quanto à fusão, estamos ainda em fase primária, esperando-se (mas sem ter a certeza) que as aplicações serão um facto a partir das primeiras décadas do século XXI. O esforço actualmente feito no sentido destas investigações, especialmente nos E.U.A. e Rússia e também na Europa, é verdadeiramente notável. E justifica-se, pois no dia em que o homem souber dominar em seu benefício a fusão nuclear, as matérias-primas que para este fim se consideram existem em tal abundância no Mundo que se calcula a sua duração, mesmo para consumo elevado, em dois milhões de anos, pelo que respeita ao lítio, e... 2900 milhões de anos, para o deutério. Não haverá pois que ter preocupações, uma vez resolvidas as dificuldades (e são vultosas) da «domesticação» do fenómeno de fusão nuclear. Têm-se feito progressos mas continua a ser problema essencial a estabilização, durante tempo suficiente, dos plasmas elevados a cerca de 100 milhões de graus Kelvin e devidamente «confinados» (1).

7 — Felizmente a posição é outra quanto ao fenómeno de fissão. A sua aplicação à produção «domesticada» de energia é hoje um facto corrente, embora, como é lógico, haja que esperar crescentes aperfeiçoamentos dos pormenores das realizações actuais.

Existem hoje em dia meia dúzia, pelo menos, de tipos de reactores nucleares térmicos, a urânio, com experiência suficientemente longa para inspirar a necessária confiança. Pode até dizer-se que o embaraço reside na escolha. Mais por motivos de ordem comercial do que técnicos, parecem ser neste momento os reactores norte-americanos, a água ordinária e urânio enriquecido (BWR da General Electric e PWK da Westinghouse), que estão a merecer preferência na Europa. Mas ninguém pode negar as qualidades demonstradas pelos reactores ingleses e franceses, com moderador de grafite e arrefecimento por gás. Além destes, também é de considerar o reactor canadiano, com moderador de água pesada, o qual possui a vantagem de trabalhar com urânio não enriquecido.

Está na ordem do dia o problema europeu numa unidade de enriquecimento de urânio em ^{235}U , com suficiente capacidade. Para isto, cinco países da Europa (França, Itália, Suécia, Espanha e Bélgica) formaram uma associação denominada «Eurodif». A instalação de enriquecimento de urânio, pelo

processo da difusão de UF_6 , exigirá, quando trabalhar em pleno, energia eléctrica correspondente à potência de 2500 MW, ou seja, a potência total que, segundo se calcula, estará instalada em Portugal metropolitano por alturas de 1977. Outros três países, Inglaterra, Holanda e Alemanha Federal constituíram outro grupo, a «Urenco», para levar a efeito uma fábrica de enriquecimento por ultracentrifugação.

A partir aproximadamente de 1980, entrarão em serviço reactores reprodutores (U + Pu) dos quais, alguns protótipos já se encontram em funcionamento na Europa e nos E.U.A. As investigações em curso neste campo pertencem já quase só à fase de «desenvolvimento».

Quanto à segurança (de funcionamento e protecção) e ao acondicionamento de resíduos radioactivos, não há realmente motivos para apreensões, em face da experiência havida.

O uso de reactores de neutrões rápidos, reprodutores, permitirá ir bem mais longe na duração das reservas de minérios de urânio. Computam-se estas, no total, em 164 Q e aponta-se-lhe a duração de cerca de 1 milhão de anos, se se tomar em conta os minérios de baixo teor (2).

Actualmente, na Europa, há um total de potência instalada com origem nuclear superior a 11 000 MW mas prevê-se aumento muito grande até 1980.

Vê-se pois que, mesmo abstraindo do fenómeno de fusão, é na energia nuclear que o homem terá de ir buscar a parte substancial da energia de que vai carecer no futuro.

8 — Isto não quer dizer, porém, que tal venha a ser a única solução do problema energético e, por isso, os trabalhos de investigação em curso abrangem muitos outros sectores. Já falámos na

(1) Além da temperatura vizinha dos cem milhões de graus é necessário atingir densidades de plasma da ordem de 10^{12} partículas/cm³ e tempo de reacção ≥ 1 s.

(2) Os últimos cálculos dão para valor das reservas mundiais (razoavelmente asseguradas) de minério de urânio — de tratamento mais favorável (custo inferior a 575\$00/kg de U_3U_8) — o total de 866 000 t. Quanto ao emprego de tório em reactores, a experiência é por enquanto nula, mas como não são de prever dificuldades especiais na sua utilização em reactores de energia, as reservas dos minérios respectivos, que são também grandes, constituem um aumento de segurança no abastecimento.

transformação dos combustíveis sólidos, em líquidos ou gasosos, e no aproveitamento da energia solar e da geotérmica. Têm, por sua natureza, limitadas aplicações a *energia eólica* e a *das marés*. Quanto à *energia hidráulica*, haverá apenas que aplicar as técnicas já conhecidas e completar o aproveitamento dos recursos ainda disponíveis. Isto é imprescindível, se bem que essas disponibilidades não cheguem para resolver o problema⁽¹⁾.

Também está implícito em tudo o que dissemos que é imperioso continuar na *pesquisa de novas jazidas de petróleo e gás natural*.

São objecto de estudo atento as chamadas *pilhas de combustível*, que permitem a utilização, com muito melhor rendimento, dos combustíveis conhecidos. Também começa a haver fundadas esperanças de aplicações interessantes dos *motores iónicos*.

Mas o desenvolvimento que certamente constituiria progresso utilíssimo para o homem seria a descoberta dum acumulador eléctrico de elevada capacidade. É a solução que condiciona fundamentalmente o problema da circulação intra-urbana. As investigações nesse sentido continuam, alguns novos tipos se têm proposto, mas por enquanto nada foi achado de satisfatório. Parece uma ironia da sorte: têm sido espantosas as realizações da ciência aplicada aos mais variados ramos da técnica mas, quanto à acumulação de energia eléctrica, não se têm conseguido progressos sensíveis desde há... 115 anos!⁽²⁾

No entanto, e mesmo assim, começaram a aparecer alguns modelos de automóveis eléctricos, necessariamente com raio de acção muito reduzido.

9 — Resta mencionar, com especial incidência também nos veículos automóveis mas, em geral, com vista à substituição do gás natural, dois combustíveis ultimamente propostos com certa insistência: o *hidrogénio*, combustível ideal sob o ponto de vista da poluição e, permitindo o aproveitamento «in loco» do gás natural destinado a ser remetido para pontos distantes por via marítima, o álcool metílico, CH_3OH . Se bem que com poder calorífico muito inferior ao do gás natural, o seu transporte por barco não exige liquefacção prévia, a qual, no caso daquele gás, é indispensável e lhe encarece sensivelmente o transporte. Quanto ao sucesso destas propostas, só o futuro o dirá mas elas são também objecto de estudo e ensaios.

