



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IV Anno - n.ºs 5-9

1919



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APPLICADA

ORGÃO DA
SOCIEDADE QUÍMICA PORTUGUEZA

PUBLICAÇÃO MENSAL

FUNDADA EM 1905 PELOS PROFESSORES

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO D'AGUIAR
E JOSÉ PEREIRA SALGADO

EDITOR:

DR. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

ALBERTO AUGUSTO D'ALMEIDA

N.^{os} 5 a 9
(Maio a Setembro de 1919)

II SÉRIE. IV ANNO

COMPOSTA E IMPRESSA NA

Typ. a vapor da «Encyclopédia Portuguesa Illustrada»

Rua Candido dos Reis, 47 a 49

PORTO

SUMÁRIO DOS N.º 5 A 9

(Maio a Setembro de 1919)

Comunicações e memórias científicas:

V. SOUZA BRANDÃO — Exame de algumas rochas das visinhanças da Nascente de águas termais de Valadares do Minho (Monsão)	129
A. J. FERREIRA DA SILVA — As águas dos poços do Porto	136
G. DENIGÈS — Fluor e fluoretos	163
A. CARDOSO PEREIRA — Tres experiências de curso	174
P. CARLES — O fluor nas águas minerais	181
FERREIRA DA SILVA — A apreciação rapida da origem das aguas minerais	191
ALVARO R. MACHADO — Instrumento simples e portátil para dividir um segmento rectilíneo em partes iguais; sua construção, uso e applicações práticas	194
A. J. FERREIRA DA SILVA ET ALBERTO D'AGUIAR — Le fluor dans les eaux minérales de Portugal et d'Espagne	202
GIOVANNI CONSTANZO — Notas das lições de Radioactividade dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa	206
JOSÉ AROSO — Revista de farmacologia terapêutica e hygiene.	229
MATEUS D'ALBUQUERQUE — A afinidade residual	233

Bibliografia:

H. OLLIVIER — Cours de physique générale	240
H. COPAUX — Introduction à la chimie générale	246
A. MUGUET — La radioactivité et les principaux corps radioactifs	247
Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'an 1919.	247

Variedades:

PEDRO AGUIAR — O arquipelago dos Açores e a grande guerra	248
Junta Promotora de Investigações Scientificas	251
A civilização norte-americana	250
LORD RAYLEIGH.	260
Minas do Pintor	260

Necrologia:

LORD RAYLEIGH.	261
SIR WILLIAM CROOKES	265
DR. CARLES	268
PAULO CHOFFAT.	269
PROF. DIOGENES SAMPAIO	271
EMILIO ESTACIO	279

Exame de algumas rochas das visinhanças da Nascente de águas termais de Valadares do Minho (Monsão)

POR

V. SOUZA BRANDÃO (1)

A origem do trabalho que vai seguir-se foi a análise química a que em 1904 procedemos sobre as águas minerais de Valadares do Minho, que brotam da freguesia de Messagães, lugar da Corga do Vergueiral. Solicitamos nessa ocasião do então presidente da Comissão dos Serviços geológicos, e nosso saudoso amigo NERY DELGADO, esclarecimentos sobre a composição das rochas da região da emergência das águas. Ele mandou proceder expressamente à exploração geológica dessa região, onde foram colhidas as amostras das rochas pelo sr. ROMÃO DE SOUSA, que levantou uma planta local. Do estudo dessas amostras encarregou o engenheiro VICENTE DE SOUSA BRANDÃO, que deixou as suas notas, cuja reprodução foi feita já depois do seu falecimento nas *Comunicações da Comissão do Serviço Geológico de Portugal*, t. XII, de Janeiro de 1917.

Dêsse estudo transcrevemos a descrição das rochas nas visinhanças da nascente e a conclusão da parte que se lhes refere.

FERREIRA DA SILVA.

1. *Rocha da nascente*; 460 m. a N 33° E da igreja do Messagães, Monsão, 6 m. a O. da nascente.

E uma rocha de aspecto de micaschisto, trazendo escamas gradadas, isoladas, de mica branca, tanto deitadas no plano de schistosidade como, se bem que mais raramente e de menor dimensão, transgressivas, e massas avantajadas de quartzo de brilho gorduroso. Schistosidade ondulosa.

2. *Rocha da mesma localidade.*

Rocha cinzenta clara, de schistosidade plana. Leitões de quartzo alternam com leitões mais delgados de biotite; muscovite sobretudo transgressiva. Aspécto de gneiss.

(1) Veja-se a notícia necrológica, publicada nesta revista (2.ª série, I ano, 1916, págs. 326-330). A publicação é postuma, não tendo o autor revisto as provas.

Ao microscopio reconhece-se que a rocha é constituída essencialmente por quartzo predominante, biotite e muscovite.

O quartzo e a muscovite estão frequentemente recheados de silimanite em agulhas finas muito compridas.

Acessorios são: rutilo, em prismas curtos; zircão, em prismas grandes e pequenos; grafite, em placas discoides ou de contornos réctilíneos (hexagonaes); e umas pastas alongadas negras, envoltas numa substância translúcida, que são seguramente ilmenite em via de transformação em titanomorfite e hidroxido de ferro.

Observam-se também alguns grãos de feldspato turvo, poeirento; mas a sua proporção não é sufficiente para conferir à rocha a classificação de gneiss, apesar de o seu aspécto ser o dèste.

Trata-se portanto de um *micaschisto de duas micas*, como a rocha precedente (1), com tendência quartzochisto micaceo, pela grande proporção de quartzo.

3. *Rocha da mesma localidade.*

Rocha análoga à precedente, mas bem mais escura, por maior proporção de biotite; observam-se leitos muito ricos em mica muscovite, e esta é de escama maior do que na rocha precedente. Pirite.

O microscopio revela essencialmente a composição mineral da rocha precedente.

A biotite é em parte verde, por alteração cloritizante da côr de castanha, primitiva, o que concorda com a presença de alguma clorite fibrosa.

A mica verde é portadora de estrelas de agulhas e granações de forte birefrangência, as primeiras de rutilo, as últimas de epidoto, produtos concomitantes da alteração da biotite castanha.

O feldspato parece ocorrer aqui em quantidade um pouco superior à que tem na rocha precedente, mas sempre inessencial, e prefere os leitos mais ricos em mica.

A rocha é um *micaschisto de duas micas*, rico em quartzo, como as precedentes.

4 e 5. *Rocha da mesma localidade.*

São a mesma rocha que 2 e 3, de um escuro intermediário entre os exemplares destas últimas, devido à variação na proporção das duas micas.

1. *Rocha da mesma localidade.*

A descrição que segue é a de uma preparação tirada do exemplar 1, mas de natureza diferente da das rochas precedentes. Esta preparação mostra grande quantidade de feldspato, uma micropertite de base microclino, o que coloca a rocha respectiva entre os gneisses.

O fibrolito (silimanite) é em enorme proporção para este mineral; forma massas independentes e entremeia as outras componentes da rocha em agulhas e feixes delgados, mais ou menos divergentes.

As componentes essenciais são, além do feldspato já citado, quartzo, biotite e muscovite; acessório, titanite. A estrutura é grano-membranosa.

Trata-se de um *gneiss fibrolítico*, de duas micas.

2. *Rocha da mesma localidade.*

É uma preparação de uma mancha do exemplar 2., um pouco diferente da massa geral dêste. Além de quartzo, muscovite e biotite, encontram-se alguns grãos determináveis do feldspato, que se revêla um oligoclasio ácido, muito proximo da albite.

Grande quantidade de silimanite em feixes autonomos, contorcidos de mil maneiras, e entremeado mais ou menos abundantemente em todas as componentes, inclusivamente na apatite, que ocorre aqui como componente acessoria, a par do zircão.

A biotite é uniaxial; a muscovite, que predomina sobre a primeira, tem o seu angulo axial óptico ordinario.

A insignificancia da participação do feldspato faz desta rocha um *micaschisto fibrolítico*, de duas micas.

6. *Rocha da mesma localidade.*

Rocha de aspecto analogo ao de 1.

Leitos ricos em muscovite ou quartzo alternam com outros

mais espessos de textura granular, em que a mica toma parte em escamas muito finas e se mistura intimamente com as outras componentes. Aqueles são da natureza de micaschisto; estes da de gneisse, que é a classificação a dar à rocha em globo.

O feldspato é oligoclasio ácido, com cerca de 10 % de anortite. É estriado e ainda um pouco mais ácido na periferia. A estriação principal é a da geminação albitica, mas não falta tambem num ou noutro grão uma geminação (estriação) cruzada que parece ser a de Manebach.

A região central está alterada, mostrando a polarização dagregado habitual.

A muscovite não apresenta particularidades dignas de reparo.

A biotite é uniaxial, castanha um pouco avermelhada, e traz inclusões de natureza vária: de zircão, com aureolas pleocroicas; de lamelas triangulares umas, outras alongadas, translúcidas, com côr de castanha escura, extremamente diminutas, de ilmenite; de agulhas, de alongamento ópticamente positivo, que são de rutilo. O contorno das placas de biotite é marcado por uma poeira de ilmenite e rutilo, mais ou menos densa.

Acessorios: apatite, zircão, um ou outro cristalzinho de magnetite. Ausencia de silimanite.

Trata-se de um *gneiss oligoclasico*, de duas micas.

7. Rocha da mesma localidade.

Rocha granitica de grão mediano, esbranquiçada, com pintas negras, formada de feldspato predominante, quartzo, muscovite e um mineral verde adiagnostico.

Ao microscopio reconhece-se que o feldspato predominante é microclino com estructura reticular. A par deste, em pequena quantidade e grãos mais pequenos, idiomorfos a respeito de microclino, ocorre um plagioclasio que, pelo seu grande angulo de extinção sobre uma acção normal à bissectriz negativa e porque os angulos da direcção de maxima e do traço da base com o traço de $M(0100)$ sobre a mesma secção são de sentidos contrários, é uma albite, i. é, plagioclasio com menos de 5 % *An*.

O mineral córado é uma clorite, verde de erva intenso, em

agregados finos, densos, de que se destacam algumas lamelas de contorno hexagonal, aqui e ali.

Outras vezes o mineral ocorre em grupos de colunas hexagonais, mais ou menos recurvadas e torcidas, constituídas por inumeras escamas sobrepostas, com aspécto bem conhecido de róllos de dinheiro. As massas compactas são formadas por agrupamentos destes róllos colunares. O angulo dos eixos ópticos das lamelas é pequeno ou nulo, o carácter óptico negativo, a côr da base verde, a das secções perpendiculares à base, amarela (pleocroismo).

Este mineral é portanto uma proclorite (helminto, como se lhe chama por causa da semelhança das colunas torcidas e recurvadas com os vermes assim designados).

É mineral secundário, mas não se pode dizer de que mineral primitivo provêm, por este se ter transformado completamente, provavelmente de biotite.

O quartzo, em proporção consideravel, traz inclusões liquidas com bolha gazosa movel, que se desloca, sempre que se faz girar a platina para o ponto mais alto.

A muscovite tem intercalados, paralelamente ao lascado, uns discos extremamente delgados, que se não descobrem quando se observa a mica perpendicularmente à base, mas só aparecem como um traço rôxo quando a mica está de aresta. Esta côr é devida a um pseudodicroismo, produzido pela acção polarizante da mica, que envolve os discos. Mas estes são de facto incolores, e é possivel que não passem de poros achatados.

Acessorios são: apatite e anatasio, este último parte em cristais amarelos, tabulares, terminados por (001) e (111) (angulo 111:111, medido de 137°, calculado em 136°,5'), parte em cristais piramidais agudos, azues d'aço, às vezes completos.

O anatasio ocorre associado à proclorite, o que torna provavel que ele seja produto concomitante desta, na decomposição da biotite preexistente. Como mina, pouca magnetite, mais ou menos adiantadamente limonitizada.

Dentre as componentes cerradas, a albite é a mais antiga, idiomorfa a respeito do microclino e do quartzo, em grãos muito mais pequenos do que o feldspato potássico. O microclino e o quartzo cristalizaram depois e simultâneamente, pois os seus

grãos acham-se endentados superficialmente uns nos outros e observam-se os conhecidos olhos arredondados de quartzo no interior do microclino (entectico).

