



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VI Anno - n.ºs 3-4

1931



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguêsa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE — VI ANO

N.ºs 3 e 4 — JULHO A DEZEMBRO — 1931

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Eng. J. FERREIRA DA SILVA

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUESA, LIM.ª

R. Cândido dos Reis, 47 e 49

PÓRTO

SUMÁRIO DOS N.ºs 3 E 4

(JULHO A DEZEMBRO DE 1931)

GIOVANNI COSTANZO (Dr.) — A Radioactividade e a estrutura do átomo . . .	129
D. ANTÓNIO PEREIRA FORJAZ (Prof.)—A técnica interferométrica aplicada a uma água mineral portuguesa	157
CHARLES LEPIDIERRE (Prof.) e ABEL DE CARVALHO — Huiles et Conserves de poissons	161
LEÃO RODRIGUES DE ALMEIDA CORREIA (Tenente-farmacêutico) — Guerra Química	174
ELÍSIO MILHEIRO (Prof.-aux. na Fac. Med. Pôrto) — Origem do amoniaco urinário	180
Revista bibliográfica	213
Actas das sessões da Sociedade Portuguesa de Química e Física	214
Boletins Meteorológicos do Observatório da Serra do Pilar	217



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

III SÉRIE — VI ANO — 1931
(VOL. XXI DA COLEÇÃO)

A Radioactividade e a estrutura do átomo ⁽¹⁾

PELO

Dr. Giovanni Costanzo

Um meu grande mestre, na clara visão de quanto a descoberta então recentíssima da Radioactividade devia revelar acêrca da íntima constituição da matéria, dizia que «*tanto há de infinito na constituição dum átomo, quanto no inteiro universo*».

Uma afirmação desta natureza tinha então um sabor enfático apenas justificado pelo entusiasmo que a nova descoberta de Becquerel e dos esposos Curie vinha despertando no mundo dos sábios.

Hoje, a distância de poucos decénios, esta mesma afirmação outra cousa não representa senão a expressão duma verdade universalmente aceite. Se de facto compararmos, à luz dos conhecimentos actuais, por exemplo, um sistema planetário como aquele de que faz parte a nossa Terra, com o ultramicroscópico sistema planetário que constitue o interior dum átomo, acharemos o primeiro muito menos complexo.

I. Dnas descobertas fundamentais

Entre as últimas grandes descobertas no campo das ciências físico-químicas, há duas que, talvez, se destacam particularmente, não só pelo seu intrínseco alcance, mas especialmente pela nova

(1) São estes apontamentos que o autor tinha presentes na conferência que realizou no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Pôrto, a convite da Sociedade de Química e Física, em 20 de Fevereiro de 1932. Aproveitando o atraso notável com que são publicados, foram revistos e actualizados.

orientação que imprimiram às nossas ideias sobre a constituição da matéria. São a da Radioactividade e a da desintegração artificial do átomo: duas descobertas que demonstraram que não só há átomos que espontaneamente se desdobram, mas que a técnica humana pode chegar a obter esse fraccionamento do átomo, com que desaparece o dogma dos químicos que proclamava a *inalterabilidade dos elementos*.

2. Átomos e moléculas

Os estados alotrópicos dalguns elementos e as numerosas riscas que se encontram nos espectros dos gases, riscas que obedecem a relações precisamente determinadas por fórmulas matemáticas, teriam sido há tempos argumentos suficientes para deixar de considerar o átomo como «o último estado de divisão e de divisibilidade da matéria». Mas os químicos admitiram, e *praticamente* admitem ainda, que os elementos são constituídos por partículas primordiais, indivisíveis, idênticas entre si em cada um dêles. Juntando-se intimamente átomos dum ou de mais elementos, formam as «moléculas».

Na teoria cinética dos gases admite-se que as moléculas gasosas são animadas dum rápido, contínuo e desordenado movimento translatório, no qual, apesar de não existirem direcções privilegiadas, em virtude da *lei estatística* que governa nos grandes números, se desloca, em cada instante, num sentido qualquer como no sentido oposto, o mesmo número de moléculas ⁽¹⁾.

(1) A *lei estatística* é a que permite por exemplo às sociedades de seguro de vida fixar com bastante aproximação a percentual dos sobreviventes duma certa idade até outra, desde que naturalmente não intervenham factores de perturbação, como uma guerra ou uma epidemia. O sucesso constante que têm essas sociedades basta para testemunhar o bom fundamento do método estatístico, que se baseia sobre o cálculo de probabilidades e que é legítimo quando aplicado a grande número de casos.

Na teoria cinética dos gases, ideada por Daniel Bernoulli e completada especialmente por Clausius, Maxwell e Boltzmann, intervem os grandes números e então é aplicável o cálculo das probabilidades; a velocidade das moléculas dum gás varia desde zero até o infinito, mas, a uma determinada temperatura, poucas moléculas têm essas velocidades extremas, tendo a máxima parte delas velocidades que se aproximam da velocidade média. Maxwell deu para isto a célebre *lei da distribuição das velocidades moleculares* pela qual a probabilidade y duma molécula tem a velocidade v é dada pela expressão

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{\alpha}\right)^2 \cdot e^{-\left(\frac{v}{\alpha}\right)^2}$$

onde α é uma constante a determinar.

Neste movimento há contínuos choques duma molécula com as outras, de onde seguem contínuas alterações de direcção e de velocidade. Os espaços intermoleculares, comparados com as dimensões da molécula, são grandíssimos e grandíssimo é o «livre percurso», isto é, o espaço que a molécula percorre entre duas colisões consecutivas.

É claro que será maior a frequência das colisões nos líquidos e menor nos gases rarefeitos, ao passo que nos sólidos a liberdade de movimento é muito reduzida, podendo as moléculas deslocar-se em volta de posições fixas (posições médias de equilíbrio) e originando assim um movimento vibratório.

Este movimento vibratório, como o movimento de translação de que estão animados os gases e os líquidos, é, sob o ponto de vista mecânico, uma despesa de energia cinética que se nos manifesta sob a forma de «temperatura do corpo».

3. A matéria e a energia

A matéria manifesta-se aos nossos sentidos através da resistência que ela possui a mudar de velocidade ⁽¹⁾. Essa resistência constitui até a característica da matéria e chama-se «*inércia*».

A expressão quantitativa ou numérica da inércia é-nos dada pela «*massa*» do corpo que na Mecânica clássica é *uma quantidade escalar, invariável, independente do estado de movimento ou de repouso do corpo* ⁽²⁾.

Não sucede o mesmo na Mecânica relativística, a Mecânica que intervém tódas as vezes que no fenómeno aparecem velocidades

(1) A física clássica coloca a base do seu edifício a *matéria* ponderável (única entidade dotada de massa, de peso proporcional à massa, de distribuição no espaço) e a *energia* que tem a matéria como suporte. Esta teoria, que faz lembrar as doutrinas escolásticas da *matéria e da forma*, arbitrária e obstrucionística, foi atenuada, se não destruída, pelas teorias da Relatividade de Einstein e dos *quanta* de Planck.

(2) O *invariante massa* define-se na mecânica clássica de três maneiras diferentes: a) como um *coeficiente de inércia*, isto é, como um coeficiente de proporcionalidade entre a força e a aceleração; b) como uma *capacidade de impulsão* (*massa de Maupertuis*); c) como uma *capacidade de energia cinética*; correspondentemente às três fórmulas

$$f = ma, \quad ft = mv, \quad E_{cin.} = \frac{1}{2} mv^2.$$

As três definições, que se identificam uma com a outra na Dinâmica clássica, dão três valores diferentes, e até variáveis na mecânica relativística, que é a que governa no edifício atómico.

superiores a 30 000 Km./sec. (1). Nessa Mecânica demonstra-se que se um corpo, tendo no repouso a massa m_0 , desloca-se com a velocidade v , terá uma massa m , diferente de m_0 , dada pela relação

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

onde c indica a velocidade da luz.

Esta fórmula dá a expressão da chamada «*contração de Fitz Gerald e Lorentz*», isto é, da contração que sofre, no sentido do seu movimento, um corpo em que não seja v desprezível em comparação com c (2).

Admitida esta variação da inércia, deduz-se que «*todo o corpo electrizado possui, em virtude da sua carga, uma inércia suplementar*», pois, pela *lei de Rowland*, «*quando uma carga eléctrica se desloca, produz uma corrente eléctrica proporcional à velocidade do*

(1) A Mecânica relativística baseia-se no princípio da Relatividade de Einstein, em virtude do qual não é possível pôr em evidência o seu movimento, por experiências ópticas ou mecânicas, a um observador que se encontre animado dum movimento de translação uniforme e rectilíneo.

Nessa Mecânica o tempo e o espaço são dependentes um do outro e por isso o espaço dos fenómenos físicos tem 4 dimensões.

(2) A contração de Lorentz estabelece um comprimento cinemático (que é sempre menor do comprimento geométrico) que deduz-se substituindo as equações da transformação de Galileu pelo grupo de Lorentz:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2} x}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Tendo presente esse grupo, se nós considerarmos uma haste rígida com a unidade de comprimento (1 metro) em movimento ao longo do eixo das x com uma velocidade v , num instante qualquer, por exemplo ao tempo $t = 0$, teremos

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

que dá para a haste o comprimento de

$$\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \text{ metros.}$$

Portanto, tudo passar-se-ia como se a haste tivesse diminuído o seu comprimento. Se fôsse $v = c$, isto é, se a haste se deslocasse com a velocidade da luz o comprimento da haste seria nulo, o que, sendo absurdo, demonstra que a velocidade da luz é um limite que não pode ser superado.

movimento». Assim a carga eléctrica e , transportada com a velocidade v ao longo do elemento linear dl , equivale a um elemento de corrente voltaica de comprimento dl e de intensidade i , tal que

$$i dl = e v.$$

Mas logo que a corrente se produz, uma contra-corrente de indução tenderá a impedir a sua produção (*Lei de Lenz*). Isso equivale a afirmar que a carga eléctrica possui uma inercia própria, ou, noutros termos, possui uma tendência própria a conservar o seu estado de movimento ou de repouso.

Por um cálculo fácil, é possível determinar a inercia que, em consequência da carga e , adquire uma esfera de raio r , obtendo-se

$$m = \frac{2}{3} \frac{e^2}{r c^2}$$

onde a massa m está expressa em gramas e a carga e em unidades electro-estáticas. Se e for dada em unidades electro-magnéticas a fórmula será

$$m = \frac{2}{3} \frac{e^2}{r},$$

fórmulas que nos dizem que a massa suplementar que adquire uma esfera electrizada, em virtude da sua carga, varia em razão inversa do raio.

Dada a convertibilidade das diferentes energias ⁽¹⁾, compreende-se que, da mesma forma que as energias mecânica e eléctrica produzem variação na massa dos corpos, terão que produzi-la também a energia térmica, a energia química, a energia radioactiva, etc.

Sendo assim, um corpo, se em movimento, electrizado, ou quente, terá uma massa maior daquela que êle tem quando está parado, é electricamente neutro, ou é frio; o gás detonante terá maior massa da água que forma depois de combinado, o Uranio, que é o produto do qual deriva o Radio, terá massa maior do Radio que êle pode produzir.

Nestes termos, baseando-nos na Mecânica relativística, podemos afirmar que «*matéria e energia são entidades fisicas equiva-*

(1) Sabemos que todas as formas de energia são equivalentes e que são convertíveis uma na outra (a-pesar desta convertibilidade ser limitada no caso de energias menos «nobres» noutras mais nobres, como na transformação da energia calorífica em energia mecânica em que a transformação é limitada pelo princípio de Carnot).

lentes», portanto a matéria pode transformar-se em energia e a energia em matéria ⁽²⁾ e compreende-se então como seja possível fazer intervir uma inércia (e portanto um pêso) e uma estrutura da energia.

Esta equivalência exprime-se matematicamente pela relação geral

$$m = \frac{E}{c^2}$$

onde E exprime a *energia total* do corpo.

4. Energias radiantes e electricidade

As célebres experiências de Macedonio Melloni sobre a Termocrosis identificaram as radiações caloríficas com as luminosas, que, depois das admiráveis experiências de Fresnel, foram definidas como fenómeno vibratório da matéria transmitido através do éter,

(²) Chega-se a este enunciado partindo da expressão da energia cinética

$$E_{cin.} = \frac{1}{2} mv^2$$

que pela fórmula de Fitz Gerald e Lorentz pode escrever-se

$$E_{cin.} = \frac{1}{2} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} v^2.$$

Esta fórmula pode ser posta sob a forma

$$= m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right)$$

de onde

$$E_{cin.} = c^2 (m - m_0)$$

e finalmente

$$m - m_0 = \frac{E_{cin.}}{c^2}$$

isto é o aumento da massa resultante do movimento dum corpo é igual ao quociente da sua energia cinética pelo quadrado da velocidade da luz.

Portanto, quando um corpo recebe e perde energia, aumenta ou diminui respectivamente a sua massa: O sol emite, em cada segundo, a energia suficiente para levar à ebulição 10¹¹ toneladas de gelo, perdendo correspondentemente 4.000.000 de toneladas da sua massa. A sua massa porém é tão grande, que ainda assim, num milhão de anos, elle terá perdido apenas a bilionésima parte da sua matéria. A fórmula permite calcular a energia interna de 1 gr. de matéria ao zero absoluto para um observador em repouso, correspondendo a de 3.000.000 de kg. de hulha.

meio elástico, hipotético, que enche todos os espaços, os intra-atômicos incluídos ⁽²⁾.

Faraday, depois de demonstrado, pelas suas clássicas experiências, que o campo eléctrico é nulo no interno dos condutores, imaginou que as acções eléctricas fossem devidas a modificações elásticas e permanentes do meio dieléctrico que separa os condutores: os corpos electrizados criam no dieléctrico *linhas de força*, ficando a carga eléctrica numericamente definida pelo número destas linhas.

Linhas análogas existiriam no Magnetismo.

Esta teoria tinha um primeiro merecimento, tendo eliminado o absurdo da «*actio in distans*».

Maxwell, tomando como ponto de partida as ideias de Faraday, lhes deu forma precisa e, por um admirável desenvolvimento matemático, demonstrou a identidade da natureza dos fenómenos electro-magnéticos e luminosos.

As suas equações estabelecem de facto que «*em todo o ponto do espaço atingido pela energia luminosa, são criados dois campos ortogonais, um magnético, o outro eléctrico, sujeitos a variações harmónicas.*»

Demonstrou em seguida que *as ondas electro-magnéticas propagam-se com a velocidade da luz* e que *a relação entre a unidade de massa electro-magnética e a unidade de massa electro-estática* (isto é entre a electricidade em movimento e a em equilíbrio) *é uma velocidade, coincidendo numericamente com a velocidade da luz*, coincidência esta certamente não casual.

As experiências de Hertz e de Righi confirmaram alguns dos resultados da teoria Maxwelliana. Esta, porém, não chegava a dar conta dos fenómenos em que era preciso recorrer a uma acção directa da matéria.

Lorentz eliminou as dificuldades na sua «*teoria electrónica*» fazendo intervir o *atomo de electricidade* ou «*electrão*».

(²) Ha quem definiu o éter uma *monstruosidade física* visto que, conforme as exigências do momento se lhes adscvem as propriedades mais contraditórias; para transmitir as vibrações transversais luminosas lhe se atribuem as qualidades dum sólido elástico mais rígido do aço; para que êle não obstacule os movimentos vibratórios dos astros e não os prive da sua atmosfera, lhe se atribue uma densidade inferior à do gás mais leve.

O éter de Fresnel, a-pesar disso, explica muitos fenómenos e, em todo caso, a transversalidade das ondas luminosas fica sempre uma concepção exacta. — Maxwell na sua teoria electro-magnética da luz conserva precisamente essa transversalidade.

5. O electrão

O átomo de electricidade appareceu pela primeira vez no campo da Física quando se quizeram explicar as leis da electrolise de Faraday.

Sabemos por essas leis que:

1) cada molecula dum electrólito pode scindir-se, pela acção da corrente, em dois átomos ou grupos de átomos, com cargas eléctricas opostas, a que o mesmo Faraday chamou «*iões*», isto é (do grego) «portadores»;

2) os átomos monovalentes de electrólitos diferentes transportam sempre a mesma quantidade de electricidade em valor absoluto, os plurivalentes, cargas multiplas dessa quantidade, correspondentemente à valência.

Helmholtz foi o primeiro, em 1881, a pensar que as cargas transportadas pelos iões electrolíticos tivessem uma *individualidade, persistente* mesmo depois da sua entrada no circuito metálico externo ao electrólito.

O termo «*electrão*» ou «*ião eléctrico*», que Johnstone Stoney tinha, desde 1874, dado à carga transportada pelo ião monovalente, conservou essa significação durante cêrca de meio século. Hoje passou a ser reservado para indicar a carga elementar, ou o átomo da electricidade negativa.

Swante Arrhenius explicou os fenómenos da electrolise admitindo que, nos electrólitos, as moléculas encontram-se sempre parcialmente, ou totalmente, *dissociadas* nos seus iões e que a corrente eléctrica serve apenas para orientar estes, que depositam-se em consequência das acções eléctricas que actuam entre as suas cargas e as dos electrodos: os iões positivos irão portanto sobre o cátodo, os negativos sobre o ânodo.

Logo que um ião passa para o correspondente electrodo, perde a sua carga, ficando electricamente neutro e entrando a carga no circuito. Mas esta cessão da carga do ião ao electrodo, para se efectuar, emprega um certo intervalo de tempo e, por pequeno que seja êsse tempo, devemos pensar que há um certo instante em que a carga desligou-se do seu ião sem ainda ter atingido o electrodo. Noutros termos, a carga num certo instante está *livre de qualquer suporte material*.

Sendo assim, dos fenómenos da electrólise concluímos que:

- 1) existem cargas eléctricas dos dois sinais, mínimas e iguais em valor absoluto;
- 2) essas cargas podem teóricamente existir isoladas de qualquer suporte material.

As determinações da carga eléctrica do ião monovalente deram o valor de

$$4,774 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

6. O electrão nos gases

O átomo eléctrico dos dois sinais estuda-se, melhor do que nos electrólitos, nos gases, e precisamente nos tubos de vácuo, chamados também *tubos de Crookes*.

Esses tubos são empolas de vidro munidas de electrodos, contendo gases em estado de grande rarefação (cêrca de 1/100.000 até 1/1.000.000 de atmosfera de pressão).

Produzindo nesses tubos a descarga, partem do cátodo electrões, isto é átomos de electricidade negativa, animados duma velocidade da ordem dos 100.000 Km./sec., formando feixes de chamados «*raios catódicos*». Esses raios, incidindo sobre a matéria, lhe imprimem um movimento vibratório rapidíssimo que comunicado ao éter dá lugar aos «*raios de Rontgen*» ou «*raios X*».

No mesmo tempo que do cátodo partem os raios catódicos, das regiões próximas do ânodo partem outros raios dirigidos para o cátodo, que podem ser observados separadamente abrindo alguns furos no cátodo. Estes raios chamados «*raios positivos*» ou «*de Goldstein*» são formados por partículas materiais do gás contido no tubo, lançadas com uma velocidade de cêrca 100 vezes menor da das partículas catódicas.

As partículas que constituem os raios catódicos, possuem sempre a mesma massa, independentemente do gás do tubo. A sua massa é de origem electro-magnética e igual a 1/1850 da massa do átomo de Hidrogénio. A carga é exactamente idêntica à das partículas positivas (em valor absoluto) e igual à do ião monovalente da electrólise, isto é de

$$4,774 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

A mesma massa electro-magnética e a mesma carga foram observadas nos electrões emitidos nos raios β dos elementos radioactivos, nas emissões de partículas negativas dos fenómenos de Edison e de Hertz (1).

Admitindo a carga eléctrica do electrão distribuída sobre uma esfera e applicando a fórmula, dada no § 3, deduz-se que o raio do electrão é de 2×10^{-14} cm.

Nunca foi encontrado o ião positivo isoladamente, isto é separado do átomo material.

7. A teoria de Lorentz

Como foi dito o prof. Lorentz recorreu ao electrão para completar a teoria de Maxwell.

Segundo Lorentz em todos os metais existe um grandíssimo número de electrões animados de movimentos vários e irregulares, mas sujeitos às mesmas leis estatísticas de que foi dito a propósito dos movimentos das moléculas gazosas (§ 2).

Devido à extrema pequenez das dimensões dos electrões em comparação com as dos átomos, compreende-se que os electrões terão uma grande liberdade de movimentos dentro da matéria. Fazendo actuar num metal um campo eléctrico ou magnético, isto é creando uma força electro-motriz atravez dele, o movimento dos electrões tornar-se-á prevalente na direcção da força. Esse movimento de conjunto de electrões, em número definido e determinado numericamente pela intensidade da força electro-motriz, constitue a «*corrente eléctrica*».

Os electrões chocando com os átomos do metal durante a passagem da corrente, provocam neles movimentos vibratórios, que se manifestam por fenómenos caloríficos ou luminosos conforme a lei de Joule.

O número dos electrões livres existentes em cada metal e o valor do seu livre percurso medem a conductibilidade do metal para o calor e para a electricidade.

(1) O fenómeno de Edison é a emissão de electrões pelos metais e pelo carvão incandescentes. O fenómeno de Hertz ou *efeito fotoeléctrico* é a emissão de electrões pelos corpos atingidos pelos raios ultra violetas

O calor pode fazer crescer a agitação dos electrões nos metais ao ponto dalguns deles escaparem da superfície do mesmo metal, dando lugar aos fenómenos de Edison e de Hertz.

Os corpos isoladores são tais, devido à diminuta liberdade de movimento dos seus electrões.

As radiações emitidas por um corpo luminoso são o resultado do movimento circular ou vibratório dos electrões contidos nos átomos do corpo.

Esta teoria, emitida desde 1892, teve a sua melhor confirmação experimental em 1897 pelo fenómeno de Zeemann. Este físico observou que as riscas do espectro dum gás incandescente ficam desdobradas, quando actue sobre êste um intenso campo magnético. Experiências posteriores demonstraram que as riscas podem ser triplicadas, sextuplicadas, etc.

O fenómeno tem uma clara explicação na teoria de Lorentz, pois, se as radiações luminosas são efectivamente devidas a movimentos de electrões, um campo magnético deverá alterar as suas trajectórias dando lugar a comprimentos de onda que serão dependentes da intensidade do campo e da relação entre a carga e a massa do electrão.

Determinando essa relação, com base no fenómeno, foi possível obter o valor da carga do electrão, que resultou exactamente a mesma que se tinha obtido pelos outros métodos. Sendo assim, a teoria electrónica de Lorentz, além de explicar elegantemente os fenómenos eléctricos, tem uma base experimental e confirma que *o electrão é elemento essencial na constituição dos corpos.*

8. A radioactividade

É provável que ainda hoje se acreditaria na inviolabilidade do átomo, se não fôssem tido descobertos os fenómenos radioactivos que, como diz H. Poincaré, *«entreabriram a porta do mundo interior do átomo»*. ⁽¹⁾

(1) «La porte qui ferme le monde intérieur de l'atome s'entrouvre de temps en temps; c'est ce qui arrive quand, par l'émission d'une particule d'hélium, l'atome se dégrade et descend d'un rang dans la hiérarchie radioactive». *Les idées modernes sur la constitution de la matière* — Paris, 1913.

Conhecemos hoje cerca de 40 elementos radioactivos e sabemos que êles emitem continuamente três tipos de raios que Rutherford indicou pelas três primeiras letras do alfabeto grego.

Os raios α são de natureza corpuscular, resultando de atomos de Helio com duas cargas positivas (ou, o que é o mesmo, tendo perdido dois electrões) emitidos com uma velocidade que, conforme o elemento, vai dos 10.000 até os 22.000 Km/sec. Estes raios são portanto, da mesma natureza dos raios positivos que se produzem nos tubos de Crookes.

Os raios β constam de electrões lançados com velocidades compreendidas entre 100.000 e os 200.000 Km./sec.; são, portanto, da mesma natureza dos raios catódicos dos tubos de Crookes.

Os raios γ , a diferença dos raios α e β , não são de natureza corpuscular; são vibrações electro-magnéticas semelhantes às dos raios X, mas em geral de muito maior frequência. São devidos a uma brusca aceleração dos electrões contidos na matéria, transmitida ao éter em forma vibratória.

O facto dos elementos radioactivos emitirem radiações de natureza corpuscular (electrões nos raios β , atomos de Helio nos raios α), faz imediatamente pensar a uma fragmentação ou, pelo menos, a uma forte alteração da arquitectura do atomo radioactivo durante o fenómeno.

Rutherford e Soddy deram em 1903 uma teoria completa e definitivamente confirmada da Radioactividade, cujos pontos fundamentais são os seguintes :

1) Os elementos radioactivos são caracterizados por alterarem continuamente uma parte dos seus atomos, ou, noutros termos, pela *instabilidade dos seus atomos*.

2) Cada atomo destruído dum elemento radioactivo dá lugar a outro atomo dotado de propriedades diferentes das do atomo originário.

3) A desintegração dos atomos radioactivos é espontânea, contínua, não influenciada pela intervenção das acções químicas ou físicas mais enérgicas, o que revela a sua origem intra-atómica.

4) A quantidade de atomos destruídos na unidade de tempo é constantemente proporcional à quantidade de atomos existentes; por isso a destruição é cada vez mais lenta, efectuando-se segundo uma lei exponencial em virtude da qual *a metade do corpo se trans-*

forma sempre no mesmo tempo ⁽¹⁾. A esse tempo que caracteriza cada elemento radioactivo chama-se *período*.

Se indicarmos N o número de átomos que existem à época t , por N_0 os átomos existentes ao início dos tempos, por e a base dos logaritmos naturais, temos

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

sendo λ o período.

5) Ignora-se a causa da instabilidade dos átomos radioactivos em geral e, em particular, a causa que determina num determinado instante a destruição dum átomo de preferência aos restantes. Provavelmente, como pensa Debierne, intervêm no fenómeno as leis estatísticas que governam nos grandes números e que fixam uma *constante de destruição*.

9. As séries radioactivas

Conhecemos até à data três famílias ou três séries de elementos radioactivos: a do Uranio-Radio, a do Torio e a do Actinio. Demonstraram-se fracamente radioactivos o Potássio e o Rubidio.