10 — Depois desta exposição em que fundamentalmente se trata de buscar para o futuro os meios de alimentar as necessidades de energia do homem, só não se tratou, pelo menos aparentemente, dum meio, talvez o mais lógico, de atingir tal fim: *poupar energia*. Diga-se em abono da verdade, que o lapso é, de facto, parcialmente aparente:

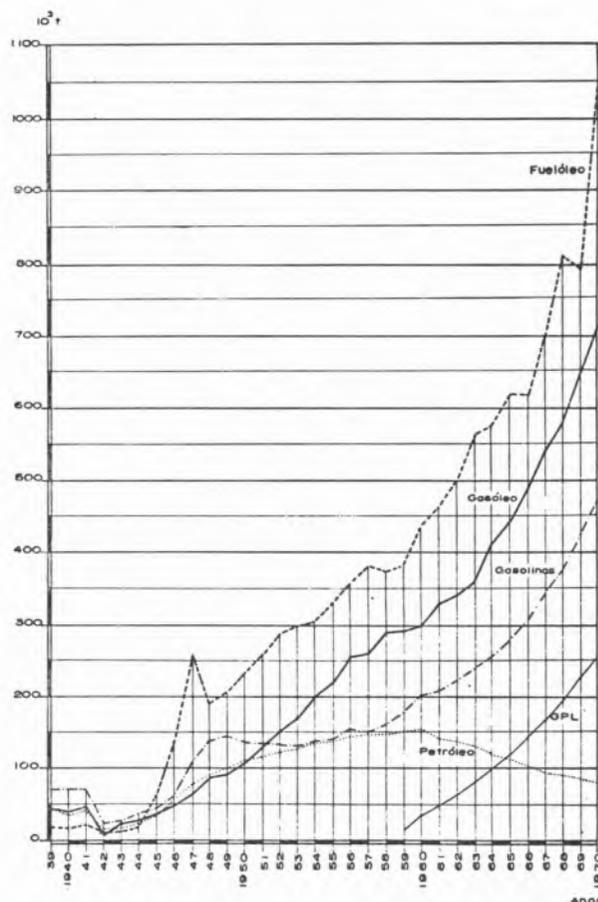


Fig. 4

Evolução do consumo de combustíveis derivados do petróleo, em Portugal. Consumos verificados em 1973 (em 10^3 t):

Fuelóleo — 1780 (2402, incluindo bancas)

Gasóleo — 988,9 (1213, incluindo bancas)

Gasolinas — 1003,0

Petróleo — 69,3 (640, incluindo JP4 + JP1)

GPL (propano + butano) — 371

Fonte: Direcção-Geral dos Combustíveis.

(1) Em Portugal os recursos hidráulicos aproveitados correspondem a cerca de 9000 GWh/ano, computando-se os disponíveis em 8700 GWh/ano.

(2) A invenção do acumulador de chumbo por Planté data de 1859.

muitos dos caminhos indicados conseguem melhoria de rendimento na utilização das matérias-primas energéticas e, portanto, conduzem a autênticas economias. Aliás a elevação da taxa de rendimento dos processos geradores de energia é parâmetro constante neste género de investigações.

Resta porém o outro aspecto, talvez mais importante: restringir essas necessidades de energia, isto é, verdadeiramente «fazer poupança». A verdade é que o consumo, especialmente dos produtos petrolíferos, tem crescido astronomicamente nos últimos tempos (fig. 4). Mas como contrariar esta tendência, se o estado do avanço dos povos se mede hoje pelo quantitativo deste e doutros consumos, e se o homem de hoje se deixou dominar pelo culto do aumento ilimitado dum índice a que se chama o «produto nacional bruto»? Será admis-

sível, por exemplo, que só de tempos a tempos se reconheça que é um contra-senso conformarmo-nos com a ideia de que, pelo caminho que as coisas levam, daqui a 20 anos (ou mesmo daqui a 50) se esgotarão na Terra as preciosas reservas de líquidos e gases combustíveis, maravilhosa acumulação da energia solar que se processa durante milénios?

Não se deverá chamar a esta atitude verdadeiro esbanjamento, insensato apanágio desta sociedade «de desperdício» em que vivemos?

É caso para perguntar se não terão razão os defensores do «crescimento zero» e se toda a actual estratégia do «homo sapiens» em face da natureza não terá de ser urgentemente revista. Mas isto é uma outra história, muito mais complexa do que aquela que acabei de resumir.

Anexo I

Investigação e desenvolvimento no sector energético

I — Fontes (de energia) não renováveis

Matérias-primas	Processos	Produtos
Carvões	Gasificação Pirólise Hidrogenação Síntese de Fischer-Tropsch Metanização	Combustíveis líquidos ou gasosos «limpos» com PC baixo (GC) ou alto (SGN)
Xistos e areias betuminosas	Distilação Pirólise Tratamento por solventes Gasificação «in situ»	Combustíveis líquidos ou gasosos
Gás natural, petróleo bruto, nafta, fuel, GLP	Oxidação parcial Reforma pelo vapor Conversão Metanização Purificações várias	Gás de síntese Hidrogénio } (novos combustíveis) Metanol }
Minérios de urânio (e tório)	Fissão nuclear a) em reactores térmicos b) em reactores reprodutores	Produção de calor especialmente para geradores de energia eléctrica
Água (para D e T) Min. de Li (para T)	Fusão nuclear, em reactores de fusão	Idem

 II — Fontes (de energia) renováveis

Solar	Potencial extremamente elevado mas fraca «densidade» (1 MW → cerca de 1 hm ² de superfície terrestre). Já com aplicações ao aquecimento dos locais e a fornos de alta temperatura. Várias investigações em curso.
Hidráulica	Em período de pleno desenvolvimento. Os recursos ainda disponíveis não podem porém resolver quantitativamente o problema energético, mesmo a médio prazo.
Geotérmica	Susceptível de importantes aproveitamentos mas limitados a regiões especiais. Grande interesse nas investigações em curso.
Eólica e das marés	Aplicações de âmbito restrito. A energia eólica é de aplicação tradicional (1). A energia das marés só pode ser aproveitada em pontos específicos das costas marítimas.
Lenhas e detritos vegetais	Para produção de energia só poderão ter interesse muito restrito. Podem dar, por destilação, gasificação ou fermentação, produtos combustíveis. Grande dificuldade do seu tratamento em unidades de grande capacidade, em grande parte pelo transporte muito oneroso.