A rocha é um *granito*, provavelmente *de duas micas*, estando a biotite transformando em chlorite e anatasio.

8. *Rocha da mesma localidade.*

Rocha semelhante à precedente, grão miudo, inferior ao da rocha 7., côr global cinzenta, por méscia de branco e preto.

Componentes, feldspato, quartzo, biotite e muscovite; em vez de clorite, a biotite, o que torna muito provavel que aquela provenha desta, na rocha precedente.

Os feldspatos são dois: uma micropertite, de microclino predominante e, em proporção muito inferior, um oligoclasio, em grãos mais pequenos e idiomorfos a respeito do primeiro (mais antigo do que êste e do que o quartzo).

Quartzo em grande quantidade, em pequena parte idiomorfo, vermicular, incluído no feldspato potássico, mas geralmente alotriomorfo. Alberga inclusões líquidas com bolha, agulhas e prismasinhos agudos nas pontas (turmalina?).

Dois micas: muscovite e biotite. Esta última predominante, é fortemente dicroica (amarelo acastanhado na onda que vibra perpendicularmente, castanho cinzento na que vibra paralelamente à base), com enorme diferença de absorpção, como habitualmente.

Aqui e ali uma escama de clorite, proveniente de alteração incipiente da mica, com agulhas de rutilo, depositado ao mesmo tempo por esta.

A biotite é sensivelmente uniaxial.

Acessórios: apatite e zircão, êste último em cristais pequeníssimos, mas muito perfeitos, com as formas habituais.

Granito de duas micas.

9. *Rocha da mesma localidade* (solta na excavação da nascente).

É a rocha precedente. O feldspato é micropertite com base de microclino. Quartzo, em parte vermicular, no feldspato,

de resto inteiramente alotriomorfo. Micas: biotite e muscovite, predominando a primeira, que está aqui e ali cloritizada.

10. *Rocha a 340 m. a N 55° E da igreja de Messegães, Monsão (no limite do granito).*

Rocha planoschistosa, com as superfícies de schistosidade recobertas de uma membrana continua de biotite.

Na fractura transversal o aspecto é o de um gneiss cinzento, de grão fino.

O quartzo, a par do qual a biotite e a muscovite são as componentes essenciais, predomina de forma excepcional, e alberga, por vezes, feixes de silimanite.

As micas são as normais dos schistos cristalinos.

A par destes minerais ocorre feldspato oligoclasio em pequena proporção.

E' uma rocha análoga à rocha 2., senão esta mesma: um *nichaschisto* de duas micas, feldspatífero, com tendência para quartzoschisto micaceo por um lado, para gneiss por outro.

11. *Rocha a 380 m. a N 56° E da igreja de Messegães, Monsão; neste granito nascem aguas minerais.*

Rocha massiça, azulada, de grão miúdo para mediano, formada de feldspato, quartzo, muscovite o mineral verde chlo-ritico de 7. O exemplar tem uma *casca* de 15 metros de espesura, que se distingue do núcleo pela sua forte impregnação com hidroxido de ferro, coloração consequente.

Os feldspatos são microclino, predominando em proporção e dimensões, e oligoclasio albitico.

Como em 7., a biotite primitiva tem desaparecido, deixando a proclorite em seu lugar.

Acessórios são: apatite, zircão e anatasio.

O oligoclasio é o mais antigo dos dois feldspatos; o microclino, de cristalização posterior, alberga quartzo e mostra às vezes interposições micropertiticas de albite.

Trata-se de um *granito de duas micas*, análogo, senão na essência idêntico, a 7.

.....

CONCLUSÃO

As rochas eruptivas da região são da serie granitodiorite, e não parecem ter sido influenciadas pelas aguas termais. Pelo contrario, os schistos cristalinos revelam-nos uma acção nada insignificante.

Entre os gneisses apontados, uns são evidentemente granitos até diorites, mal disfarçados pelo piezometamorfismo, cuja intensidade parece ter sido muito moderada, e esses, como as rochas de que preveem, ficaram indifferentes ao termalismo.

Mas outros gneisses estão tão intimamente ligados a micaschistos, entremeados em massas tão pequenas nestes últimos, que não se póde deixar de attribuir o feldspato, ora em muito pequena proporção, ora um pouco mais basto, destas zonas gneissicas dos micaschistos, a uma impregnação com substancias feldspaticas transportadas por soluções, que, depois de se terem carregado com elas no granito, circularam atravez dos micaschistos.

São gneisses de impregnação ou injecção, como se lhes tem chamado muitas vezes; são micaschistos feldspatisados, em maior ou menor grau secundariamente.

As águas dos poços do Porto

PELO

Prof. A. J. FERREIRA DA SILVA

(1884)

Reproduzimos parte da conferencia realizada ha 25 anos, em 16 de Julho de 1894, e publicada pela primeira vez no *Instituto*, vol. XLII, 1895, por versar sobre um assunto interessante e não ser de facil consulta.

Oxalá que possa servir de estímulo a novas pesquisas, para complemento das que foram feitas naquele tempo.

I—RELEVO E HIDROGRAFIA DA CIDADE DO PÓRTO

1. Vou dar ideia sumária do que era a cidade antiga, a que me tenho de referir numa das minhas conclusões, e da cidade moderna.

2. — *Pôrto antigo*. O que se chama *Pôrto antigo* é a parte da cidade compreendida dentro dos muros afonsinos. Destas muralhas, principiadas por D. AFONSO IV, continuadas por D. PEDRO I e acabadas por D. FERNANDO (1369-1380), ha mais de 500 anos, dá ideia ARNALDO GAMA, no seu livro *Um motim ha cem anos*, e o dr. AGOSTINHO REBELO DA COSTA, na sua *Descrição topográfica e historica da cidade do Pôrto*, publicada em 1789. Esta muralha começou a ser demolida nos principios dêste século; e hoje só dela existem retalhos na rua da Madeira (antiga calçada de Santa Teresa), cêrca do mosteiro de S. Bento e de Santa Clara, e calçada da Esperança.

A cidade era então um quadrilatero irregular de 600 metros de largo, desde a Ribeira até à Torre dos Clerigos, por 850 metros de comprido, desde a Porta do Sol até à Porta da Esperança.

A cidade de então firmava-se, diz REBELO DA COSTA, sobre os dois grandes e dilatados montes, que são o monte da Sé e o da Vitória, ambos immediatos ao rio Douro. Entre estes montes mediava uma extensa planicie, que se divide em tres vales sobranceiros uns aos outros: o primeiro que se dilata desde o convento de S. Bento das Freiras até S. Domingos; o segundo continúa por toda a rua de S. Nicolau (1); o terceiro abrange a Ribeira, a Fonte Taurina e toda a Reboleira até à Porta Nova.

Esta parte da cidade erguia-se em anfiteatro sôbre o esteiro do rio Douro.

Dentro dos seus muros corria o rio da Vila (REBELO DA COSTA) (2).

Do lado externo e no pendor occidental do monte da Vitória corria, num vale pouco extenso, fóra já dos muros e na povoação de Miragaia, o rio Frio; rio insignificante, mas que deu origem a grande número de questões e pleitos entre os bispos e reis, nos seculos XIII e XIV.

(1) A rua de S. Nicolau é chamada hoje rua do Infante D. Henrique.

(2) Já REBELO DA COSTA dizia deste rio que servia para levar as inundações da cidade.

3.—*Porto actual*. A cidade actual, compreendida dentro da estrada de circumvalação, estende-se hoje para mais de 9,5 kilometros de comprimento, desde o rio Tinto até ao Castelo do Queijo, e de 6 quilómetros de largura, desde a Ribeira até à Telheira. A sua superficie é mais de 100 vezes maior do que a cidade antiga. E' dominada pelo planalto da Aguardente e Costa Cabral, em redor do qual se acham os pontos culminantes da cidade, que são o monte dos Congregados (160^m), o cêrro da Fontinha (150^m), o cêrro das Antas (150^m), os cêrros do Bomfim, Guelas de Pau e monte da Costa, que ladeiam a rua de S. Roque da Lameira até ao Caminho de Ferro, o cêrro ou môrro do Covelo (145^m), o monte Pedral (140^m), da Lapa (140^m) e o de S. Brás (140^m).

A leste das Antas e separado dele por uma depressão (vale de Vila Meã) fica o monte da Vela e da Corujeira; pelo sul e no interior da cidade fica o morro do Campo Pequeno; a leste, entre o mar e o vale de Lordelo, fica o monte da Pastelreira.

Do planalto que citei pende o terreno sucessivamente: para o vale de Campanhã, por onde corre o rio Tinto, que limita por leste a cidade; para o mar, pelo poente; para Paranhos, pelo norte; para o interior da cidade, pelo sul para se ir debruçar no Douro em anfiteatro.

4.— A cidade actual assenta sôbre um certo número de vales e elevações de terreno, que passo a expôr:

Pelo lado nascente fica o *vale de Campanhã*, por onde corre o rio Tinto. É o mais extenso, o mais amplo e o mais belo da cidade; na vertente oriental dele existem ainda algumas aldeias rurais, que fazem hoje parte da freguesia de Campanhã (Logares de Azevedo, largo do Meiral e de S. Pedro), e um pico historico, o pico do Tine; no pendor occidental, em uma situação pitoresca e separada do resto da cidade pelo monte da Vela e Corujeira, fica a matriz da freguesia.

Do lado occidental fica o *vale de Lordelo*, que é atravessado pela ribeira de Lordelo (ribeira das Ratas, ribeira da Maiorca, ribeira de Nossa Senhora da Ajuda), que vai desembocar no

Douro, próximo à rua do Ouro; e cuja origem, é em Paranhos, do lado das vertentes norte do monte Pedral.

5. — Entre estes dois vales, os mais importantes da cidade, ha outros que, de nascente a poente, são:

O *vale do Bomfim*, entre o norte do Bomfim e Congregados: e atravessado por um riacho, que passa pelo Poço das Patas (Campo 24 de Agosto) e que hoje recebe as aguas residuarias de diversas fabricas (de fição e outras), que denominaremos ribeira do Seminário, por passar pelo lado oeste do cemitério do Repouso e do antigo Seminário.

Termina no extremo da rua de Gomes Freire.

O *vale da Sé*, entre o monte da Sé (ou da Batalha) e o da Victoria (ou Cedofeita), por onde corre o rio da Vila, hoje canalizado.

O *vale de Miragaia*, ou das *Virtudes*, pelo qual corre o rio Frio, que passa pela cêrca do Hospital de Santo António e pela Quinta das Virtudes, entre o morro da Vitória e o da Torre da Marca, e vai desembocar em Miragaia, junto à Alfandega.

O *vale de Massarelos*, percorrido na sua parte terminal pelo rio de Vilar e situado na vertente oriental da Torre da Marca e na ocidental da Boa Viagem e Arrábida.

Emfim, o *vale de Lordelo*, a que já me referi, entre os morros de Lordelo e Santa Catarina e o monte da Pastelaria.

Pequenos vales secundários e ribeiras se vão reunir aos vales e ribeiras principais.

O *vale e ribeira da Lomba*, que começa no Bomfim e passa pela estação do caminho de ferro em Campanhã, corre entre a Formiga e o monte do Pinheiro.

O *vale de Vila Meã*, que parte da Praça das Flores e vai reunir-se ao precedente.

Um vale mais extenso, entre as Antas e a Cornjeira, e Escurial, que parte de Salgueiros (de Campanhã), vem reunir-se na Bomjoia ao de Vila Meã; percorre-o um regato, que chamarei regato de *Vila Meã* ou de *Bomjoia*.

Ao *vale da Sé* vão concorrer dois vales secundários, um

que começa junto à rua da Fontinha, perto do cruzamento com a rua de Santa Catarina, situado entre os montes dos Congregados e o monte da Fontinha (*vale de Fradelos*); e outro que segue por entre a rua do Bomjardim e Faria Guimarães, rua de Camões, Praça da Trindade, até reunir-se ao primeiro na Praça de D. Pedro; podemos talvez chamar-lhe *vale de Germalde*; recebe a vertente ocidental da Fontinha e a oriental do monte da Lapa (Salgueiros, Germalde).