Não é improvável que a Radioactividade seja uma propriedade geral de todos os elementos, mas até hoje a das substâncias radioactivas constitue uma Química à parte, caracterizada pela instabilidade sensível dos átomos dos elementos que ela estuda.

Para fixarmos as ideias, imaginemos de dispormos inicialmente de um grama de Radio: Em cada instante, uma fracção pequeníssima dos seus átomos vai-se destruindo, enquanto os restantes mantêm-se inertes. A *fracção dos átomos* que se destrói em cada segundo, referida à quantidade ainda existente, é sempre a mesma durante toda a existência do Radio, obedecendo à referida lei exponencial.

Nesta transformação o átomo do Radio explode, dividindo-se em dois fragmentos: um constituído por uma partícula α , isto é, por um átomo de Helio contendo duas cargas elementares positivas de

⁽¹⁾ A lei da desintegração dos elementos radioactivos é perfeitamente análoga à que regula as velocidades das reacções químicas monomoleculares realizadas a temperatura constante.

electricidade, outro constituindo um atomo dum novo elemento, um gás monoatômico, monovalente, radioactivo, chamando *Emanação do Radio* ou *Radon*.

Da mesma forma que se dá a equação

$$\text{Radio} = \text{atomos de Helio} + \text{Radon},$$

o Radon desintegra em cada instante alguns dos seus atomos conforme a mencionada lei exponencial, com a constante λ diferente, emitindo cada atomo transformado uma partícula α e deixando um resíduo que é um atomo dum elemento sólido, o *Radio-A*, êle também radioactivo.

O Radio-A, emite também partículas α , produzindo, como resíduo, atomos de *Radio-B*, elemento sólido radioactivo que emite só raios β e raios γ , gerando no resíduo o *Radio-C*, elemento radioactivo, sólido que, nas sucessivas transformações produz o *Radio-D*, *Radio-E*, *Radio-F*, ou *Polonio* (o primeiro elemento radioactivo descoberto pelos esposos Curie em 1898), todos elementos sólidos radioactivos.

O Radio-F emite raios α e produz finalmente um elemento não radioactivo, o *Radio- Ω* , de pêsso atômico 206, que tudo leva a pensar seja o Chumbo, com que se fecha a série. A cada transformação corresponde naturalmente um diferente valor da constante λ .

Vê-se que o Radio vai-se destruindo de maneira contínua e, sendo assim, numa determinada época êle teria que ter desaparecido, ou desaparecer por completo. Mas isso não se dá porque, se Radio se destrói, Radio se reproduz através de transformações radioactivas que fazem cabo ao Uranio I (passando pelo *Uranio X*, *Uranio 2*, *Uranio II*, *Uranio Y* e *Ionio*).

Então, tendo presente que a desintegração do Uranio I é lentíssima (devem passar 4.500 milhões de anos antes que uma certa quantidade de Uranio I tenha transformado metade dos seus atomos!) explica-se facilmente a abundância relativa do Radio.

10. Energia das transformações radioactivas

Os fenómenos radioactivos são uma *prova tangível e directa da complexidade do atomo* e, além disso, permitem esboçar um quadro das quantidades enormes de energia que acumulam os atomos no seu interior:

Da mesma forma que uma bomba, arrebentando, além de lançar pedaços de matéria, emite energia, ou, o que é o mesmo, produz trabalho, o átomo radioactivo explodindo, isto é, lançando partículas α ou β e dando lugar a raios γ , deixa um resíduo material, que é um átomo mais ligeiro, e emite energia.

Fácil é medir essa energia fazendo com que um obstáculo absorva os projectos e determinando as quantidades de calor assim desenvolvidas.

Foi possível desta forma estabelecer que um grama de Rádio, em equilíbrio com os seus produtos de desintegração (isto é de Rádio que, *pela sua idade*, em cada unidade de tempo tanto destrói quanto recupera em si e nos seus produtos) desenvolve numa hora 137 calorias. Para concretizar melhor: um grama de Rádio emite, em cerca de uma hora e um quarto, tanto calor quanto seria preciso para, primeiro derreter, e depois elevar ao ponto de ebulição o seu peso de gelo.

Tendo em conta a vida do Rádio, é possível calcular a energia total que êle desenvolve até se transformar completamente: acha-se então que um grama de Rádio, passando através de todas as transformações radioactivas que dão lugar à produção de (Helio + Chumbo), desenvolve 3.000.000 de grandes calorias.

Comparando êste número com o que representa as calorias que desenvolve o carvão na sua combustão, fácil é constatar que a energia do Rádio lhe é de cêrca mil milhões de vezes maior ⁽¹⁾.

Calcula-se que 92 % da energia total emitida pelo Rádio seja comunicada aos raios α e é fácil perceber que, sendo a massa da partícula α , mais que 7.000 vezes maior daquela do electrão (4×1850), os raios α possuem muito mais energia cinética dos raios β , apesar da sua velocidade ser muito menor.

Atribue-se 3 % da energia total do Rádio aos raios β e 2 % aos raios γ .

(1) Um grama de carvão produz 8.000 calorias, sendo porém precisos $\frac{32}{12}$ gr. de Oxigénio para efectuar a sua combustão; portanto 1 gr. da mistura combustível (C + O) dá apenas 2.200 calorias. Sendo assim é fácil calcular que a energia do Rádio é cêrca de um bilião de vezes maior da que se pode obter pela ordinária combustão do carvão.

II. O modelo atómico de Rutherford

A comparação da quantidade de energia desenvolvida nas transformações radioactivas, com a que está em jogo nos fenómenos químicos ordinários é suficiente para nos elucidar sobre a origem exclusivamente intra-atómica da Radioactividade.

A emissão de átomos de Helio pelos raios α , a emissão de electrões pelos raios β , demonstram, pelo menos, que, no átomo primitivo *preexistiam átomos de Helio e electrões* como também devia existir, no estado potencial tóda a energia que acompanha estas emissões, de forma que é justificada a relação

$$\text{Átomo radioactivo} = \text{partícula } \alpha \text{ ou electrão} + \text{átomo de elemento de menor pêso atómico} + \text{Energia cinética}$$

Doutro lado o facto dos raios α atravessarem lâminas metálicas de espessuras relativamente grandes, sofrendo desvios que, visto o átomo ser electricamente neutro, não se podem explicar se não admitindo que o átomo do metal tenha sido atravessado pela partícula α , faz concluir que *o átomo tem uma estrutura lacunar* ⁽¹⁾.

O cálculo destes desvios faz concluir que *existe no átomo um núcleo central no qual está distribuída tóda a carga eléctrica positiva do átomo*.

Finalmente considerando que o átomo é electricamente neutro, é preciso admitir que *em volta do seu núcleo exista uma atmosfera de electrões para neutralizar a carga central*.

Êsses electrões não podem manter-se imóveis, em virtude da atracção do núcleo, portanto devem-se imaginar num estado de equilíbrio dinâmico, *rodando em volta do núcleo, sobre órbitas circulares concêntricas*, como tantos planetas num ultramicroscópico sistema solar; fôram chamados por isso «*electrões planetários*».

Segundo Rutherford, seja qual fôr o elemento, o átomo material tem sempre esta estrutura típica.

⁽¹⁾ As partículas α podem atravessar lâminas metálicas de espessuras relativamente grandes, correspondentes a alguns centímetros de matéria gasosa. Não é possível imaginar que essas partículas, em face de milhões de milhões de átomos, não encontrem alguns deles; nesses encontros as partículas são desviadas, mas o desvio que se observa não concorda com o que a partícula α deveria sofrer se efectivamente o átomo fôsse impenetrável, tendo que se admitir que a partícula *atravessa* êsses átomos e que portanto os átomos têm uma estrutura lacunar.

O núcleo atómico tem dimensões pequeníssimas, mas a sua massa é praticamente igual à massa do átomo. Resulta de um ou mais iões positivos, ou dum conjunto de iões positivos e de electrões, prevalecendo sempre a carga positiva. ⁽¹⁾

Moseley demonstrou que *a carga eléctrica do núcleo é igual ao número atómico*, isto é, *ao número que marca o lugar ocupado pelo elemento, na série dos corpos simples, distribuídos na ordem dos pesos atómicos crescentes.*

Sendo a carga eléctrica nuclear constantemente neutralizada pelos electrões planetários, o número destes será também igual ao número atómico e, como os números atómicos variam entre 1 (Hidrogénio) e 92 (Uranio) assim tanto os electrões planetários, como as cargas nucleares variam entre esses limites. ⁽²⁾

Sendo a carga nuclear a determinar o número e a distribuição dos electrões planetários a das suas órbitas, dependerão dessas cargas todas as propriedades físico-químicas ordinárias do átomo, exceptuada a massa que é uma propriedade nuclear que não influe sobre a distribuição dos electrões planetários. Desta forma é evidente que *as propriedades do átomo concentram-se essencialmente na carga positiva do núcleo e que portanto é o número atómico (não o peso atómico) o índice principal dessas propriedades.*

Fixando este critério, percebe-se que haja elementos que, tendo pesos atómicos diferentes mas números atómicos identicos, *têm propriedades químicas idênticas.* A esses corpos, que têm portanto a mesma carga atómica e o mesmo lugar na tabela de Mendeleieff, Soddy chamou-lhes «*isotopos*».

⁽¹⁾ Que no núcleo existam às vezes também electrões (*nucleares ou de cementação*) demonstra-o o facto dos elementos radioactivos os emitirem nas radiações β . Esses electrões não podem confundir-se com os planetários, pois, pelo que foi visto, a sua emissão altera permanentemente o átomo, ao passo que a perda de electrões planetários produziria apenas uma alteração provisória, qual é por exemplo a *ionização*.

Os agentes externos físicos e químicos podem provocar a emissão de electrões (provoca-a a luz no fenómeno de Hertz, o calor no de Edison, etc.) mas o átomo fica num estado de equilibrio instável, até voltar ao estado primitivo, substituindo os electrões planetários perdidos.

⁽²⁾ Moseley demonstrou, estudando os chamados *espectros de alta frequência*, que se obtêm pela difracção sobre retículos de cristais de raios de curtíssimo comprimento de onda (como os raios X) emitidos pelos elementos bombardeados por raios catódicos, que, se o Urânio é o corpo que tem o átomo mais pesado, não podem existir mais de 92 elementos, sendo cada um definido pela sua carga nuclear.

Inversamente haverá elementos de identico pêsso atômico, que, por ter números atômicos diferentes, terão necessariamente propriedades químicas diferentes.

Como se vê os isotopos não se adaptam ao critério da classificação periódica de Mendeleieff, que se baseia nas propriedades que têm a sua séde na atmosfera electrónica externa do átomo, quando o número atômico classifica os elementos, tendo em conta as suas propriedades nucleares.

Ora, sendo, para cada elemento, o conjunto das suas propriedades que marca o lugar que lhe compete no sistema periódico, é natural que elementos de propriedades químicas identicas, portanto de identico número atômico, ocupem a mesma casa da tabela periódica.

Admitindo isso, deixa de haver dificuldade para distribuir os cêrca de 40 elementos radioactivos na tabela periódica, que tinha apenas 7 casas livres, isto é não ocupadas por elementos conhecidos.

Na Química ordinária e na Rádio-química conhecem-se hoje complessivamente cêrca de 200 núcleos diferentes, caracterizados pelas cargas eléctricas nucleares e pelos pesos atômicos, tendo-se chegado a isto através das pesquisas de Aston que demonstraram que *muitos dos elementos julgados simples pelos químicos resultam de misturas de elementos* que, tendo diferente pêsso atômico, mas identicas cargas atômicas, são inseparáveis.

Chegou assim Aston a demonstrar que se se toma como unidade, não o pêsso do átomo de Hidrogénio que é 1,008, mas uma um pouco menor, precisamente um pêsso igual a 1/16 do pêsso atômico do Oxigénio, os pesos atômicos de todos os elementos ficam expressos por números inteiros ou muito próximos dos números inteiros.

Essa desaparição dos pesos atômicos fraccionários, fez pensar que *o núcleo de todos os elementos seja resultante dum certo número de núcleos de Hidrogénio*, que foram por isso chamados *protões*.

No acto da sua conjunção para formar um novo núcleo, os protões perderiam uma pequena porção da sua massa, visto que aumenta o conteúdo da energia do novo átomo e visto que, pelo que foi dito, massa e energia dum sistema são quantidades convertíveis uma na outra.

Da teoria cinética dos gâses deduz-se que o raio dos átomos é da ordem dos 1×10^{-8} cm. Foi já visto que o raio do electrão é

da ordem dos 2×10^{-14} cm.; Rutherford calculou as dimensões do núcleo atómico, achando que são da ordem de 1×10^{-16} cm.

Se, portanto, para fixarmos as ideias, imaginarmos o átomo das dimensões duma bola com 1 m. de raio (isto é, se multiplicarmos por 10 biliões o diâmetro do átomo), o diâmetro do electrão será cêrca de $1/2$ milésimo de milímetro e o do núcleo será cêrca de 50 vezes mais pequeno.

Sendo, num núcleo tão pequeno, condensada tôda a massa do átomo, e, havendo distâncias tão grandes entre o núcleo e o electrão, compreende-se que, no átomo, *o que predomina é o vácuo.*

Imaginando um dedal da capacidade de 1 cmc. cheio de núcleos de ouro, o seu pêso seria de 600.000 toneladas, pois estaria nêsse cmc. concentrada a massa de ouro que no seu estado natural ocupa 30.000 m.c.,

O Prof. Eddington afirma que «a eliminarmos todo o espaço vazio do corpo dum homem e a juntarmos todos os núcleos atómicos e electrões que o constituem, o volume do homem ficaria reduzido a uma mancha apenas visível no microscópico.»

A teoria atómica de Rutherford, os fenómenos de radioactividade e o princípio de isotopia permitem fixar, por via teórica as propriedades químicas de alguns elementos radioactivos que, seja pela sua extrema raridade, seja pela sua vida brevíssima, seria impossível fixar por via directa. Aplica-se para isso a *lei de Soddy e Fajans*, chamada também da *deslocação*.

Essa lei estabelece uma relação entre a qualidade dos raios emitidos e a mudança de casa que, no sistema periódico, sofre o elemento resultante duma transformação radioactiva.

Sendo as partículas α átomos de Helio e pesando o átomo dêste elemento 4, um átomo radioactivo que, pela sua radiação, perca uma partícula α terá que perder 4 unidades no seu pêso. Devido à pequeníssima massa das partículas β , a emissão de raios β não alterará o pêso do átomo resultante numa desintegração por raios β .

1 Doutro lado uma partícula α arrasta, juntamente com o átomo de Helio, 2 cargas eléctricas elementares positivas, portanto o novo átomo deverá ter uma carga nuclear, ou um número atómico menor por duas unidades e, na tabela periódica dos elementos, êsse átomo ocupará a casa que precede de duas o átomo primitivo.

A emissão duma partícula β , representando para o átomo a perda duma carga eléctrica elementar negativa, deixará, a mais, no núcleo, uma carga positiva livre aumentando de uma unidade o valor do número atómico, o que significa que o novo elemento deverá ocupar a casa sucessiva àquela que ocupava o elemento primitivo.

Resulta a lei que pode então enunciar-se: «*A emissão de partículas α baixa de 2 unidades o número atómico e de 4 o peso atómico do novo elemento; a emissão duma partícula β aumenta de uma unidade o número atómico, deixando inalterado o peso atómico do novo elemento*».

Fica a explicar de que maneira massas eléctricas homoninas, como as positivas do núcleo, possam manter-se unidas apesar da repulsão que deveria existir em virtude da lei de Coulomb. Admite-se para isso que «*desde que as massas eléctricas se encontram a distâncias inferiores à distância crítica* ⁽¹⁾, a acção eléctrica, de repulsiva, torna-se atractiva, variando na razão inversa da 4.^a ou 5.^a potência dessa distância.»

12. Os átomos do Hidrogénio e do Helio

Admitindo, o que de resto é muito natural, que o átomo do Hidrogénio seja o mais simples de todos e tendo presente que o seu número atómico é a unidade, o seu núcleo será formado dum único *proton* que constituirá a sua massa atómica, o que pode ser representado pelas equações

Atomo de Hidrogénio — Electrão = ião positivo = proton

Com isto vem-se atribuir ao proton uma massa enorme relativamente ao seu volume, o que é muito natural pois, para que o ião positivo tenha uma massa electromagnética 1850 vezes maior da do electrão, basta que o seu raio seja 1850 vezes mais pequeno daquele do electrão, visto a massa ser, neste caso, inversamente proporcional ao raio da esfera carregada (§ 3) e o raio de 10^{-16} cm. atribuído ao núcleo do Hidrogénio corresponder a essa condição.

(1) A *distância crítica* é aquela em que o potencial da partícula electrizada atinge o máximo valor e dentro da qual a força eléctrica resultante é atractiva.

Concluindo pela origem eléctrica da massa do ião positivo e identificando este com o proton, considerando os átomos de todos os elementos constituídos por protons e electrões, resulta a *teoria eléctrica* da matéria.

O átomo de Hidrogénio vem a ser constituído por um proton em volta do qual gravita um único electrão que percorre a sua órbita fazendo $6,2 \times 10^{16}$ giros por segundo.

Para fazer uma ideia das dimensões relativas do átomo de Hidrogénio, dando ao núcleo um raio de 1/10 de mm., o electrão planetário terá um raio de cerca de 20 cm. e a sua órbita será uma circunferência com 5 Km. de raio: Quere dizer que o melhor óculo colocado no electrão não chegaria a perceber o núcleo.

Consideremos agora o átomo do Helio. O seu núcleo é uma partícula α e, tendo o pêso 4, será constituído por 4 protões.

A experiência demonstra que a sua carga eléctrica (número atómico) é igual a 2, portanto no núcleo haverá dois electrões que com a sua carga negativa neutralizam duas das cargas dos 4 protões e haverá dois electrões planetários.

Sendo o pêso do proton 1,008 e o do electrão 0,0005, o pêso do átomo do Helio teria que ser

$$4 \times 1,008 + 2 \times 0,000,5 = 4,033$$

isto é um pouco superior de 4, quando sabemos que o pêso atómico do Helio é 4. Este facto confirma que, quando os protões e os electrões se juntam para formar o núcleo do Helio *perdem uma parte da sua massa* que passa sob a forma de energia.

Calcula-se assim que a cada Quilowatt-hora de energia absorvida (ou gasta) pelo sistema, corresponde uma diminuição (ou um aumento) duma vintemilhonésima parte de grama. Sendo assim, se fôsse possível fazer a síntese dum grama de Helio, pela conglomeração dos protons e electrões contidos num grama de Hidrogénio, se obteria a perda de 8 miligramas de massa, que transformando-se em energia dariam 250.000 Kw-horas.

13. O átomo de Bohr

O modelo atómico de Rutherford dá lugar a uma séria objecção: A estabilidade das órbitas dos electrões não concorda com os princípios da Mecânica e da Termodinâmica.

Não sendo o movimento dos electrões planetários uniforme e rectilíneo, possui uma aceleração e então, em virtude da lei de Rowland que já enunciamos, em volta de cada electrão em movimento serão gerados dois campos, um eléctrico e outro magnético, o que equivale dizer que o electrão, percorrendo a sua órbita, *emite energia*. Esta perda de energia deve obrigar o electrão a aproximar-se cada vez mais do núcleo, até cair nele. Desta forma o átomo constituiria um sistema instável, quando sabemos que êle é um sistema estacionário.

Doutro lado, não se conservando permanentemente idênticas as órbitas dos electrões e apertando-se continuamente no sentido do núcleo, a radiação emitida teria que conter *todos os comprimentos de onda* e o seu espectro teria que ser então contínuo, o que não se dá com os gases.

O modelo atômico proposto em 1913 pelo Prof. Bohr, da Universidade de Copenhaga, aceita como o modelo de Rutherford a existência dum núcleo central positivo que concentra toda a massa atômica e em volta do qual gravitam electrões, mas, para evitar as objecções enunciadas, supõe que:

- 1) O electrão percorre a sua órbita em volta do núcleo sem irradiar energia;
- 2) Pode só percorrer algumas órbitas fixas privilegiadas;
- 3) Passando de uma órbita para outra mais apertada (ou vice-versa) emite (absorve) energia sob a forma de luz monocromática e, a cada salto de órbita, corresponde uma determinada risca do espectro.

Para fundamentar esta teoria não bastavam os princípios da Mecânica clássica e Bohr teve que recorrer à Teoria da Relatividade e à dos *quanta* de energia.

É sabido que Einstein partindo da fórmula da contracção de Fitz Gerald e Lorentz (§ 3), tendo em conta os resultados negativos das experiências de Michelson sobre a mobilidade do éter e aplicando o cálculo absoluto de Ricci e Levi-Civita, estabeleceu a Teoria da Relatividade à qual já me referi. Esta teoria, sem recorrer a parâmetros numéricos calculados *a posteriori*, permite alcançar a explicação quantitativa de muitos fenómenos físicos para os quais a Mecânica clássica se demonstra insuficiente.

Segundo esta teoria o tempo e o espaço não são noções inde-

pendentes: a duração dos fenómenos varia conforme o estado de movimento do observador; a simultaneidade de dois fenómenos é relativa, pois sendo sempre realizados em pontos diferentes do espaço, dois fenómenos poderão ser simultâneos para um observador, quando não o serão para outro que se encontre em movimento com relação a êle. Nêste último sentido pode até resultar invertida a sucessão de dois fenómenos, se êles se efectuarem em pontos que distem um do outro mais do que o percurso efectuado pela luz no intervalo de tempo correspondente à sua sucessão.

Nesta hipótese o éter é um elemento completamente dispensável; os fenómenos físicos efectuam-se num espaço de 4 dimensões que resulta da função do espaço ordinário com o tempo; o espaço comum desaparece para dar lugar ao espaço curvo e chega-se a uma lei de gravitação mais geral da de Newton, da qual a lei de Newton é portanto um caso particular.

Doutra parte o estudo da radiação negra e dos calores específicos nas baixas temperaturas levaram os físicos a aceitar a hipótese da energia variar de maneira descontínua por múltiplos inteiros de quantidades mínimas. O físico alemão Planck, que propôs esta doutrina, chamou *quantum* de energia à mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida numa radiação, representando-a pela relação

$$\epsilon = h\nu,$$

em que ν representa a frequência e h é uma constante universal chamada *constante de Planck* ⁽¹⁾.

(1) Se a matéria e a energia são equivalentes e reversíveis é claro que, existindo átomos de matéria, devem existir átomos ou *quanta* de energia.

Lembrando que

$$E = m_0 c^2,$$

se corresponde a massa dum ponto material a energia E , dada pela relação

$$E = h\nu$$

isto é, se a essa massa corresponde uma energia acompanhada dum fenómeno periódico de frequência ν , poderá imaginar-se a matéria como a *manifestação sensível dum fenómeno ondulatório* e a massa será dada pela relação

$$m_0 c^2 = h\nu$$

que constitue a hipótese de Broglie.

Estas duas teorias permitiram a Bohr deduzir dos enunciados precedentes uma teoria dos raios espectrais, dando uma fórmula matemática que exprime a sua distribuição.

Essa fórmula coincide exactamente com a fórmula que Balmer tinha deduzido empiricamente. Não só, mas na fórmula de Balmer figura uma constante chamada a *constante de Rydberg*, da significação da qual nada se sabia: a fórmula de Bohr dá essa constante expressa em função de constantes universais conhecidas. (1)

No átomo de Bohr o electrão, no estado normal do elemento, percorrerá a órbita privilegiada mais próxima do núcleo (em conformidade do princípio do *mínimo esforço*); intervindo uma energia exterior, o electrão passará para outra órbita externa absorvendo energia; haverá emissão de energia na passagem do electrão duma órbita para outra mais interna e, em todos os casos, da absorpção ou da emissão, o *quantum* de energia absorvido ou emitido será $h\nu$, sendo ν a frequência da radiação.

Bohr teve que limitar a sua teoria dos espectros ao espectro do Hidrogénio e ao do Helio.

Para o primeiro, o problema foi relativamente fácil, pois foi possível reconduzi-lo ao dos dois corpos.

Para passar ao átomo de Helio, que, como foi visto é constituído por um núcleo e por dois electrões planetários, o problema torna-se mais complexo. É o *problema dos três corpos* que, tendo custado anos de estudo a tantos astrónomos, ainda hoje não tem uma solução com termos finitos. Por isso foi simplificado o caso,

(1) A fórmula obtida por Bohr é

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2\pi^2\mu e^2}{h^3} \cdot N^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

sendo e e μ a carga e a massa do electrão, N o número atómico, n e m os números de ordem de duas órbitas consecutivas.

No caso do Hidrogénio será $N=1$ e se tem

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2\pi^2\mu e^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

e a fórmula de Bohr é

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \nu_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 3, 4, 5, \dots$$

sendo ν_0 a constante de Rydberg.

considerando, em vez do átomo, o ião Helio, ou o Helio ionizado. Resultando este dum núcleo e dum único electrão planetário, aproxima-se sob o ponto de vista matemática ao átomo de Hidrogénio.

Percebe-se então que, para átomos de números atómicos superiores, o problema torna-se praticamente insolúvel: basta pensar, por exemplo, na complexidade dum núcleo com 92 electrões planetários, qual é o do Urânio.

14. O átomo de Sommerfeld

Se, para observar as riscas espectroscópicas do Hidrogénio e do Helio, se emprega um aparelho de grande poder dispersivo, vê-se que essas riscas não são simples, mas resultam doutras mais miúdas, muito próximas entre si, nitidamente mais distintas uma da outra.

Tal complexidade de riscas levou a admitir a existência dum número de órbitas privilegiadas maior ao previsto no átomo de Bohr.

Sommerfeld pensou que o electrão percorresse, conjuntamente com as órbitas circulares, órbitas elíticas mantendo o carácter de descontinuidade fixado por Bohr, visto que as riscas apresentam-se separadas.

Ora o electrão, percorrendo a elipse, tem uma velocidade máxima no periélio e mínima no afélio; as velocidades são bastante grandes (da ordem dos 150.000 Km./sec.) e tem-se de admitir, conforme o que foi dito, uma variação contínua da massa, variação que será tanto maior quanto mais excêntrica fôr a órbita. Resultará então uma deformação da trajectória, que será uma curva aberta que pode imaginar-se gerada por um ponto descrevendo uma elipse num plano que roda lentamente em volta dum dos focos.