III — Domínios da I & D na utilização das fontes de energia, seu transporte e acumulação

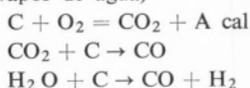
— Elementos geradores (pilhas) de:	Grande interesse nestas investigações e progressos sensíveis em relação principalmente às pilhas de combustível
— combustíveis	
— de radionuclídeos	
— fotovoltaicas	
— Motor iónico	Algumas investigações em curso
— Motor magneto-hidrodinâmico	Poucos progressos realizados
— Produção, em grandes centrais, de gás combustível «limpo» sob pressão e utilização em simbiose da turbina a gás e da turbina de vapor	Vários projectos em via de desenvolvimento. Bom rendimento energético
— Novos tipos de acumulador eléctrico	Nada se encontrou ainda de satisfatório, mas apenas alguns progressos (acumulador de sais fundidos, de zinco e ar, de sulfureto)
— Transmissão criogénica da corrente eléctrica	Realização prática com aspecto económico ainda duvidoso, dadas também as dificuldades técnicas. Interesse inegável da solução

(1) Já se fala ultimamente na utilização do «vento estratosférico», que seria uma nova forma de energia eólica.

Anexo 2

Reacções típicas dos processos mencionados

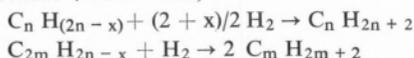
Gasificação (com ar ou oxigénio e vapor de água)



Pirólise



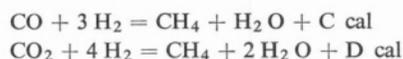
Hidrogenação (a temp. e pressão elevadas + catalisador)



Síntese de Fischer-Tropsch



Metanização



Oxidação parcial



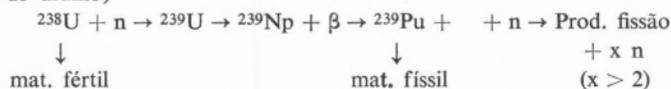
Reforma pelo vapor



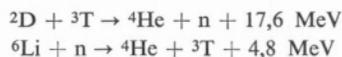
Conversão



Fissão nuclear (reactores reprodutores de urânio)



Fusão nuclear (com deutério-trítio)



BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, A. H., *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **5**, 401 (1953).
2. Carvalho, T. H., Torres, J. A e Santos, H., Comunicação à Classe de Ciências da Academia de Ciências de Lisboa, na sessão de 16 de Novembro de 1939. Não publicado.
3. Chohey, N. P., *Chem. Eng.*, **81**, 70 (1974).

NOTA

Como livro recente em que se descrevem as novas tecnologias referentes às matérias-primas energéticas pode consultar-se: H. C. Hottel e J. B. Howard — «New Energy Technology» — M. I. T., 1972.

ACTUALIDADES

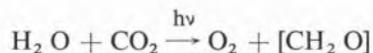
HIDROGÉNIO COMO FONTE DE ENERGIA

A biossíntese glucídica que produz o pão de todos os dias, continua a ser o processo químico mais importante do mundo. E o génio humano pode orientar este processo de modo que ele possa interferir num dos problemas decisivos da actualidade: o da energia. O hidrogénio, em futuro próximo, poderá ser mais importante que o petróleo (a reservar para a síntese petroquímica) permitindo maior autonomia económica da Europa.

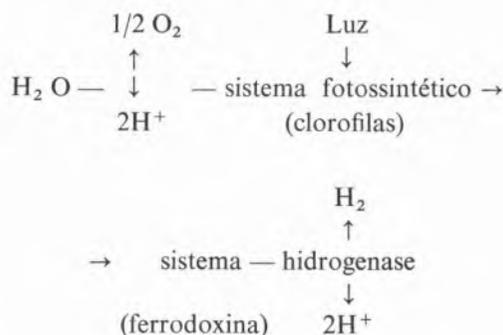
O hidrogénio pode produzir-se mesmo em escala mundial enquanto o sol iluminar a Terra. E é evidente que outras fontes de hidrogénio, como o petróleo e outros fósseis, também as devemos à fotossíntese.

Como obter hidrogénio por fotossíntese, no sentido mais lato do termo?

Ora, é bem conhecida dos químicos a equação global da fotossíntese dos glúcidos que pode escrever-se genericamente:



Esta fotossíntese realiza-se na planta verde, em algas, etc., devido à presença das clorofilas cuja acção de fotossensibilizador é ainda pouco conhecida. Sabe-se que a energia electromagnética da luz se transmite aos electrões da água, de modo que, por oxidação, se liberta oxigénio. Os electrões ricos em energia — na linguagem dos bioquímicos — são aceites por sistemas orgânicos e reduzem o anidrido carbónico a glúcido. Mas também se pode obter por via análoga hidrogénio, transmitindo aquele sistema (ferrodoxina) o hidrogénio para uma hidrogenase, enzima que pode formar hidrogénio segundo o esquema seguinte:



É verdade que o oxigénio exerce uma acção impeditiva que pode ser «travada», obtendo-se quantidade quintupla de hidrogénio. E ainda existem outros processos fotossintéticos que podem ser industrializados por via anaeróbia e por intermédio de algas; neste caso não é o anidrido carbónico que é reduzido, mas sim os hidratos de carbono acumulados como reservas.

Seriam evidentes as vantagens de utilizar sistemas que trabalhassem com energia solar, em comparação com os convencionais ou outros que funcionassem mediante reactores nucleares. Mas, além da biossíntese há outras vias teóricas de produção de hidrogénio que recorrem aos fósseis e à água, praticamente sempre ao nosso dispor. Até a hidrólise da água, que é outra via económica, compete com os preços actuais do petróleo, mas também já se põe o problema dum processo térmico, dependendo a sua rendibilidade, contudo, da temperatura aplicada, além de outros condicionalismos. Entre estes surge a maior facilidade de transporte e o melhor rendimento. Será assim que o hidrogénio vai entrar em competição com esta. De qualquer maneira o transporte de grandes quantidades de hidrogénio a longas distâncias é considerado como mais vantajoso, embora a «distribuição» de energia continui a ser preferível sob a forma eléctrica. Quanto ao problema da temperatura, a que é produzida pelos reactores nucleares não seria «suficiente», em condições viáveis, para o processo térmico que exige 2000°. Procuram-se assim processos hidrolíticos que actuam entre 600° e 800°. Por exemplo: a transformação de cloreto de cálcio com água que pode produzir, em condições especiais, o hidrácido a transformar numa segunda fase, com mercúrio, em brometo e hidrogénio. A eficácia neste caso seria de 35 %!

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

A PROLIFERAÇÃO DE REVISTAS DE QUÍMICA

O Presidente da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), Sir Harold Thompson, endereçou uma carta à Sociedade Portuguesa de Química e Física transmitindo a preocupação que lhe foi manifestada pelos Profs. C. J. Ballhausen (de Copenhague), J. W. Linnett (de Cambridge, U. K.) e R. Hoffman (de Cornell, U. S. A.) sobre a contínua proliferação de revistas de química. Estes três cientistas, solicitando acção apropriada por parte da IUPAC, faziam acompanhar a sua comunicação de um memorando assinado por onze cientistas proeminentes, de seis países, interessados em diferentes ramos de química e todos com responsabilidades tanto em investigação como no ensino, como ainda em sociedades químicas nacionais e, portanto, preocupados com a manutenção de adequados meios de comunicação do progresso científico.