O *vale de Massarelos*, é um dos que tem mais ramificações; a sua direcção principal é pela rua da Piedade, Campos do Priorado, quinta das Aguas Ferreas e Monte Captivo; neste vale corre o *Ribeirinho*, que vai ter a Vilar.

Vem reunir-se a este, na quinta do Priorado, um vale compreendido entre a travessa da Boavista e a rua de Oliveira Monteiro; outro que começa no Campo da Regeneração, desce paralelamente à rua dos Bragas e Torrinha, a norte, e reúne-se ao principal, junto à rua da Piedade; outro, que recebe as vertentes do Campo Pequeno e que segue paralelamente à rua de Vilar, a N. E; enfim, outro que começa na rotunda da Boavista, a leste, e segue à direita do largo e da rua do Bom Successo, reunindo-se ao principal em Vilar.

II — PLANO ADOPTADO

6. — Estudei na parte terminal a agua dos riachos e ribeiros que correm na cidade.

Cingir-me hei por agora ao estudo das aguas freaticas ou dos poços.

O plano que segui para a colheita das aguas foi o seguinte:

Mandei captar aguas do vale da Sé e dos montes da cidade, em diversos pontos e a cotas diversas de nivel, a saber:

N.º DE ORDEM	LOCAIS
VALE DA SÉ	
18	Rua da Lada (Barredo), n.º 82. (Porto antigo).
34	Rua de S. João, n.º 36. (Porto antigo).
32	Rua do Infante D. Henrique, n.º 28-A. (Porto antigo).
28	Rua de Mousinho da Silveira, n.º 8. (Porto antigo).
33	Rua das Flores, n.º 49. (Porto antigo).
26	Rua de D. Maria II, n.º 40. (Porto antigo).
30	Rua Nova da Alfandega, n.º 22. (Porto antigo).
21	Rua do Laranjal, n.º 101.
20	Praça da Trindade, n.º 25.
25	Rua de Camões, n.º 314.
13	Rua de Camões, n.º 226 (ilha).
8	Rua de Camões, n.º 48? (em frente à travessa de S. Braz).
24	Rua de Sá da Bandeira, n.º 7.
29	Rua de Sá da Bandeira, n.º 165.
15	Rua de Santa Catarina, n.º 881.
MONTES DA SÉ E DOS CONGREGADOS	
4	Rua de Traz da Sé, n.º 32. (Porto antigo).
23	Rua de Malmerendas, n.º 92.
12	Rua da Alegria, n.º 318 (actualmente hospital de Santa Maria).
7	Rua da Alegria, n.º 352.
6	Rua da Alegria, n.º 598 (subindo para o Monte dos Congregados).
9	Mercado 24 de Agosto (poço publico, junto ao mercado)
MONTE DA FONTINHA	
14	Rua da Fabrica Social, n.º 17.
16	Travessa das Musas, n.º 28.
17	Travessa das Musas, n.º 89 (ilha).
27	Rua Formosa, n.º 448.
19	Rua Bela da Fontinha, n.º 4.
MONTES DA VITÓRIA E DA LAPA	
22	Rua da Vitória, n.º 33. (Porto antigo).
31	Rua da Ferraria, n.º 122. (Porto antigo).
11	Praça de Carlos Alberto, n.º 68.
10	Rua de S. Braz, n.º 167.
3	Rua dos Burgães, n.º 116.
POÇOS DIVERSOS	
1	Rua do Montebelo, além da rua do Amparo (poço publico).
2	Monte da Arrabida.
5	Cadouços (Foz).

Recaiu, portanto, o meu estudo sobre trinta e quatro amostras diversas de águas de poço.

7.— Em tempo fez um estudo semelhante em Lisboa, sobre os poços da capital, o DR. RUD. EMMRICH, que por algum tempo dirigira ali o laboratorio municipal.

Compararei, quanto seja possivel, os meus resultados com os que lá foram obtidos.

III— NUMERO DOS POÇOS E ALTURA DA AGUA FREATICA

8.— *Numero dos poços.* Queria eu, antes de entrar na materia, dizer alguma coisa de preciso sobre o numero de poços existentes na cidade. a distribuição dêles e a altura da água; mas não existem elementos para afirmativas exactas nestes pontos.

Em 1789 dizia o DR. REBELO DA COSTA, na sua *Descripção topografica e historica da cidade do Pôrto*, referindo-se “aos poços de água nativa e pura que servem de uso e regalo a todas as famílias,, que os poços nessa época excediam a 2000.

No Pôrto não se tem feito modernamente qualquer trabalho estatistico sobre os poços. Sei que eles são mui numerosos, que quasi todos os predios os têm, e que alguns ha até situados no interior das casas.

9.— *Altura da água subterranea.* A altura da água subterranea que alimenta os poços, ou melhor, o nivel desta água, tambem não tem sido determinado, nem as oscilações dele. Devia fazer-se essa determinação, e em tempo o meu colega DR. RICARDO JORGE tencionou realizar alguma coisa nesse sentido. Poucas informações se colheram quando se tratou da captagem das águas. A menor altura da água foi de 4 metros, e a maxima, de 16 metros.

IV— QUALIDADE DA AGUA

10.— Quanto à qualidade da agua na parte antiga do Porto e junto às aglomerações de habitações, ela é da peor qualidade.

Vou demonstrá-lo.

Resíduo sólido. A impureza de uma agua resulta, em primeiro lugar, da cifra elevada do *resíduo sólido* de evaporação, que se acha no Quadro III.

Numa das aguas que se póde ter como pura e que se acha actualmente num ponto elevado da cidade, ao abrigo das infiltrações, a agua do poço da Arrábida, o resíduo sólido é de 125 mgr. Ora, nas outras aguas, a cifra do resíduo é 5, 10, 20 vezes maior.

Em Lisboa, o DR. EMMRICH achou que os resíduos sólidos oscilavam entre 1,640 g. e 7,774 g.; de sorte que as variações não eram tamanhas como no Porto, e deveria reputar-se ainda maior que em Lisboa a inquinação das aguas freáticas. Mas o Dr. EMMRICH não diz ser pura a agua que lhe deu o resíduo 1,640 g. Não o era, póde afirmar-se. Este ponto de referência faz falta para a boa apreciação dos dados das análises.

11. — *Grau hidrotimétrico.* O grau hidrotimetrico das aguas dos poços, que, quando a agua é pura, é de 2°,5 ou 3° (poços de Montebelo e da Arrábida), chega até 94°. Os números limites estão entre si sensivelmente como 1 e 37.

No quadro seguinte (Quadro I) acham-se as aguas dos 34 poços analizados, ordenadas pelo valor crescente do grau hidrotimetrico. O *coeficiente de impureza* é o quociente que se obtem, dividindo o grau hidrotimetrico por 2°,5, supondo que este representa a duresa duma agua reputada pura.

Uma circunstância desfavorável é que os números que representam a duresa total e permanente são muito próximos: só em casos excepcionais a diferença é de 5.º a 6º; quasi nunca ultrapassa 2º, e por vezes os dois números são sensivelmente iguais.

São, pois, os sais que dão duresa às aguas dos poços do Porto, principalmente sulfatos, cloretos, azotatos e outros sais alcalino-terrosos que não precipitam por ebulição. Trata-se, portanto, de aguas selenitosas, as mais improprias e nocivas na alimentação e até para as caldeiras a vapor.

As aguas que tem mais de 12º de duresa permanente repu-

tam-se suspeitas ou más; ora estão nesse caso todas as que foram analizadas, excepto tres, que são exactamente as colhidas fóra da área de inquinação da cidade.

12. — *Cloretos*. As aguas do Porto tem todas bastantes cloretos, o que encontra explicação na visinhança do mar: os ventos arrastam uma parte da agua do mar em extremo estado de divisão (*poeira de agua, agua em pó*) e esta agua vai concorrer para a alimentação da camada aquifera que abastece os poços. Esta doutrina é aceite pelos higienistas, e já em 1874 era apresentada pelo dr. GIRÃO, ilustrado lente que foi da Academia Politécnica (1).

O dr. EMMRICH aceita também que uma parte do cloro das aguas de Lisboa é devida à alimentação da agua freatica pela agua do mar.

Nos poços do Porto, o cloro, expresso em clorêto de sódio, varia de 66 mg. a 1,4365 g. Computando em 50 mg. o clorêto de sódio que contêm as aguas puras do Porto, atendendo à visinhança do mar, e dividindo por êsse número a quantidade de clorêto de sódio encontrado, acham-se quocientes que nós denominamos *coeficientes de impuresa* da agua, deduzidos da quantidade do clorêto de sódio, entendendo-se que o excedente de cloro é devido a poluição pelo *sewage*.

O Quadro II indica a riqueza em cloretos e o grau de inquinação. O coeficiente de impuresa, avaliado por este modo, é muito elevado, e chega nas aguas dos poços da parte antiga da cidade a atingir o valor de 28,8.

Nota-se que a ordem da inquinação, revelada por este meio, não se afasta muito da seriação segundo o grau hidrotimetrico; facto este que mostra a importância da determinação da dureza das aguas como indicio da sua maior ou menor pureza.

Em Lisboa, o dr. EMMRICH achou números variando de 318 mg. a 3,225 g. A cifra minima e já bastante elevada e,

(1) *Da acção da agua sobre os encanamentos de chumbo*; carta dirigida à Ex.^{ma} Câmara Municipal da cidade do Porto por ANTONIO LUIZ FERREIRA GIRÃO, Porto, 1874, p. 13.

como dissémos em relação ao resíduo sólido, não se trata por certo de uma agua pura, faltando aqui um termo de comparação indispensável para determinar o grau de inquinação.

A cifra elevada de clorêto de sódio das aguas dos poços de Lisboa surpreendeu comtudo o dr. EMMRICH, que declara que "de entre as 42 cidades alemãs e de outros países, cujas análises tivera presentes, nenhuma encontrára, excepto as de Gibráltar, contendo tão consideráveis porções de matéria fixa e de clorêto de sódio."

Em Lisboa, como em Gibráltar, como no Porto, a grande maioria do clorêto de sódio procede da inquinação do solo pelos líquidos excrementícios da população urbana, que, como é sabido, tem quantidades notáveis daquele sal.

O dr. EMMRICH disse que "a parte do clorêto de sódio que se deve attribuir à origem excrementicia, na agua da parte baixa de Lisboa, é tão elevada, que corresponde aos solos altamente impregnados com os excrementos e despejos das habitações, como só ha em alguns pontos baixos dos bairros mais povoados das cidades alemãs."

O mesmo se póde dizer, e pelo mesmo motivo, das aguas dos poços do Porto.

13. — *Azoto nítrico*. A quota elevada de nitratos nas aguas dos poços confirma esta minha conclusão.

Já disse que, segundo os higienistas, não deve o azoto nítrico nas aguas potáveis exceder 1 mg. (que corresponde a cêrca de 4 mg. de N^2O^5). Ora nos poços do Porto, a não ser os de agua mais pura, as dóses são muito superiores, como se vê do Quadro IV, onde as aguas analizadas se acham dispostas pela ordem crescente de azoto nítrico, e no qual também se encontra o azoto expresso em anídrido azótico N^2O^5 e em nitro KNO^3 , para facilitar comparações.

As variações do ácido nítrico, encontradas nos poços do Porto, vão de 3,85 mg. a 513,2 mg. A quota máxima corresponde a cêrca de 130 vezes o limite aceite pelos higienistas.

Em Lisboa as porções encontradas são ainda maiores, e oscilam entre 40 mg. e 1,600 g.