A teoria de Sommerfeld teve a confirmação pelas determinações experimentais de Paschen.

15. Os alquimistas antigos e os modernos

Os alquimistas, isto é, os pesquisadores da pedra filosofal que devia permitir transformar em ouro os outros metais, existiram desde as mais antigas civilizações e continuaram até todo o século XVIII, havendo exemplos de trabalhos de alquimia mesmo no século passado.

Não valeram contra eles nem o édito de Carlos V, nem a bula *Spondeat pariter* do papa João XXII (o antigo bispo do Porto) com

as suas ameaças do fogo, da força ou do machado, para os retrair das suas manipulações.

Quid non mortalís pectora cogís, auri sacra fames?

Se os átomos de todos os corpos constam de elementos idênticos que diferenciam-se só pelo número e pela diferente agregação destes, não é absurda a esperança de obter a transformação dum átomo noutra. O que será preciso é encontrar o agente capaz de alterar o número desses elementos e mudar à nossa vontade a sua agregação.

Chamaram-lhe pedra filosofal, leão verde, água pontica, etc., a esse misterioso agente, ao qual renunciou-se quasi completamente depois de Lavoisier e os químicos modernos aceitaram firme a doutrina da invariabilidade dos corpos simples.

Hoje que descortinamos um pouco os segredos da estrutura do átomo e que na Radioactividade temos um contínuo exemplo de átomos que se transmudam, o problema da Alquimia apresenta-se despido de todo o empirismo e determinado em termos precisos:

Trata-se de retirar ou introduzir, no núcleo do átomo que se quer transformar noutra, um número conveniente de prótons e de electrões de maneira a constituir o átomo que se deseja.

Mas, até à data, o emprego dos reagentes químicos mais energéticos, das temperaturas mais altas, dos frios mais intensos, das pressões mais poderosas, das descargas eléctricas mais intensas, não chegou a asportar ou agregar à *nossa vontade* os elementos que constituem o núcleo atómico, pois o núcleo, na sua atmosfera de electrões planetários, possui um verdadeiro exército de defesa. Quando esses electrões são atingidos pelos agentes externos, alteram, sim, o seu movimento, absorvendo ou emitindo energia, mas mantêm inacessíveis as fronteiras do núcleo, cuja estrutura conserva-se inalterada em virtude das intensísimas acções eléctricas que actuam entre os seus elementos constitutivos.

Entretanto, o que não conseguem os mais poderosos recursos da Química e da Física, opera continuamente e espontaneamente a natureza nos elementos radioactivos.

Rutherford pensou de dar o assalto ao edifício nuclear applicando a energia balística das radiações emitidas pelos elementos radioactivos.

Foi visto que a energia das partículas α é muito maior daquela possuída pelas partículas β . Era, portanto, natural que fossem as partículas α escolhidas para bombardear os elementos não radioactivos.

Empregando os raios α rápidos emitidos pelo Radio-C, Rutherford chegou a penetrar em maneira certa no núcleo dos elementos compreendidos entre o Boro e o Potássio exceptuados o Carbónio e o Oxigénio, produzindo em maneira inequívoca a sua desintegração e constatando sempre a produção de protões.

A desintegração artificial do átomo, obtida em quantidades insignificantes sim, mas controlada por métodos rigorosos, representa no campo da Física a descoberta maior que se tenha nunca feito. Entretanto esta conquista do núcleo atómico foi obtida por experiências que estão em completa contradição com a Mecânica clássica, portanto tudo leva a pensar que o estudo do núcleo nos fará conhecer leis novas e não previstas.

Até hoje só foi possível separar protões dos núcleos. O problema inverso, isto é, de aumentar a massa e a carga nuclear, não tinha sido resolvido em caso nenhum.

Os jornais referem, porém, nestes dias, que os físicos ingleses Cockoerb e Watson, fazendo actuar convenientemente sobre o Hidrogénio uma corrente eléctrica intensíssima, teriam obtido a transformação dos átomos do Hidrogénio em átomos de Hélio, com um desenvolvimento de energia superior à que foi preciso empregar para provocar o fenómeno.

O facto da massa nuclear de todos os átomos resultar unicamente de protões e de electrões, não leva à conclusão da massa de cada átomo ser igual à soma das massas dos protões e electrões que o constituem. Pois, se tal seria no espaço livre, o mesmo não acontece na atmosfera nuclear, onde os intensísimos campos electro-magnéticos, interferindo, anulam uma parte da massa que aparece, em vez, sob a forma de energia libertada.

Quanto maior fôr a perda de massa, isto é, quanto maior fôr essa energia libertada, tanto mais íntima será a agregação entre os protões e electrões do núcleo e, portanto, tanto maior a estabilidade do átomo resultante.

Nestes termos, a dificuldade principal que se oferece para obter a alteração dos núcleos atómicos, seja no sentido da síntesis, seja no sentido oposto, será a de vencer as acções eléctricas infra-

-nucleares e não há dúvida que, tendo presentes as enormes forças que mantêm ligados entre si os protões e os electrões nucleares, a solução dos dois problemas tem que requerer quantidades de energia grandíssimas não sempre ao nosso alcance.

Continuamente chega a notícia de experiências pelas quais se teria conseguido a cisão dos núcleos atómicos empregando poderosas radiações electro-magnéticas.

Empregando raios ultra-X ou ultra- γ , por energias de 100 até 300 milhões de volts e bombardeando átomos de Oxigénio e de Azote, se teria já obtido a produção de protões e de electrões.

A velocidade de projecção dos protões, nessas experiências, atingiu cêrca da metade da da luz e a dos electrões chegou a ser 99,9 % da da luz.

Fácil é prever em todo o caso que quando os Físicos chegam a obter do Chumbo (número atómico 82) ou do Mercúrio (número atómico 80), o primeiro Ouro (número atómico 79), êsse facto constituirá teoricamente um grande triunfo, industrialmente porém é muito provável que represente um desastre.

Mas não será a produção do Ouro que poderá interessar à humanidade, quando será possível desagregar ou agregar à vontade os elementos dos átomos. O aproveitamento da sua energia «providenciará a todas as exigências do homem» como profetizou o Prof. Bragg, da Universidade de Leeds, e então a face do mundo será mudada e talvez não será o Ouro o objecto dos apetites que é e que foi desde tantos séculos.

Há quem encontrará muito trabalho de fantasia nas muitas teorias que acabo de passar em rapidíssima revista, mas «quem esquece os vãos de ensaio da imaginação não chegará nunca a ser colhido por uma ideia nova capaz de fecundar as experiências». São estas palavras pronunciadas por Planck na celebração do centenário de Clerk Maxwell, e eu julgo que nenhum melhor pensamento pode servir a concluir as minhas despreziosas palavras.

A técnica interferométrica aplicada a uma água mineral portuguesa

PELO

Prof. António Pereira Forjaz

Apresentámos num dos últimos números da *Revista de Química* as constantes físico-químicas da *Água das Corgas* (Penacova).

Dissémos que o índice de refracção dessa água era ministrado com seis casas decimais e que o referido valor era obtido com o interferómetro de Zeiss.

Como pela primeira vez apresentámos aquela grandeza com semelhante aproximação e como, por outro lado, a técnica interferométrica ainda não é bem conhecida de todos os experimentadores, lembrámo-nos que teria certo interêsse fazermos algumas considerações sobre o assunto, expondo com maior detalhe o modo como temos trabalhado.

Empregámos o interferómetro de água (*Zeiss, Interféromètres techniques* p. 7) que permite ampliar as medidas refractométricas a solutos que até recentemente só podiam ser caracterizados pelo estudo das *conductibilidades*.

Com êle se determinam, efectivamente, *diferenças* de índices de refracção da ordem de 2,5 unidades da 7.^a casa decimal, correspondendo por exemplo a diferenças de 0,002 gramas de azotato de sódio por litro.

Este refractómetro diferencial não se subordina, pois, a nenhum dos princípios conhecidos dos refractómetros destinados a medidas absolutas (refracção limite, reflexão total, desvio mínimo, etc.); é essencialmente, um aparelho destinado a medições relativas, como os colorímetros o são, empregando-se para tal, as franjas de interferência, deslocáveis com um parafuso micrométrico, munido de tambôr.

Em duas tinas paralelas, fundidas conjuntamente, colocam-se os dois líquidos: o padrão e aquêle que se deseja estudar.

Querendo realizar determinações relativas pode-se proceder à prévia *gradação* do aparelho utilizando, por exemplo, solutos de cloreto de potássio a 1, 2, 3, 4 ou 5 gramas por litro; assim se têm

efectuado trabalhos curiosos traçando-se, por exemplo, perfis hidrográficos no Réno, e outros tendentes a esclarecer, nos oceanos, as correntes ou relacionar a refrangibilidade da água com a fauna e com a flora (cf. Breest, *Int. Rev. d. ges. Hydrobiologie u. Hydrographie*, XI, 225, 1923; *Pape*, *Ann. d. Hydrogr.* L, 193, 1922; LII, 249, 1924).

¿Mas desejando-se obter índices de refração, com seis casas decimais?

É manifesto que se precisa:

- a) dum *padrão*, cujo índice de refração seja conhecido com esse grau de aproximação;
- b) *de se efectuar a graduação* do aparelho de tal modo que se conheça uma divisão do tambor micrométrico a que diferença de índices de refração corresponde.

a) — *Padrão*

Para a água destilada a 19° adopta-se geralmente o valor:

$$n_{0H^2, 19^\circ} = 1,33307 \cdot 2$$

como se pode ver nas conhecidas tabelas do Dr. Bernhard Wagner (*Wagner's Tabellen zum Eintauchrefraktometer*, Sondershausen, 1928, p. XXXII), valor obtido por processos indirectos.

Este número, não nos oferece confiança, no seu último algarismo, mas se esse algarismo da 6.^a casa decimal se modificar todas as determinações refractométricas, expressas a 6 casas decimais, sofrerão um desvio, pela soma ou subtração duma constante, não ficando assim prejudicado o trabalho que realizámos.

b) — *Graduação do aparelho*

É esta a operação mais delicada e de maior responsabilidade. Não usámos solutos padrões, pois não se conhecem os índices de refração de solutos com seis casas decimais, figurando os solutos titulados de cloreto de sódio e de cloreto de potássio nas tabelas existentes (Wagner, op. cit. p. 88-106) com refrangibilidades expressas por números com 5 casas decimais, tais como se obtêm com os aparelhos em uso mais corrente, do tipo do refractómetro de imersão, não podendo, portanto, servir, como é óbvio.

Sendo inaplicável a interpolação numérica ou gráfica, que exige, para a avaliação duma grandeza com uma certa aproximação, o conhecimento prévio de alguns valores dessa grandeza expressos com essa desejada aproximação, recorremos à técnica usual, de Lowe, usada, de resto, nos laboratórios estrangeiros em que aplicámos este método (cf. *Fritz Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners*, 1925, p. 142-143 *Die absolute Eichung eines Interferometers nach Wellenlängen mit einfarbigem Lichte*), e escolhemos para os nossos trabalhos a risca 5876 Å (λ_{D3}) do hélio como nos foi aconselhado em Iena pelos próprios construtores do aparelho.

Notemos que E. Berl e K. Andre (*Zeitschr. f. Ang. Chemie*, XXXIV, 370, 1921) trabalham com uma das riscas do sódio e outros experimentadores com uma risca do mercúrio.

Vamos reproduzir aqui os *registros* de duas das nossas determinações, feitas com dois aparelhos diversos e em dois laboratórios diferentes.

I) DETERMINAÇÃO FEITA NOS LABORATÓRIOS ZEISS, EM IENA:

Primeira leitura feita no tambor	125
Segunda » » » »	
correspondendo à passagens de 10 riscas	280
	155
155 T. T. <i>Trommelteile</i> $\langle \rangle$ $10\lambda = 5,876 \mu$	
logo 1 T.T. $\langle \rangle$	$\frac{5,876}{155}$

Portanto $(n_2 - n_1) L = \frac{5,876}{155}$

expressão em que L representa o comprimento das tinas do interferómetro e n_1 e n_2 os índices de refração dos líquidos nelas contidos.

No nosso caso $L = 2^{cm} = 20000 \mu$.

Então

$$n_2 - n_1 = \frac{5,876}{155} \cdot \frac{1}{20000}$$

$n_2 - n_1 = \Delta n = 1, 895 \times 10^{-7}$ para uma divisão do tambor.

II — DETERMINAÇÃO FEITA NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE LISBOA.

$$139 \text{ divisões do tambor } \langle \rangle 10 \lambda_{D_2} = 5,876 \mu$$

$$1 \text{ divisão } \gg \gg \langle \rangle \frac{5,876}{139} = 0,04227 \mu$$

$$(n_2 - n_1) L = 0,04227 \mu.$$

$$\text{Neste caso também era } L = 2^{\text{cm}} = 20000 \mu$$

$$n_2 - n_1 = \Delta n = \frac{0,04227}{20000} = 0,0000021135$$

$$n_2 - n_1 = \Delta n = 2,1135 \times 10^{-6}$$

Aplicação à água das Corgas

Colocámos, como sempre se faz, a água mineral a estudar na tina da esquerda e na tina da direita o líquido padrão, que era neste caso, como dissemos, a água destilada. Mantivemos os dois líquidos a 19°. Pela observação da *intensidade* e do *afastamento* das franjas concluímos que havia uma diferença de refrangibilidade representada por 80 divisões do tambor.

Temos, pois:

$$\Delta n \times 80 \times 2,1135 \times 10^{-6}$$

$$\Delta n = 0,000169$$

Por conseqüência o valor que desejávamos calcular era.

$$n_{19} = 1,333075 + 0,000169 = 1,333244.$$

Propomo-nos aplicar o método interferométrico na hidrografia dos nossos rios, na correspondente hidrobiologia e mesmo em enologia — como teremos ocasião de mostrar.

Laboratório de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa.

Huiles et conserves de poissons ⁽¹⁾

PAR

Charles Lepierre et Abel de Carvalho

Professeur

Chef de travaux

à l'Institut Supérieur Technique de Lisbonne

L'industrie des conserves de poissons est une des plus importantes du Portugal et est un des facteurs principaux de l'exportation; aussi tout ce qui touche à cette industrie présente-t-il un grand intérêt économique. L'État portugais s'est efforcé d'aider à son développement afin d'assurer à la clientèle étrangère la fourniture de produits purs.

Dans ce but le décret n.º 16.607 du 15 mai 1929 permettait l'entrée temporaire, en régime de «drawback», des huiles étrangères d'olives, d'arachides, de soja, exclusivement destinées à la fabrication des conserves. Les laboratoires des douanes devaient effectuer l'analyse de l'huile des boîtes, afin de vérifier si elle était de même nature que celle dont l'importation avait été autorisée; ceci avait un grand intérêt car, étant données les différences de prix des diverses huiles, le fabricant pouvait frauder en remplaçant l'huile d'olives autorisée, par exemple, par de l'huile d'arachides ou de soja qui coûtent deux fois moins et revendre au public, en concurrence avec la production nationale, une huile qui revenait meilleur marché puisqu'elle n'était pas grévée des droits d'importation. La douane devait faire les analyses aussitôt après la demande d'exportation, supposant avec juste raison que le temps pouvait modifier la composition de l'huile des conserves. Elle portait toutefois du principe que l'influence de l'huile des poissons ne se manifestait qu'à la longue et que pendant et aussitôt après la fabrication l'huile de couverture conservait ses caractères; c'est là souvent une profonde erreur. Aussi l'application de ces règles ne devait pas tarder à soulever des difficultés et des protestations.

On conçoit en effet combien il est difficile au contrôle douanier de connaître le temps exact entre la date de la fermeture des

(1) Travail présenté au XI Congrès de Chimie Industrielle. Paris — octobre 1931.

boites et celle de l'exportation — moment où la douane prélève les échantillons — les conserves pouvant rester quelques mois en magasin selon les commandes. En effet, nombreux furent les cas où la douane poursuivit comme fraudeurs des maisons très sérieuses et séculaires, parceque l'huile des boites présentait des caractères analytiques différents de ceux de l'huile autorisée. Ces maisons firent appel ou demandèrent des contre-expertises et c'est ainsi que le Contentieux des douanes portugaises chargea l'un de nous de l'étude de ces réclamations.

Nous avons en ainsi l'occasion d'étudier cette question en 1930 et 1931 en élaborant une douzaine de rapports où les conserves se présentaient dans les conditions les plus diverses, au point de vue de la qualité des huiles, la nature du poisson, le temps écoulé depuis la mise en boites jusqu' au moment de l'analyse, etc. Elargissant nos recherches nous procédions en même temps à de nombreuses expériences toutes dirigées vers le même but : l'étude de l'influence des corps gras des poissons sur les huiles de couverture.

En contact avec le poisson, et après fabrication, l'huile conserve-t-elle ses caractères physiques et chimiques ?

Les graisses ou huiles des poissons modifient-elles, par diffusion, les caractères de l'huile ?

Le temps exerce-t-il quelque influence ? de même pour les diverses qualités de poissons et l'époque de l'année où ils sont pêchés ; la quantité de graisses variant on le sait avec les saisons. Les procédés de fabrication jouent-ils aussi un rôle ?

Il semblerait, à priori ou par intuition, que les réponses à ces diverses questions devaient être positives. En réalité le sujet n'a presque pas été étudié et la littérature n'y fait guère allusion.

Toutefois un grand nombre de chimistes au Portugal, interrogés au sujet de l'application du décret ci-dessus cité, se prononçaient sur la possibilité du rôle perturbateur des graisses des poissons, mais tous insistaient sur la nécessité d'études directes et sur la suspension de toute pénalité tant que la question n'aurait pas été étudiée.

Du reste, à l'étranger des faits semblables appelaient l'attention : c'est ainsi qu'il y a une vingtaine d'années des conserves portugaises étaient rejetées parcequ'au dire des chimistes elles étaient falsifiées par l'addition au condiment, d'huiles de poissons. Il y a

deux ans encore à Hambourg des conserves de même origine étaient saisies parcequ'elles contenaient, disait la police du district industriel, au lieu d'huiles d'olive annoncées sur les boîtes, d'autres huiles (arachides, sésame ou noix) (1). En réalité, dit l'auteur de l'article, le falsificateur était la sardine elle-même...

Les recherches publiées sur la question sont peu nombreuses.

Le premier travail dont nous ayons connaissance est celui de *Otto Klein* (2); le but de l'auteur était différent du nôtre: vérifier si l'huile de condiment ou de couverture avait été ou non falsifiée par de l'huile de poisson. Dans ce travail très intéressant l'auteur étudie les constantes de l'huile employée, celles de l'huile de sardines et les modifications apportées, par le contact en boîtes, au cours de deux ans. (de novembre 1897 à janvier 1900).

O. Klein constate que l'huile de sardine se mélange à l'huile d'olive dès le début de la fabrication et que le phénomène continue lentement; la densité, l'indice de réfraction, l'indice d'iode, s'élèvent considérablement comme le montre le petit tableau suivant:

	Huile de sardine fraîche	Huile d'olive employée	Huile des boîtes		
			Après quelques mois	Après 1 an	Après 2 ans
Densité (15°) . . .	0,9282	0,9166	0,9225	0,9229	0,9235
Indice de Réfr. (25°).	1,4852	1,4672	1,4712	1,4715	1,4725
Indice d'iode . . .	148,1	78,90	99,02	109,05	126,2

Klein conclut que l'on ne peut affirmer qu'une huile de couverture est falsifiée par de l'huile de poisson, puisque les corps gras des poissons conservés se répandent peu à peu par diffusion dans l'huile extérieure.

Malheureusement ce travail est basé sur une seule huile d'olives et une seule qualité de poissons (sardines).

La législation française s'est préoccupée aussi de cette ques-

(1) *Zeitch. f. Angew. Chemie* — 43 — n.° 29. Berlin — Juillet, 1930, p. 656. Schmidt et Wewers.

(2) *Revista de química pura e aplicada*. Pôrto — T. I, 1905, p. 483.

tion et le décret du 15 avril 1912 prévoit, par exemple, le cas où l'huile de couverture est différente de celle qui a servi à la cuisson et l'article 18 interdit dans ce cas l'emploi des qualificatifs: pure, fine, etc.

Mais ce n'est là, à notre avis, qu'un simple désir du législateur, sans finalité, car nous ignorons comment on peut affirmer, par l'analyse de l'huile des boîtes, quelle est au juste l'huile qui a servi à la cuisson et même le plus souvent l'huile qui a servi de couverture.

Du reste dans l'excellent article que *Mr. Froidevaux* consacre, dans la belle publication de *A. Kling* ⁽¹⁾ sur les conserves alimentaires, l'auteur constate que l'examen des huiles de conserves est «rendu très délicat par suite du mélange des huiles ayant servi à la cuisson avec la matière grasse naturelle du poisson» ⁽²⁾.

On peut ajouter qu'un mélange semblable se produit entre l'huile de couverture et la graisse du poisson.

Les huiles employées au Portugal dans la fabrication des conserves sont l'huile d'olive, qui est la plus importante, puis les huiles d'arachide et de soja (cette dernière depuis quelques années seulement). Les poissons conservés sont tout d'abord; la sardine, puis le chinchard, l'épinoche, l'anchoix et le thon ⁽³⁾.

Nous avons successivement étudié l'influence sur la composition de l'huile contenu dans les boîtes:

- 1.° des procédés de fabrication
- 2.° de la qualité du poisson
- 3.° du temps écoulé depuis la mise en boîtes jusqu'à leur ouverture pour l'analyse.

Nous donnerons d'abord quelques indications sur les analyses. L'huile des boîtes décantée à froid et filtrée à l'étuve à 50°, pour séparer l'eau et les matières en suspension, a toujours été soumise aux essais suivants: densité à 15° ⁽⁴⁾—indice de réfraction à 25°.

⁽¹⁾ A. Kling — *Expertises chimiques*. T. I. Article «Conserves alimentaires», par J. Froidevaux. Paris — 1921.

⁽²⁾ *Ib.*, *id.*, p. 281.

⁽³⁾ En portugais, respectivement *sardinha*, *chicharo*, *carapau*, *biqueirão* et *atum*.

⁽⁴⁾ Par le pycnomètre et pour éviter toute correction on amenait à 15° en plongeant les huiles dans un bain d'eau additionnée d'eau chaude ou de glace.

(Abbe-Zeiss) — indice d'Iode (Wijs) — acidité libre (en acide oléique) — Réactions générales pour la recherche, qui a du reste toujours été négative, des huiles de sésame et de coton. Réaction de Bellier-Villavecchia (*qui a toujours été positive*, c. à d. trouble au dessus de 15°) — étude de la fluorescence (Lumière de Wood) — recherche de l'huile de poisson (Tortelli-Jaffe), *réaction qui a toujours été positive*, quelles que soient les conditions de la préparation de la conserve (réaction souvent fugace) (1).

Parmi tous ces essais, c'est encore l'indice d'Iode qui donné les résultats les plus importants et les plus sûrs (2).

Pour la suite de notre exposé nous prenons les moyennes suivantes pour les huiles de conserve qui nous intéressent :

	Densité à 15°	Réfraction (25°)	Iode	Bellier-Villavecchia
Huile d'olive	0,915 — 0,916	1,465 a 1,466	75 a 85	14° — 15°
Huile d'arachide	0,911 a 0,920	1,472 a 1,473	90 a 96	> 15°
Huile de soja	0,923 a 0,930	1,474 a 1,478	120 e 130	19° a 22°

Les huiles de sardines (quelques unes préparées par nous) en partant de poisson frais nous ont donné :

Sardines fraîches (maigres) — 100 sardines pesaient 3695 gr., formés de : corps 2565 gr. et 1130 gr. de têtes et viscères — soit 70 % de corps et 30 % têtes etc.

Composition o/o

	Eau	Mat. Sèche	Graisse	Chair, etc.	Graisse % de mat. sèche
Corps	79	21	1,7	19,3	8
Têtes	77	23	2,2	20,8	9,5

	Densité	Réfraction	Iode	Saponif.	Bellier-Vilavecchia
I (4)	0,980,7 (1)	1,488	143,5	180,4	29°
II	0,971 (1)	1,490	140,7	185,2	30°
III	0,988 (2)	1,482	113,6	183	28°
IV	0,940 (3)	1,492	175,2	144,5	17°,6
V	0,937 (3)	1,494	166,8	131,4	18°,4

L'indice d'iode des huiles de sardine de Californie est en moyenne de 177,8 (5).

(1) Il convient pour reconnaître l'huile de poisson dans la conserve de ne pas faire un seul essai, selon la technique classique, mais de faire varier les proportions des réactifs; augmenter le volume de l'huile et diminuer celui du chloroforme bromé. Réaction excellente; le vert est cependant souvent fugace et passe rapidement au jaune.

(2) Pour cet indice on ne saurait trop recommander la méthode Wijs: rapidité, constance des résultats; grande facilité d'emploi, surtout depuis que le commerce fournit couramment le trichlorure d'iode; méthode infiniment supérieure à l'Hübl du début.

(3) Corps — (4) Tête — (5) Huiles industrielles — (4) I, II, III, préparées par nous — (5) *An. Chim. Analy.* 1928 p. 30.

I — *Influence de la fabrication* — Les grandes lignes de la fabrication sont bien connues: le poisson (sardines, etc.) aussitôt arrivé à l'usine est étêté, étripé, passé à l'eau courante, mis en saumure à 25°B° pendant 10 minutes, pour le petit poisson et 2 ou 3 heures pour le gros.

Après la saumure le poisson est bien lavé — Deux procédés de cuisson :

a) *Grosse sardine*: le poisson placé sur les grils est cuit à la vapeur d'eau sous pression de 0,5 atm. (110°), pendant une dizaine de minutes; dans ce procédé le poisson n'a pas besoin d'être absolument sec.

b) *Les sardines, petites et moyennes sont frites à l'huile*; pour cela les grils sont plongés dans l'huile bouillante (180-200°) pendant 5 à 8 minutes. Dans ce cas le poisson doit être au préalable bien desséché (tunnel à air chaud où circulent les chariots à grils). Quelques heures après la cuisson le poisson est mis en boîte; les boîtes sont empilées dans des cuves et recouvertes d'huile; elles y restent 24 heures au moins; les boîtes fermées par sertissage sont ensuite stérilisées dans des cuves à l'eau bouillante pendant un temps variable avec leurs dimensions.