Nesse memorando salienta-se o rápido e indesejado aumento do número de revistas científicas comerciais, os seus frequentemente elevados preços de assinatura, o dilema em que colocam as bibliotecas científicas e a pressuposição, por parte das empresas que as publicam, que estas bibliotecas constituem «um mercado garantido». Sugere-se, ainda que, em alguns casos, o nível médio é muito reduzido e que a tendência para uma sobre-especialização seria sacrificada, tanto por razões científicas como financeiras.

Propõem os autores do memorando que as bibliotecas ofereçam maior resistência à aquisição dessas novas revistas comerciais e que os cientistas evitem enviar-lhes os seus trabalhos para publicação. Pergunta-se, mesmo, se deveria instituir-se uma agência internacional para avaliar a necessidade de novas revistas que viessem a ser propostas, admitindo-se que a IUPAC pudesse tomar acção neste sentido.

Este assunto foi recentemente discutido em reuniões da Comissão Executiva e do «Bureau» da IUPAC, cujos membros foram unânimes em concordar com os pontos de vista acima expressos.

Há já alguns anos que estas dificuldades têm sido reconhecidas por muitos químicos e têm sido consideradas por comissões de sociedades científicas nacionais, entre todos os complexos problemas do actual panorama de publicações científicas. Apesar disso o assunto tem continuado a agravar-se.

A fragmentação científica através da proliferação de novas revistas e a tendência para a sobre-especialização são nocivas para a ciência e para a preparação de jovens cientistas. A descoberta de novas técnicas físico-químicas e sua aplicação a problemas químicos não requer a criação de novas revistas para cada uma delas. No entanto, isto é o que se tem verificado, ao mesmo tempo que se chama a atenção para a ciência «integrada» e se reforça a importância da inter-disciplinaridade. Muita da precipitação verificada no sentido da rápida publicação de resultados é, nalguns casos, injustificável. A introdução de um preço por página publicada tem-se mostrado indesejável e especialmente inconveniente em alguns casos. Não devem criar-se novas revistas apenas por uma questão de prestígio, quer este se refira a indivíduos quer a nações.

Não é, provavelmente, realístico imaginar a existência de uma agência internacional, pelo menos por agora, com possibilidade de controlar a criação de novas revistas comerciais. No entanto, essa possibilidade está, em larga medida, nas mãos dos próprios cientistas. A menos que tenham razões muito ponderáveis, eles não devem ceder à pressão exercida pelas empresas que publicam as novas revistas e cujo interesse é, sobretudo, comercial, nem aceitar pertencer às suas comissões editoriais e devem abster-se, aconselhando os seus colegas mais jovens a fazerem o mesmo, de enviar trabalhos para essas revistas.

Mas há, também, mais quem possa ajudar: as entidades responsáveis, académicas ou industriais, devem atribuir menor importância ao volume de publicações dos cientistas mais jovens e mais interesse à sua qualidade. O «slogan» *publicas ou morres* deve perder o seu valor.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

6.^a EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL PARA SANIDADE DO AMBIENTE, ÁGUAS, ÁGUAS RESIDUAIS, AR, DESPERDÍCIOS, RUÍDO

Basileia, 11 a 15 de Junho de 1974

Numa área de 10 429 m² realizou-se esta Exposição na qual estiveram presentes 329 expositores de 15 países.

Teve o maior interesse a realização simultânea de conferências técnicas integradas num programa especial da Exposição.

Informações: Schweizer Mustermesse
Postfach
CH-4021 — Basel — Suíça

CONFERÊNCIA SOBRE INSTRUÇÃO LABORATORIAL EM QUÍMICA

Troy, N. Y., 10 a 12 de Junho de 1974

O Rensselaer Polytechnic Institute, sob os auspícios da IUPAC, recebeu por três dias os participantes desta Conferência.

Cinco assuntos principais distribuídos por conferências plenárias e suportados por discussões e comunicações foram tratados nas seguintes áreas:

- O Laboratório Integrado na Química;
- O Laboratório Químico Geral;
- O Computador na Instrução Laboratorial;
- Auxílios Instrutivos e Equipamento;
- Organização Laboratorial.

Os objectivos desta Conferência foram examinar criticamente o curso das experiências directas dos estudantes e a forma de organização laboratorial, com vista aos pedidos de equipamento sofisticado, tempo de estudante, espaço, etc., e a posição do laboratório face aos fins gerais da educação química. O aspecto da Conferência foi informal e deu a oportunidade aos participantes de avaliarem os aspectos no passado, actualmente, e no futuro, na instrução laboratorial.

Informações: Dr. Robert L. Strong
Department of Chemistry
Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, New York, 12181

4.ª EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DO FIO METÁLICO

Basileia, 25 a 29 de Junho de 1974

A manifestação anterior da mesma natureza tivera lugar no mesmo local, em Junho de 1972. A Exposição teve uma área total de 13 000 m².

Informações: Schweizer Mustermesse
Postfach
CH-4021 — Basel — Suíça

THE THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF PESTICIDE CHEMISTRY

Helsínquia, 3 a 9 de Julho de 1974

Em ligação com este Congresso realizou-se, nos dias 5 e 6 de Julho, um Simpósio intitulado: The Dispersion Dynamics of Pollutants in the Environment with Special Reference to Pesticides.

Tanto o Congresso como o Simpósio são iniciativas da IUPAC.

O programa científico do Congresso cobriu todos os assuntos relacionados com insecticidas, fungicidas, herbicidas e outros pesticidas e foi submetido aos seguintes temas:

1. Pesticide residue analysis;
2. Pesticide residues in food and feed commodities and total diets;
3. Impact of environmental factors on the chemical behaviour of pesticides in plants, soils and waters;
4. Relationship of chemical structure to biological activity of pesticides;
5. Pesticides in cell metabolism;
6. Pesticide toxicology and pharmacology;
7. Chemistry and activity of naturally occurring pesticidal compounds and related substances;
8. Industrial aspects of pesticide chemistry;
9. Pesticide legislation in various countries;
10. National, regional and global statistics on the use of pesticides.

Os assuntos discutidos no Simpósio foram os seguintes:

1. Transport mechanisms of pesticides in air, water, soil, and the biosphere;
2. Monitoring for environmental pesticide pollutants;
3. Case studies of the dispersion of pesticide pollutants in various geographical areas (e. g. Baltic sea);
4. Transference of environmental pesticide pollutants into microbes, wild-life, and man.

O programa técnico do Congresso consistiu de sessões plenárias, simpósios e sessões de carácter geral com apresentação de comunicações.

Toda a correspondência deverá ser endereçada a:

Dr. J. Larinkari
The Federation of the Finnish Chemical Industry
P. O. Box 28
SF 00131 Helsinki 13
Finlândia

4.ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE SOLUÇÕES NÃO AQUOSAS

Viena, 10 a 12 de Julho de 1974

Esta Conferência foi patrocinada pela IUPAC e organizada pela Sociedade de Química Austríaca. Tratou essencialmente do desenvolvimento da Química não Aquosa:

1. Reacções em líquidos moleculares como solventes e misturas solventes;
2. Reacções em sais fundidos;
3. Reacções em metais liquefeitos.