A média do azoto nítrico, expresso em nitrato de potássio, nas aguas dos poços da cidade antiga (aguas n.ºs 4, 26, 34, 32, 33, 22, 18, 30 e 31), é de 570,6 mg., como se vê da seguinte tabela:

N.º 4, Rua de Trás da Sé.	por litro	248,74	mg.
N.º 26, Rua de D. Maria II	»	448,46	»
N.º 34, Rua de S. João, n.º 36	»	485,95	»
N.º 32, Rua do Inf. D. Henrique.	»	560,21	»
N.º 33, Rua das Flores.	»	560,21	»
N.º 22, Rua da Vitória	»	565,98	»
N.º 18, Rua da Lada	»	584,01	»
N.º 30, Rua Nova da Alfandega	»	747,67	»
N.º 31, Rua da Ferraria	»	934,41	»
Total.		5435,64	»

$$\text{Média.} \quad . \quad \frac{5135,64}{9} = 570,6 \text{ mg.}$$

Isto é, por méτρο cúbico — 0^{kg},5706 de azotato de potássio.

Segundo as analyses de BOUSSINGAULT, citadas por BELGRAND, a média do azotato de potássio, contida em 27 poços das águas do antigo Paris, é de 737 mg., correspondente a 103 mg. de azoto nítrico.

No Pôrto, a média encontrada não difere muito desta última, sendo-lhe um pouco inferior.

As águas dos esgotos de Paris têm apenas 4,6 mg. de azoto nítrico (LEVY) e as do esgoto de Asnières, 43 mg. (BOUSSINGAULT).

Vê-se, pois, que a cifra dos nitratos é muito superior à da água dos esgotos.

Em Paris, a administração militar recorreu, durante o cêrcio daquela capital, em 1870, e em outras ocasiões criticas, à lixiviação do solo das cavas, para extrair uma grande quantidade de azotato de cal, que era convertido em salitre, considerando assim as cavas como verdadeiras nitreiras. O mesmo de certo se poderia fazer no Pôrto.

Outros dados analíticos atestam, embora de uma maneira não tão nítida, o gráu de inquinação das águas desta cidade.

14. — *Compostos amoniacaes*. Não existem, ou só em vestígios, nas poucas águas puras de poços que foram analisadas. Encontraram-se em quantidade notavel nas águas dos poços seguintes:

N.º 32, Rua do Infante D. Henrique.	4,00 mg.
N.º 18, Rua da Lada.	3,20 »
N.º 4, Rua de Traz da Sé.	2,40 »
N.º 11, Praça de Carlos Alberto	2,20 »
N.º 17, Travessa das Musas (ilha)	1,20 »
N.º 14, Alto da Fontinha	1,0 »
N.º 20, Largo da Trindade.	0,93 »
N.º 16, Travessa das Musas	0,81 »

Nas águas dos poços de Paris, a não ser naquelas dos que ficam na proximidade do *Hotel de Ville*, não existe tanto amoniaco (¹).

Outros poços da cidade, cuja água é muito poluída, não contêm, contudo, amoniaco (Quadro v). Citarei os das casas das ruas de S. João, das Flores e de D. Maria II.

Em Lisboa tambem o dr. EMMRICH não encontrou amoniaco nas águas de bastantes poços, apesar da sua reconhecida impureza; e só em uma (Arco do Marquês de Alegrete), a proporção (55,5 mg.) foi maior que no Pôrto.

15. — *Azotitos*. Em poucas águas se encontraram azotitos. Foi nas seguintes, já reconhecidas por impuríssimas:

N.º 24, Café Central	por litro	6,0 de N ^o 0 ¹
N.º 18, Rua da Lada	»	5,0 » »
N.º 10, Rua de S. Braz	»	5,0 » »
N.º 20, Largo da Trindade	»	2,5 » »
N.º 14, Alto da Fontinha.	»	1,5 » »

Em Lisboa é mais frequente do que nos poços do Pôrto a

(¹) BELGRAND, *Les anciennes eaux de Paris*, p. 11.

existencia de azotitos em doses que chegam a atingir 34,96 mg. e até a enorme cifra de 83,60 mg. (Arco do Marquês de Alegrete).

16. — *Azoto albuminoide*. A maior parte dos poços do Porto têm, nas suas aguas, cifras de azoto albuminoide superiores à quantidade tolerada (0,1 mg. por litro) (Quadro VI).

As águas dos poços do Mercado 24 de Agosto, da Arrabida, da rua de Burgães e de Monte Belo têm quantidades nulas ou minimas. As doses maximas encontradas foram nos poços dos locais seguintes:

N.º 10, Rua de S. Braz	por litro	0,82 mg.
N.º 32, Rua do Infante D. Henrique	»	0,65 »
N.º 20, Largo da Trindade	»	0,62 »

Ha, comtudo, algumas águas más que não seriam condenadas por esta circumstancia, como são as do Alto da Fontinha, ruas de Camões, de Nova da Alfandega e da Vitória.

17. — *Matéria organica*. A não ser as águas, em muito pequena minoria, já mencionadas como puras, todas as outras têm cifras consideraveis de matéria organica, como mostra o Quadro VII.

As águas dos poços de Munich, segundo atesta o dr. EMMRICH, não exigem mais de 1 a 2 mg. de oxigenio para oxidarem a materia organica contida em 1 litro de água.

Aqui no Pôrto, a minima porção foi de 1,76 mg. (rua de Traz da Sé); mas geralmente é mais elevada, excedendo a 2 mg. e podendo atingir até 13,60 mg. (rua da Lada) e 15,60 mg. (rua de S. Braz).

As águas dos poços de Lisboa estão nas mesmas circumstancias. Em alguns poços, raros, encontrou-se lá a porção de 10, 13, 14 e até 24 mg. de matéria organica, expressa em oxigenio.

18. — *Oxigenio dissolvido*. *Coefficiente de alterabilidade*.

Em alguns poços, a quantidade de oxigenio dissolvido na água é minúscula, como nos seguintes:

N.º 10, Rua de S. Braz	por litro	2,6 mg.
N.º 14, Alto da Fontinha	»	3,59 »
N.º 28, Rua de Mousinho da Silveira	»	3,60 »

Ha, comtudo, águas muito más (ruas de S. João, das Flôres, de D. Maria II), que contêm quantidades normais de oxigenio dissolvido (Quadro n.º VIII). Já a este assunto nos referimos em outro lugar, aludindo à importancia higienica exagerada que GÉRARDIN queria attribuir à determinação oximétrica das águas.

Pelo que respeita ao *coeficiente de alterabilidade*, verificou-se que em alguns casos era muito elevado, como na água da rua da Lada, onde foi igual a 60 (100×0 coeficiente). Mas tambem por vezes é baixo em águas más (Travessa das Musas, n.º 28).

V — RELAÇÕES ENTRE A SITUAÇÃO DOS POÇOS E A IMPUREZA DAS ÁGUAS

19. — Em geral, a água no interior de uma cidade é mais inquinada na baixa das colinas e nos sitios onde o terreno fórma depressões; e mais pura nos locais mais elevados. É o que o dr. EMMRICH tinha notado em Lisboa e o que tambem aqui notámos.

Comparando-se a água do poço da rua de Traz da Sé, colhida no alto do Monte da Sé, a um nivel de cerca de 75^m, com a da rua da Lada, situada no sopé do monte, nota-se que a segunda tem gráu hidrotimetrico muito mais elevado e cifra mais elevada de resíduo sólido, de materia organica, de amoniac, de nitratos, de sulfatos, de cloretos e de cal.

Ao mesmo resultado se chega confrontando a água do poço da rua da Vitória, situado no monte da Vitória, com a da rua das Flôres, n.º 49.

A mesma circumstancia se observa, mas não já de um modo tão frisante, comparando a água do poço do Monte dos

Congregados (junto à rua da Alegria) com a de um poço da rua de Santa Catarina, n.º 881.

Notar-se-ha ainda que são os poços situados no vale da Sé que têm a água mais inquinada.

20. — Mas influe mais que tudo nesta inquinação a sua situação em relação aos bairros mais populosos e antigos.

Assim, apenas referimos *duas ou tres aguas aproveitaveis para bebida*: são de poços muito isolados das habitações, um no monte da Arrabida, outro na rua do Montebelo, adiante da capela da Boavista (proximo do local onde se acha o hospital de isolamento de Guelas de Pau), além da rua do Amparo.

As águas da Vitória, Carlos Alberto, Monte dos Congregados e Fontinha, situadas em pontos culminantes da cidade, mas proximas de bairros populosos, já são águas más.

A proximidade destas aglomerações insalubres, que entre nós têm o nome de *ilhas*, revela-se muito bem na inquinação das águas dos poços do Alto da Fontinha, especialmente na ilha que tem o n.º 89, da Travessa das Musas.

VI — CAUSA E MECANISMO DA INQUINAÇÃO DAS ÁGUAS

21. — Era agora ocasião de indicar a causa e o mecanismo desta contaminação ou poluição das águas dos poços.

Seria ocioso entrar neste assunto, desde que elle foi já apresentado e explanado, com superior mestria e elegancia de linguagem, pelo dr. RICARDO JORGE, no magnifico relatório que, sob o título de *Saneamento do Pôrto*, apresentára em 1888 à comissão municipal de saneamento. Poucas páginas tão palpitantes de verdade e tão lucidas se terão escripto em materia de higiene. Os socios da "União Médica," lucrarão bem mais em lêr esse relatório do que em ouvir a exposição que eu aqui faria, e que seria um pálido reflexo daquilo que se encontra naquela bela obra.

22. — Direi, pois, em resumo, que são as infiltrações das fossas não estanques, situadas junto dos poços, e os canos de exgôto das ruas, em regra malissimamente construídos e defei-

tuosísimos na fôrma, dimensões e material, verdadeiros sumidouros como as fossas, que emporcalham, poluem, sujam e contaminam o sólo da cidade e as águas dos poços.

Diz o dr. RICARDO JORGE, falando da influencia das fossas:

“No Pôrto é o poço, em regra, furado na imediação da latrina; fazem ás vezes paredes meias. Deste maléfico consorcio resulta uma porquíssima inversão; às duas por tres o poço é um apendice da fossa, e a água é a da latrina.”

“O freguês deste poço-cloaca bebe do que urina e urina no que bebe: urina, etc., já se vê. Os filtros mitologicos de Canidia e Circe não eram nem mais malfeitores, nem mais porcos.”

E mais adiante, ao terminar a parte do capítulo relativo a fossas:

“A intoxicação (das águas dos poços) sóbe de tal modo em gráu, que daqui a amanhã a cidade não tem água virgem, apesar do seu clássico apelido. Num futuro proximo, o sub-solo, todo alagado das latrinas, não mana senão *água fecaloide*, de que já desgraçadamente ha bastantes exemplos.”

É em realidade água fecaloide a da maior parte dos poços da cidade; e o que surpreende um pouco é que, filtrada atravez do solo, ela se apresente quási sempre limpida e incolor.

23. —As águas dos poços têm sido sempre e em toda a parte o primeiro recurso dos habitantes das cidades: são as mais baratas, podem ter-se à porta de casa, o morador não precisa de deslocar-sé no predio para as colher, e são quási sempre limpidas e frescas.

Para buscar ao longe as águas de nascente abundantes e canaliza-las convenientemente para as distribuir depois pelas fontes publicas, ou para elevar a água dos rios com maquinas poderosas, é preciso já que a cidade disponha de recursos de certa grandeza. Estas águas, distribuidas a domicilio, são geralmente mais caras, e por vezes não têm a limpidez e frescura da água dos poços, embora sejam muito superiores pela sua pureza.

Mas, apesar da sua frescura e limpidês, as aguas dos poços, como se acaba de ver, tornam-se, no interior das cidades,

não só mal saborosas mas *perigosas*, porque podem ser o veículo de graves moléstias zimóticas.

Ainda que assim não fosse, o bom senso nos diz que não pôde ser propria para os usos domésticos e alimentares (bebida e preparação dos alimentos, uma agua que a análise revela ser contaminada pelos dejectos orgânicos dos habitantes e em parte alimentada por eles. Deve suscitar, com razão, a repugnância dos consumidores.

Comtudo, ainda hoje se faz entre nós uso d'essa agua para bebida e para preparação do pão, de aguas gazosas, refrescos, doces, etc.!

VII — CONSEQUÊNCIAS DERIVADAS DA MÁ QUALIDADE DA AGUA DOS POÇOS DO PORTO

24.—Do estudo que se acaba de fazer resulta, como principal conclusão, a necessidade de saneamento de sub-solo do Porto.