On voit par ce qui précède que dans le procédé (b) où le poisson petit et moyen est frit dans l'huile, la diffusion par fusion de la graisse du poisson dans l'huile de couverture est beaucoup plus grande que dans le procédé (a) à la vapeur d'eau. C'est ce que l'expérience vérifie: augmentation immédiate de la densité, de l'indice de réfraction et de l'indice d'iode:

A — *Sardines* — Essais faits aussitôt après la fabrication; procédés (a) et (b); huile d'olive:

	Densité	Réfraction	Iode	Bellier	Torteli-Jaffe
I — Huile d'olive (1)	0,916	1,4666	79,2	140,1	négatif
II — H. des boîtes — Grosse sardine (vapeur d'eau)	0,916,3	1,467	94,0	17,5	positif
III — H. des boîtes petite sardine (friture)	0,922	1,4695	107,7	21,3	positif

B — Chinchard — Huile d'arachides

I — Huile d'arachides	0,918	1,472	96,2	400,1	négatif
II — H. de boîtes (friture)	0,920	1,3724	114,7	35°	positif

(1) de cuisson et de couverture.

II — *Qualité du poisson* — Les différents poissons n'agissent pas d'une manière identique sur les propriétés de l'huile de couverture; ils diffusent plus ou moins vite. L'expérience nous a ainsi démontré que dans les mêmes conditions de temps, compté depuis la fabrication jusqu'à l'exportation et cela dans un délai de près de deux ans, et pour la même huile, la graisse de la sardine diffuse plus lentement que celle du chinchard ou de l'épinoche; l'anchois semble être celui dont le mélange est plus rapide.

	Densité	Refraction	Iode	Bellier	Torteli-Jaffe	Temps
Huile de conserve (1).	0,917	1,4674	84,5	27°	—	—
Huile des boîtes { Sardines	0,918	1,4678	89,7	28°	+	21 mois
{ Chinchard	0,9183	2,468	101,5	28°	+	22 »
{ Anchois	0,9195	1,4693	110,9	30°	+	22 »

La graisse du *thon* diffuse aussi très vite pendant et après la fabrication (voir plus loin).

III — *Epoque de la pêche* — Les poissons d'été possèdent une couche de graisse entre chair et peau qui n'existe pas ou très peu chez les poissons d'hiver. Cette graisse en fondant sous l'action de la chaleur lors de la fabrication se mélange évidemment à l'huile de couverture.

Les huiles des boîtes de conserves fabriquées l'été seront donc relativement plus riches en graisse de poisson que celles d'hiver.

Exemple: *Conserves en huile d'olive* (2). *Huile des boîtes*.

	Temps	Densité	Refraction	Iode
Sardines (hiver)	29 jours	0,9168	1,4669	94,4
» (été)	30 »	0,9185	1,4675	107,6
Thon (hiver)	28 »	0,9166	1,4669	96,8
» (été)	27 »	0,9174	1,468	105,7

Afin de nous rendre compte de la nature des mélanges de graisse de poisson et de l'huile de cuisson et de couverture, grâce à l'amabilité d'un fabricant du sud du Portugal, nous avons pu faire un certain nombre d'expériences.

L'huile employée était une huile d'olive espagnole ayant les caractères suivants:

(1) Mélange de 80 % h. d'olive et de 20 % d'h. d'arachide.

(2) Mélange de 80 % d'huile d'olive raffinée et de 20 % d'huile vierge.

(3) À partir de la fabrication.

Densité	0,917
Réfraction	1,466
Iode	87,6
Acidité livre.	0,73

Les sardines cuites ⁽¹⁾, conservées en saumure, séchées ont servi à l'extraction de l'huile (tétrachlorure de carbone):

Poids de 26 sardines humides	505 gr.
Poids de 26 sardines séchées à 100°.	258 »
Eau	247
soit sardine sèche	51,2 %
eau	48,8 %

La sardine sèche contenait 17,74 % d'huile, soit 9,08 % pour la sardine humide.

Indice d'iode de l'huile du corps de la sardine: 143,5 %.

Des sardines du même lot, soumises aux manipulations usuelles et mises en boîte par le fabricant, furent ensuite examinées deux jours après par nous. Chaque boîte contenait 5 grosses sardines qui pesaient en moyenne 92 gr., l'huile de couverture pesait 22 gr., soit pour la conserve:

Sardine	80,7 %
huile d'Olive	19,3 %
	100,0

L'analyse de l'huile *contenue dans les boîtes* nous a donné:

Densité	0,923
I. Réfraction	1,4685
Indice d'iode	107,9
Torteli-Jaffe	positif

On voit qu'il y a eu mélange, entre autre, par l'élévation de l'indice d'iode. Calculons l'influence de la graisse de la sardine:

$$100 \text{ gr. de conserves contiennent } \frac{80,7 \times 9,08}{100} = 7,3 \text{ d'huile de sardine}$$

$$\text{et } 19,3 \text{ d'huile d'olive}$$

$$26,6 \text{ d'huile totale}$$

(1) Vapeur d'eau.

pour 100 gr. de conserve; ces 26,6 gr. de mélange d'huiles contiennent 7,3 d'huile de sardine, soit pour 100 — 72,5 d'huile d'olive et 27,5 d'huile de sardine.

C'est là la composition moyenne de l'huile des boîtes, établie par le calcul. Calculons *l'indice d'iode* de ce mélange et comparons-le à celui de l'analyse directe de l'huile contenue dans les boîtes; on obtient :

$$\begin{array}{r} 0,725 \times 88 = 63,80 \\ 0,275 \times 143,5 = 39,46 \\ \hline \text{Indice d'iode calculé} \quad 103,26 \% \end{array}$$

Or nous avons trouvé pour l'indice de l'huile des boîtes 107,9, nombre qui, étant données les erreurs de la méthode, sont tout à fait satisfaisants et démontre péremptoirement que pendant la cuisson, l'huile du corps de la sardine diffuse dans l'huile d'olive et s'y mélange; cela confirme aussi les expériences citées plus haut (fabrication).

Ces essais ont été faits *deux jours* après la mise en boîtes.

Les constantes physiques et chimiques de l'huile employée sont donc modifiées par l'huile de sardine et cela, dans l'expérience précédente, proportionnellement à la quantité d'huile contenue dans les poissons; c'est ce que le calcul permet d'établir et ce que l'analyse vérifie. Il est évident que si l'huile (ou graisse) d'un poisson quelconque avait les *mêmes constantes physiques* et les *mêmes indices chimiques* que l'huile employée pour la couverture ou la friture, il n'y aurait aucune différence entre l'huile avant son emploi et l'huile des boîtes. Fort heureusement les caractères physico-chimiques des huiles de conserves sont très différents de ceux des huiles de poisson. D'où la possibilité d'établir l'influence de ces dernières. Remarquons enfin que dans l'huile des boîtes, en plus de l'indice d'iode, les autres caractères (densité, indice de réfraction) sont plus élevés que dans l'huile initiale; ce qui confirme l'existence du mélange. Il en est de même pour *l'acidité* qui est plus faible dans l'huile des boîtes, ce qui est logique, l'huile de sardine étant presque neutre.

En un mot l'huile des boîtes est différente de l'huile que l'on y a mise.

IV—*Influence du temps.*— Les phénomènes de diffusion indiqués ci-dessus qui se manifestent déjà pendant la fabrication se

poursuivent en boîtes pendant des jours, des mois, des années. Nous possédons à cet égard une documentation datant déjà de deux ans (juillet 1929).

Il tend à s'établir un équilibre, comme dans tout système à deux phases liquides (ou une liquide et l'autre solide).

L'expérience prouve, qu'en plus de la présence constante de l'huile de poisson révélée par ses réactions spécifiques (Tortelli-Jaffe par ex.) on obtient des mélanges tels que les caractéristiques initiales de l'huile de cuisson ou de couverture tendent, plus ou moins vite, vers la moyenne des caractéristiques de l'huile condimentaire et de l'huile du poisson.

Les constantes des huiles initiales sont modifiées à tel point que l'on pourrait *indûment* conclure à la présence, au début, *des mélanges le plus divers* (h. d'olive + h. d'arachide; h. d'olive + h. de soja; h. d'arachide + de soja, pour ne parler que des mélanges binaires).

C'est ainsi que des mélanges connus *d'huile d'olive* ou *d'arachide* et *d'H. de sardine* donnent des caractéristiques physiques et chimiques (à l'huile de poisson près) qui se confondent avec ceux de *l'huile de soja*; la belle fluorescence bleue de cette dernière en lumière de Wood disparaît en grande partie en présence des huiles de poisson.

Il est donc presque toujours impossible, une fois la conserve préparée et en boîtes, de dire au juste quelle a été l'huile de friture ou de couverture employée. N'oublions pas en effet que l'expert au Portugal base ses conclusions sur la comparaison des caractéristiques des huiles des boîtes avec celles d'huiles végétales pures ou de mélanges d'huiles pures.

Aussi pouvons-nous dire: *que l'huile existant dans une conserve de poisson quelconque est différente par ses caractères de l'huile ou des huiles employées dans la fabrication. La présence de l'huile des poissons se manifeste dès le début de la fabrication et est inévitable.*

Les analyses de contrôle de l'huile contenue dans les boîtes de conserves doivent donc tenir toujours le plus grand compte de la présence constante de l'huile de poisson et des mélanges divers auxquels elle donne lieu. Oublier ces faits c'est s'exposer à des conclusions erronées et par suite à des suspicions ou à des condamnations injustes.

Les tableaux suivant illustrent ce qui précède :

I — *Sardines* — Huile d'olive — Conserves de diverses provenances :

	Temps (°)	Densité	Réfraction	Acidité %	Iode	Sésame	Arach.	Coton.	Poisson	Bellie
		15°	25°	Ac. Olei.	Wijs				Tort. Jaf.	
A	10 j.	0,917	1,4663	0,73	108,8	o	o	o	+	160,2
B	10 j.	0,919	1,4675	0,68	109,2	o	o	o	+	22°
C	21 j.	0,9201	1,4668	0,67	117,3	o	o	o	+	210,4
D	25 j.	0,9196	1,4654	0,65	111,2	o	o	o	+	21°
E	33 j.	0,9186	1,4668	0,50	110,5	o	o	o	+	21°
F	50 j.	0,913	1,4726	0,56	115,8	o	o	o	+	17°
G	340 j.	0,9168	1,468	0,51	143,5	o	o	o	+	18°

II — *Sardines* — 80 % H. d'olive + 20 % arachide :

A (°)	20 mois	0,9175	1,467	0,62	92,1	o	o	o	+	22°
-------	---------	--------	-------	------	------	---	---	---	---	-----

III — *Sardines* — Huile d'arachide (conserves différentes) :

A	30 j.	0,923	1,4725	0,45	133,6	o	+	o	+	31°
B	50 j.	0,9177	1,4715	1,07	114,5	o	+	o	+	29°
C	2 ans	0,921	1,473	0,61	140,0	o	+	o	+	32°

IV — *Sardines* — 80 % H. de soja + 20 % d'huile d'olive :

A	270 j.	0,9236	1,478	0,30	135,6	o	o	o	+	21°
---	--------	--------	-------	------	-------	---	---	---	---	-----

V — *Chinchard* — H. de soja (diverses provenances) :

	Temps	Densité	Réfraction	Acidité %	Iode	Sésame	Arach.	Coton	Poisson	Bellier
		15°	25°	Ac. olei.	Wijs				Tort. Jaf.	
A	10 j.	0,9272	1,477	0,63	130,3	o	o	o	+	17°5
B	60 j.	0,9244	1,4768	0,75	142,1	o	o	o	+	17°6
C	1 an	0,9265	1,478	0,84	140,4	o	o	o	+	18°

VI — *Chinchards* — 80 % H. de soja + 20 % H. d'Arachide :

A	180 j.	0,928	1,4779	0,46	139	o	+	o	+	39°7
---	--------	-------	--------	------	-----	---	---	---	---	------

VII — *Thon* — H. d'olive — Différentes fabrications :

A	12 j.	0,9153	1,465	0,73	96,9	o	o	o	+	14°
B	29 j.	0,9165	1,466	0,67	104,7	o	o	o	+	16°3
C	380 j.	0,9177	1,468	0,39	121,9	o	o	o	+	17°2
D	381 j.	0,9167	1,467	0,50	109,2	o	o	o	+	16°4

(¹) De la fabrication à l'ouverture des boîtes.

(²) Moindre influence du poisson.

VIII — *Anchoix* — 75 % H. d'olive + 25 % H. d'Arachide :

A 4 mois 0,9198 1,468 0,93 112,4 0 + 0 + 23°

Voici maintenant la *même conserve* analysée à des époques différentes :

IX — *Sardines* — Huile d'olives :

	Densité	Réfraction	Acidité	Iode	Huile de poisson
1 — Huile employée.	0,915	1,4652	0,48	80,5	0
2 — H. des boîtes 3 jours	0,9166	1,4664	0,48	99,4	+
3 — » 1 mois	0,9182	1,4678	0,49	108,8	+
4 — » 3 »	0,919	1,469	0,50	119,7	+
5 — » 11 »	0,9219	1,4703	0,50	130,1	+

X — *Sardines* — H. d'arachide. Même conserve :

1 — Huile employée.	0,9183	1,472	0,19	96,1	0
2 — Huile des boîtes 3 jours	0,919	1,4728	0,19	103,6	+
3 — » 1 mois	0,9194	1,473	0,18	118,4	+
4 — » 3 »	0,921	1,4737	0,18	125,8	+
5 — » 1 an.	0,924	1,475	0,17	136,9	+

L'examen des tableaux démontre à l'évidence que durant et après la fabrication la diffusion des graisses des poissons se produit pendant de longs mois et que l'huile des boîtes acquiert des propriétés différentes de celles des huiles de cuisson et de couverture.

Des faits semblables ont été récemment observés à l'étranger : c'est ainsi qu'une maison portugaise a fait faire en 1929-1930 des essais d'indices d'iode par le Laboratoire du *Dr. Shenk*, d'Ham-bourg, les indices étaient pris, du même lot, toutes les quatre semaines. L'huile d'olive employée avait un indice de 84 ; l'huile des boîtes au début a donné 110 ; puis 113,2—116,5—113,2. Des sardines en huile d'arachides ont donné, pour l'huile des boîtes, un indice de 111,8. L'huile de boîtes de chinchard (en arachide) : 101,8⁽¹⁾.

Nous tenons avant de terminer ce long exposé à adresser ici nos meilleurs remerciements aux fabricants de conserves qui nous ont facilité notre étude et fourni des renseignements, des matières premières et des conserves ; nous remercions spécialement les maisons Delory, Ramirez, J. Fialho, Feu Hermanos, Nereide Ltd., União Industrial, toutes établies au Portugal.

(¹) Analyses de H. Wewers e Schmidt.

CONCLUSIONS

I — Au point de vue douanier, en régime de drawback et au point de vue commercial, la vérification de la qualité de l'huile employée dans les conserves de poissons présente un très grand intérêt pour éviter des erreurs d'interprétation et des conclusions analytiques erronées.

II — L'huile d'olive (ou toute autre huile employée — arachide, soja) ne conserve pas dans les boîtes, les caractères physiques et chimiques fondamentaux qui servent à la distinguer.

Les corps gras du poisson (sardines, épinoche, chinchard, thon) se mélangent toujours plus au moins, et dès le début de la fabrication, avec l'huile de couverture ou de cuisson et modifient profondément les constantes de celle-ci.

Cette diffusion dépend — 1.^o) du procédé de fabrication — 2.^o) de la qualité du poisson — 3.^o) de l'époque de l'année où le poisson est pêché — 4.^o) du temps qui s'écoule depuis la fabrication jusqu'à l'ouverture des boîtes.

Cette diffusion est inévitable.

III — Les constantes des huiles initiales sont modifiées à tel point que l'on pourrait conclure à la présence, *au début*, non d'huiles pures, mais à des mélanges les plus divers.

IV — D'une manière générale l'huile existant dans les boîtes de conserves présente des caractères différents de ceux de l'huile employée comme assaisonnement.

V — Le chimiste chargé du contrôle de l'huile d'assaisonnement doit se rappeler, pour éviter des erreurs d'interprétation et des condamnations injustes, que les huiles de poissons diffusent dans l'huile extérieure.

VI — En l'état actuel de l'analyse il est presque toujours impossible d'affirmer par l'examen de l'huile des boîtes quelles ont été au début les huiles pures (olive, arachide, soja), ou le mélange de ces huiles, employées dans la fabrication.

Lisbonne — Institut Supérieur Technique (Juin 1931).

NOTE. — Notre travail était achevé et ses conclusions envoyées à Paris quand nous avons eu connaissance d'une étude tout à fait récente (juillet 1931) de Zanchi et Cini (1); les auteurs italiens concluent comme nous que la graisse de la sardine, par diffusion dans l'huile d'olive, modifie les caractères physiques et chimiques de celle-ci de telle manière que l'on ne peut plus affirmer sa pureté initiale, *l'étude a été faite sur l'huile aussitôt après la fabrication*. Les auteurs font remarquer que ces faits, bien que connus des chimistes, ont donné lieu à de lamentables controverses.

Nous sommes tout à fait de leur avis.

(1) *Annale di Chimica Applicata*, v. 21, fasc. 7, p. 353-354.

Guerra Química ⁽¹⁾

POR

Leão Rodrigues de Almeida Correia
Tenente Farmacêutico

Conta uma lenda por mim lida algures, que, numa batalha da antiguidade, quando se encontravam os dois exércitos em luta, corpo a corpo, vertendo sangue, rostos figurando ódio — um velho frade que fazia parte do corpo sanitário de um dos exércitos, erguendo as mãos a Deus, exclamou: — «Que vergonha, Senhor!»

Em 23 de Abril de 1915, frente ao exército que lutava sobre o solo da Bélgica heróica e mártir, entre Bixchoote e Laengeu-mark, uma nuvem esverdeada apareceu repentinamente. E, na terra inteira, os corações bem formados e distantes do cheiro da pólvora que parece desenvolver no homem os sentimentos maus e atrofiar os sentimentos bons, tiveram a mesma expressão do frade: — «Que vergonha, Senhor!»

Era o princípio da guerra química.

Desde esse momento, este ramo das ciências naturais, campo vasto de riqueza e benefícios que a humanidade legaram elites intelectuais de gerações passadas, começou a ter a sua mancha negra: — a mancha negra dos produtos de combate.

Foi de facto uma vergonha, mais que vergonha, um ultrage à memória de tantos homens ilustres, que, consagrando a vida ao estudo minucioso das coisas químicas, demonstraram a lei da conservação da matéria, deram à higiene, à bacteriologia e à própria fisiologia elementos preciosos de análise, de modo a vencerem o empirismo dos tempos idos, em benefício da razão científica dos tempos de hoje.

Ciência maravilhosa, que forneceu ao homem a quasi totalidade das substâncias que constituem o seu arsenal terapêutico, sempre na sua marcha ascendente, quasi conquistou os domínios do

(¹) Conferência realizada no dia 17 de Outubro de 1931, na sala de conferências do Hospital Militar Principal de Lisboa, como final dos trabalhos escolares da Escola de Officiais Médicos e Farmacêuticos Milicianos.

Laboratório vivo com a síntese da Ureia e que atingiu a maravilha da síntese química com os polipeptidos de Fischer.

Ciência que dá riqueza e vigor aos campos, com a energia vital dos seus adubos, é, num dado momento da história do mundo, transformada em arma de combate e combate a quem,— meus senhores? — Ciência filha do homem, posta ao serviço da destruição do próprio homem.

Em fins do século XVIII, numa pequena farmácia da Escócia, um simplês praticante de farmácia de então, deitou sobre a pirolonite o ácido clorídrico e aqueceu. Libertou-se um gás esverdeado, bastante mais denso que o ar e de cheiro sufocante e irritante. — Era o cloro.

De então para cá, êsse gás, estudado sucessivamente, conquistou na economia e na sanidade dos povos, um lugar eminente. E' o agente empregado para descorar a pasta de papel, em virtude das suas enérgicas propriedades descorantes.

E' o princípio activo da cal clorada, produto de grande valor antiséptico e desodorizante.

E' um oxidante enérgico, em presença da água. As propriedades oxidantes dos hipocloritos se devem não só as grandes propriedades terapêuticas do Solutio de Dakin, mas também o grande valor do processo de esterilização das águas potáveis por Javelização, processo que, depois de ter sofrido um engenhoso aperfeiçoamento, foi, pela primeira vez, experimentado em Verdun, razão por que hoje é conhecido pelo nome de Verdunização.

Ao rebentar a guerra, o cloro tinha conquistado o mundo, graças às propriedades de variadíssimos produtos que dêle derivam, uns de natureza mineral e outros de natureza orgânica.

Sabia-se que, apesar de gasoso, era bastante pesado e, por isso susceptível de se conservar à superfície do solo, em condições de ser respirado. Sabia-se que era também sufocante e irritante. Estas três propriedades levaram os alemães a empregá-lo como gás de combate, em 22 de Abril de 1915.

Ao chegar às trincheiras aliadas a primeira leva de cloro, o horror e o pavor foram enormes; o próprio Marechal French, então comandante do Exército, ao falar desta surpresa pavorosa, é levado a confessar que as trincheiras tiveram de ser abandonadas, assim como 50 bocas de fogo.

O distinto médico português, Dr. Morais Sarmento, num brilhantíssimo relatório que escreveu sobre os gases de combate, conta duma maneira primorosa o que foram esses momentos de horror. Vejamos o que elle diz :

«Os médicos, tolhidos de surpresa por avalanches de aflitos, a crescer continuamente, com dificuldade podiam adivinhar o que, entre intermináveis acessos de tosse, dizia o ruído sussurro daquelas vozes sufocadas, ásperas e roufenhas; e, perplexos perante a fantástica revelação do que se passava, não conseguiam desvendar a maquiavélica origem dos sofrimentos, que se patenteavam a seus olhos. De todos os lados saíam súplicas de alívio, implorando a preferência nos primeiros socorros. Entre os doentes que se conservavam de pé, uns agitavam-se como loucos, com as faces vultuosas, olhos injectados, procidentes a contraírem-lhes as pupilas, com as narinas dilatadas, escumantes e os lábios roxos a distenderem a bôca entreaberta donde pingava a escassa expectoração amarela, gomosa e arejada. Retorciam-se em luta desesperada, ora em crises de vômitos sucessivos que surgiam a quebrá-los pela cintura, ora contra extenuantes paroxismos de tosse que mal lhes deixava as gargantas doloridas coar o sopro enganado da respiração curta e difícil. E com os ombros soerguidos e o pescoço atado por engrossadas veias turgidas, latejantes, rasgavam furiosamente as roupas que sentiam como anéis de aço a apertarem-lhes as guelmas, a esmagarem-lhes o arcaboço distendido num amplo bojo imóvel. Aqui e além, outros, sentados ou já deitados em macas, sobre os bancos, ou por terra numa fadiga extrema, iam-se entorpecendo a pouco e pouco e cobrindo-se duma leve tinta azulada que escurecia nos lábios e nas orelhas.»

E aqui temos, meus senhores, magistralmente descrito o que foram os primeiros momentos, após o ataque, pelo que é de uso chamar-se *gases asfixiantes*. É que os alemães, até 1915, empregaram 1600 toneladas de cloro e, ao pensar neste número, não devemos esquecer que 22¹/₄ dêste gás, medidos nas condições normais de pressão e temperatura, pesam apenas 71 gramas. Podemos considerar o cloro como sendo um elemento de valor, sob o ponto de vista guerreiro? Não podemos.

Pelas suas propriedades fisiológicas — sufocante e irritante — ainda por ser um gás bastante pesado, à primeira vista podiamos ser levados a tomá-lo como de suma importância para tal fim.

Vejamos: pelo estudo das suas propriedades químicas verificaremos tratar-se dum elemento que se combina enérgicamente com quasi tôdas as substâncias.

Combina-se com explosão, com o hidrogénio à luz do sol ou à luz do magnésio e desta combinação resulta um gás que se dissolve na água com uma avidéz assombrosa.

Da sua grande afinidade com o hidrogénio resulta que, à luz do sol, e em presença da água, se apodera do hidrogénio desta, pondo em liberdade o oxigénio; o ácido clorídrico formado, em virtude da sua grande avidéz de água, é imediatamente absorvido pela humidade do solo e neutralizado pelo calcáreo do mesmo. Isto, sem falar do que é directamente neutralizado, quer pelas substâncias que constituem a crosta terrestre, quer pelas matérias orgânicas que normalmente existem no solo, pelo vestuário e até mesmo pelas próprias secreções da epiderme.

Depois é um gás de cor e cheiro característico e, por isso, facilmente denunciável; é rapidamente absorvido pelas bases e mesmo pela urina, onde a ureia lhe cede o seu hidrogénio, pondo em liberdade o azote e o carbone, totalmente oxidado.

É, como vemos, um elemento, que, em virtude da sua grande afinidade química, não pode existir no estado livre, senão completamente isolado. Por isso não serve como veneno de combate. Só assim se explica que tendo sido empregado no início da guerra química em 1915, só tornasse a aparecer em campanha em 1917.

MEUS SENHORES:

Estudado, nas suas linhas gerais, o que foi o início da Guerra Química, passaremos a estudar, duma maneira geral, o papel da química toxicológica, na última guerra.

Vencido o cloro rapidamente, em virtude da violência das suas propriedades químicas permitir fáceis e económicos neutralizantes, surgiu a luta entre os laboratórios químicos dos aliados e os laboratórios dos alemães. Da luta, entre êstes dois gigantes do pensamento e do saber, surgiram produtos de combate que hoje se distribuem por agrupamentos correspondentes à preponderância das suas propriedades fisiológicas: 1.º *Gasos sufocantes*, 2.º *Gasos tóxicos*, 3.º *Gasos vesicantes*, 4.º *Gasos lacrimogénios*, 5.º *Gasos ester-nutatórios*.

Gasos sufocantes

Num congresso pedagógico, realizado em Espanha, um congressista, a propósito da falta de hygiene da maioria das escolas, teve esta frase feliz:

«O homem, habitante dum planeta que é iluminado por um astro que se chama Sol, cercado por uma camada gasosa que se chama Ar e coberto, na sua maior parte, por uma camada líquida que se chama Água, tem, sobretudo, direito a muita luz, muito ar e muita água.»