Foram proferidas diversas conferências e realizou-se a apresentação de 70 comunicações. As conferências serão publicadas no jornal da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

Secretaria:

Dr. H. Schindlbauer

Verein Osterreichischer Chemiker (IV. ICNAS)
Eschenbachgasse 9, A-1010 — Viena — Áustria

9.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

Este Simpósio teve lugar na Universidade de Carleton, Ottawa, Canadá, de 24 a 28 de Julho de 1974, sendo mais uma manifestação da IUPAC.

Eminentes cientistas participaram no Simpósio como conferencistas. As respectivas conferências serão publicadas no jornal «Pure and Applied Chemistry».

O Comité organizador dividiu as comunicações que lhe foram apresentadas, dentro dos seguintes domínios:

- a) A síntese total dos produtos naturais;
- b) Transformações dos produtos naturais;
- c) Estruturas e propriedades dos produtos naturais;
- d) Produtos naturais de interesse medicinal
- e) A química bio-orgânica;
- f) A química do mar e dos insectos.

O Secretariado do Simpósio foi assegurado por:

M. K. Ward, Executive Secretary

9th International IUPAC Symposium on the Chemistry of Natural Products

c/o National Research Council of Canada
Ottawa, Canada K1A OR6

SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE MACROMOLÉCULAS

Sob os auspícios da IUPAC e organizado pela Academia Brasileira de Ciências, Conselho Nacional de Pesquisas e Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de Guanabara, realizou-se no Rio de Janeiro, de 26 a 31 de Julho de 1974, o Simpósio Internacional de Macromoléculas.

Os assuntos tratados revestiram-se do maior interesse para a Ciência e Tecnologia e foram os seguintes:

1. Propriedades de polímeros em solução e no estado sólido;
2. Métodos de caracterização de polímeros;
3. Reacções de homo e copolimerização;
4. Fotopolimerização;
5. Reacções químicas em macromoléculas;
6. Avaliação de propriedades de polímeros;
7. Progressos na tecnologia de polímeros;

8. Polímeros naturais — reacções e tecnologia;
9. Progressos em biopolímeros e seus modelos sintéticos.

Informações mais completas sobre este Simpósio poderão ser obtidas através de:

Professora Eloisa Bisotto Mano

Simpósio Internacional de Macromoléculas (SIM)

Academia Brasileira de Ciências

Caixa Postal 229

20.000 Rio de Janeiro, G. B. — Brasil

VII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBOHYDRATE CHEMISTRY

Bratislava (Checoslováquia), 5 a 9 de Agosto de 1974

Em seguimento à resolução do International Steering Committee for Carbohydrate Chemistry, na reunião em Madison, 1972, foi organizado este Simpósio, sob o patrocínio da IUPAC.

Do programa científico constaram os seguintes tópicos:

1. Theoretical studies:
 - a) physical chemistry;
 - b) organic chemistry;
 - c) reaction mechanism;
 - d) stereochemistry.
2. Plant and wood polysaccharides:
 - a) plant gums;
 - b) polyuronides;
 - c) cellulose;
 - d) hemicellulose;
 - e) lignin-saccharide complexes.
3. Biochemistry:
 - a) enzymes of carbohydrate metabolism;
 - b) structure and properties of biologically active complex saccharides;
 - c) cell wall polymers.

Informações pormenorizadas podem ser pedidas directamente ao Secretariado:

VII International Symposium on Carbohydrate Chemistry
Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences
Dúbravská cesta — Bratislava — Checoslováquia

14th MICROSYMPOSIUM ON MACROMOLECULES CROSSLINKING AND NETWORKS

Praga, 26 a 29 de Agosto de 1974

Os trabalhos deste Simpósio foram orientados para o estudo das relações entre a formação, estrutura e propriedades de

redes, incluindo os tipos não polares, hidrofílicos ou poli-electro-líticos.

Tópicos:

1. Crosslinking reactions and crosslinking statistics;
2. Network topology;
3. Homogeneity and nonhomogeneity of networks;
4. Network properties (mechanical, optical, and other).

Informações: P. M. M. Secretariat
Institute of Macromolecular Chemistry
Czechoslovak Academy of Sciences
162 06 Prague 616 — Checoslováquia

1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ORGANIC SYNTHESIS

Louvain-la-Neuve (Bélgica), 26 a 30 de Agosto de 1974

A IUPAC decidiu organizar uma nova série de conferências bi-anuais dedicadas à Síntese Orgânica.

Esta foi a primeira conferência da série, dedicada aos problemas fundamentais da síntese orgânica, tais como, por exemplo, planificação, novos métodos gerais, activação física, efeitos do ambiente, síntese biomimética, controle estereoquímico, síntese orgânica industrial, etc.

Os trabalhos apresentados serão publicados na revista oficial da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

Secretaria:
1ère Conference IUPAC — Secretariat
c/o Dr. L. Van Simaey
Place des Sciences, 3
B-1348 Louvain-la-Neuve
Bélgica

4th DISCUSSION CONFERENCE

HETEROGENEITIES IN POLYMERS

Marienbad, 2 a 5 de Setembro de 1974

Esta Conferência foi dedicada principalmente às consequências físico-químicas das heterogeneidades, independentemente da natureza física ou química da sua causa.

Também foram apreciados os problemas ligados com as «gels» e redes polímeras somente nos aspectos gerais relacionados com as heterogeneidades.

Tópicos:

1. Heterogeneities in the molecular structure of polymers, their origin and consequences;

2. Heterogeneities in the supermolecular structure of polymers, their origin and consequences;
3. Heterogeneities in the macroscopic structure of polymers, their origin and consequences.

Secretaria:

P. M. M. Secretariat
Institute of Macromolecular Chemistry
Czechoslovak Academy of Sciences
162 06 Prague 616 — Petřiny 1888
Checoslováquia

CURSO RESIDENCIAL DA CHEMICAL SOCIETY: BINDING PROCESSES INVOLVING BIOPOLYMERS

Wye College, Kent, 2 a 6 de Setembro de 1974

Este curso, que já fora realizado em 1972 com uma organização ligeiramente diferente, foi dedicado a post-doutorados ou de nível equivalente com tendência para alta especialização no campo das pequenas interações das moléculas-biopolímeras, de forma a dar-lhes uma noção actual do conhecimento científico.

As lições foram dedicadas a diferentes aspectos do estudo dos processos de interligação — no estado sólido e em solução — e a campos específicos de interesse geral.

Foram realizadas sessões especiais em conjunto sobre os assuntos de maior interesse, de acordo com as conclusões de pequenos grupos de trabalho para escolha desses assuntos.