Insista-se na reforma das fossas para que estas não sejam o principal agente da contaminação das aguas e do solo, reforma que em Paris foi já decretada pela lei de 24 de Setembro de 1819, e que foi eficaz, no dizer das pessoas competentes.

Procure-se tornar racional e salubre o sistema excretor da cidade, pela construcção de uma rede de exgotos que satisfaça às exigências da sciência de hoje e não aumente o mal actual.

E' este um dos melhoramentos que se ha-de impôr, cedo ou tarde, pois que se tem de atender neste ponto à salubridade desta terra e ao conforto dos seus habitantes. (1)

Seria também para desejar que uma legislação apropriada permitisse a intervenção efficás das autoridades sanitárias no plano e disposição das *ilhas*, que no estado actual constituem,

(1) Isto dizia-se em 1894. Depois desta época foi construida no Pôrto a réde da canalisação para os esgotos, e no momento actual procede-se à ligação destes com os predios.

segundo o pensamento do nosso distinto colega dr. JOAQUIM URBANO, um dos peores cancos da cidade.

Emfim, e para terminar, conviria adoptar para o Porto disposições semelhantes às que, pelo decreto de 5 de Julho de 1894, publicado no *Diário do Governo*, de 10 do mesmo mês, foram tomadas em Lisboa, em relação aos poços urbanos.

CONCLUSÕES

25.—Julgo que estão suficientemente justificadas as seguintes conclusões, que aqui apresento a respeito da agua dos poços:

1.^a A agua dos poços da parte antiga da cidade é da peor qualidade. Contêm grandes porções de sais alcalino-terrosos, de nitratos, de cloretos e, por vezes, de sais amoniacaes e matérias orgânicas azotadas;

2.^a O grau hidrotimetrico da agua dos poços da cidade varia entre 20,5 e 94º graus franceses (BOUTRON E BOUDET). O coeficiente de impureza das aguas da cidade antiga vai desde 1,2 a 38.

3.^a A cifra de cloro, existente sob a fórmula de clorêto de sódio, nas aguas dos poços é extremamente elevada e varia entre 40 e 866 mg. por litro. Parte deste cloro é devido à alimentação da camada aquifera pela agua do mar arrastada em extremo estado de divisão pelos ventos; outra parte representa a inquinação pelo solo.

A porção mais ou menos elevada deste sal póde dar, por isso, a medida do coeficiente de inquinação dessas aguas.

Este processo de avaliar a inquinação da água conduz a resultados sensivelmente concordantes com os que tem por base a fixação do grau hidrotimetrico.

4.^a A quota dos nitratos das aguas dos poços na cidade antiga é verdadeiramente extraordinária. Aguas de alguns existem que contêm por metro cúbico 0,934 kilog. de nitrato de potassa; a média é de 0,570 kilog. por metro cúbico.

Tem, pois, estas aguas mais azotato de potassa que as dos canos colectores das cidades.

5.^a Parte destas aguas não só não é propria para bebida e preparação dos alimentos, como também para usos industriais e para alimentação das caldeiras a vapor.

6.^a A causa desta infecção das aguas dos poços é a infiltração da agua freática através de um sólo inquinado pelas fósas e canos de esgoto não estanques.

7.^a Estes resultados são mais uma prova da necessidade do saneamento do sólo do Porto, para o que seria preciso, em um breve praso, resolver eficazmente a questão da vedação das fósas e da rêde de esgotos.

Conviria igualmente regulamentar a construção das ilhas e o uso das aguas dos poços.

QUADRO I

DURESA TOTAL E PERMANENTE DAS AGUAS DE POÇOS

N.º	Procedência	Dureza total	Dureza permanente	Coefficiente de impureza, deduzida da dureza total
1	R. de Monte Belo	20,5	—	1
2	Monte da Arrábida	3	20	1,20
3	R. dos Burgães, 116.	5,5	5,5	2,20
4	R. de Trás da Sé	9	8	3,60
5	Cadouços	9	—	3,60
6	R. da Alegria, 598	11	10	4,40
7	R. da Alegria, 352	13	12	5,20
8	R. de Camões, 482	13	12	5,20
9	Mercado 24 de Agosto	13,9	—	5,56
10	R. de S. Brás	14	11,25	5,60
11	Praça de Carlos Alberto	16	16	6,40
12	R. da Alegria	16,5	15	6,60
13	R. de Camões (Ilha)	17,5	15,5	7,00
14	R. da Fabrica Social	18	17	7,20
15	R. de Santa Catarina	20	20	8,00
16	Travessa das Musas, 28	22	20	8,80
17	Travessa das Musas (I ha), 89	24	22	9,60
18	R. da Lada	27	25	10,80
19	R. Bela da Fontinha	28	27	11,20
20	Largo da Trindade	28	25	11,20
21	R. do Laranjal	28,5	24	11,40
22	R. da Vitória	30	29	12,00
23	R. de Malmerendas	34	33	13,60
24	R. de D. Pedro	34	32	13,60
25	R. de Camões, 314	35	32	14,00
26	R. de D. Maria II	36	36	14,40
27	R. Formosa	39	34	15,60
28	R. de Mousinho da Silveira	40	—	16,00
29	R. de Sá da Bandeira	44	40	17,60
30	R. Nova da Alfandega	47	46	18,80
31	R. da Ferraria	49	46	19,60
32	R. do Infante D. Henrique	56	54	22,40
33	R. das Flores	62	60	24,80
34	R. de S. João	94	80	37,60

QUADRO II

CLORETOS EXISTENTES NAS ÁGUAS DE POÇOS DO PÔRTO

N.º	Procedência	Cloretos		Coeficiente de impureza
		expressos em NaCl	expressos em Cl	
		Mg.	Mg.	
1	Monte Belo	34	20,63	0,68
2	Monte da Arrabida	65,84	39,72	1,32
3	R. dos Burgães	107	64,56	2,14
4	R. de Traz da Sé	113,5	68,48	2,28
15	R. de Santa Catarina.	143	86,28	2,87
5	Cadouços	169	102,55	3,38
9	Mercado 24 de Agosto	172,83	104,28	3,45
8	R. de Camões, 482	197,4	119,10	3,90
25	Praça de Camões, 314	212,2	128,04	4,26
11	Praça de Carlos Alberto	214	129,12	4,30
23	R. de Malmerendas	215,6	130,09	4,33
10	R. de S. Braz	217,5	131,23	4,37
13	R. de Camões (Ilha).	221,2	133,50	4,45
14	R. da Fabrica Social.	259,5	156,50	5,51
12	R. da Alegria	283,5	171,06	5,70
27	R. Formosa	304,5	183,70	6,10
19	R. Bela da Fontinha	306	184,60	6,15
7	R. da Alegria, 352	311	187,60	6,25
20	Largo da Trindade	380	229,20	7,64
16	Travessa das Musas	395	238,30	7,94
29	R. de Sá da Bandeira	395	238,30	7,94
22	R. da Vitória	405	244,30	8,10
21	R. do Laranjal.	439,2	265,00	8,80
26	R. de D. Maria II	459	276,90	9,23
18	R. da Lada	498,5	300,70	10,02
28	R. de Mousinho da Silveira	537	325,87	10,74
30	R. Nova da Alfandega	701	422,90	14,09
24	R. de D. Pedro.	750,6	452,90	15,09
6	R. da Alegria, 598	790	476,60	15,88
32	R. do Infante D. Henrique.	857	517,10	17,23
31	R. da Ferraria	1066	643,20	21,40
33	R. das Flores	1105	666,70	22,20
17	Travessa das Musas	1234,5	744,80	24,80
34	R. de S. João	1436	866,40	28,80

QUADRO III

RESÍDUO SÊCO DAS ÁGUAS DE POÇOS

N.º	Data da colheita	Residuo solido da evaporação a 110º	Coefficiente de impureza
		G.	
1	29-9-90	0,075	1,5
2	14-7-90	0,125	2,5
5	3-3-90	0,335	6,5
4	19-2-90	0,385	7,7
9	20-6-90	0,442	8,8
10	20-3-90	0,470	9,4
13	11-3-90	0,490	9,8
15	17-2-90	0,540	10,8
8	18-2-90	0,545	10,9
25	18-2-90	0,610	12,2
11	18-3-90	0,625	12,5
3	20-3-90	0,625	12,5
7	27-2-90	0,635	12,7
12	20-3-90	0,725	14,5
14	18-3-90	0,735	14,7
19	17-2-90	0,880	17,6
16	27-2-90	0,925	18,5
27	18-3-90	1,010	20,2
22	13-3-90	1,075	21,5
20	28-1-90	1,100	22,0
21	28-1-90	1,150	23,0
18	19-2-90	1,185	23,7
24	28-1-90	1,190	23,8
6	27-2-90	1,255	25,1
23	20-2-90	1,260	25,2
26	31-1-90	1,400	28,0
29	17-2-90	1,450	29,0
30	13-3-90	1,850	37,0
33	28-1-90	2,120	42,4
28	16-1-91	2,140	43,4
32	29-1-91	2,545	50,9
31	13-3-90	2,585	51,7
34	18-1-90	2,900	58,0
17	19-7-90	—	—

QUADRO IV

NITRATOS EXISTENTES NAS AGUAS DOS POÇOS DO PORTO

N. ^{os}	Data da colheita	NITRATOS		
		expressos em N	expressos em N-O ⁵	expressos em NO ³ K
		Mg.	Mg.	Mg.
2	14-7-90	1	3,85	7,21
10	20-3-90	4,8	18,48	34,60
3	20-3-90	10,3	39,65	74,26
20	28-1-90	12,9	49,66	93,00
27	18-3-90	12,9	49,66	93,00
6	27-2-90	14,8	56,98	106,70
24	31-1-90	18,5	71,22	133,38
9	20-6-00	20,7	79,69	149,24
25	18-2-90	20,7	79,69	149,24
8	18-2-90	25,9	99,71	186,74
21	28-1-90	27,2	104,72	196,10
12	20-3-90	28,9	111,26	209,37
7	27-2-90	34,4	132,44	248,02
4	19-2-90	34,5	132,82	248,74
14	18-3-90	37,0	142,45	266,77
15	17-2-90	45,3	174,40	326,61
16	27-2-90	46,1	177,48	332,38
19	17-2-90	61,2	235,62	441,25
26	31-1-90	62,2	239,47	448,46
17	19-7-90	64,8	249,48	467,20
34	28-1-90	67,4	259,49	485,95
32	29-1-90	77,7	299,14	560,21
33	28-1-90	77,7	299,14	560,21
22	13-3-90	78,5	302,22	565,98
18	19-2-90	81,0	311,85	584,01
29	17-2-90	86,2	331,87	621,50
30	13-3-90	103,7	399,24	747,67
23	20-2-90	118,0	454,30	850,78
31	13-3-90	129,6	498,96	934,41
13	11-3-90	133,3	513,20	961,09

QUADRO V

AMONÍACO NAS ACUAS DE POÇOS DO PORTO

N.º	Data da colheita	COMPOSTOS AMONIAICAIS	
		expressos em N	expressos em NH ³
34	28-1-90	Nulos	Nulos
33	28-1-90	»	»
26	31-1-90	»	»
13	11-3-90	»	»
27	18-3-90	»	»
3	20-3-90	»	»
9	20-6-90	»	»
12	20-3-90	Vestigios	Vestigios
22	13-3-90	»	»
1		»	»
30	13-3-90	»	»
5	3-3-90	»	»
		Mg.	Mg.
2	14-7-90	0,04	0,0486
29	17-2-90	0,05	0,0607
31	13-3-90	0,24	0,2916
19	17-2-90	0,24	0,2916
15	17-2-90	0,24	0,2916
23	20-2-90	0,32	0,3888
6	27-2-90	0,34	0,4131
7	27-2-90	0,36	0,4734
25	18-2-90	0,40	0,4860
21	28-1-90	0,41	0,4981
24	31-1-90	0,60	0,7290
10	20-3-90	0,70	0,8505
16	27-2-90	0,81	0,9842
20	28-1-90	0,93	1,1299
8	18-2-90	1,00	1,2150
14	18-3-90	1,00	1,2150
17	19-7-90	1,20	1,4580
11	18-3-90	2,20	2,6730
4	19-2-90	2,40	2,9160
18	19-2-90	3,20	3,8880
32	29-1-90	4,00	4,8600