O início da guerra química teve como objectivo tornar a atmosfera inimiga, irrespirável; quere dizer, privar o homem de um dos elementos a que tem direito, como habitante da terra.

Foi com êste fim que se empregou o cloro — elemento que todos os toxicologistas classificam como o tipo mais perfeito de gás sufocante e irritante.

O bromo foi empregado também e, a-pesar-dos seus vapores serem fisiologicamente mais activos que os do cloro, o seu preço elevado em relação a êste elemento, deu origem a que fôsse muito menos empregado que êle.

O cloro era transportado para o *front* em garrafas de 40 quilos, munidas de torneira.

Sujeito a uma pressão altíssima dentro das garrafas de ferro conserváva-se no estado líquido. Absolutamente sêco não ataca o ferro.

Para se conseguir um efeito útil, era necessário empregar duas garrafas por metro quadrado de campo de batalha.

Em Janeiro de 1917, num ataque que se fêz com êste elemento, gastaram-se 18.500 garrafas, ou sejam 740 mil quilos de cloro que, medidos à temperatura de 0° e à pressão de 760^{mm}, corresponde ao volume de 233.480^m³.

Foi também empregado, de mistura com outras substâncias, como o oxicloreto de carbone e o anidrido sulfúrico. Esta última substância, posta em presença da humidade natural do ar, combina-se com ela, dando origem à formação de ácido sulfúrico. Esta combinação é fortemente exotérmica. O calor, libertado na reacção, vaporiza o ácido sulfúrico formado e êstes vapores, irritantes e sufocantes, transformam a atmosfera de modo a ela não permitir que se observe o inimigo.

Por êste motivo, o anidrido sulfúrico é considerado, sob o ponto de vista de combate, como uma substância fumigénia e, como tal, foi empregado. Julgo, no entanto, que, como substância fumigénia, daria melhor resultado o emprêgo do ácido clorídrico gasoso e do amoníaco gasoso também. Os fumos brancos do cloreto de amónio,

que se formariam, com certeza haveriam de dar à atmosfera uma espessura tão forte que prejudicaria qualquer observação visual através dela.

Ainda, como substâncias sufocantes foram empregados, também alguns produtos clorados. Entre êles utilizaram os franceses, pela primeira vez em 1915, uma substância líquida, de ponto de ebulição elevada e que podemos considerar derivada do ácido sulfídrico, pela substituição dum hidrogénio pelo cloro e do outro, por um radical metílico, no qual os três átomos de hidrogénio tivessem sido substituídos por três átomos de cloro.

Esta substância é, quimicamente, o tetra-cloro-sulfureto de carbono, dotada de propriedades sufocantes, muito enérgicas.

Como agente de metilação, emprega a indústria química o éter metílico do ácido sulfúrico, ou seja o di-metil-sulfato, facto que tem dado origem a intoxicações profissionais. Como agente de etilação empregam o di-etil-sulfato.

O que se torna curioso é que ao éter resultante da substituição dos oxidrilos da fórmula do ácido sulfúrico por dois radicais do alcool metílico, correspondem propriedades sufocantes e tóxicas bastantes enérgicas e como tal, foi empregado em combate.

Ao mesmo produto derivado do alcool etílico correspondem propriedades menos pronunciadas.

O alcool metílico é mais tóxico que o alcool etílico, facto que não se harmoniza com a lei que rege a toxicidade dos alcoois e que foi confirmada por experimentações fisiológicas.

Haverá dependência entre as propriedades tóxicas do di-metil-sulfato e os dois radicais metílicos que entram na sua constituição?

Fixando a nossa atenção na série de alcoois primários e noutras substâncias em que entra o radical do alcool metílico, encontrámos pontos que nos levam a uma afirmativa. O alcool metílico é mais tóxico que o alcool etílico e é natural que assim seja, em virtude dêste alcool ser o princípio activo, do vinho e a humanidade, por isso, se ter adaptado a êle. A lei que rege a toxicidade dos alcoois e está confirmada fisiologicamente diz que o poder venenoso dêstes cresce à maneira que aumenta o número de carbonos da sua fórmula moléculare e dum alcool para o seu homólogo superior pode passar-se substituindo um átomo de hidrogénio da extremidade da cadeia por um radical metílico.

Não estará o poder venenoso dos alcoois dependente deste radical? Mas há mais: o cacodilato de sódio é um sal orgânico derivado do arsénico e em que entram radicais metílicos. A toxicidade desta substância, em relação à toxicidade dos compostos do arsénico ao mínimo, é quási nula.

Não deve ser tomado «per os»; pois o intestino, como fonte de reduções potentes, reduz esta substância, transformando em óxido de cacodilo e mesmo em cacodilo, aumentando consideravelmente a sua toxicidade. Ora esta redução sob o ponto de vista químico, apenas motivou a individualização dos radicais metílicos que entram na constituição do cacodilato de sódio, ou di-metil-arsinato de sódio.

Por outro lado, o estudo de outras substâncias leva-nos à conclusão de que nem sempre êste radical aumenta as propriedades fisiológicas das substâncias em que entra.

A tri-metil-amina, — substância que se encontra no peixe em putrefação — tem propriedades excitantes, atenuadas e, na sua constituição, entram três radicais metílicos; a mono-metil-amina, — com propriedades excitantes mais pronunciadas, — apenas tem um radical metílico, facto que vai de encontro à diferença de actividade fisiológica entre a mono-metil e o di-metil-sulfato — empregado na última guerra.

O sulfato-ácido de metilo ou mono-metil-sulfato tem apenas as propriedades irritantes que lhe conferem as suas propriedades ácidas, o mesmo acontecendo com o mono-etil-sulfato ou sulfato ácido de étilo.

A introdução, nêstes compostos, de átomos de halogénios aumenta consideravelmente as suas propriedades sufocantes e cáusticas, o mesmo acontecendo com os derivados mono-metílicos de outros ácidos. Na última guerra, o produto empregado pelos alemães e designado pelo nome de *Palite* era quimicamente o cloro-formiato de metilo mono-clorado.

Em 18 de Junho de 1915, empregaram os alemães, pela primeira vez, o cloro-metil e o cloro-etil-sulfato, dois tóxicos mais violentos que os anteriores.

Gases tóxicos

A futura guerra química, meus senhores, em minha modesta opinião, deve quasi circunscrever-se aos gases tóxicos. É verdade que, na última guerra, os gases venenosos que actuam, em virtude da sua constituição química permitir combinações estáveis que impedem a regularidade de certas funções indispensáveis à vida, não deram resultados harmonizáveis com as suas propriedades tóxicas. Para que um produto exerça a sua acção destruidora, é necessário que o ar atinja uma certa concentração em veneno, enquanto que um produto sufocante, vesicante ou lacrimogénio, mesmo muito diluído, ataca a mucosa ou a epiderme exposta à sua acção.

Todo o produto venenoso tem a sua dose tóxica e, se é fácil atingir essa dose, em atmosferas limitadas, ao ar livre, como num campo de batalha, é por vezes muito difícil, senão impossível, atingir a percentagem de veneno no ar, que o torne tóxico para o homem.

A toxicologia da guerra é moderníssima. Começou em 1915. A toxicidade dos gases e duma maneira geral a dos produtos venenosos tinha até ali sido unicamente estudada nos laboratórios de toxicologia; desde o início da guerra química, há campos de experimentação do exército nos grandes países, onde o poder venenoso das substâncias químicas pode ser estudado, ao ar livre.

Por outro lado, a Farmacodinamia, tendo procurado estabelecer ligações entre as propriedades fisiológicas e a sua constituição química, tornou quasi possível escrever a constituição duma substância e pela análise dela deduzir as propriedades fisiológicas que lhe correspondem. Tudo isto me leva a crer que, na futura guerra, o gás tóxico conquistará o lugar que, por deficiência de estudo não conseguiu conquistar na última guerra.

O oxicleto de carbono foi incontestavelmente o tóxico mais importante, empregado na grande guerra. Produto resultante da combinação de óxido de carbono com dois átomos de cloro, deve as suas propriedades reaccionais e fisiológicas à instabilidade do cloro que contém.

Produto que se prepara, quer pela acção do ácido sulfúrico sobre o tetracloro de carbono, quer pela acção directa do cloro

sobre o óxido de carbono, em presença dum catalizador, que pode ser a luz, donde lhe vem o nome de gás fosgênio.

Produto largamente empregado na grande indústria química, como na síntese de certas matérias corantes, na síntese da ureia e de todos os produtos derivados desta, e que tem dado origem, não só a intoxicações profissionais, em virtude da sua grande aplicação, mas também a intoxicações acidentais, em virtude de ser um dos produtos resultantes da decomposição do clorofórmio, em presença da água. A análise da sua constituição química leva-nos à conclusão de que esta substância não é mais que o cloreto dum ácido bi-básico e hipotético — o ácido carbónico. Sabe-se que os cloretos de ácidos são todos líquidos fumantes ao ar, muito irritantes, corrosivos e tóxicos e o óxicloreto de carbono, como cloreto de ácido, tem todas estas propriedades fisiológicas. Daqui o lugar que conquistou, como tóxico de guerra.

Notemos ainda que outras substâncias, quimicamente derivadas do óxicloreto de carbono, são tanto ou mais tóxicas que êle e por isso foram também empregadas em combate: — o cloro-formiato de metilo mono-clorado e o cloro-formiato de metilo tri-clorado, líquidos facilmente vaporizáveis, muito irritantes e daqui o papel que desempenharam como substâncias sufocantes.

Suprimindo, na fórmula molecular do óxicloreto de carbono, dois átomos de cloro obtemos uma substância que, não tendo sido empregada propriamente como arma de guerra, custou, no entanto, algumas vidas também. É o óxido de carbono produto abundante nos campos da última guerra e resultante da combustão de algumas matérias explosivas.

Este produto deve as suas propriedades fisiológicas às duas valências que o carbono tem por saturar e que, no fosgênio, estão saturadas pelos dois átomos do cloro. Às duas valências livres deve o óxido de carbono a propriedade notável de formar com a hemoglobina um composto definido: — a carbo-oxi-hemoglobina, impedindo deste modo, que as oxidações intra-orgânicas se façam regularmente.

A-pesar-de ser irrespirável uma atmosfera que contenha 1 % deste gás e de se não ter descoberto um agente químico que o fixasse na máscara, podemos dizer, que o papel desta substância, em relação ao do óxi-cloreto de carbono, como tóxico de campa-

nha, foi quasi apagado. Esta substância é, com efeito, difficil de fixar por agentes químicos.

Sendo uma substância não totalmente oxidada, parece, à primeira vista, que os agentes de oxidação, facilmente a oxidariam com produção de anidrido carbónico, fixável por uma base, sob a forma de carbonato.

Não acontece assim. O ácido iódico, sendo um oxidante de valor, apenas consegue realizar essa oxidação a 150°, condição não realizável na máscara.

Modernamente, é possível privar inteiramente uma atmosfera d'êste gás e torná-la respirável. Para isso basta que o ar seja lavado em dois reservatórios, contendo um soluto de hemoglobina de porco bi-sulfatada. O óxido de carbono, nestas condições, é absorvido quantitativamente.

Nas oficinas onde existem em laboração muitos motores a gás pobre, há um pequeno aparelho que se destina a denunciar a existência d'êste gás. Compõe-se, nas suas linhas gerais dum balão de vidro de colo estreito e comprido. O balão é revestido exteriormente de uma camada de esponja de platina e o colo do balão — um tubo de vidro de pequeno diâmetro — é dobrado em U, e, nesta curvatura, existe mercúrio em quantidade sufficiente para isolar o interior do balão da atmosfera. Na parte do colo do balão, em comunicação com a atmosfera, há os dois fios duma campainha eléctrica que atravessam as paredes d'êste, em dois pontos diametralmente opostos, e que ficam isolados um do outro pela camada de ar que enche essa parte do colo.

Se a quantidade de óxido de carbono na atmosfera da officina atingir certo limite, a esponja de platina que reveste o balão exteriormente, como agente catalítico potente, oxida-o à custa do oxigénio do ar, com grande elevação de temperatura, o que motiva um aumento de pressão dentro do balão. Esta pressão obriga o mercúrio que existe no tubo em U a subir, indo d'êste modo estabelecer ligação entre os dois fios de campainha, dá o sinal de alarme, tocando.

Ainda como gás tóxico foi empregado, na última guerra, um derivado do cianogénio: — o ácido cianídrico. É um produto duma toxicidade assombrosa — talvez uma das substâncias mais venenosas de que a química dispõe. É mortal uma atmosfera que conte-

nha cincoenta e cinco centigramas de ácido cianídrico por metro cúbico de ar e, a-pesar-disso, esta concentração em atmosfera livre é difícil de atingir, em virtude da fraca densidade que o mesmo ácido cianídrico tem. Com o fim de o tornar mais eficaz, sob o ponto de vista guerreiro, foi empregado em mistura com substâncias mais pesadas, como o cloreto estânico, cloreto de arsénio e clo-rofórmio. Tal mistura foi pela primeira vez empregada em *Vincennes* e foi por isso que se lhe deu o nome de *Vincennite*.

Gases vesicantes

Em 1860 Guthrie, estudando as propriedades do di-cloro-sulfureto de etilo, notou que esta substância tinha fortes propriedades vesicantes e Victor Mayer, em 1887, continuando os estudos de Guthrie, fez um trabalho completo sobre as propriedades fisiológicas que lhe são correspondentes.

Os alemães empregaram-na, pela primeira vez, em 1917, no sector de Ypres e foi por isso que tomou o nome de Yperite. Porque o seu cheiro picante lembra o isosulfocianeto de alilo ou essência de mostarda, foi designado também pelo nome de gás mostarda.

Produto líquido, vesicante e tóxico, de ponto de ebulição elevado, emite vapores pesados que, mesmo em quantidade mínima, exercem acção destruidora, sobre a mucosa exposta aos seus vapores.

A estabilidade da sua molécula e, por isso, à permanência das suas propriedades fisiológicas se deve o ter conquistado, na última guerra, o primeiro lugar, entre os produtos de combate. Só a França preparou nas suas fábricas, dois milhões de quilos de Yperite. Isto só os franceses, pois os ingleses, italianos, alemães e austríacos, que a empregaram também, certamente, não prepararam menor quantidade. É com os olhos fitos nesta substância que o químico de guerra deve estudar e meditar. Produto vesicante por si próprio e com as valências dos elementos que o constituem, inteiramente saturadas, conserva, por êste motivo, durante bastante tempo, a sua individualidade química e com ela as suas propriedades fisiológicas. É preciso notar, meus senhores, que é, nas substâncias pertencentes à categoria química da Yperite, que reside o perigo e o futuro tremendo da guerra química.

Os gases lacrimogénios, como o seu nome indica, tinham por função irritar a mucosa ocular, produzindo deste modo uma lacrimação intensa e tornando por isso, sob a máscara, principalmente, toda a visão impossível.

Os produtos desta categoria são todos derivados halogenados de hidrocarbonetos cíclicos e acíclicos, e também derivados halogenados e nitratos dos mesmos compostos. Um átomo de hidrogénio dum hidrocarboneto é substituído por um átomo de cloro, bromo ou iodo. Assim se formam os derivados monoclorados, bromados ou iodados, empregados na última guerra como lacrimogénios. O primeiro produto desta categoria empregado em combate em 1916 foi a acetona iodada. Só a França preparou, nas suas fábricas e gastou nas linhas de fogo, 36 toneladas deste produto.

A acetona bromada é de preparação mais simples que a iodada e, por este motivo, foi esta substituída por aquela como produto de combate.

Consultando a estatística de produção das fábricas francesas, desde o início da guerra química até 1916, verificámos que o seu montante de produção, durante aquele período de tempo, atingiu 481 toneladas de acetona bromada. As fábricas alemãs produziram muito mais, pois durante o mesmo prazo e para o mesmo produto, o seu montante de produção atingiu 1.000 toneladas. Os alemães empregaram também, como substância lacrimogénia, a metil-etil-acetona-bromada, cujas propriedades irritantes são mais pronunciadas ainda que as do derivado bromado da acetona ordinária. O preço elevado deste produto induziu os alemães a abandonar o seu emprêgo.

Se na fórmula do clorofórmio substituirmos o seu hidrogénio por uma função nítrica, obteremos um composto tóxico e irritante, designado pelo nome de cloropicrina ou nitro-clorofórmio. Este composto, que se apresenta com o aspecto dum líquido oliaginoso, facilmente emite vapores que juntam às suas propriedades irritantes uma grande toxicidade o que o torna mais nocivo e, por isso, mais útil, sob o ponto de vista guerreiro. Foi empregado em combate como lacrimogénio e as fábricas alemãs chegaram a produzir 250 toneladas de cloropicrina por mês. Podemos dizer que, até findar a guerra, foi dos produtos químicos mais empregados pelos beligerantes.

Para os derivados halogenados de hidrocarbonetos cíclicos, tem grande importância, sob o ponto de vista fisiológico, a posição que ocupa o halogénio na molécula. Enquanto os derivados resultantes da substituição do hidrogénio no núcleo, em maioria de casos, são nulos sob o ponto de vista fisiológico, se a substituição se fizer numa ramificação lateral, os compostos resultantes são fisiologicamente activos.

O brometo de benzilo é um composto resultante da substituição do oxidrilo do alcool benzílico pelo bromo, quer dizer: — composto que pode ser considerado, como resultante da substituição dum hidrogénio da ramificação lateral da toluena ou metil-benzina por este halogénio. Tal composto tem propriedades lacrimogénias e assim as fábricas francesas prepararam, durante a guerra, 90 toneladas d'êste produto, que foram empregadas em campanha. O derivado mono-bromado do orto, meta e para xileno foi também empregado, na última guerra, como lacrimogénio. A casa Bayer chegou a preparar mensalmente, durante a guerra, 60 toneladas d'êste produto, que era designado pelo nome de brometo de Xililo.

Gases esternutatórios

Os produtos esternutatórios são todos derivados arsenicais. É banal o conhecimento, para quem se dedica ao estudo da química geral, que o arsénio pode formar compostos, funcionando como tri-valente, abreviadamente chamados compostos de arsénio ao mínimo, e compostos em que funciona como penta-valente, designados pelo nome de compostos de arsénio ao máximo.

É também conhecido o facto, de natureza fisiológica, de que os compostos de arsénio ao mínimo são mais tóxicos que os compostos de arsénio ao máximo e há mesmo quem afirme que a toxicidade d'êstes resulta de fenómenos de redução intra-orgânica os transformarem em compostos ao mínimo.

É ainda sabida também a propriedade de os compostos oxigenados de arsénio serem reduzidos pelo hidrogénio nascente, com produção duma substância gasosa — produto de combinação de três átomos de hidrogénio, com um átomo de arsénio. É conhecido também que, nesta propriedade, se funda o processo de investigação toxicológica do arsénio, usado em química legal.

Pois, neste composto gasoso, um, dois, ou os três átomos do hidrogénio, podem ser substituídos por outros tantos radicais mono-valentes. Assim se formam as arsinas, algumas das quais teem grandes propriedades terapêuticas. São elas os alicerces do grande edifício molecular construído por Ehrlich e vulgarmente designado pelo nome de 606.

E foi delas que se partiu para a preparação de muitos produtos, alguns dos quais foram empregados em combate como esternutatórios.

A sua aparição, em campanha, foi relativamente tardia. Só, em 2 de Setembro de 1917, os alemães empregaram, pela primeira vez, o cloreto de di-fenil-arsina.

Seguiram-se-lhe outros produtos de actividade fisiológica mais profunda, como o di-clorofenil-arsina, para atingir em 1918 a perfeição máxima, sob o ponto de vista guerreiro, com a preparação pelos alemães do cianeto de difenil-arsina, que junta às propriedades esternutatórias outras grandes propriedades tóxicas e cáusticas.

MEUS SENHORES:

A observação e análise da natureza química dos produtos utilizados na última guerra, leva-nos a esta conclusão dolorosa:— A guerra química, iniciada com o emprêgo de elementos simples, como o cloro e bromo, aproveitou depois substâncias complexas cujas propriedades tinham sido, ou estudadas, como a Yperite, ou experimentadas pelas suas intoxicações profissionais, como o oxí-cloreto de carbono ou o di-metil-sulfato, para atingir em 1918, um campo inteiramente definido com a preparação de substâncias especiais para êste fim:— o cianeto de difenil-arsina. A curva ascendente do aperfeiçoamento dos agentes químicos de combate, foi sempre acompanhada, felizmente, pelos aperfeiçoamentos dos seus neutralizantes.

Às substâncias básicas, como o amoníaco e a ureia, empregadas no início como agentes neutralizantes dos halogénios, foram-se juntando outras, como a urotropina, que não só neutralizava o oxí-cloreto de carbono, mas transformáva-o em ureia, capaz de fixar outros produtos.

Apareceu o ácido cianídrico e pensou-se imediatamente que os sais de níquel tinham a propriedade de fixar integralmente êste derivado do cianogénio. Em conclusão: contra as propriedades fisiológicas das substâncias químicas, lutavam as propriedades neutralizantes de produtos especiais, para êste fim.

E, pensando no cataclismo formidável, como foi a última guerra, vemos que ao campo onde milhões de homens se espreitavam numa ância ardente de destruição e de morte, veio juntar-se um outro campo de luta: — os laboratórios e os pequenos gabinetes de estudo dos sábios.

Também aqui se reconheceu a banalidade do músculo como elemento de vitória e entrou em combate, por isso, a soberania do cérebro.

Caíu, em presença disto, a supremacia do número, e entrou em combate o talento e o saber dos povos beligerantes.

Foi uma lição formidável para o futuro dos povos e, não só para êstes, mas também para o futuro dos homens.

Hoje que a humanidade se agita numa luta constante em busca dum estado social que ameaça derruir os pilares em que assenta a civilização que nos legaram, todo o homem inteiramente do século XX, tem o dever de valorizar a sua própria personalidade, tornando-se mais culto — processo de se tornar mais útil à sociedade a que pertence.

E nós, que somos um povo, que temos a responsabilidade histórica de ter dado ao *mundo novos mundos*, cada qual dentro da sua esfera de acção e todos integrados nos princípios colectivos da nossa época, temos a obrigação e o dever, que o nosso passado nos impõe, de nos tornarmos mais cultos, como sendo o melhor processo de nos tornarmos mais fortes. Só dêste modo, a geração a que pertencemos poderá transpor dignamente as dificuldades da época presente e não terá de ficar (como disse há bem pouco um ilustre homem público português) escondida de vergonha, «nesta encruzilhada da história».

Tenho dito.

O amoniaco urinário

I — ORIGEM DO AMONIACO URINÁRIO

por

Elsio Milheiro

Prof. auxiliar da Faculdade de Medicina do Porto

A — IDEIAS ANTIGAS SOBRE A ORIGEM DO AMONIACO URINÁRIO

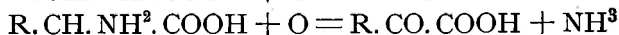
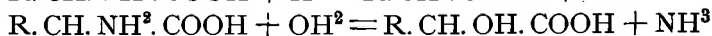
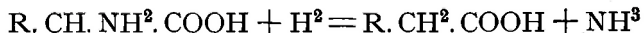
Supunha-se ainda há poucos anos que o amoniaco era um produto intermédio da desassimilação dos proteicos, destinado a transformar-se em ureia. A parte eliminada sem ureificação não soffria esta última transformação ou porque havia uma insuficiência da função ureiogénia do fígado ou porque havia necessidade de empregar essa base na neutralização de ácidos formados ou introduzidos no organismo.

As operações químicas seriam as seguintes:

1.º — Os proteicos a desassimilar transformar-se-iam primeiro, por hidrólise, em ácidos aminados.

2.º — Estes seriam desaminados, transformando-se em ácidos gordos simples (se a operação se fizesse por hidrogenação) ácidos-alcoois (se fosse por hidrólise) ou ácidos-acetonas (se fosse por oxidação), em qualquer dos casos com libertação de amoniaco.

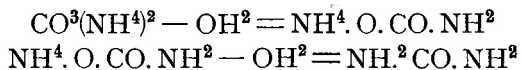
As equações químicas para os três casos seriam, respectivamente:



3.º — O amoniaco libertado combinar-se-ia immediata e espontaneamente com o ácido carbónico do sangue, formando carbonato de amónio:



4.º — O carbonato de amónio seria desidratado duas vezes, o que o transformaria sucessivamente em carbonato de amónio e em ureia:



A transformação em ureia seria total se não houvesse insuficiência da função ureiogenia do fígado nem excesso de ácidos formados ou introduzidos acidentalmente no organismo, porque em qualquer destes casos uma parte do amoníaco não seria ureificada e apareceria na urina: no primeiro caso, porque uma insuficiência ureiogenia do fígado teria como conseqüência a eliminação, sem completa ureificação, das substâncias predecessoras da ureia, entre elas o amoníaco; no segundo, porque os ácidos em excesso seriam neutralizados por amoníaco, que assim não seria ureificado e seria eliminado como tal pelo rim.

Esta hipótese acerca da origem do amoníaco urinário tinha a seu favor os seguintes argumentos, colhidos na patologia e mesmo na fisiologia:

1.º — Nos casos de insuficiência hepática e sobretudo nos de extirpação parcial ou total do fígado, o amoníaco urinário aumenta, sendo esse aumento acompanhado duma baixa da ureia eliminada.

2.º — Nos casos de acidose patológica, fisiológica ou experimental, ao mesmo tempo que aumenta a acidez urinária aumenta o amoníaco paralelamente.

B — O AMONÍACO DO SANGUE

A hipótese que acabámos de apresentar implicava a existência de amoníaco no sangue e a sua variação em harmonia com a variação do mesmo na urina. Com efeito, quanto maior fôsse a quantidade de amoníaco escapado à ureificação, fôsse qual fôsse a causa disso, tanto maior seria a sua quantidade no sangue durante o período que mediava entre a sua formação e a sua eliminação pelo rim.

Ora verifica-se que as quantidades de amoníaco existentes no sangue não explicam as quantidades nem as variações do mesmo na urina.