Os participantes neste curso residencial receberam previamente uma lista de bibliografia a ler como preparação.

O Secretariado do Curso foi assegurado por:

Miss J. M. Usher,
The Chemical Society
Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN
Inglaterra

INTERNATIONAL CONFERENCE ON DRAG REDUCTION

Cambridge, 4 a 6 de Setembro de 1974

O objectivo principal desta Conferência foi facultar às entidades predominantes na indústria, departamentos governamentais e instituições académicas um fórum à escala mundial, para discutir assuntos relacionados com este ramo da engenharia de fluidos.

O programa dos trabalhos inclui os seguintes temas típicos:

— Eliminação de incrustações por adição de a) polímeros

- solúveis; b) soluções saponíficas; c) suspensões sólidas diluídas;
- Efeitos da redução de incrustações na configuração do escoamento;
- Concepção de equipamento para aplicação de fluidos para remoção de incrustações;
- Novas técnicas para estudo dos fenómenos de redução de incrustações;
- Economia na aplicação de aditivas e sua preparação e propriedades.

Para mais informações dirigir-se a:

Organising Secretary
 Drag Reduction Conference
 BHRA Fluid Engineering
 Cranfield, Bedford MK430AJ — Inglaterra

INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION
 CONFERENCE 1974 — ISEC 74

Lyon, 8 a 14 de Setembro de 1974

A ISEC 74 foi organizada sob os auspícios da Society of Chemical Industry, Société de Chimie Industrielle, Institution of Chemical Engineers e European Federation of Chemical Engineering.

Foi inten  o dos organizadores conferir-lhe um aspecto internacional e multi-disciplinar e realizar três sessões paralelas de forma que os participantes pudessem transferir-se facilmente para os t  picos que mais lhes interessassem.

Verificou-se que    semelhança do que acontecera com a ISEC 71 se suscitou o interesse nos campos acad  mico, nuclear e industrial, e se cobriram os aspectos fundamentais e aplicados desta tecnologia. Também se trataram os aspectos operacionais incluindo o controle, factores econ  micos, concep  o de novo equipamento e desenvolvimento de novos processos.

Secretaria:
 ISEC 74
 14 Belgrave Square, London SW1X8PS
 Inglaterra

NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE

Oxford, 8 a 18 de Setembro de 1974

Integrado no programa geral de intercâmbio científico destes institutos realizou-se no Laboratório de Química Orgânica, do St. John's College, em Oxford, uma reunião cujo tema foi: Estados Electrónicos das Moléculas Inorgânicas: Novas Técnicas Experimentais.

As discussões abrangeram as propriedades de simetria e teoria orbital molecular dos compostos inorgânicos, e a aplica  o de novos métodos experimentais para determinar a energia e as liga  es dos estados excitados electronicamente nas gamas de energia de 0,1 a 1000 eV.

Os métodos tratados incluíram espectroscopia ultravioleta e raios X de fotoelectrões, ultravioletas extrema e absor  o de raios X mole, espectroscopia de ultravioleta polarizada e visível de cristais a baixa temperatura, dicroísmo magnético circular e distribui  o de neutrões.

Em complemento das exposi  es houve discussões sobre os dados experimentais e demonstra  es práticas.

Informa  es: Dr. P. Day
 St. John's College
 Oxford, OX1 3JP
 Inglaterra

1.ª CONFERÊNCIA EUROPEIA SOBRE MISTURA E
 SEPARA  O CENTRÍFUGA

Cambridge, 9 a 11 de Setembro de 1974

A Conferência foi dedicada ao vasto campo da tecnologia da mistura e separa  o, dentro do curto espaço de tempo disponível, tratando em especial os seguintes aspectos:

- Mistura, agita  o, separa  o mecânica de qualquer fluido e dos conjuntos sólido-fluido;
- Mecânica dos fluidos aplicada aos processos da mistura e separa  o;
- Concep  o, constru  o e funcionamento de misturadores, agitadores e separadores, centrifugadores e ciclones;
- Potência necessária; Economia; Escolha; Funcionamento; Aplica  es.

Para mais informa  es contactar com:

Organising Secretary
 Mixing/Separation Conference
 BHRA Fluid Engineering
 Cranfield, Bedford MK.43 OAJ
 Inglaterra

4th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MEDICINAL
 CHEMISTRY

Noordwijkerhout (Holanda), 9 a 13 de Setembro de 1974

Este Simpósio, organizado no âmbito da decisão da European Federation of Medicinal Chemistry e da Sec  o de Química Médica da IUPAC de efectuar uma série de simpósios

internacionais sobre química médica em anos alternados teve o programa científico subordinado aos seguintes tópicos:

1. Medicinal Chemistry of Thrombolytic and Antithrombotic Agents.
2. Medicinal Chemistry related to Central Transmitters.
3. Chemical Structure and Pharmacokinetics. A basis for the modulation of therapeutic and toxic action.
4. Chemotherapy of parasitic infections. Antiprotozoal agents and anthelmintics.

Secretaria:

4th International Symposium on Medicinal Chemistry
c/o Merck Sharp & Dohme B. V.
Waarderweg 39, P. O. Box 581, Haarlem, Holanda



ILMAC 74
6.º SALÃO
INTERNACIONAL
DA TÉCNICA
DE LABORATÓRIO
E
DA ENGENHARIA QUÍMICA

Basileia, 10 a 14 de Setembro de 1974

Novamente na Feira das Indústrias Suíça realizou-se a ILMAC 74, 6.º Salão Internacional da Técnica de Laboratório e da Engenharia Química, Técnica de Medida e Automação na Química.

Tal como já acontecera em 1971 (389 expositores de 17 países atraíram 24 500 visitantes), a ILMAC 74 constituiu um grande êxito.

Mais de 700 cientistas de 21 países tomaram parte na 3.ª Convenção Suíça de Química, que foi organizada pela Associação dos Químicos Suíços e outras associações profissionais, e que se efectuou a par da exposição.

Secretaria:

ILMAC 74
Foire Suisse d'Echantillons Bâle
4000 Bâle 21
Suíça

2.º SIMPÓSIO SOBRE COMPOSTOS INORGÂNICOS DO FÓSFORO

Praga, 10 a 14 de Setembro de 1974

Este Simpósio foi organizado sob o patrocínio da IUPAC. O programa abrangeu os seguintes tópicos:

- I. Elementary Phosphorus and Lower Valency Compounds of Phosphorus.
- II. Monomeric and Polymeric Phosphates and Their Derives.

- III. Phosphorus — Nitrogen — Compounds.
- IV. Phosphorus in Ligands of Coordination Compounds.
- V. Organoderivatives of Inorganic Phosphorus Compounds.
- VI. Halides and Chalkogenides of Phosphorus.
- VII. Chemical Bond and Molecular Structure of Inorganic Phosphorus Compounds.
- VIII. Spectroscopic Methods in Phosphorus Chemistry.
- IX. Chromatography of Phosphorus Compounds.
- X. Physico-Chemical and Analytical Methods in the Chemistry of Phosphorus Compounds.
- XI. New Applications of Inorganic Phosphorus Compounds.