QUADRO VI

AZOTO ALBUMINOIDE DAS AGUAS DE POÇOS DO PORTO

N.º	Data da colheita	Azoto albuminoide
25	18-2-90	Nulo
9	20-6-90	»
8	18-2-90	Vestigios
15	17-2-90	»
14	18-3-90	»
3	20-3-90	»
1	29-9-90	»
		Mg.
6	27-2-90	0,04
30	13-3-90	0,04
22	13-3-90	0,07
27	18-3-90	0,08
34	28-1-90	0,11
2	14-7-90	0,11
33	28-1-90	0,12
23	20-2-90	0,13
31	13-3-90	0,13
29	17-2-90	0,20
19	17-2-90	0,20
18	19-2-90	0,24
17	19-7-90	0,24
12	20-3-90	0,27
21	28-1-90	0,32
26	31-1-90	0,41
24	31-1-90	0,41
13	11-3-90	0,43
11	18-3-90	0,46
16	27-2-90	0,53
7	27-2-90	0,54
4	19-2-90	0,56
20	28-1-90	0,62
32	29-1-90	0,65
10	20-3-90	0,82

QUADRO VII

MATERIA ORGANICA DAS AGUAS DE POÇOS DO PORTO

N.º	Data da colheita	Materia organica expressa em oxigenio
1		Mg.
5	3-3-90	0,8
4	19-2-90	0,8
9	20-6-90	1,76
25	18-2-90	1,86
7	27-2-90	2,32
13	11-3-90	2,40
3	20-3-90	2,56
21	28-1-90	2,72
30	13-3-90	3,21
8	18-2-90	3,36
34	28-1-90	3,52
11	18-3-90	3,52
28	16-1-90	3,68
12	20-3-91	3,80
15	17-2-90	3,84
20	28-1-90	3,92
26	31-1-90	4,32
29	17-2-90	4,32
6	27-2-90	4,40
33	28-1-90	4,40
24	31-1-90	4,56
23	20-2-90	4,80
22	13-3-90	5,60
16	27-2-90	5,68
19	17-2-90	6,08
31	13-3-90	6,64
32	29-1-90	6,88
14	18-3-90	7,04
27	18-3-90	8,24
18	19-2-90	10,40
10	20-3-90	13,60
2	14-7-90	15,60
17	19-7-90	—

QUADRO VIII

OXIGÉNIO DISSOLVIDO NAS AGUAS DE POÇOS DO PORTO

N.º	Data da colheita	Oxigénio dissolvido
		Mg.
10	20-3-90	2,60
14	13-3-90	3,59
28	16-1-91	3,60
17	19-7-90	4,27
12	20-3-90	4,50
11	18-3-90	4,50
31	13-3-90	4,54
19	17-2-90	5,33
21	28-1-90	5,47
30	13-3-90	5,80
2	14-7-90	5,83
6	27-2-90	7,00
5	3-3-90	7,10
22	13-3-90	7,40
25	18-2-90	7,47
29	17-2-90	7,49
15	17-2-90	7,60
8	18-2-90	7,80
23	20-2-90	7,80
1	22-1-90	7,90
32	29-1-90	7,90
16	27-2-90	8,37
20	28-1-90	8,49
13	11-3-90	8,50
3	20-3-90	8,50
18	19-2-90	8,59
4	19-2-90	8,70
24	31-1-90	8,70
9	20-6-90	8,72
34	28-1-90	8,80
33	28-1-90	8,92
26	31-1-90	9,10
7	27-2-90	9,10

Fluor e fluoretos

(Lição do curso de química analítica de 1916-1917)

POR

G. DENIGÉS

Professor da Faculdade de Medicina e de Farmacia de Bordeus

FLUOR.

O fluor livre é um gaz amarelo-claro, atacando a maior parte dos corpos, mas tendo uma predilecção particular pelo silicio e pelo hidrogénio. E' por isto que ele decompõe a agua a frio, fixando o seu hidrogénio no estado de acido fluorídrico, e libertando-lhe o oxigénio sob fórma de ozono:



E' também por esta razão que ele ataca o vidro, por muito pouco húmido que este esteja, porque esta humidade fornece em primeiro logar ácido fluorídrico, que actua sobre a silica, produzindo fluoreto de silicio e regenerando a agua, que servirá de novo, com o fluor ainda não utilizado, para formar mais ácido fluorídrico, que atacará uma nova porção de silica, e assim por diante.

Estas duas reacções, sobretudo a que é relativa a produção de ozono, cujos caractéres analíticos e mesmo organolepticos são muito nítidos e sensíveis, podem ser empregados para denunciar o fluor.

E' preciso dizer que, na prática, nunca se tem, por assim dizer, ocasião de examinar este corpo simples no estado de liberdade.

ACIDO FLUORÍDRICO E FLUORETOS.

O ácido fluorídrico gazoso ataca o vidro, despolindo-o; líquido, cava-o, penetra-o, sem o despolir. Os vapores fluorídricos tem a propriedade de amarelecer o papel de Pernambuco.

Em dissolução na agua, o ácido fluorídrico é parcialmente ionizado, como os fluoretos solúveis, de que ele apresenta, pois, desde logo, as reações de insolubilidade.

Os fluoretos da série cálcica (Ca, Sr, Ba) são insolúveis na agua. Dá-se o mesmo com os da série magnésica (Mg, Zn, Cd) e com o fluorêto férrico. E' notável que os clorêtos, bromêtos e iodêtos dos mesmos metais são, pelo contrário, muito solúveis.

Em compensação, enquanto que os clorêtos, bromêtos e iodêtos de prata, de mercúrio e de chumbo são insolúveis os fluoretos correspondentes e tambem os dos metaes alcalinos são solúveis,—e, por conseguinte, ionizaveis em solução na agua.

Convêm acrescentar que no amoníaco, diluído em igual volume de agua, o fluorêto de lítio é muito pouco solúvel ($\frac{1}{3}$: 500).

Os fluorêtos solúveis fazem dupla decomposição, insolubilizando o seu catião, com os sais solúveis — principalmente os acetatos de cálcio, estroncio e bario, magnésio, zinco e cadmio.

Os sulfatos da série magnésica podem substituir os acetatos para insolubilizar o ião fluor dos fluorêtos solúveis, tais como o fluorêto de sódio.

Com o sulfato de magnésio, o precipitado é gelatinoso e produz-se a frio. Com o sulfato de zinco, e sobretudo o de cadmio, é preciso operar a quente; leva-se a ebulição a solução fluorada e juntam-se-lhe algumas gôtas do reagente. No caso do sulfato de cadmio convêm evitar cuidadosamente um excesso de reagente, porque o precipitado não se formaria.

O precipitado do fluorêto de cálcio, que dão os sais cálcicos com o ião fluor, é muito fino, quasi transparente e pouco visível. A adição de amoníaco torna-o compacto e auxilia a separação. E' um pouco solúvel nos ácidos clorídrico e nítrico, assim como nos sais amoniacaes.

O precipitado de fluorêto de bario é branco, compacto, e

necessita um forte excesso de ácido clorídrico ou nítrico para se dissolver.

Adicionados de clorêto férrico, os fluorêtos alcalinos dão um precipitado branco de fluorêto férrico, solúvel num excesso de reagente. Esta reação é muito característica. Êste precipitado torna-se côr de ferrugem por ebulição (reação inédita).

Quando num meio contendo o ião fluôr e um sal solúvel dum dos metais precipitados se insolubiliza êste último por um anião apropriado, o fluor fixa-se sobre o precipitado formado, e pôde assim ser separado, com êle, do líquido ambiente. Êste facto realisa-se notavelmente provocando a formação do sulfáto de barío por adição sucessiva de sulfato de sódio e de acetáto ou mesmo clorêto de barío, num líquido fluorado.

Pódem-se, desta fórma, concentrar, de certo modo, numa pequena massa duma substância facilmente separavel por filtração, quantidades mesmo muito minimas dum fluorêto disseminado numa grande massa de líquido.

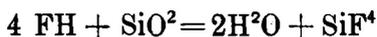
Esta propriedade foi sobretudo aplicada, a principio, na investigação dos vestígios de fluôr nos líquidos fermentados, principalmente no vinho, e em seguida por GAUTIER e CLAUSSMAN, nas suas pacientes investigações sobre a difusão do fluor na natureza, nos casos mais variados.

O meio mais geral e mais certo de caracterisar o fluor nos fluorêtos solúveis ou insolúveis, é transformá-lo em ácido fluorídrico, que se faz em seguida actuar sobre os productos siliciosos (silica, vidro ordinário ou vidro plumbífero-cristal) ou bóricos.

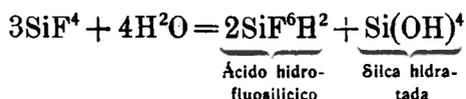
Todos os fluorêtos libertam acido fluorídrico, quando se aquecem com um excesso de ácido sulfurico (uma parte de fluorêto, apenas humida, e três partes pelo menos de ácido sulfurico, ou um volume de solução fluorada e seis volumes pelo menos de ácido sulfurico) num recipiente de platina ou de chumbo, que o acido fluorídrico não ataca enquanto, que ataca uma placa de vidro colocada sobre os seus vapores, despe-lindo-a e amarelece um papel de Pernambuco.

Se se pratica a mesma operação em presença da silica ou num recipiente de *vidro* (tubo de ensaio, por exemplo), que o acido fluorídrico ataca, este ácido não se liberta, mas dá com

a silica do vidro fluorêto de silicio gazoso, que tambem ama-relece o papel de Pernambuco.



Quando se põe em presença da agua o fluorêto de silicio gasoso, o silicio revêla a sua afenidade para o oxigénio e o fluor para o hidrogenio, sem que por isto o fluor se desligue do silicio. Obtem-se então ácido hidrofluosilicico, segundo a egualdade:



que mostra, além disso, que um terço do silicio é insolubilizado no estado de silica hidratada, gelatinósa.

De mais, como os hidrofluosilicátos de sódio, de bario e tambem de potássio são muito pouco soluveis na água, mesmo acidulada pelo ácido acético, se se efêtuar a decomposição do fluorêto de silicio em presença duma solução de acetato destes metais, pôde insolubilizar-se o ácido hidrofluosilicico resultante sob forma de combinações salinas microcristalinas.

Estas ultimas reacções podem ser realizadas, levando com uma vareta de vidro ou um fio de platina, com extremidade recurvada em gancho, no eixo dum tubo de ensaio onde se aqueceu o fluorêto, ligeiramente humedecido com água, com um excesso de ácido sulfurico, seja uma gota d'água, que se cobrirá de silica gelatinosa, seja uma gota duma solução a 10 % de acetato de sodio em ácido acetico diluido a $\frac{1}{20}$, a qual gôta fornecerá ao mesmo tempo silica amorfa e microcristais em laminas hexagonais ou em estrelas de seis ramos de hidrofluosilicáto de sódio.

Substituindo o acetato de sodio pelo de potássio, obter-se-hão cristais prismaticos ou hexagonais por vezes muito refringentes; e, enfim, pelo acetato de bario, prismas finos e alongados, terminados por uma acuminação diedra.

Esta reacção recomenda-se pela sua simplicidade e especificidade para identificar rapidamente os fluoretos. Podemos-nos

servir, como solução de acetato de sodio, da que se emprega para a dosagem volumétrica dos fosfatos pelos sais de uranio.

Quando nos quizermos utilizar, para denunciar o fluor combinado, da propriedade que téem os vapores de ácido fluorídrico, que se póde fazêr derivar dêle, de despolir o vidro, põem-se no fundo dum pequeno cadinho de platina um bocado do producto solido, ou um resíduo d'evaporação do producto dissolvido, ou ainda uma certa quantidade do precipitado (SO^4Ba , por exemplo), realisado num liquido onde se procura o ião fluor, e que, no proprio momento da sua formação, fixará este ião por arrastamento.

Humedece-se com 11 gotas de água e dilúe-se tudo em 1 cm^3 de ácido sulfurico puro.