Nash e Benedict, em 1921, apreciando os trabalhos realizados sobre o amoníaco do sangue e completando a apreciação com ex-

periências e deduções suas, deram o primeiro golpe na teoria clássica da amoniogénese.

Em 1896, Nencki e Zaleski, doseando o amoníaco do sangue por destilação no vácuo em presença de cal, encontraram 14 a 28 mgr. por litro no sangue arterial, 19 no sangue venoso geral e 52 no da veia porta. A operação durava 3 horas.

Mais tarde, os mesmos autores, fazendo a operação mais rapidamente, encontraram apenas 3,5 mgr. por litro no sangue arterial.

Folin, em 1902, encontrou 5 a 6 mgr. por litro. Daí por diante outros investigadores, empregando métodos vários, encontraram aproximadamente os mesmos números que Folin.

Folin e Denis, em 1912, fazendo as dosagens rapidamente por meio do reagente de Nessler, encontraram apenas 0,3 a 0,8 mgr. É verdade que depois disso alguns autores, como Delaunay, Gad-Andersen, Henriques e Christiansen, etc., encontraram quantidades mais elevadas, mas as dosagens feitas por êstes autores eram muito demoradas.

Barnett, em 1917, fazendo a dosagem rapidamente, encontrou 0,5 mgr. por litro e verificou ainda que, se a operação fôsse feita meia hora depois da colheita do sangue, a quantidade era já de cêrca de 1 mgr. O trabalho de Barnett mostra que o amoníaco sanguíneo aumenta expontâneamente fóra dos vasos e explica as divergências das quantidades obtidas pelos diferentes autores: as quantidades eram tanto maiores quanto mais demoradas eram as operações. Isto mostra a necessidade de se opêrar o mais rapidamente possível depois da colheita, na dosagem do amoníaco sanguíneo.

Nash e Benedict, no seu célebre trabalho publicado em 1921, encontraram 0,88 mgr. por litro no sangue arterial e 0,85 no venoso, tendo para isso operado rapidamente e a baixa temperatura, para evitar a formação do amoníaco.

Mais tarde Parnas e seus colaboradores dosearam o amoníaco do sangue, começando a operação 1 minuto depois da colheita e empregando um método que gastava apenas 5 minutos, e verificaram que a sua quantidade era de 0,11 a 0,32 mgr. por litro, mas que ia aumentando no sangue abandonado, chegando a 20 mgr. Verificaram ainda que a formação de amoníaco é a princípio muito leve, vai aumentando à medida que o pH do líquido se eleva e depois diminui, até que se torna quási nula a partir de $\text{pH}=9,3$.

Finalmente, Fontès e Yovanovitch fizeram a destilação do amoníaco pelo carbonato de lítio a 5 0/0 da saturação, quantidade que leva o sangue a $\text{pH}=9,2$, isto é, próximo da reacção a que Parnas observou ser mínima a formação de amoníaco. Nestas condições, encontraram uma quantidade de amoníaco de cerca de 0,1 mgr. por litro no sangue arterial e ainda menos no venoso e verificaram que ao fim de uma hora as quantidades já eram de cerca de 1 mgr. no primeiro e mais de 2 no segundo.

Em vista da pequena quantidade encontrada e do seu rápido aumento, Fontès e Yovanovitch chegaram mesmo a admitir a hipótese de que no sangue não circula amoníaco, sendo formadas depois da colheita as quantidades que lá se encontram. Parnas não concordou com essa hipótese e em virtude disso seguiu-se uma polémica entre êsses autores, sustentando Parnas que o amoníaco existe sempre no sangue, embora em pequeníssima quantidade, e que, portanto, nem todo o amoníaco encontrado era formado fóra dos vasos.

Esta divergência, porém, tem interêsse apenas sob o ponto de vista puramente químico, pois sob o ponto de vista fisiológico, para o conhecimento da origem do amoníaco urinário, não tem importância nenhuma ou quási nenhuma. Com efeito, mesmo que existam no sangue quantidades de amoníaco de cerca de 0,1 mgr. por litro, essas quantidades, mesmo completamente eliminadas ao passar pelo rim, não explicam as quantidades existentes na urina. Senão, vejamos:

Está averiguado que pelos rins passa uma quantidade de sangue de cerca de 150 c. c. por minuto e por 100 gramas de tecido renal. Numa hora passarão, portanto, 9 litros de sangue e em 24 216 litros; e como os rins do homem pesam em média 300 gramas, a quantidade de sangue que passa por êle em 24 horas será de 648 litros. Admitindo que o sangue tem 0,1 mgr. de amoníaco por litro e que o deixa todo no rim ao passar por lá, a quantidade de amoníaco urinário seria de 64,8 mgr. em 24 horas. Ora a quantidade normal de amoníaco na urina de 24 horas é cerca de 10 vezes superior a essa (a média encontrada por nós nos portuguezes é de 703 mgr.).

C — ORIGEM RENAL DO AMONÍACO URINÁRIO

Visto que o sangue não tem amoníaco suficiente para explicar a quantidade que existe na urina, temos de concluir imediatamente que pelo menos a maior parte dessa substância é formada pelo rim. Outros dados há, porém, que levam à conclusão de que todo o amoníaco urinário deve ser de origem renal.

1.º — Se algum amoníaco do sangue passasse para a urina, o sangue da veia renal teria menos que o da artéria correspondente. Ora o sangue da veia renal tem mais que o da artéria (Nash e Benedict, Loeb e seus colaboradores, Bliss); logo, o rim não só não elimina o amoníaco do sangue mas ainda lança nele algum do que fabrica.

Êste facto tem muita importância, porque, tirando os casos da veia porta e da veia renal, o sangue arterial tem sempre mais amoníaco do que o da veia correspondente, isto é, todos os órgãos transformam em outras substâncias uma parte do amoníaco do sangue que os irriga. A excepção para a veia porta compreende-se bem, porque no intestino há fermentos microbianos que decompõem os produtos da digestão com formação de diversas substâncias, entre as quais o amoníaco; mas para a veia renal não há justificação, por não haver no rim fermentações microbianas e por se tratar duma substância tóxica para o organismo, que o rim por certo eliminaria. Só podemos explicar o caso, admitindo que o rim fabrica amoníaco destinado a ser eliminado e que uma pequena parte dêle se escapa para o sangue. A confirmar esta hipótese há o facto de no coelho, cuja urina tem apenas vestígios de amoníaco, não aparecer mais na veia renal do que na artéria.

2.º — Fazendo repetidas vezes a perfusão do rim com o mesmo sangue, verifica-se que o amoníaco no sangue da perfusão vai aumentando com o número de passagens.

3.º — Não há relação entre as quantidades de amoníaco do sangue e da urina (Ambard); se o amoníaco do sangue fôsse eliminado, as suas quantidades na urina oscilariam em relação com as do sangue, como sucede com as outras substâncias do sangue eliminadas pelo rim.

4.º — Quando se extirpam os rins ou se laqueiam os ureteres, não há aumento de amoníaco no sangue (Nash e Benedict).

5.º — Nos casos de acidose, quer esta seja patológica (acidose diabética), quer fisiológica (durante a digestão intestinal), quer experimental (administração de ácidos minerais), observa-se um aumento notável do amoníaco urinário sem aumento do amoníaco sanguíneo.

6.º — Nos casos de lesão renal, sobretudo nas nefrites com retenção azotada, diminui o amoníaco eliminado para a urina sem aumentar o do sangue. Isto explica-se, porque o rim lesado não satisfaz à sua função amónio-geradora.

D — OUTRAS FONTES DE AMONÍACO NO ORGANISMO

Embora o amoníaco urinário tenha a sua origem no rim, há outras origens de amoníaco no organismo.

Pondo de parte a formação de amoníaco no cadáver em putrefacção, encontramos no organismo vivo grande quantidade de amoníaco formado no intestino. Êste amoníaco é formado à custa dos ácidos aminados e dos outros produtos da digestão dos proteicos e a sua formação é devida à actividade dos micróbios da flora intestinal. Êsses agentes atacam os produtos azotados, formando, entre outras substâncias mais complexas, gás carbónico, gás dos pântanos, ácido sulfídrico e amoníaco.

Do amoníaco formado no intestino, uma parte é eliminada com as fezes e a outra é absorvida e entra na circulação porta, em cujo sangue se nota um aumento nítido em relação ao sangue arterial correspondente. O aumento da quantidade de amoníaco no sangue porta levou em 1896 Nencki, Zaleski e Pawlow a considerarem as glândulas digestivas como sendo os órgãos produtores do amoníaco do organismo, opinião que foi seguida durante algum tempo por todos ou quasi todos os fisiologistas.

Êsse amoníaco, porém, não passa do fígado. Bliss verificou que o sangue da veia supra-hepática tem tanto amoníaco como o dos outros vasos, mesmo quando há quantidades notáveis no da veia porta. Não se sabe em que se transforma êste amoníaco, mas deve ser ureificado pelo fígado.

O amoníaco de origem intestinal provém quasi todo do intestino grosso.

O músculo em actividade liberta pequenas quantidades de amoníaco.

Parnas e seus colaboradores encontraram no músculo da rã em repouso menos de 1 mgr. de amoníaco por cento, quantidade que se elevava até 2 a 3 mgr. no músculo fatigado. Verificaram ainda que a quantidade de amoníaco formado era proporcional ao trabalho efectuado pelo músculo. No homem também se forma amoníaco de origem muscular, o que se pode verificar analisando o sangue venoso que venha de irrigar um músculo em actividade.

Segundo Embden, o amoníaco de origem muscular seria formado à custa dum nucleotídeo de adenina, que se transformaria em nucleotídeo de hipoxantina durante a contracção.

Também no sangue se forma amoníaco.

Já vimos que a quantidade de amoníaco do sangue aumenta espontâneamente quando êste se encontra fóra dos vasos, facto que deu origem às divergências nos números encontrados pelos diferentes autores que trabalharam no assunto.

In vivo também se deve formar amoníaco no sangue. Com efeito, o amoníaco existe no sangue venoso em menor quantidade do que no arterial correspondente, como já dissemos mais atraz; logo, é porque os diferentes tecidos transformam parte dêle noutra substância. Nestas condições, temos de admitir que no sangue se forma uma quantidade correspondente à que é destruída nos tecidos.

A substância que dá origem ao amoníaco do sangue é ainda desconhecida e é designada pelo nome de *amoniogénio sanguíneo*.

Finalmente, outro órgão que tem sido considerado produtor de amoníaco é o fígado.

Já dissemos que se supunha que o fígado transforma os produtos de desintegração dos proteicos sucessivamente em amoníaco e ureia, ficando, contudo, uma parte do amoníaco por ureificar, parte essa que seria destinada à neutralização dos ácidos do meio interno. Dissémos também que mais tarde se verificou que o amoníaco urinário é de origem renal e, portanto, se o amoníaco é realmente um produto intermédio da desassimilação azotada, a sua formação é seguida imediatamente de transformação em ureia, porque no sangue da veia supra-hepática encontra-se menos amoníaco do que no da veia porta e da artéria hepática.

Os argumentos tendentes a mostrar que o fígado fabrica realmente amoníaco, que transforma depois em ureia, fundam-se em que, tanto pela extirpação do fígado como nos casos de insuficiência hepática, aumentam na urina o amoníaco e os ácidos aminados. Desqueiroux verificou êsses aumentos na intoxicação fosforada e Rêgo Campos também os encontrou nas insuficiências do fígado.

Quanto aos ácidos aminados, é natural que tenham origem na insuficiência do fígado, mas quanto ao amoníaco, supomos que não deve ter essa origem, porque não se nota o seu aumento de sangue.

O aumento do amoníaco urinário nas insuficiências do fígado deve ser explicado da seguinte maneira: a insuficiência hepática tem como conseqüência uma desassimilação incompleta das substâncias do organismo; as substâncias incompletamente degradadas são geralmente ácidas e provocam a formação de amoníaco no rim; a quantidade de amoníaco formado pelo rim é tanto maior quanto maior fôr a acidez a neutralizar e, por conseqüência, tanto maior quanto mais profunda fôr a insuficiência do fígado. Parece que o fígado pode manifestar insuficiência em relação a muitas funções. (entre elas a desassimiladora) conservando intacta a função ureio-genia, que só é lesada quando a insuficiência é profundíssima.

De tôdas estas origens de amoníaco, nenhuma tem importância no que diz respeito ao amoníaco urinário.

O amoníaco de origem intestinal desaparece ao passar pelo fígado. O que é formado no fígado é ureificado imediatamente. O que provém dos músculos junta-se no sangue ao que é formado aí; mas a sua quantidade é muito pequena, aumentando ainda ao passar pelo rim. Portanto, o rim deve ser, como já dissemos, o órgão formador de todo o amoníaco urinário.

E—OS PREDECESSORES POSSÍVEIS DO AMONÍACO URINÁRIO

Várias substâncias têm sido apresentadas como sendo aquelas a partir das quais o rim fabrica o amoníaco urinário. Na realidade, não faltam ao sangue substâncias azotadas capazes de fornecer amoníaco. As substâncias que, teoricamente, podem ser precur-

soras do amoníaco, são: o amoniogénio sanguíneo, os proteicos, a ureia, os cianatos, as aminò-purinas e os ácidos aminados.

A primeira substância considerada como predecessora do amoníaco no rim foi a ureia. Nash e Benedict emitiram essa hipótese, que foi seguida por Ambard e Schmid.

A favor da hipótese da ureia militam alguns argumentos. Assim, Barnett e Addis verificaram que o amoníaco do sangue do coelho aumenta de 0,5 a 110 mgr. depois da administração duma grande quantidade de ureia por ingestão ou injeção intravenosa. Além disso, o amoníaco urinário aumenta no cão hepatectomizado quando se lhe injecta ureia.

Dos argumentos apresentados, o primeiro não tem grande valor, porque o amoníaco urinário forma-se independentemente do do sangue. Quanto ao segundo, há a considerar que no cão hepatectomizado as modificações fisiológicas são tam profundas que podem levar a uma mudança considerável nos processos do organismo: basta notar que a acidose que se declara é muito severa, o que pode levar o organismo a defender-se fabricando amoníaco à custa de substâncias que habitualmente não utiliza para esse efeito.

Mas também há experiências contrárias à hipótese da ureia. Przylecki não conseguiu, com extractos de rins nem com perfusões renais, formar amoníaco à custa da ureia; também não conseguiu obter aumento do amoníaco urinário na rã por injeção de ureia acompanhada de ácido láctico. Por seu lado, Bénard e Justin-Besançon fizeram perfusões de rins de cães com sangue adicionado de ureia e não obtiveram maior aumento de amoníaco do que no sangue normal.

Fontés supõe que o rim fabrica o amoníaco à custa do amoniogénio sanguíneo. Visto que esta substância liberta amoníaco espontâneamente, parece que o rim o poderia fabricar à custa dela. Mas há um argumento de importância contra esta hipótese: Parnas verificou que o amoniogénio liberta tanto mais amoníaco quanto mais alcalino é o meio (até um certo limite), ao passo que o rim fabrica tanto mais quanto mais ácidos tiver de neutralizar.

Mozolowski e Taubenhauß supuseram que o amoniogénio sanguíneo seria formado por cianatos, os quais poderiam ser, portanto,

os predecessores do amoníaco. Na verdade, o cianato de amónio é considerado por alguns autores como intermediário da desassimilação azotada e, sendo assim, seria possível que fôsse esse produto o material empregado na produção do amoníaco. Mas, mesmo que os cianatos formassem o amoniogénio sanguíneo, não era natural que fossem eles os predecessores do amoníaco, pelas mesmas razões que já apontámos para o caso do amoniogénio. Além disso, o amoniogénio não deve ser formado por cianatos, porque, adicionados êstes ao sangue, continuam a libertar amoníaco depois de defecação, ao passo que o amoniogénio já não o liberta nessas condições.

Também às aminò-purinas pode ser atribuída a origem do amoníaco urinário. Em alguns órgãos têm sido encontrados dois fermentos, a adenase e a guanase, que transformam a adenina e a guanina respectivamente em hipoxantina e xantina, em ambos os casos com libertação de ámoníaco. György e Róthler, por outro lado, verificaram que na autólise dos tecidos se forma amoníaco à custa das aminò-purinas.

Não conhecemos experiência alguma a favor ou contra a hipótese das aminò-purinas, mas é uma hipótese aceitável. Em todo o caso, se o rim forma amoníaco à custa destas substâncias, só deve formar uma pequena quantidade do que elimina, porque, mesmo que todo o ácido úrico da urina proviesse duma desaminação das aminò-purinas pelo rim, a quantidade de amoníaco daí resultante seria cêrca de 10 vezes inferior à normal.

A hipótese dos ácidos aminados é a mais aceitável teòricamente. Com efeito, o rim, que é uma verdadeira barreira para os hidratos de carbono e para as gorduras, deixa-se atravessar constantemente por quantidades apreciáveis de ácidos aminados que ainda poderiam ser utilizados pelo organismo para a síntese de proteicos ou para produção de energia; se são eliminados, é natural que o sejam porque o rim precisa de os utilizar à passagem. Além disso, nós sabemos que nem só o fígado é capaz de desaminar os ácidos aminados; os animais a que se faz a hepatectomia total continuam ainda a eliminar ureia, embora em muito menor quantidade, o que prova que a desaminação pode ser feita por outros órgãos, entre os quais pode estar o rim.

Mas, além das razões de ordem teórica, temos realizado experiências que levam indirectamente à hipótese dos ácidos aminados.

1.º — Os componentes da urina são eliminados em tanto maior quantidade quanto maior fôr a sua concentração no sangue. Quanto ao azoto aminado, porém, já verificámos experimentalmente que as suas oscilações na urina não correspondem às oscilações do mesmo no sangue: umas vezes varia a sua concentração no sangue sem variar na urina; outras vezes varia na urina sem variar no sangue; outras ainda varia no sangue num sentido e na urina em sentido inverso. Se admitirmos que uma porção dos ácidos aminados, porção variável, se transforma noutras substâncias ao atravessar o rim, está explicada a discordância das oscilações da quantidade de azoto aminado no sangue e na urina.

Mas, a ser assim, em que se transformará o azoto aminado ao passar pelo rim? Teoricamente, parece que deveria ser em ureia, ou em amoníaco.

A primeira hipótese não é aceitável, em nosso entender, porque, se o azoto aminado fôsse transformado em ureia, essa transformação devia incidir sobre uma percentagem mais ou menos fixa de azoto aminado e o excesso dêste seria eliminado também em quantidade mais ou menos fixa; ora nós já tivemos ocasião de verificar experimentalmente que a eliminação de azoto aminado oscila muito durante o dia, chegando a estar, em períodos diferentes com a mesma duração, na razão de 1 para 6. Quanto à transformação em amoníaco, essa é aceitável apesar das variações do azoto aminado na urina, que neste caso ainda a vêm reforçar; com efeito, as oscilações na eliminação dos ácidos aminados corresponderiam a oscilações inversas nas quantidades de amoníaco formado à sua custa, e nós sabemos que o rim tem realmente de formar quantidades variáveis de amoníaco, conforme os ácidos que tem de neutralizar, o que se não dá com a ureia, que o rim não utiliza para nada.

2.º — Já verificámos experimentalmente que o azoto aminado do sangue diminui sensivelmente algumas horas depois das refeições, quando deve estar em plena actividade a digestão pancreático-intestinal. As análises de urinas feitas nessa ocasião mostraram-nos sempre uma diminuição do seu azoto aminado (diminuição que precede a do sangue) ao contrário do que devia suceder se a

diminuição no sangue fosse devida a uma eliminação mais acentuada. Mas, se diminui o azoto aminado da urina, em compensação aumenta o amoníaco. Portanto, é lógico supor que o azoto aminado que desapareceu do sangue não apareceu na urina porque foi transformado noutra substância ao passar pelo rim; essa substância deve ser o amoníaco porque nos aparece nessa ocasião com um aumento acentuado.

3.º — O azoto aminado é eliminado em quantidades que oscilam muito de hora para hora, como já dissemos. Quanto ao amoníaco, êsse também oscila muito, porque o rim fabrica mais ou me-

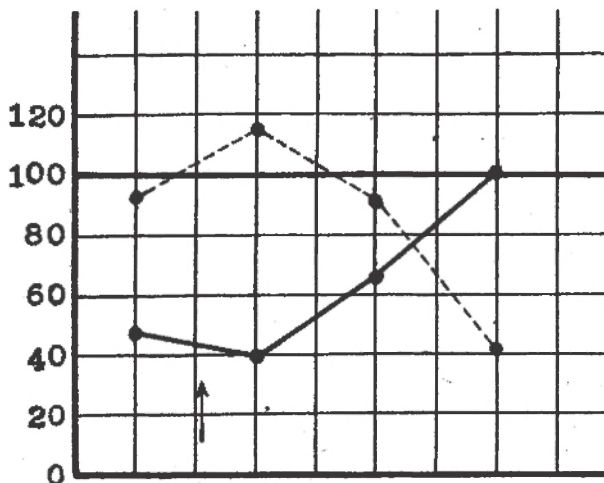


Gráfico-I

nos, conforme a quantidade de ácidos a neutralizar, mas as suas oscilações são inversas das do azoto aminado.

No gráfico I apresentamos as variações da eliminação do amoníaco e do azoto aminado num indivíduo normal, variações devidas à digestão. A urina foi colhida por períodos de duas horas, a começar antes da refeição, e a observação durou oito horas (quatro colheitas de urina). A linha cheia representa o azoto amoniacal e a interrompida o aminado; os números não correspondem às quantidades encontradas, mas às suas percentagens em relação à média da eliminação do indivíduo observado, que no gráfico é represen-

tada por 100 (647 mgr. de azoto amoniacal e 157 mgr. de azoto aminado em 24 horas, ou sejam, respectivamente, 53,9 e 13,1 mgr. por cada período de duas horas). A seta indica o momento da refeição.

No gráfico II vêem-se as variações observadas no mesmo indivíduo durante um período de 18 horas, de modo a ser apreciada a influência de dois períodos digestivos. As colheitas de urina também foram feitas por períodos de duas horas; as indicações são as mesmas das do gráfico I.

As oscilações que se observam no azoto amoniacal cõmpremendem-se bem. Durante a digestão gástrica o sangue lança no estô-

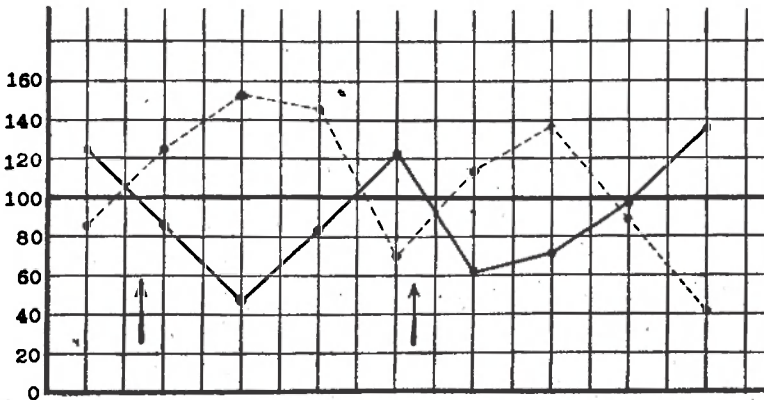


Gráfico II

mago ácido clorídrico, diminuindo assim a acidez dos produtos a eliminar pelo rim, o qual, por esse motivo, fabrica menos amoníaco; durante a digestão pancreático-intestinal, pelo contrário, dá-se a secreção de sucos alcalinos, essa secreção tem como consequência um empobrecimento do sangue em bases e a eliminação duma urina mais ácida, e o rim fabrica mais amoníaco para neutralizar essa acidez.

Quanto às oscilações do azoto aminado, como são inversas das do amoníaco, só se podem explicar admitindo que o rim transforma uma parte do primeiro no segundo; sendo assim, quanto maior fôr a porção transformada em amoníaco, tanto menor será a que aparece na urina sem transformação e inversamente. É o que se verifica.

F — EXPERIÊNCIAS DIRECTAS SÔBRE A ORÍGEN DO AMONÍACO URINÁRIO

Com o fim de demonstrar a formação do amoníaco urinário a partir dos ácidos aminados, a hipótese mais aceitável para nós, como dissémos no capítulo anterior, realizámos muitas análises de urinas e algumas de sangue, análises de que daremos os resultados num artigo próximo, em que trataremos das variações do amoníaco urinário. Apesar dos nossos esforços, não nos foi possível obter resultados directos sôbre o assunto.

Em vista disso e não nos sendo possível, por dificuldades materiais, fazer perfusões do rim, resolvemos trabalhar com extractos renais (rim de cão) para ver se com êles conseguíamos fabricar amoníaco à custa do azoto aminado. Como não conseguíssemos obter resultados por êste processo, passámos a trabalhar com tecido renal do mesmo animal e obtivémos o mesmo insucesso.

Mas depois de várias tentativas com líquidos de diversas composições, com diversas orientações nas experiências e com aperfeiçoamentos introduzidos na técnica de dosagem, chegámos a uma técnica que nos permitiu uma série de experiências, todas de resultados satisfatórios, tanto com extractos como com tecido renal.

1 — EXPERIÊNCIAS COM EXTRACTOS RENAI

Técnica.— Os cães eram anestesiados com clorofórmio, o abdómen aberto e os rins tirados, pesados, triturados num almofariz com areia e postos a macerar, durante períodos de tempo variáveis para cada experiência (3 a 24 horas), em quantidades de líquido correspondentes ao dôbro do pêso dos rins. O líquido empregado na maceração era algumas vezes uma solução fisiológica de cloreto de sódio, mas na maioria das experiências tinha também cloreto de cálcio e fosfatos nas concentrações indicadas mais adiante.

Depois da maceração, o líquido era filtrado por algodão e, se não tinha cloreto de cálcio e fosfatos, era adicionado destas substâncias, de maneira a fixar com a seguinte composição por litro:

Cloreto de sódio	6 a 7,5 gr.
Cloreto de cálcio	0,2 »
Mistura de fosfato monopotássico e fosfato bissódico para pH = 7,4	0,5 »

Em seguida era dividido em quatro partes.

As duas primeiras era adicionada glicocola, de modo a ficarem com 0,2 gr. de azoto aminado por litro, e as outras duas, que serviam de testemunhas, ficavam sem glicocola.