De 17 a 21 de Setembro efectuou-se em Torun (Polónia) um Simpósio Internacional de Compostos Orgânicos do Fósforo na sequência e em colaboração com este.

Secretaria:

Department of Organic Chemistry
Prague Institute of Chemical Technology
Suchbátarova 5
166 28 Praha — Dejvice

SIMPÓSIO INTERNACIONAL DA IUPAC SOBRE MACROMOLÉCULAS

Madrid, 15 a 20 de Setembro de 1974

Esta reunião foi organizada pelo Instituto de Plásticos e Borracha e realizou-se no Palácio dos Congressos em Madrid. O programa foi dividido em quatro secções e as conferências principais realizaram-se separadamente.

O programa científico considerou os seguintes assuntos:

1. Novos desenvolvimentos em polimerização;
2. Modificações químicas e reacções sobre polímeros.
3. Propriedades nos polímeros amorfos e cristalinos;
4. Influência da estrutura sobre propriedades técnicas.

As principais conferências serão publicadas no jornal da IUPAC «Pure and Applied Chemistry».

Secretaria:

Prof. Dr. J. G. Fatou
Juan de la Cierva, 3
Madrid 6 — Espanha

11.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE FOTOGRAFIA DE ALTA VELOCIDADE

O programa deste Congresso, realizado de 15 a 21 de Setembro de 1974, foi muito vasto, abrangendo a gama completa dos processos físicos e as técnicas de alta velocidade em que os

processos de registo electro-ópticos e ópticos, assim como a fotografia, têm um papel a desempenhar.

As suas aplicações abrangem a observação de ondas de choque e dinâmica dos gases em alta velocidade, processos de explosão e combustão, reacções químicas rápidas, fenómenos de impacto e fractura nos materiais, descargas eléctricas e mecanismos de alta velocidade.

Os especialistas participantes neste Congresso apresentaram trabalhos nos campos da fotografia de alta velocidade e tecnologias relacionadas, constantes da seguinte lista:

Cameras and Accessories:

- High-speed and ultra high-speed cameras;
- Mechanical and electro-optical shutters;
- Image converters and intensifiers;
- Image dissection cameras;
- Streak and drum cameras;
- Video recording cameras;
- Optical components and systems.

Observational Techniques:

- Schlieren and shadowgraph;
- Interferometry;
- Holography;
- Oscillography;
- Microscopy;
- Stereoscapy;
- Time-resolved Spectrography.

Light Sources:

- Continuous and flash;
- Plasma sources;
- Lasers;
- Flash X-ray.

Data Reduction and Analysis:

- Data reduction and control;
- Timing Systems;
- Systems for correlation, analysis and evaluation.

Materials and Processes:

- Photography;
- Electrography.

Para mais informações consultar:

11th International Congress on High-Speed Photography
c/o Central Unit for Scientific Photography
Royal Aircraft Establishment
Farnborough
Hampshire — Inglaterra

FOURTH LONDON INTERNATIONAL CARBON AND GRAPHITE CONFERENCE — 1974

Londres, 23 a 27 de Setembro de 1974

A preparação desta Conferência foi feita pela Society's Industrial Carbon and Graphite Group com a colaboração científica do Carbon and Graphite Group do Institute of Physics.

As comunicações apresentadas diziam respeito a:

1. Novos conhecimentos científicos relacionados com grafite, materiais grafiticos e carvões fabricados.
2. Novas aplicações que se conheçam relativas à produção e uso de todos estes materiais.
3. As necessidades das indústrias que usam carvão e grafite para melhoria de informação científica sobre estes materiais, incluindo nomenclatura e métodos para análises e experiências.

Quaisquer informações podem ser pedidas directamente a:

The Carbon and Graphite Conference Secretary
The Society of Chemical Industry
14, Belgrave Square, London SW1X 8PS
Inglaterra

2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF NONBENZENOID AROMATIC COMPOUNDS

Lindau (Alemanha Ocidental), 23 a 27 de Setembro de 1974

Os organizadores prepararam um programa dedicado especialmente aos novos e mais importantes aspectos da química dos compostos aromáticos não benzenados, com exclusão dos heteroaromáticos normais.

Houve doze conferências plenárias por entidades convidadas, sobre os seguintes assuntos:

- Synthesis and Study of Select Heterocycles;
- Intrusion of Substituents into the Cavity of Aromatic π -Electron Clouds;
- MO Studies of Some Nonbenzenoid Aromatic Systems;
- Polycyclic Systems Containing Small Membered Rings;
- Results of ^{13}C -NMR Spectroscopy in the Field of Cyclic Conjugated π -Electron Systems;
- Photoelectron-spectra of Nonbenzenoid Cyclic Conjugated π -Electron Systems;
- Oxoheptafulvene;
- The Degree of Electron Delocalization in Some Small-Ring Systems;
- «Acetylene-cumulene»-dehydroannulenes;
- π -bond situation (delocalization or localization) in the annulenes and their ions;

- Higher-membered Annulenyli-Ions;
- Electronic Structure of Radical Ions and Diions Derived from Nonalternant Systems.

Estas conferências serão publicadas na revista «Pure and Applied Chemistry».

Secretaria:

Dr. W. Fritsche

General Secretary of the Gesellschaft Deutscher Chemiker
D-6000 Frankfurt (M) 8

Postfach 119075

Alemanha

SEMANA DA CORROSÃO

Budapeste, 14 a 20 de Outubro de 1974

Conforme já fora anunciado, esta foi a 74.^a manifestação da Federação Europeia da Corrosão. O seu objectivo foi facultar consultas profissionais a todos os especialistas e peritos da protecção anti-corrosiva.

Na Semana da Corrosão foram apresentadas conferências divididas por quatro secções, a saber:

1. Revestimentos orgânicos (pinturas e matérias plásticas);
2. Revestimentos inorgânicos (enamel, fosfatos, etc.);
3. Revestimentos metálicos (térmicos e galvanizados);
4. Inibidores (matérias de protecção temporária).

Informações:

Scientific Society of Mechanical Engineers

Budapest V. Kossuth Lajos tér 6-8

Hungria

25.º CONGRESSO DA IUPAC — IUPAC 75

Jerusalém, 6 a 11 de Julho de 1975

Em seguimento à notícia já publicada sobre este acontecimento, recebemos o seguinte programa preliminar do Congresso:

- A. Organic Chemistry
- B. Physical Chemistry
- C. Medicinal Chemistry
- D. Applied Chemistry
- E. Macromolecular Chemistry

Na semana seguinte a este Congresso será realizado um Simpósio sobre química macromolecular, em cooperação

com a Divisão of Macromolecular Chemistry da IUPAC, com o seguinte programa:

1. Developments in polymer theory;
2. Surface and electrochemistry of macromolecules;
3. Ions in polymeric systems;
4. Polymeric reagents;
5. Membranes — synthesis and function;
6. Biomedical applications of macromolecules;
7. Specialized polymeric systems in structural materials;
8. Polymers in pollution abatement.