Tapa-se depois o cadinho, quer com um disco de vidro, quer com um vidro de relógio, cuja face voltada para o interior tenha sido revestida ou de parafina de ponto de fusão elevado, ou melhor ainda de cera de carnaúba, que não funde senão aí por 86 gráus, face sobre a qual, com um ponteiro de porta talhada em bisél, se traçaram alguns caractéres e de maneira a pôr o vidro a descoberto.

Feito isto, aquêce-se muito moderadamente o fundo da cápsula ao ar quente duma pequena chãma (tal eomo a duma lampada de essencia, por exemplo). Quando não se supõe senão quantidades muito pequenas de fluor, é ás vezes necessário prolongar o aquecimento durante uma hora pelo menos, mas é bom então arrefecer a lâmina de vidro, para impedir que a cêra funda.

Recobre-se, para isto, segundo aconselhou BLAREZ, com um cilindro de vidro do mesmo diâmetro que o cadinho e de 8 a 10 centímetros de altura, fechado na parte inferior, em contacto com a placa, por uma fôlha de pergaminho solidamente atada e, na sua parte superior por uma rolha atravessada por dois tubos permitindo a passagem, no cilindro, duma corrente continua de agua fria.

Quando se julga sufficiente a duração do ataque, tira-se o refrigerante, depois a placa de vidro, e aquêce-se esta última, para tirar a maior parte da camada de cêra ou parafina.

Finalmente, enxuga-se com papel ou algodão em rama e depois com carbonato de cal precipitado e clorofórmio.

A presença do fluor revela-se na formação duma gravura muito nítida, sobre os pontos do vidro postos a nu pelo estilete, e sobretudo aparente á lupa ou quando se condensa nela o bafo (hálito).

Para um dado tempo de ataque, a profundesa e a importância da gravura estão em relação com a dóse de fluor existente no producto ensaiado.

Por comparação com padrões preparados nas mesmas condições com pesos conhecidos de fluoretos, pode ter-se uma ideia aproximada da quantidade do fluor existente na matéria ensaiada.

Bem mais rigoroso, mas também muito mais minucioso na sua aplicação, é o método da determinação qualitativa e tambem quantitativa dos mais fracos vestígios do fluor que ARMAND GAUTIER e PAUL CLAUSSMAN fizeram conhecer.

Não podemos dar aqui mais que uma ideia geral d'esse methodo; para os detalhes a que se deveria passar se quizessemos fazer uma determinação absolutamente precisa dos elementos fluorados, deve ler-se a memoria dos auctores publicada em 1912 no *Bulletin de la Societé chimique de France* (4.^a serie), t. XI, pag. 870 (1).

Este método repousa, como o precedente, no ataque pelo ácido fluorídrico dos vidros siliciosos, mas servindo-nos não já dos silicatos duplos de metais alcalinos e de cálcio (vidro ordinário) mas daqueles em que o cálcio é substituído pelo chumbo, (cristal). Além disto, embora o despolimento do cristal se produza neste caso, como no vidro cálcico, não é este fenomeno que se retém e aprecia no processo que nós examinamos, mas a produção correlativa e em quantidade mais ou menos grande, do fluoreto de chumbo, de que se determina a massa pelo coloriméetro, depois da transformação em sulfureto de chumbo, como vamos vêr.

(1) Uma exposição d'este methodo pode lêr-se tambem em *Les nouveautés chimiques pour 1913*, por CAMILLE POULENE, Paris, 1913, pag. 226-249.

Os autores concentram primeiro o fluor do producto estudado, fixando-o sôbre um precipitado de sulfato de bario que, como indicámos acima, o arrasta totalmente dos líquidos em que este precipitado se forma (*fase de concentração*).

Se o fluor está em solução, junta-se-lhe um pouco de sulfato de sódio e de clorêto da bario, evapora-se a sêco e lava-se com agua alcoolisada. O residuo contém todo o fluor.

Se se trata dum mineral, ataca-se este pelos carbonatos alcalinos misturados com sílica; filtra-se, tira-se a sílica pelo carbonato de amoníaco a quente, filtra-se e precipita-se, como acima, pela mistura de sulfato sódico e de sal de bario.

Se é um tecido vegetal ou animal, incinera-se a 509-600 graus em presença de 2 % de cal viva; colhem-se as cinzas por ácido cloídrico diluído, alcaliniza-se ligeiramente e precipita-se por sulfato de sodio e cloreto de bario. Depois da evaporação, lava-se com água alcoolisada. O fluor fica completamente contido no residuo.

Para o extrair nestes três casos, este residuo é lançado num cadinho d'oiro especial, onde se ataca em vaso fechado pelo ácido sulfurico, aquecendo-o a 180 185 gráus sobre um bloco de bronze.

Os ácidos fluorídrico e fluossilicico libertados absorvem-se num pouco de potassa contida num cêsto suspenso no alto do cadinho sob a sua tampa, convexa em baixo, arrefecida em cima por um refrigerante analogo ao que foi descrito precedentemente, mas de metal e não de vidro. O fluorêto e o fluossilicato formados são em seguida dissolvidos na água, fervidos para decompor o fluossilicato, e a sílica é separada pelo sulfáto de amoníaco (*fase de transformação em fluorêto alcalino*).

O líquido contém então a totalidade do fluor sob a forma de fluorêto alcalino, que se precipita, como precedentemente, pelo sulfato de bario. Êste precipitado, bem lavado por água alcoolisada e sêco, lança-se num cadinho de platina de 10 a 15 cm.³, construído como o cadinho d'oiro precedente, e fechado como êle. O ácido fluorídrico, libertado pelo acido sulfurico, vai-se fixar, *em vaso fechado*, sobre cristal partido, humedecido com água, contido no cesto do cadinho.

O fluorêto de chumbo assim formado é então dissolvido

por uma solução de clorato potássico saturado a frio, diluído de 4 volumes de água, e transformada em seguida em sulfureto de chumbo coloidal, por passagem dalgumas bolhas de gaz sulfídrico na solução clorada adicionada de II ou III gotas de solução de gelatina a 1 %.

Compara-se em seguida, no colorímetro, a pseudo-solução coloidal, colorida de castanho pelo sulfureto de chumbo, com soluções tituladas em que o chumbo foi transformado em sulfureto coloidal, como o precedente.

Os resultados d'êste método são muito exatos. Permite êle descobrir e dosear 0,1 mg. de fluor por litro d'água destilada ou mineral, e separá-lo pela gravura no vidro, sobre 2 milésimos de miligrama.

O boro não cede ao silício na sua afinidade pelo fluor.

É por isso que mesmo num recipiente de vidro, quer dizer, silicioso, uma mistura d'ácido bórico, de ácido sulfúrico e dum fluorêto liberta fluorêto de boro.

Esta propriedade pôde ser utilizada, como se segue, para a pesquisa dos fluorêtos.

Num tubo de ensaio introduz-se uma mistura de ácido bórico, préviamente fundido e depois misturado intimamente com a substância fluorada, bem sêca ou dessecada na sua presença, e do ácido sulfúrico concentrado.

O recipiente é munido duma rôlha de dois órfícios, dos quais um dá entrada a um tubo de vidro mergulhando na mistura ácida e levando uma corrente do hidrogenio bem sêca; pelo outro passa um tubo permitindo a libertação do gás tendo borbulhado no líquido sulfúrico e afilado na sua extremidade livre, de maneira a poder-se acender o hidrogenio a que dá passagem.

Se a substância contém um fluorêto, fornecerá fluorêto de boro, que, escapando-se com o hidrogenio, colorirá a sua chama de verde, quando se acender este gás.

Para evitar a coloração parasita amarela originada pelo sodio do vidro, é bom terminar o tubo por um fragmento de boquilha, tubo de cachimbo ou por uma peça de platina tal como a extremidade movel dum pequeno massarico de bôca.

Certos fluorêtos, não ou mal decompostos pelo ácido sulfurico livre, podem ser atacados e fornecer fluorêto de boro com o ácido borico, desde que substitua o ácido sulfurico por bi-sulfato de potassio. Nestas condições é preciso aquecer bastante energicamente, servir-se de vidros pouco fusíveis e substituir a corrente de hidrogenio por um libertamento de anidrido carbonico, obtido simplesmente juntando alguns fragmentos de marmore à mistura bissulfatada aquecida. O gás carbonico formado é então dirigido a uma chama não iluminante do bico BUNSEN, de maneira que se possa constatar se êle lhe comunica a côr verde característica.

Repousando num principio completamente diferente é o muito engenhoso método que VILLE e DERRIEN fizeram conhecer em 1906 (1).

Já em 1895 (2), MENZIES, submetendo ao exame do espectroscopio soluções de oxihemoglobina adicionadas de fluorêto de sodio, tinha observado uma modificação espectral do sangue, caracterizada pela presença de 2 faixas novas, uma em $\lambda=612$ e outra a $\lambda=500$; o auctor attribuía êste facto à transformação da oxihemoglobina numa especie de metemoglobina, "*into a form of metemoglobin*".

Dez anos mais tarde, PIETTRE e VILA (3) assinalavam no espectro do sangue uma nova faixa situada em $\lambda=634$, que, sob influência do fluorêto, se deslocava para $\lambda=612$. No mesmo ano, VILLE e DERRIEN mostraram, por um lado que a faixa $\lambda=634$ de PIETTRE e VILA, provinha na presença, do sangue examinado por estes químicos, de metamoglobina, cuja formação no sangue extravasado é muito precoce; por outro lado que a faixa $\lambda=612$ de MENZIES era a precedente deslocada para o vermelho alaranjado — estando a da metemoglobina ($\lambda=634$) no meio do vermelho — e acentuada de intensidade pela acção do fluorêto de sódio; e, enfim, que êste deslocamento correspondia á formação duma combinação fluorada da metemoglobina, cujo espectro é na realidade constituido por quatro faixas

(1) *Bulletin de la Société Chimique de France*, 3.^a série, t. xxxv, pag. 239-

(2) *Journ. of Physiol.*, 1895. t. xvii, pag. 402.

(3) *C. R. de l'Acad. des Sciences*, cxi, pag. 390.

de absorção, compreendidas as de MENZIES, a mais intensa de todas e a mais fácilmente visível.

Tendo notado que não sómente os fluorêtos simples solúveis, mas também os fluoboratos e fluosilicatos, podem conduzir a esta transformação da metemoglobina e que além disto bastavam muito pequenas quantidades destas substâncias para chegar a estes resultados, VILLE e DERRIEN ⁽¹⁾ estabeleceram (loc. cit.) a técnica seguinte para caraterisar, nas condições mais variadas, o fluor combinado em solução.

TÉCNICA OPERATÓRIA. — A aplicação deste método comporta assim o emprego de metemoglobina, como reagente indicador da presença do fluor. Para este efeito, lança-se sangue de matadouro fibrina por sem adição de quatro vezes o seu volume duma solução de oxalato de potássio ao milésimo, filtra-se e metemoglobiniza-se dissolvendo uma pequena porção de ferricianeto de potássio em 50 cm.³ do filtrado sanguíneo.

O líquido resultante, designado pelo nome de *sangue reativo* pelos autores, é empregado na dose de 1 a 1,5_{cm.} para 25_{cm.} do líquido em experiência ⁽²⁾, cuja percentagem em teor não precisa de ultrapassar 1 g. por litro.

Para o exame espectroscópico podemos limitar-nos a fazer uso de tubos de ensaio de 15 mm. de diâmetro apròximadamente, que se aplicarão contra a fenda do espectroscópio, depois de aí ter introduzido o líquido no qual se investiga o fluor.

Convirá, para comodidade da observação, fixar anteriormente na escala do micrometro do espectroscópio a posição da faixa no vermelho, da metemoglobina e a da faixa no vermelho alaranjado, da meteglobina fluorada (faixa de MENZIES).

Se se faz uso dum espectroscópio desprovido de micomé- tro, operar-se-ha por comparação com um tubo testemunha, de igual diâmetro, encerrando uma solução de sangue metemglo- binizado da mesma diluição que a do líquido analisado (1_{cm.} a 1,5_{cm.} de sangue reativo para 25_{cm.} de agua destilada).