Um dos líquidos que continham glicocola era adicionado ainda de bicarbonato de sódio em pequena quantidade (geralmente 1,5 gr. por litro, o que correspondia a uma reserva alcalina de 40) e reduzido a $\text{pH}=7,0$ por adição dum ácido ou duma base, conforme era necessário; o outro levava geralmente 3 gr. de bicarbonato (reserva alcalina de 80) e era reduzido a $\text{pH}=7,4$. (Estas diferenças eram para verificar a influência da reacção do meio e da reserva alcalina na formação do amoníaco). Quanto aos líquidos sem glicocola, eram igualmente adicionados de 1,5 e 3 gr. de bicarbonato, respectivamente, e reduzidos também a $\text{pH}=7,0$ e $\text{pH}=7,4$ para servirem de testemunhas em relação aos primeiros no respeitante ao azoto aminado e ao amoníaco formados por autólise.

Depois eram os líquidos postos numa estufa a 37° .

Passadas duas a três horas eram retirados, tratados por ácido tricloroacético para serem desembaraçados dos albuminoides, filtrados e divididos cada um em duas porções, uma para a dosagem de todo o azoto doseável pelo formol (aminado e amoniacal) e outra para a dosagem do azoto aminado.

Para dosear a soma do azoto aminado com o amoniacal, os líquidos eram neutralizados em presença da fenolftaleina com soda 2N e depois com soda (ou ácido clorídrico, se a soda 2N tivesse sido em excesso) sucessivamente N/10 e N/50, até ficarem com uma coloração intensa, mas não muito forte e igual para todos. Assim preparados, era neles doseado o azoto com formol neutralizado também em presença da fenolftaleina até à mesma intensidade de coloração, empregando-se como alcali a soda N/50. Com todos êstes cuidados, tomando sempre um dos líquidos como termo de comparação da intensidade de côr e operando em copos de vidro assentes em fundo branco, conseguíamos fazer a dosagem a uma diferença menor que uma gôta de soda N/50.

Na segunda porção de cada líquido era doseado o azoto aminado. Os líquidos eram neutralizados aproximadamente com soda 2N, lançados em cristalizadores, tratados por volumes iguais duma solução saturada de barita contendo clorêto de bário a 5% e aban-

donados assim durante pelo menos 24 horas, para eliminar o amoníaco. Depois eram filtrados e neutralizados em presença da fenolftaleína por ácido clorídrico diluído, acertando-se depois a neutralização com soda N/10 e N/50 até coloração intensa, mas não excessiva e igual para todos. Em seguida era doseado o azoto aminado pelo método do formol, com as precauções já indicadas para a dosagem da soma do azoto aminado com o amoniacal.

A diferença entre o azoto aminado e a soma deste com o amoniacal dava-nos o amoníaco formado; para sabermos qual a parte deste que era proveniente da glicoccla, achávamos a diferença entre as quantidades encontradas nos líquidos com glicoccola e as encontradas nas testemunhas correspondentes, para assim pormos de parte o amoníaco formado por autólise.

Resultados.— Achamos desnecessário relatar detalhadamente todas as experiências realizadas. Apresentaremos uma, com os seus resultados e a apreciação dos mesmos, e depois daremos o sumário dos resultados das outras que foram feitas com a mesma técnica e a mesma orientação.

Quatro rins (dois cães); pêso total 48 gramas.

Foram divididos em bocados, triturados com areia e a massa triturada posta a macerar em 96 c. c. duma solução de clorêto de sódio a 7,5 ‰; ao fim de 21,30 horas foi o líquido filtrado por algodão.

O filtrado foi dividido em 4 partes iguais e estas distribuídas por 4 copos e adicionadas de volumes iguais de líquidos com a composição necessária para no final ficar a seguinte composição por litro:

	1.º copo	2.º copo	3.º copo	4.º copo
Clorêto de sódio	6	6	6	6
Clorêto de potássio	0,2	0,2	0,2	0,2
Mistura de fosfato monopotássico e fosfato bissódico para pH = 7,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Bicarbonato de sódio	1,5	3	1,5	3
Glicoccola (expressa em azoto).	0,2	0,2	0	0
O bicarbonato correspondia a reservas alcalinas de	40	80	40	80
O pH era de	7,0	7,4	7,0	7,4

Os líquidos foram postos a 37° durante 2,45 horas. Depois disso foram tratados por metade do seu volume de ácido tricloroacético a 25 ‰, para a precipitação das substâncias albuminoides, e em seguida filtrados; os líquidos filtrados foram divididos cada um em duas partes e numa delas foi doseado o azoto (aminado e amoniacal) pelo método do formol. As concentrações encontradas (em relação ao líquido primitivo) foram as seguintes, em gramas por litro:

	1.º	2.º	3.º	4.º
	0,3024	0,2940	0,1260	0,1260
Neutralizado o restante de cada líquido e eliminado o amoníaco pela barita, doseamos o azoto aminado, encontrando as seguintes quantidades por litro . . .	0,2100	0,2394	0,0756	0,0756
Portanto, as quantidades de amoníaco formado eram, por litro . . .	0,0924	0,0546	0,0504	0,0504

Analizando os resultados desta experiência, verifica-se o seguinte:

1.º — Houve desaparecimento duma parte do azoto aminado da glicocola. Com efeito, tendo-se adicionado aos dois primeiros líquidos uma quantidade de azoto aminado de 0,2 gr. por litro, essa quantidade não se encontrou à análise; tendo os líquidos testemunhas azoto aminado na concentração de 0,0756 ‰, os dois primeiros deviam ter essa mesma quantidade mais 0,2, isto é, 0,2756 ‰, quando tinham apenas 0,2100 e 0,2394.

2.º — O desaparecimento do azoto aminado foi maior no primeiro líquido (de pH=7,0 e bicarbonato correspondente a uma reserva alcalina de 40) do que no segundo (de pH=7,4 e bicarbonato correspondente a uma reserva de 80); no primeiro o desaparecimento foi de 0,0656 (0,2756 — 0,2100) e no segundo foi de 0,0362 (0,2756 — 0,2394).

3.º — Houve formação de amoníaco à custa do azoto aminado da glicocola, porque nos dois primeiros líquidos, que continham êste ácido aminado, havia 0,0924 e 0,0546 de amoníaco, ao passo que nos líquidos testemunhas havia só 0,0504.

4.º — A formação de amoníaco à custa do azoto aminado da glicocola foi 10 vezes mais intensa no primeiro líquido (de pH = 7,0 e RA = 40) do que no segundo (de pH = 7,4 e RA = 80), pois no primeiro foi de 0,0420 (0,0924 — 0,0504) e no segundo foi de 0,0042 (0,0546 — 0,0504). Estes resultados estão em harmonia com o que se passa no organismo vivo, pois nós sabemos que a quantidade de amoníaco urinário é tanto maior quanto maior fôr o grau de acidose.

5.º — Comparando a 2.ª conclusão com a 4.ª, verifica-se que desapareceu uma quantidade de azoto aminado superior à do amoníaco formado: a diferença foi, no primeiro líquido, de 0,0236 por litro (0,0656 — 0,0420) e no segundo de 0,0320 (0,0362 — 0,0042).

Quanto às restantes experiências feitas com extratos renais e com a orientação e técnica já descritas, deram-nos os seguintes resultados:

1.º — Houve sempre desaparecimento duma parte da glicocola adicionada.

2.º — Houve sempre formação de amoníaco em maior quantidade nos líquidos com glicocola do que nos que a não continham; portanto, houve transformação de azoto da glicocola em amoníaco.

3.º — A quantidade de amoníaco formado foi quasi sempre (7 vezes em 8) maior nos líquidos de pH = 7,0 e com pequenas quantidades de bicarbonato do que nos de pH = 7,4 e com maiores quantidades de bicarbonato.

4.º — A quantidade de azoto da glicocola que desaparecia era sempre superior à do amoníaco formado à sua custa e encontrado no líquido; portanto, uma parte da glicocola tinha outro destino, sendo talvez fixada pelos pequenos fragmentos de tecido do extracto ou transformada em amoníaco livre, que abandonava o líquido.

2 — EXPERIÊNCIAS COM TECIDO RENAL

Técnica — Preparávamos um líquido com a seguinte composição por litro:

Clorêto de sódio	7 a 7,5 gr.
Clorêto de cálcio	0,2 »
Mistura de fosfato monopotássico e fosfato bissódico para pH = 7,4.	0,5 »

Depois era o líquido dividido em 4 partes iguais. As duas primeiras juntávamos glicocola, de modo que ficassem com 0,2 a 0,32 gr. de azoto aminado por litro (a mesma quantidade nos líquidos da mesma experiência), ficando sem glicocola as outras duas, que serviam de testemunhas para correção dos compostos formados por autólise. Além disso, juntávamos a uma das partes de cada grupo (com e sem glicocola) 1,125 ou 1,5 gr. de bicarbonato de sódio por litro (a mesma quantidade num e noutro), quantidades que correspondem a reservas alcalinas de 30 e 40; à segunda porção de cada grupo juntávamos 3 gr. do mesmo sal por litro, quantidade correspondente a uma reserva alcalina de 80. Depois disto, os líquidos com menos bicarbonato ficavam com um pH de 7,0 a 7,05 e os outros de 7,45 a 7,5.

Os rins dos cães eram tirados durante anestesia pelo clorofórmio e cortados em fragmentos pequenos; êstes eram lavados, para se lhes retirar o sangue, em soro fisiológico ou num líquido como os que indicámos acima, mas sem glicocola. Depois eram divididos em quatro porções de pêsos iguais, distribuídos pelos 4 líquidos já preparados e postos numa estufa a 37°.

Uma hora e meia depois tudo era retirado da estufa, os líquidos eram decantados, tratados por ácido tricloroacético a 25 0/0, para lhes tirar a pequena quantidade de albumina que lhes tinha vindo do tecido, e cada um dêles dividido em duas partes, uma para a dosagem do azoto aminado e amoniacal em conjunto e a outra para a do azoto aminado só.

As dosagens eram feitas com a mesma técnica que já descrevemos a propósito das experiências com extractos renais e também da maneira aí descrita eram feitos os cálculos para a determinação do amoníaco.

Resultados — Como já fizemos a propósito das experiências com extractos, apresentamos com desenvolvimento a marcha e os resultados duma experiência feita com tecido renal, experiência que apreciaremos em seguida, e limitamo-nos a apresentar um resumo dos resultados das outras experiências.

Prepararam-se 4 líquidos com as seguinte composição por litro:

	1.º	2.º	3.º	4.º
Clorêto de sódio	7,5	7,5	7,5	7,5
Clorêto de cálcio	0,2	0,2	0,2	0,2
Mistura de fosfato monopotásico e fosfato bissódico para pH = 7,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Bicarbonato de sódio	1,125	3	1,125	3
Glicocola (expressa em azoto).	0,32	0,32	0	0
O bicarbonato correspondia a reservas alcalinas de	30	80	30	80
O pH era de	7,0	7,5	7,0	7,5

Os rins dum cão foram cortados em fragmentos pequenos e estes foram lavados com soro fisiológico e distribuídos em porções iguais (12 gr. de tecido em cada porção) por 25 c. c. de cada um dos líquidos acima. Depois foi tudo à estufa, onde esteve a 37° durante uma hora e meia. Passado este tempo foram os líquidos decantados, tratados por metade do seu volume de ácido tricloroacético a 25 0/0, filtrados e cada um deles dividido em duas partes. Numa parte de cada um foi doseado em conjunto o azoto aminado e o amoniacal.

Foram encontrados as seguintes concentrações por litro:

	1.º	2.º	3.º	4.º
	0,27048	0,25536	0,06384	0,06384

As outras partes de cada líquido foram neutralizadas, tratadas por barita e cloreto de bário, para a eliminação do amoníaco, e depois foi doseado o azoto aminado, que estava nas seguintes concentrações por litro.

	0,24192	0,23184	0,04536	0,04536
--	---------	---------	---------	---------

Logo, as quantidades de amoníaco por litro eram

	0,02856	0,02352	0,01848	0,01848
--	---------	---------	---------	---------

Por estes resultados verifica-se o seguinte:

1.º — Desapareceu uma parte do azoto aminado da glicocola.

Os líquidos testemunhas tinham 0,04536 gr. de azoto aminado por litro; portanto, os outros deviam ter essa mesma quantidade mais 0,32 da glicocola adicionada, o que soma 0,36536, e têm apenas 0,24192 e 0,23184. As quantidades desaparecidas foram, portanto, 0,12344 gr. por litro no primeiro líquido e 0,13352 no segundo.

2.º — Formou-se amoníaco à custa do azoto da glicocola, porque, nos líquidos que a continham, a concentração do azoto amoniacal era de 0,02856 e 0,02352 por litro, ao passo que nos que a não continham era apenas de 0,01848. As quantidades formadas à custa da glicocola foram, portanto, de 0,01008 por litro no primeiro e 0,00504 no segundo.

3.º — A formação de azoto amoniacal à custa da glicocola foi mais intensa a pH=7,0 e com bicarbonato de sódio correspondente a uma reserva alcalina de 30 do que a pH=7,5 e com bicarbonato para uma reserva de 80.

4.º — Nem todo o azoto aminado desaparecido apareceu transformado em amoníaco. No primeiro líquido desapareceram 0,12344 gr. de azoto da glicocola e apareceram 0,01008 gr. de azoto do amoníaco formado à sua custa; no segundo, para 0,13352 de azoto aminado desaparecido, apareceram 0,00504 de azoto amoniacal.

As restantes experiências com tecido renal, feitas com a orientação e a técnica mencionadas, deram-nos os seguintes resultados:

1.º — Em todos os casos houve desaparecimento duma parte da glicocola adicionada.

2.º — O amoníaco formado nos líquidos que continham glicocola era sempre em maior quantidade do que nos correspondentes que a não continham; portanto, uma parte do amoníaco formado provinha da glicocola.

3.º — A quantidade de amoníaco elaborado à custa da glicocola era sempre maior nos líquidos de pH baixo e baixa reserva alcalina do que nos de pH mais elevado e maior reserva alcalina.

4.º — O amoníaco formado à custa da glicocola e a glicocola que ficava intacta davam uma soma inferior à quantidade de glicocola desaparecida; logo, uma parte da glicocola desaparecia sem que aparecesse o amoníaco correspondente. Essa parte, é possível que tenha tido um destino dos que foram indicados para o caso análogo verificado nas experiências com extractos renais.

3. — CONCLUSÕES.

Embora tenham sido sempre pequenas as quantidades de amoníaco formado à custa da glicocola pelos extratos renais ou pelo próprio tecido renal, o que é facto é que a sua formação foi constante e sensível, a ponto de poder ser bem apreciada à análise química. Por esse motivo e pelo que já dissemos no capítulo em que tratamos dos predecessores possíveis do amoníaco urinário, supomos estar provado que, se o rim não formar todo o amoníaco à custa do azoto aminado, deve formar pelo menos a maior parte.

O facto de obtermos sempre pequenas quantidades de amoníaco nas experiências que fizemos, não o podemos explicar por enquanto. É possível que tenha uma destas explicações: 1.^a o rim precisaria duma grande quantidade de oxigénio para trabalhar, quantidade que só lhe poderia ser fornecida se êle trabalhasse em presença de sangue; 2.^a o rim precisaria, para bem satisfazer à sua função amoniogenética, de conservar as suas ligações nervosas; 3.^a o tecido renal não poderia trabalhar em presença de amoníaco e seria necessário retirar essa substância à medida que se fôsse formando, para que o rim pudesse fabricar mais.

A primeira explicação tem sua razão de ser, porque em algumas experiências que fizemos em tubos fechados obtivemos quantidades de amoníaco inferiores às que obtivemos com os mesmos produtos em contacto com o ar; mas o número de experiências que fizemos nestas condições foi pequeno (apenas três), de modo que não nos habilita a tirar conclusões seguras. Em experiências futuras esperamos trabalhar com animais vivos, a ver se obtemos maiores quantidades de amoníaco do que com extratos ou tecido do rim.

G — FACTORES QUE REGEM A FORMAÇÃO DO AMONÍACO URINÁRIO E MECANISMO DA SUA ACÇÃO

Há vários factores que influenciam a formação de amoníaco pelo rim.

Sob o ponto de vista fisiológico, temos a considerar as variações da quantidade de amoníaco urinário em harmonia com as horas das refeições e além disso com a composição das mesmas

refeições. No campo da patologia, as insuficiências do fígado provocam um aumento da amoniúria. A respeito da influência destes factores já falamos mais atrás e falaremos ainda num artigo próximo.

Mas se estes factores têm influência sobre a amoniúria, têm-na por intermédio dum outro factor que é a causa próxima da formação de amoníaco pelo rim: o equilíbrio ácido-básico do organismo. A formação de amoníaco aumenta nos estados de acidose e diminui nos de alcalose e os factores apontados acima não fazem mais que determinar estados de acidose ou de alcalose de natureza fisiológica ou patológica.

Como já dissémos em outro capítulo, durante a digestão gástrica há um estado de alcalose, em virtude da secreção de ácido clorídrico, e durante a digestão pancreática há um estado de acidose provocado pela secreção de carbonatos alcalinos.

A composição da ração alimentar, também tem influência no equilíbrio ácido-básico do sangue. Com efeito, se a ração tiver grande quantidade de albuminoides será mais intensa a secreção de ácido clorídrico no estômago e a de carbonatos alcalinos para o intestino, resultando daí uma acidose e uma alcalose mais pronunciadas. Por outro lado, uma maior percentagem de albuminoides terá como consequência mais tardia uma acidose, porque os albuminoides dão, entre os produtos da sua desassimilação, ácido sulfúrico e ácido fosfórico.

Quanto às insuficiências hepáticas, têm como consequência uma desassimilação imperfeita, e, como os produtos de desassimilação incompleta são geralmente ácidos, a uma insuficiência hepática corresponde um certo grau de acidose.

Ora são estes estados de acidose e de alcalose, seja qual fôr a sua causa, que influenciam o rim no que respeita à formação de amoníaco: nos estados de acidose o rim fabrica mais amoníaco, tanto mais quanto mais acentuada é a acidose; nos de alcalose fabrica menos, tanto menos quanto mais acentuada é a alcalose.

Que a influência da acidose sobre a formação do amoníaco se faz por intermédio do rim, prova-o a seguinte experiência de Bénard e Besançon: acidulando sangue e dividindo-o em duas porções, uma para perfusão dum rim e a outra para testemunha, no sangue de perfusão verificaram que o amoníaco aumentava muito mais do que no que servia de testemunha.

Quanto ao papel da formação de amoníaco, supoz-se durante algum tempo que seria conservar a reserva alcalina e o equilíbrio ácido-básico do sangue. Os ácidos em excesso no organismo seriam neutralizados pela reserva alcalina e os sais assim formados seriam decompostos no rim em ácidos e bases; as bases seriam restituídas ao sangue, onde regenerariam a reserva alcalina, e os ácidos seriam eliminados, mas, como o rim não pode eliminar uma grande quantidade dêles, uma parte seria neutralizada por amoníaco. Embora a formação de amoníaco seja realmente um meio de conservar a reserva alcalina e, portanto, um processo de defesa contra a acidose, tem um outro papel, e talvez o mais importante: impedir a intoxicação ácida das células renais.

Qual será o mecanismo da formação do amoníaco? A êsse respeito nada se sabe de positivo.

Ambard e Schmid supõem que a acidose excita o rim, provocando a formação de amoníaco, e ao mesmo tempo faz baixar o limiar das bases; o amoníaco formado faz diminuir o grau de acidose, podendo mesmo neutralizar esta; se a acidose for neutralizada o limiar das bases volta ao valor normal, e se não for completamente neutralizada uma parte das bases é eliminada. Esta hipótese é de pura imaginação, pois os autores não têm experiência nenhuma a seu favor.

BIBLIOGRAFIA

AMBARD e SCHMID — Formation de l'ammoniaque par le rein. *C. R. Soc. Biol.*, t. 86 (1922), pag. 604.

AMBARD e SCHMID — Du mécanisme de la neutralisation des acides sécrétés par les reins. *C. R. Soc. Biol.*, t. 86 (1922), pag. 864.

BARNETT — The micro-titration of ammonia, with some observations on normal human blood. *J. Biol. Chem.*, t. 29 (1917), pag. 459.

BARNETT e ADDIS — Urea as source of blood ammonia. *J. Biol. Chem.*, t. 30 (1917), pag. 41.

BÉNARD e JUSTIN-BESANÇON — Recherches sur la formation de l'ammoniaque par le rein perfusé; facteurs intervenant dans la formation de l'ammoniaque par le rein isolé. *C. R. Soc. Biol.*, t. 100 (1929), pag. 713.

DELAUNAY — Sur l'azote restant du plasma de quelques vertébrés. *C. R. Soc. Biol.*, t. 74 (1913), pag. 641.

DELAUNAY — L'ammoniaque. *Biol. Méd.*, t. 18 (1928), pag. 408 e 441.

DESQUEIROUX — Sur les troubles des échanges azotés dans l'intoxication phosphorée aiguë expérimentale. *C. R. Soc. Biol.*, t. 86 (1922), pag. 143.

FONTES e YOVANOVITCH — Sur l'absence probable d'ammoniaque dans le sang artériel circulant. *C. R. Soc. Biol.*, t. 92 (1925), pag. 1406.

FONTES e YOVANOVITCH — Sur l'absence probable d'ammoniaque dans le sang veineux circulant. *C. R. Soc. Biol.*, t. 93 (1925), pag. 271.

FONTES e YOVANOVITCH — Existe-t-il des sels ammoniacaux dans le sang? *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 7 (1925), pag. 1044; t. 8 (1926), pag. 497.

JUSTIN-BESANÇON — Les fonctions internes du rein. Paris, 1930.

LOEB, ATCHLEY e ETHEL BENEDICT — Observations on the origin of urinary ammonia. *J. Biol. Chem.*, t. 60 (1924), pag. 491.

NASH e BENEDICT — The ammonia content of blood, and its bearing on the mechanism of acid neutralization in the animal organism. *J. Biol. Chem.*, t. 48 (1921), pag. 463.

NASH e BENEDICT — Note on the ammonia content of blood. *J. Biol. Chem.*, t. 51 (1922), pag. 183.

PARNAS — Ueber Ammoniakgehalt und Ammoniakbildung im Blute. *Bioch. Zeitsch.*, t. 169 (1926), pag. 255.

PARNAS — Existe-t-il des sels ammoniacaux dans le sang circulant? *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 9 (1927), pag. 76.

PARNAS — Le métabolisme du muscle en activité. *Soc. Biol.*, sessão plenária de 1929.

PRZYLECKI — Sur l'origine de l'ammoniaque excrété par les reins. *Arch. Int. Phys.*, t. 24 (1924), pag. 13.

REGO CAMPOS — Amoníúria e amino-acidúria nas insuficiências hepáticas — Tese de doutoramento. Pôrto, 1926.

Revista bibliográfica (Física e Química)

P. F. ARMAND-DELILLE — **Héliothérapie - Actinothérapie et Sterols irradiés.** — Um vol. in-8, de 191 pág., com 84 fig., Masson et C.^{ie}, Paris, 1931.

O livro adquirido para a biblioteca do Instituto de Climatologia e Hidrologia do Pôrto é essencialmente prático e destinado aos médicos higienistas e puericultores. Na primeira parte tratam os autores quasi exclusivamente das indicações das radiações solares para a cura de diversas doenças, demonstrando a sua acção com fotografias, não nos ocupando da sua análise sob este aspecto nesta revista. Apenas queremos fazer notar que dados os benefícios da helioterapia, bem constatados pelos profissionais da clinica geral e dalguns especiais, é natural que estes procurem unir-se aos físicos e aos fisiologistas para um estudo mais completo da natureza do agente que empregam, sua posologia, de modo a fazerem sair este processo terapêutico do empirismo e torná-lo de uso mais racional e útil.

Os autores consideram no seu trabalho o aspecto higiênico, mostrando que as radiações solares têm o papel trófico no individuo normal, em particular na criança, consagrando um capítulo à educação física e organização de preventórios escolares com curas de sol e outros factores de ordem climatológica.

A segunda parte do livro contém dois capítulos resumidos sobre a actinoterapia, como sucedâneo da helioterapia, e sobre substâncias irradiadas empregadas como alimentos ou medicamentos.

A. R. M.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

(Núcleo de Lisboa)

Sessão de 16 de Março de 1931

Sob a presidência do Prof. Dr. Aquiles Machado, secretariado pelo 2.º secretário Brito de Carvalho, por estar ausente o 1.º secretário; Presentes os Professores Pereira Forjaz, Cirilo Soares, Rebêlo da Silva, Álvaro de Ataíde, Jacinto de Vilhena e os Srs. Brito e Cunha, Cardoso Péreira Júnior e Dr. Hugo Mastbaum.

Aprovada a criação do cargo de Secretário Geral da Sociedade foi lembrada com aplauso a vantagem de que este cargo seja desempenhado pelo Sr. Prof. Pereira Salgado, que tanto se interessa pela Sociedade que muitos serviços lhe deve.

Fôram aprovadas as alterações propostas aos Estatutos pelo núcleo do Pôrto.

Para os cargos da Sociedade no ano corrente, fôram eleitos:

Presidente, Aquiles Machado; Vice-presidentes, Cirilo Soares e Rebêlo da Silva; 1.º Secretário, Cardoso Pereira; 2.º Secretário, Brito de Carvalho.

Reconduzidos os vogais que exerceram este cargo no ano anterior.

Fôram eleitos sócios:

1.º — Eng. Prof. Amorim Ferreira, Prof. da Escola Militar, Dr. em Ciências Físico-químicas, Prof. contratado de Física na Faculdade de Ciências de Lisboa.

2.º — Licenciado em Ciências Físico-químicas Bernardino Saraiva, Assistente contratado da Faculdade de Ciências de Lisboa.

3.º — Maria Angélica Fortes, licenciada em Ciências Físico-químicas pela Faculdade de Ciências de Lisboa, Analista na Faculdade de Ciências de Lisboa.

4.º — Gastão Duarte da Silva, licenciado pela Faculdade de Farmácia de Lisboa. Lançou-se na acta um voto de profundo sentimento pelo falecimento do antigo sócio, General Almeida Lima.

Resolveu-se que as sessões ordinárias se realizem na primeira segunda-feira de cada mês ou na segunda se a primeira fôr dia feriado.