Informações:

«Kenes» — Organizers of Congresses and
Special Events Ltd.

P. O. Box 16271, Tel Aviv, Israel

CONTINUOUS CULTURE SYMPOSIUM, 1975

O sexto simpósio internacional sobre este tema realizar-se-á no St. Catherine's College, em Oxford, de 20 a 26 de Julho de 1975.

Esta reunião é patrocinada pelo Microbiology, Fermentation & Enzyme Technology Group, da Society of Chemical Industry.

O tema principal da reunião será: Aplicações Práticas e Novos Campos.

Quaisquer consultas poderão ser enviadas a:

Conference Secretariat

Society of Chemical Industry

14 Belgrave Square, London, SW1X 8PS

ELTEC + INEL

UMA NOVA COMBINAÇÃO DE FEIRAS

Basileia, 9 a 13 de Setembro de 1975

Pela primeira vez, organizadas paralelamente, estas duas feiras funcionarão na Feira das Indústrias Suíça:

INEL — «Salão Internacional de Electrónica Industrial»;
ELTEC — «Salão Suíço de Engenharia Electrotécnica».

Os expositores da INEL, que depois de 1963 têm exposto de dois em dois anos, em Basileia, manifestaram o desejo de atribuir a este acontecimento um novo interesse. Deste modo a direcção da Feira das Indústrias Suíça resolveu efectuar estas duas feiras ao mesmo tempo, funcionando, no entanto, como manifestações independentes e claramente distintas, com as suas próprias condições de admissão.

IPHARMEX

Basileia, 10 a 14 de Setembro de 1975

De acordo com as inscrições já recebidas, deverão tomar parte nesta Exposição, a realizar no local da Feira Suíça de Amostras:

Número de expositores	93
Países representados	5
Área total ocupada	6 300 m ²
Participantes	657

Informações mais pormenorizadas podem ser obtidas através de:

Schweizer Mustermesse
Postfach
CH. 4021 — Basel — Suíça

**DATA DO PRÓXIMO SALÃO «SURFACE»,
EM BASILEIA**

O Comité de organização do Salão Internacional dos tratamentos de superfície tomou conhecimento do pleno sucesso obtido em 1972 com o Salão SURFACE.

O Congresso Internacional INTERFINISH, que foi organizado pela Sociedade Galvanotécnica Suíça a favor da União Internacional para Acabamentos de Superfície, e que em conjunto reuniu cerca de 800 participantes de 26 países, chamou a atenção dos círculos profissionais.

A próxima exposição para Tratamento de Superfície terá lugar na Suíça, Basileia, de 30 de Setembro a 4 de Outubro de 1975 com o nome de SURFACE 75.

NUCLEX

4.^a FEIRA INTERNACIONAL DE INDÚSTRIAS NUCLEARES

Basileia, 7 a 11 de Outubro de 1975

A última destas manifestações realizou-se, com grande êxito, em 1972.

Começaram já os preparativos para a próxima Feira, a realizar em 1975.

Esperam-se 332 expositores de 22 países, que exporão, numa área de 11 200 m², os seus produtos. No entanto, a área total ocupada pela NUCLEX é de 22 000 m².

Tal como nas Feiras anteriores, haverá um programa especial de conferências técnicas, apresentação de comunicações, etc.

Informações: Schweizer Mustermesse
Postfach
CH-4021 — Basel — Suíça

IFM

4.^a FEIRA INTERNACIONAL DA MANUTENÇÃO

Basileia, 1976

Poucas notícias temos, ainda, sobre esta Feira. No entanto, prevêem-se que 206 expositores de 7 países apresentem os seus produtos, numa área total de 22 544 m².

Informações: Schweizer Mustermesse
Postfach
CH. 4021 — Basel — Suíça

PUBLICAÇÕES

**PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS
OF THE ROYAL SOCIETY**

Series A, Vol. 274, Part A. 1246:

— Fixed Nuclei Two-Centre Problem in Quantum Mechanics
Preço: £1.25; US \$3,50.

— The Thermodynamics of the Titanium + Oxygen System:
An Isothermal Gravimetric Study of the Composition
Range Ti₃O₅ TO TiO₂ at 1304 K
Preço: £1.40; US \$3,90

Series A, Vol. 275, Part A. 1247:

— On Wave-Induced Stress in a Ship Executing Symmetric
Motions
Preço: £1.15; US \$3,20

As encomendas podem ser feitas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AG — Inglaterra

**INTERNATIONAL COUNCIL OF SCIENTIFIC UNIONS
— ABSTRACTING BOARD (ICSU-AB)**

Relatório da Reunião de Julho de 1973

Foi agora publicado o relatório da reunião da Direcção desta organização, em Julho de 1973.

A publicação apresenta um panorama actualizado dos mais recentes progressos na informação científica e técnica à escala mundial.

A primeira parte é dedicada a algumas actividades desta Direcção, como as dos grupos de trabalho.

Na segunda parte estão descritas as actividades dos membros

associados, no que respeita aos aspectos científicos e técnicos da informação.

Um relato da reunião onde se discutiu o papel dos Governos na transferência das informações, preenche a terceira parte. A quarta parte é dedicada à sessão sobre o sistema internacional de informações periódicas (International Serials Data System — ISDS), com particular referência à situação presente e problemas de um centro nacional.

A quinta parte agrupa os relatórios dos Serviços Membros, assim como de alguns observadores seleccionados.

A terminar é relatada uma reunião de discussão havida sobre classificações.

Esta publicação pode ser obtida no

ICSU AB, Secretariat, 17, Rue Mirabeau, Paris, 75016 — França. Preço: US \$20.00, excluindo portes.

INTERNATIONAL COUNCIL OF SCIENTIFIC UNIONS
ABSTRACTING BOARDS

Relatório de actividades

Foi publicado o relatório de actividades das uniões científicas associadas, comissões especiais e científicas e comissões do ICSU, no campo da informação científica durante os anos de 1971/1972.

Este relatório faz uma breve descrição das actividades dos vários componentes da organização, com o fim especial de lhe dar maior divulgação nos meios científicos e reforços a cooperação entre as comissões, que trabalham mais ou menos independentes umas das outras.

Pode ser adquirido no

ICSU AB Secretariat
17, Rue Mirabeau
Paris, 75016 — França
Preço: US \$15.00, excluindo portes.

PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS
OF THE ROYAL SOCIETY

Series A, Vol. 275, Part. A. 1253:

— The Stability of Axisymmetric Menisci
Por J. F. Padday e A. R. Pitt
Preço: £1.50

As encomendas podem ser feitas a:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AG — Inglaterra