A próxima sessão realizar-se-á em 13 de Abril.

Não havendo mais a tratar foi encerrada a sessão.

Sessão de 13 de Abril de 1931

Presidente: Prof. Aquiles Machado. Secretário: A. Brito de Carvalho.

Presentes: Professores I.º Rebelo da Silva, Pereira Forjaz, Moreira Beato, Alvaro de Ataíde, Jacinto de Vilhena e os Srs. Drs. Hugo Mastbaum, D. Branca Admêe Torres, D. Maria Angélica Fortes, Bernardino Saraiva, Aurélio Marques da Costa, Cardoso Pereira Júnior, Brito e Cunha.

Assistiram à sessão os sócios do núcleo do Pôrto, professores Pereira Salgado e Tomás Joaquim Dias

Lida e aprovada a acta da sessão anterior, o Sr. Presidente saudou os novos sócios Srs. Bernardino Saraiva, Aurélio Marques da Costa e D. Maria Angélica Fortes.

O Sr. prof. Pereira Forjaz propôs que ficasse exarado na acta um voto de congratulação pela presença do Sr. Prof. Salgado, pela sua nomeação para o alto cargo de Reitor da Universidade do Pôrto e pela sua eleição para Secretário Geral da Sociedade, voto que foi aprovado por unanimidade, depois do Sr. presidente fazer o elogio do Sr. professor Salgado a quem a Sociedade já muito deve, salientando quanto há a esperar da sua acção como Secretário Geral e também como Reitor da Universidade do Pôrto à qual decerto prestará relevantes serviços.

O Sr. professor Salgado agradeceu esta manifestação da Assembleia.

Depois de se terem trocado impressões sobre a possível representação da Sociedade no próximo Congresso Luso-Espanhol foi dada a palavra ao Sr. engenheiro Cardoso Pe-

reira que fez a sua comunicação sôbre métodos físicos de análise aplicados à separação de várias matérias corantes.

O Sr. presidente agradeceu e elogiou esta interessante comunicação, pedindo ao Sr. Cardoso Pereira que dela faça um resumo, para ser publicado no Boletim da Sociedade.

Antes de encerrar a sessão o Sr. presidente quiz dar notícia de uma curiosa comunicação feita no Colégio Americano de Médicos pelo prof. M. Collum, sôbre a influência que o manganésio da alimentação tem no amor maternal.

Declara aquele professor, que depois de numerosas experiências feitas com ratos para estudar a influência de vários metais na alimentação, chegou à conclusão de que tais animais, ao fim de uns cem dias de receberem uma alimentação isenta de manganésio, se desinteressam pelos filhos, deixando-os mesmo morrer à fome.

A adição de um miligrama de manganésio por cem gramas de alimentos, é bastante para restituir aos animais o seu comportamento normal para com os filhos.

Relata mais o professor M. Collum que, sendo fácil conseguir que as ratas amamentem filhos alheios, elas se negam a fazê-lo, quando as mães dêssem animais recém-nascidos estiverem sujeitas a uma alimentação isenta de manganésio.

Não havendo mais quem quizesse fazer uso da palavra, foi encerrada a sessão, sendo marcada a próxima reunião para a segunda segunda-feira de Maio, visto na primeira segunda-feira se realizar em Lisboa o Congresso Luso-Espanhol, onde vários sócios da nossa Sociedade têm que comparecer.

Sessão de 10 de Maio de 1931

Presidente: Prof. Dr. Aquiles Machado. Secretário: Brito de Carvalho.

Presentes: Prof. Pereira Forjaz, Alvaro Ataíde, e os Srs. Dr. Hugo Mastbaum, D. Maria Angélica Fortes, D. Branca Edmée Torres, Brito e Cunha, Aurélio Marques da Costa, Cardoso Pereira Júnior, Moreira Beato, Gastão Duarte da Silva.

O Sr. Engenheiro químico Cardoso Pereira Júnior continuou a sua interessante comunicação começada na sessão anterior sôbre métodos físicos de análise.

Sôbre os mesmos processos falaram os Srs. Pereira Forjaz e Hugo Mastbaum.

Não havendo mais a tratar foi encerrada a sessão.

Sessão de 12 de Junho de 1931

Presidente: Prof. Dr. Aquiles Machado. Secretário: Prof. Dr. Cardoso Pereira. Antes da ordem do dia, foram resolvidos alguns assuntos de expediente.

Presentes: Prof. Rebêlo da Silva, Cirilo Soares, Amorim Ferreira e os Srs. Bernardino Saraiva, Dr. Hugo Mastbaum, Beato, Brito e Cunha, D. Branca Tôrres, D. Angélica Fortes, Aurélio Marques e Jacinto Vilhena.

Foi aprovado que se lançasse na acta um voto de congratulação pelas melhoras do secretário Cardoso Pereira, que voltava a tomar parte nas sessões, depois duma prolongada doença.

O Prof. Cardoso Pereira agradeceu e fez o ilógio do falecido professor de Química da Faculdade de Medicina da Universidade de Graz, Fritz Pregl; propôs sendo aprovado, que se lançasse na acta um voto de pesar pela morte dêste sábio e que essa resolução fôsse transmitida à Faculdade de Medicina de Graz.

Nomeou-se uma comissão (Cardoso Pereira, Lepierre e Herculano de Carvalho) para fazer um projecto de resposta a algumas perguntas feitas pela Federation Española de Sociedades Químicas, relativas ao Congresso Internacional de Química de 1932, em Espanha.

Leu-se um convite do Presidente da Comissão Permanente de organização do 11.º Congresso de Química Industrial. Convidava a Sociedade a fazer-se representar naquele Congresso que se realiza em Paris em 27 de Setembro.

Foram eleitos o presidente e os professores Pereira Forjaz e Lepierre.

Deliberou-se fazer uma sessão para comemorar o 4.º centenário do Colégio de França. Foi encarregado de fazer êste ilógio o Prof. Cardoso Pereira.

Deliberou-se também prestar homenagem ao grande físico inglês Faraday, ficando o Prof. Amorim Ferreira encarregado do ilógio da obra do grande mestre.

O Sr. Bernardino Saraiva leu um trabalho sobre o sal português, feito pelo Prof. Pereira Forjaz e o Prof. Lepierre falou dos trabalhos de Aimé Gérard sobre o sal de Portugal e do aproveitamento das algas.

(Núcleo do Pôrto)

Acta da sessão de 14 de Maio de 1931

No dia 14 de Maio de 1931, às 17 horas, reuniu-se no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto da Sociedade, com a seguinte Ordem do Dia:

- 1.º) Expediente
- 2.º) Eleição do Secretário Geral
- 3.º) Eleição de sócios
- 4.º) Unificação da nomenclatura fisico-química.

Presidiu o Sr. Prof. Dr. Souza Pinto, secretariado pelo Prof. Dr. Álvaro Machado e Eng.º Henrique Serrano, estando presentes os seguintes consócios:

Srs. Profs. Drs. José Pereira Salgado, Taveira Gonçalves, Abílio Barreiro, Eng.º Ferreira da Silva; Licenciados Mendonça Monteiro, Alberto Brito e D. Raimunda Diniz.

O Sr. Presidente tomou a palavra elucidando a Assembleia que o ilustre Prof. Dr. Pereira Salgado tinha sido eleito por unanimidade Secretário Geral da Sociedade pelo Núcleo de Lisboa e propôs que esta eleição fôsse confirmada pelo Núcleo do Pôrto, pois todos os sócios conhecem o valor científico e os relevantes serviços prestados à Sociedade pelo Sr. Prof. Salgado, discípulo e colaborador do saudoso Prof. e químico eminente Dr. Ferreira da Silva, que foi o fundador da nossa Sociedade.

A Assembleia confirmou por aclamação a nomeação do Sr. Prof. Pereira Salgado para o cargo de Secretário Geral da Sociedade e o Sr. Presidente pessoalmente e interpretando o sentir da Assembleia, saúda o novo Secretário Geral da Sociedade de cuja competência e dedicação a Sociedade muito tem a esperar. Referindo-se à passagem do Sr. Prof. Salgado pela Reitoria da Universidade, lamenta que a sua permanência fôsse tão breve, pois entende que a sua intervenção como Reitor na vida universitária seria de véras proveitosa para a nossa Universidade.

O Sr. Prof. Salgado agradeceu sensibilizado as palavras do Sr. Presidente considerando-as como filhas da grande amizade que lhe tributa.

Em seguida procedeu-se à votação para admissão de novos sócios, tendo sido admitidos por unanimidade os seguintes senhores:

António Lima Fernandes de Sá — Licenciado em Ciências Matemáticas, assistente de Física.

Jaime Rios de Souza — Licenciado em Ciências Matemáticas, assistente de Física.

João Barreto Ferreira do Amaral — Licenciado em Ciências Físico-Químicas.

Entrando no 4.º número da ordem do dia, voltou-se a tratar da unificação da nomenclatura fisico química de que a Sociedade Portuguesa de Química e Física se tem ocupado várias vezes. O Presidente Sr. Dr. Souza Pinto mostrou à Assembleia a importância do assunto e a oportunidade de se tratar da sua resolução, por assunto idêntico estar a merecer a atenção da Academia de Ciências de Lisboa, de colaboração com a Academia de Letras Brasileira.

Tendo o Sr. Prof. Álvaro Machado apresentado à apreciação da Sociedade uma colecção de verbetes com termos científicos usados pelos físicos e químicos, de grafia ou pronúncia duvidosa, o Sr. Presidente pediu aos sócios presentes e por intermédio dêles a todas as pessoas que se interessarem pelo momentoso assunto que colijam em verbetes idênticos outros termos duvidosos que por ventura encontrem na sua prática profissional.

Ficou resolvido na proxima sessão a realizar na primeira quinta-feira de Junho, dia 4, se inicie a série de conferências, que o núcleo do Pôrto tem preparada, falando o Sr. Dr. Souza Pinto sobre «A vida e a obra de João Jacinto de Magalhães» físico português notável.

O Sr. Presidente mostra a conveniência de os consócios apresentarem comunicações à Sociedade, mesmo sobre assuntos não originais mas modernos, de forma a poderem animar as sessões e provocarem troca de impressões.

Não havendo mais nada a tratar, a sessão foi encerrada às 18 horas.

Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar

(ANEXO À FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PÓRTO)

RESUMO DAS OBSERVAÇÕES METEOROLÓGICAS

DOS MESES DE

JULHO — AGOSTO — SETEMBRO

1931

Situação geográfica do Observatório:

Longitude W Greenwich	8° 36' 8"
Latitude Norte	41° 8' 13"
Altitude (tina barométrica)	100m

Horas das observações directas:

Para os serviços do Boletim Internacional: às 13h. e 18h.

Para os serviços do Observatório: às 9h., 12h., 15h. e 21h.

(Tempo médio de Greenwich)

Notas diversas:

As pressões estão expressas em milibares (1 mb = 0,75 m/m), reduzidas a 0° e a latitude de 45° (a partir de 1 de Janeiro de 1931)

As temperaturas média, máxima e mínima são determinadas por termómetros colocados num abrigo inglês à altura de 1,5m acima do solo. Os termómetros de relva estão expostos à acção dos raios solares.

As velocidades média e máxima do vento são determinadas por um anemómetro do tipo Robinson, utilizando-se um anemómetro Steffens de pressão para determinar a rajada máxima e o respectivo rumo.

As leituras da chuva e evaporação indicadas são feitas todos os dias às 9 horas da manhã e referem-se às 24 horas antecedentes.

Tomam-se como *valores normais dos elementos* as médias das observações de 30 anos (1890-1920); para o número de horas de sol descoberto este período é de 20 anos e para a evaporação de 15 anos.

Os sinais + e - que afectam os *desvios das normais* indicam quanto a observação do respectivo mês é maior ou menor que o valor da *média normal*.

GAIA — (PÓRTO) — PORTUGAL.

Alvaro R. Machado
Director

Resumo dos elementos meteorológicos de JULHO de 1931

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1005,4 — máx: 1010,9 no dia 10 — mín: 1000,1 no dia 31
desv. das norm.: + 2,5 — 2,1 0,0

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 18,0 — máx: 31,1 no dia 22 — mín: 9,2 no dia 8
desv. das norm.: — 2,1 — 1,2 — 2,8
 — term.s de relva — máx: 46,2 no dia 2 — mín: 4,3 no dia 8
 — irrad. solar — máx: 57,9 no dia 22
desv. das norm.: — 10,3

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 64,1 — mín. às 15 h: 30 — méd. 77,2 — mín: 27 nos dias 21 e 22

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 11,6 — mín. às 15 h: 8,2 — méd: 11,6 — mín: 6,2 no dia 8

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: NNW, 16,4 % de freq. — NW, 16,2 % de freq.
 — rajada máx: 65,8 Km/h no dia 7 — pressão corresp.: 24,4 Kg/m² — rumo N
 — velocid. máx: 44 Km/h no dia 6 — velocid. méd: 14,2 Km/h
desv. das norm.: — 14,5 — 0,4
pred. normal: WNW, 13,8 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 3,5 — méd. diurna: 4,3
desv. das norm.: + 0,7

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h: 316,5 — % do máx. possível: 70,3 — insol. máx: 14,9 h. em 20 e 21
desv. das norm.: + 2,8 + 2,1

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 185,1 — máx. em 24 horas: 13,8 de 21 a 22
desv. das norm.: — 71,3

CHUVA, em m/m:

— total: 26,0 — máx. em 24 horas: 17,5 de 14 a 15
desv. das norm.: + 6,8

ESTADO GERAL DO TEMPO — número de dias de:

— céu limpo: 9 — céu nublado: 16 — céu coberto: 6 — nevoeiro: 6 — chuva: 7
 — vento forte: 3 — vento tempest.: 0 — geada: 0 — saraiva: 0 — trovoada: 0

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de AGOSTO de 1931

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1004,5 — máx: 1013,7 no dia 11 — mín: 993,0 no dia 24
devs. das norm. — 2,6 + 3,2 — 6,8

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 18,4 — máx: 31,6 no dia 11 — mín: 10,9 no dia 21
devs. das norm. — 0,9 + 0,5 — 0,9
 — term.s de relva — máx: 49,9 no dia 11 — mín: 6,1 no dia 9
 — irrad. solar — máx: 57,1 no dia 18
devs. das norm. — 4,0

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 66,0 — mín. às 15 h: 32 — méd: 80,2 — mín: 20 no dia 11

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 12,9 — mín. às 15 h: 9,2 — méd: 12,4 — mín: 7,1 no dia 11

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predom.: ESE. 16,8 % de frequência — N. 15,9 % de freq.
 — rajada máx: 67,2 Km/h. no dia 24 — pressão corresp.: 25,5 Kg/m² — rumo SSW
 — velocid. máx: 43 Km/h. nos dias 1 e 24 — velocid. méd. 15,5 Km/h.
devs. das norm. — 13,5 + 1,8
predominância normal: WNW. 14,6 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 4,4 — média diurna: 4,7
devs. das norm. + 1,3

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de horas: 277,9 — % do máx. possível: 64,7 — insol. máx: 13,9 h. no dia 10
devs. das norm. — 20,3 — 5,1

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 181,8 — máx. em 24 horas: 12,1 de 11 a 12
devs. das norm. — 62,9

CHUVA, em m/m:

— total: 52,3 — máx. em 24 horas: 22,5 de 23 a 24
devs. das norm. + 28,1

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 10 — céu nublado: 12 — céu coberto: 9 — nevoeiro: 13 — chuva: 11
 — vento forte: 4 — vento tempest.: 0 — geada: 0 — saraiva: 0 — trovoadas: 0

Notas— Neste mês registaram-se três abalos sísmicos de intensidade apreciável:

Dia 10 — às 21 h., 29 m. e 37 seg. (China).

» 18 — às 14 h., 56 m. e 55 seg. (China — Deserto de Gobi)

» 27 — às 15 h., 39 m. (Beluchistão).

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de SETEMBRO de 1931

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1004,7 — máx: 1014,7 no dia 12 — mín: 997,5 no dia 22
desv. das norm.: — 1,9 + 1,2 0,0

TEMPERATURA, em gr. c:

— média: 17,9 — máx: 30,4 no dia 21 — mín: 7,5 no dia 27
desv. das norm.: — 1,1 0,0 — 2,8
 — term.s de relva — máx: 41,6 no dia 22 — mín: 4,4 no dia 12
 — irrad. solar — máx: 58,5 no dia 22
desv. das norm.: + 0,9

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 51,5 — mín. às 15 h.: 29 — méd.: 67,6 — mín: 21 no dia 16

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h.: 10,3 — mín. às 15 h.: 7,1 — méd.: 10,0 — mín.: 4,9 no dia 23

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: ESE. 25,5 % de freq. — E. 16,8 % de freq.
 — rajada máx.: 61,2 km/h, no dia 15 — pres. corresp. 21,0 kg/m² — rumo E
 — velocid. máx.: 43 km/h, no dia 11 — veloc. méd. 16,5 km/h.
desv. das norm.: — 10,8 + 2,7
predominância normal: ESE. 15,4 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h.: 4,2: média diurna: 4,3
desv. das norm.: — 0,2

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h: 262,9 — % do máx. possiv.: 70,1 — insol. máx.: 12,2 h. no dia 15
desv. das norm.: + 17,0 + 3,6

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 200,1 — máx. em 24 horas: 11,4 de 21 a 22.
desv. das norm.: — 31,6

CHUVA, em m/m:

— total: 10,6 — máx. em 24 horas: 5,6 de 2 a 3.
desv. das norm.: — 53,4

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 10 — céu nublado 11 — céu coberto 9 — nevoeiro 3 — chuva 4
 — Vento forte: 2 — vento tempest.: 0 — geadas: 0 — Saraiva: 0 — trovoadas: 1

Nota. — Registaram-se neste mês dois abalos sísmicos: Dia 15 — às 15 h., 30 m., 37 s. (Nova Zelândia). Dia 24 — às 7 h., 18 m., 46 s. (Ao Sul de Sumatra).

Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar

(ANEXO À FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PÓRTO)

RESUMO DAS OBSERVAÇÕES METEOROLÓGICAS DOS MÊSES DE OUTUBRO — NOVEMBRO — DEZEMBRO

1931

Situação geográfica do Observatório:

Longitude W Greenwich	80° 36' 8"
Latitude Norte	41° 8' 13"
Altitude (tina barométrica)	100m

Horas das observações directas:

Para os serviços do Boletim Internacional: às 13h. e 18h.

Para os serviços do Observatório: às 9h., 12h., 15h. e 21h.

(Tempo médio de Greenwich)

Notas diversas:

As pressões estão expressas em milibares (1 mb = 0,75 m/m), reduzidas a 00 e a latitude de 45° (a partir de 1 de Janeiro de 1931).

As temperaturas média, máxima e mínima são determinadas por termómetros colocados num abrigo inglês à altura de 1,5m acima do solo. Os termómetros de relva estão expostos à acção dos raios solares.

As velocidades média e máxima do vento são determinadas por um anemómetro do tipo Robinson, utilizando-se um anemómetro Steffens de pressão para determinar a rajada máxima e o respectivo rumo.

As leituras da chuva e evaporação indicadas são feitas todos os dias às 9 horas da manhã e referem-se às 24 horas antecedentes.

Tomam-se como *valores normais dos elementos* as médias das observações de 30 anos (1890-1920); para o número de horas de sol descoberto êste período é de 20 anos e para a evaporação de 15 anos.

Os sinais + e - que afectam os *desvios das normais* indicam quanto a observação do respectivo mês é *maior* ou *menor* que o valor da *média normal*.

GAIA — (PÓRTO) — PORTUGAL.

Alvaro R. Machado
Director

Resumo dos elementos meteorológicos de OUTUBRO de 1931

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1005,0 — máx: 1015,1 no dia 3 — mín: 973,9 no dia 24
desv. das norm.: — 1,1 — 0,2 — 17,5

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 15,2 — máx: 28,6 no dia 3 — mín: 2,0 no dia 28
desv. das norm.: 0,0 + 3,5 — 4,1
 — term.s de relva — máx: 38,0 no dia 3 — mín: — 0,2 no dia 28
 — irrad. solar — máx: 53,6 no dia 3
desv. das norm.: + 0,7

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 66,0 — mín. às 15 h: 31 — méd. 81,3 — mín: 26 no dia 3

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 10,8 — mín. às 15 h: 5,1 — méd: 10,5 — mín: 4,1 no dia 27

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: ESE. 29,2 % de freq. — E. 15,4 % de freq
 — rajada máx: 83,0 Km/h no dia 23 — pressão corresp.: 38,7 Kg/m² — rumo S
 — velocid. máx: 52 Km/h no dia 23 — velocid. méd: 13,5 Km/h
desv. das norm.: — 7,4 — 1,0
pred. normal: ESE. 18,4 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 5,6 — méd. diurna: 5,5
desv. das norm.: + 0,1

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h: 200,4 — % do máx. possível: 60,0 — insol. máx: 10,9 h. no dia 3
desv. das norm.: + 7,9 + 2,8

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 94,0 — máx. em 24 horas: 8,3 de 3 a 4
desv. das norm.: — 32,3

CHUVA, em m/m:

— total: 124,6 — máx. em 24 horas: 37,7 de 22 a 23
desv. das norm.: — 1,9

ESTADO GERAL DO TEMPO — número de dias de:

— céu limpo: 7 — céu nublado: 14 — céu coberto: 10 — nevoeiro: 8 — chuva: 13
 — vento forte: 1 — vento tempest.: 1 — geada: 1 — saraiva: 0 — trovoada: 4

Nota — Registaram-se neste mês três abalos sísmicos: Dia 3 — às 19 h, 32 m., 55 s. (Ilhas de Salomão). Dia 5 — (difuso) (Turquestão). Dia 10 — 0 h., 5 m., 13 s. (Ilhas de Salomão).

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de NOVEMBRO de 1931

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1005,0 — máx: 1013,1 no dia 27 — mín: 989,4 no dia 12
desv. das norm. — 1,7 — 5,9 + 2,3

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 11,8 — máx: 23,6 no dia 3 — mín: 1,9 no dia 26
desv. das norm. + 0,5 + 3,6 — 0,4
 — term.^s de relva — máx: 27,0 no dia 2 — mín: — 1,2 no dia 16
 — irrad. solar — máx: 46,0 no dia 3
desv. das norm. — 0,4

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 73,0 — mín. às 15 h: 44 — méd: 86,3 — mín: 38 no dia 1

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 9,7 — mín. às 15 h: 6,8 — méd: 8,9 — mín: 5,2 no dia 16

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predom.: ESE. 33,1 % de frequência — S. 9,9 % de freq
 — rajada máx: 110 Km/h. no dia 8 — pressão corresp.: 68,1 Kg/m² — rumo W
 — velocid. máx: 68,0 Km/h. no dia 8 — velocid. méd. 17,0 Km/h.
desv. das norm. — 6,4 + 0,8
predominância normal: ESE. 24,2 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 7,5 — média diurna: 7,4
desv. das norm. + 1,5

SÓL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de horas: 126,0 — % do máx. possível: 42,4 — insol. máx: 9,7 h. no dia 1
desv. das norm. — 18,7 — 6,3

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 60,6 — máx. em 24 horas: 6,5 de 8 a 9
desv. das norm. — 33,1

CHUVA, em m/m:

— total: 188,2 — máx. em 24 horas: 39,5 de 4 a 5
desv. das norm. + 35,5

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 2 — céu nublado: 12 — céu coberto: 16 — nevoeiro: 10 — chuva: 17
 — vento forte: 3 — vento tempest.: 2 — geada: 1 — saraiva: 0 — trovoadas: 3

Nota — No dia 21 observou-se um halo solar às 13 horas e uma coroa lunar à noite.
 — Registou-se no dia 2 um abalo sísmico, às 10 h., 53 m., 8 s., com epicentro no Japão.

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de DEZEMBRO de 1931

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb :

— média: 1013,5 — máx: 1021,9 no dia 23 — mín: 997,4 no dia 29
desv. das norm.: + 4,5 + 0,4 + 9,5

TEMPERATURA, em gr. c :

— média: 7,4 — máx: 17,8 no dia 11 — mín: — 3,0 no dia 31
desv. das norm.: — 2,2 + 1,0 — 3,8
 — term.s de relva — máx: 18,6 no dia 4 — mín: — 5,0 nos dias 21 e 31
 — irrad. solar — máx: 39,6 no dia 11
desv. das norm.: — 2,9

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em % :

— méd. às 15 h: 49,0 — mín. às 15 h.: 19 — méd.: 69,4 — mín: 14 nos dias 18 e 26

TENSÃO DO VAPOR, em m/m :

— méd. às 15 h: 5,6 — mín. às 15 h.: 2,2 — méd.: 5,2 — mín.: 1,6 no dia 18

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: ESE. 41,5 % de freq. — E. 19,6 % de freq.
 — rajada máx.: 91,7 km/h, no dia 24 — pres. corresp. 47,4 kg/m² — rumo E
 — velocid. máx.: 53 km/h, no dia 24 — veloc. méd. 13,7 km/h.
desv. das norm.: — 13,7 — 3,9
predominância normal: ESE. 14,0 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h.: 3,2: média diurna: 2,8
desv. das norm.: — 3,6

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h: 239,5 — % do máx. possív.: 83,3 — insol. máx.: 9,2 h. no dia 13
desv. das norm.: + 117,2 + 40,6

EVAPORAÇÃO, em m/m :

— total: 70,4 — máx. em 24 horas: 7,7 de 18 a 19.
desv. das norm.: — 11,2

CHUVA, em m/m :

— total: 2,7 — máx. em 24 horas: 1,2 de 5 a 6.
desv. das norm.: — 177,7

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 18 — céu nublado 10 — céu coberto 3 — nevoeiro 6 — chuva 3
 — vento forte: 1 — vento tempest.: 1 — geadas: 21 — Saraiva: 0 — trovoadas: 0

Nota. — Desde a fundação do Observatório nunca se registou um mês de Dezembro com tam pouca chuva, como neste ano. Em 1917 o mês de Dezembro foi também muito pouco chuvoso, mas o total das chuvas atingiu 7,2 mm. Foi excessiva a insolação neste mês e o número de dias de geadas; o grau de humidade foi excessivamente baixo. O predomínio dos ventos de terra foi também excessivo e fora do normal.