⁽¹⁾ *Ibid.*, pag. 743 et 1195. et *Bullet. de la Societé Chim. de France* (3.^a série), t. xxxiii, pag 857.

⁽²⁾ Póde-se substitui-lo pelas hemoglobinas do comercio; que são sempre fortemente meteglobinizados.

O *sangue-reactivo* pôde ser empregado na pesquisa do fluor nas diferentes substâncias alimentares.

Para os vinhos tintos e os vinhos brancos doces, evaporam-se 120_{cm³} a 60_{cm³} para expulsar o alcool agita-se o resíduo arrefecido com 3 g. de bióxido de manganésio *precipitado* puro e filtra-se.

50_{cm³} do filtrado são adicionados com 5_{cm³} duma solução de albumina de ovo ao terço (clara de ovo dissolvida em duas vezes o seu volume duma solução de oxalato de potássio a 1 % e filtrado), agita-se, aquece-se até á ebulição para coagular o excesso de albumina, e, depois do arrefecimento, decanta-se o líquido sobre um filtro. Tiram-se aproximadamente 25_{cm³} do filtrado, aos quais se juntam 1_{cm³} a 1,5_{cm³} de sangue reactivo e examina-se ao espectroscópio.

Com vinhos encerrando 0^g,03 a 0^g,04 de fluor por litro, a faixa de MENZIES aparece muito carregada e conserva sensivelmente a sua intensidade primitiva durante duas horas, mais ou menos. Operando com um tubo de diâmetro pelo menos de 3_{cm} e não empregando senão 0,5_{cm³} de sangue reactivo, pode recuar-se o limite de sensibilidade a menos 0^g,01 de fluor por litro.

Para os *vinhos brancos secos, cidras e cervejas*, é preferível fazer actuar sobre o líquido, reduzido a metade do volume por evaporação, a albumina primeiro e depois o bioxido de manganês.

Para o *leite*, juntam-se a 50 cm.³ mais ou menos dêste líquido, gota a gota e agitando, 4 cm.³ aproximadamente duma solução dácido oxalico a 5 %, aquece-se durante alguns instantes a banho-maria, para facilitar a reunião do coagulo, arrefece-se e lança-se sobre um filtro molhado. Tiram-se 25 cm.³ de sôro-leite, junta-se-lhe 1 cm.³ de *sangue reactivo* e submete-se ao exame espectroscopico.

Para as *manteigas e gorduras* funde-se um pouco dêstes productos numa pequena quantidade d'água quente, deixa-se alguns instantes em contacto, agitando, depois filtra-se após arrefecimento. Tomam-se 25 cm.³ dêste filtrado, junta-se-lhe 1 cm.³ de *sangue reactivo* e examina-se ao espectroscópio.

É escusado dizer que os processos de concentração e transformação, sob um pequeno volume, em fluorêto alcalino

dos elementos fluorados em investigação, indicados por GAUTIER e CLAUSMAN, são aplicáveis, como operações preliminares, no método de VILLE e DERRIEN.

A importância que se liga à caracterização do fluor, no decorrer de certas pesquisas legais, tornava necessários os longos desenvolvimentos que demos a esta questão.

(Versão do *Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*).

Tres experiências de curso (1)

POR

A. CARDOSO PEREIRA

I

Para revelar ou identificar o anidrido arsenioso, uma das provas aconselhadas e seguidas consiste em misturar intimamente com carvão a substância a analisar (ou As_2O_3), triturando as duas substâncias num almofariz, deitando a mistura num tubo de ensaio e aquecendo. No caso de se tratar de As_2O_3 aparece, na parte fria do tubo, um depósito de arsénio metaloide ($\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{As} + 3\text{CO}$).

Operando-se desta forma, é preciso dispôr duma quantidades relativamente grande de As_2O_3 (ou de substância a analisar); do contrário formar-se-ha um sublimado de As_2O_3 , antes de haver tempo para que o carvão fique incandescente e, portanto, reduza o As_2O_3 . Por outras palavras, a sensibilidade do processo é muito fraca, o que tem importância especial para o químico analista toxicologo, que muita vez dispõe apenas de pequeno material para análise. Além disto é pouco proprio para experiência de curso; póde falhar; anuncia-se uma coisa e sai outra ou, algumas vezes, obtem-se sublimado e o depósito.

Para que o processo se torne seguro e sensível é absolutamente necessário que os vapores de As_2O_3 passem através do carvão, só depois deste se achar bem incandescente.

Eis aqui como costumamos operar.

Estiramos um tubo de vidro, pouco fusível, com 5 mm. de diâmetro apróximadamente, fechamos a ponta fundindo-a, à distância de 4 a 5^{cm} da parte em que o tubo começa a adelgaçar. Introduzimos no tubo a matéria a analisar (ou As_2O_3), tanto quanto possível de forma a que a substância ou o As_2O_3 não fique aderente às paredes internas e caia, completamente, no fundo do tubo. A parte superior da parte afilada tapá-mol-a com uma lascasinha de carvão de madeira, talhada em forma de cunha (2), com a parte mais larga voltada, naturalmente, para a abertura do tubo e comprimimos aquela lascasinha com uma vareta de vidro, não com muita força, mas

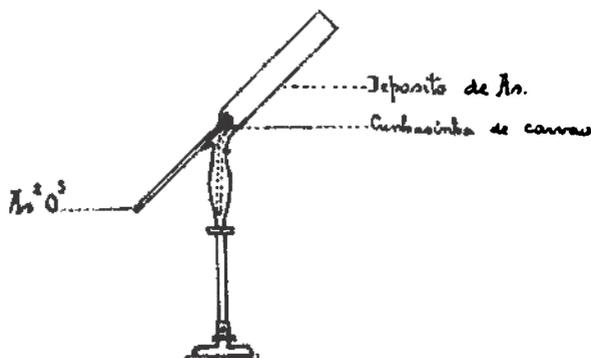


Fig. 1

em todo o caso suficientemente, para que o orifício fique bem obturado e não haja perigo dos vapores de As_2O_3 fugirem á acção redutora do carvão incandescente, escapando-se por qualquer espaçozinho que se deixe ficar entre o carvão e a parede interna do tubo. Feito isto, inclinamos o tubo de 45.^o pouco mais ou menos e aplicamos a châma á parte do tubo onde se acha o carvão (3). Este fica rápidamente incandescente, visto como o tubo tem nesse ponto paredes menos expressas. Por este mesmo motivo, porém, a parte afilada vai cedendo á acção do calor, vergando e apróximando-se da vertical (fig. 1). Se se tem o cuidado de conservar a mão bem firme, encostando o cotovêlo na mesa e se se evitarem correntes de ar que façam oscilar a châma (não falar ou, pelo menos, não falar com a boca voltada

para a châma!), o carvão permanece incandescente e quando a parte afilada fica vertical, a ponta do tubo, onde se acha o As_2O_3 (ou a substância a analizar) mergulhando na châma, o anídrido arsenioso (se existe) volatiliza-se, passando os vapores através do carvão e exclusivamente através do carvão, se se tiver bem o cuidado de obturar o orifício da forma que ficou indicada acima (4). E' claro que nestas condições — com o carvão incandescente, tapando bem o orifício — não ha maneira do As_2O_3 (se o houver) escapar á acção reductora do carvão; não ha possibilidade de se formar um sublimado de As_2O_3 , mas unicamente o depósito do metalóide. Quer dizer: a sensibilidade fica sendo enorme; uma quantidade quási imponderavel de As_2O_3 dará ainda o depósito. Mesmo em mãos pouco adextradas, ás quais costumamos dar muitas vezes a alternativa, nunca o processo falha.

H. ROSE manda colocar o carvão dentro da parte afilada do tubo, o que é, a nosso vêr, pouco prático. Se não houver cuidado, essa parte, quando se aquêce, é evidente, amolece; é o proprio A. que o confessa; o carvão fica muito perto do As_2O_3 , de maneira que é fácil que este se volatilise antes do carvão ficar incandescente; finalmente, só com uma certa habilidade (quando se queira usar apenas duma lampada) é que se conseguirá aquêcer, primeiro, o carvão e depois o As_2O_3 , sem que o carvão deixe de ficar incandescente (5).

A todos os respeitos, o nosso processo parece-nos preferivel: simples, seguro, não falhando nunca e duma sensibilidade que difícil será ultrapassar.

II

A chamada *desagregação* (6) da matéria orgânica é um facto capital na química toxicologica; não póde, por isso, deixai de ser demonstrado num curso de toxicologia.

Durante muito tempo nos utilizamos do cianeto duplo de cobre e potássio, indicado por ANTENRIETH. Os tóxicos metáli-

cos. comportam-se, póde-se dizer, diz este A., como o cobre do $K_4 [Cu_2 (CN)_6]$ que não é precipitado pelo alcalis, nem pelo H_2S , visto como é dissociado electroliticamente, em parte, segundo a equação $K_4(Cu_2Cy_6) \rightleftharpoons 4K^+ + (Cu_2Cy_6)^{4-}$. Pelo aquecimento do cianeto de cobre e potassio com HCl e $KClO_3$, o cobre dissolve-se sob a forma de clorêto, precipitando pelos reagentes acima indicados, pois que a sol. se iontisa segundo o esquema $CuCl_2 \rightleftharpoons Cu + 2Cl^+$, contendo, portanto, iontes cupricos (7).

Com esta experiencia, costumamos fazer outra, muito mais impressionante e suggestiva e que encontramos, inventada áliás com outro fim (8), no livro já velho (mas, afinal, sempre novo) de CL. BERNARD, *Leçons sur les substances toxiques et médicamenteuses* (cours de médecine du Collège de France, 1856), nouveau tirage, Paris, 1883, pag. 91.

Num tubo de ensaio deita-se 1 c. c. aproximadamente de sôro de sangue (9) e algumas gotas, umas 10, duma solução de lactato ferroso (10); passados alguns minutos, a adição de prusriato amarelo não produzirá o menor pp., nem a menor coloração azul. Como diz BERNARD: o lactato de ferro combinou-se com o sôro e não póde o ferro ser revelado pelo reagente apropriado. O genial investigador fica-se por aqui; a experiencia, como dissémos, fôra inventada por ele para fins diversos do nosso. Completamo-la, para bem nos servir na nossa demonstração, adicionando algumas gotas de ácido clorídrico á mistura sôro de sangue + lactato de ferro; imediatamente o líquido toma uma côr azul, por se ter desfeito a combinação do sôro com o lactato.

Paralelamente, para mostrar que não é a reacção alcalina do sôro que impede a reacção, póde fazer-se ainda, com CL. BERNARD, o seguinte: ao sôro do sangue adiciona-se, primeiro, o ferrocianeto e depois o lactato. Neste caso, obtem-se coloração azul, por não haver tempo para que o lactato se combinasse com o sôro (11).

Como se vê, a experiencia é tão simples, como instrutiva.

III

Muitos tratadistas escrevem que o soluto de perclorêto de ferro precisa de ser neutro, outros ainda que precisa também de ser diluída, quando se quizer identificar a morfina, como fenol ⁽¹⁾. A neutralisação e diluição roubam tempo escusadamente.

Operamos da seguinte maneira: molhâmos a ponta duma vareta de vidro, fina; numa sol. de perclorêto; com a ponta dum dedo ou enxugando-a num pano ou num papel, fazemos com que a vareta fique apenas muito ligeiramente tingida com a solução. Desta forma, a quantidade de solução é muito pequena, apenas um vestígio; fica, portanto, convenientemente diluída quando misturada com o soluto de morfina e, pelo mesmo motivo, a acidez da solução está reduzida a um mínimo. Praticamente pôde, pois, considerar-se o perclorêto que se emprega como diluído e como neutro.

Acrescentemos que, duma forma geral, quando se prescreve o emprego duma sol. diluída, dum ácido, por ex., é mais expedito e dá o mesmo resultado, empregar o ácido concentrado, mas em quantidade suficientemente pequena, para que, depois de misturado com o líquido a ensaiar, se possa considerar como diluído. E' desta forma, por exemplo, que costumamos fazer a inversão da saccharose.

(¹) Comunicação à *Sociedade Química Portuguesa* (Núcleo de Lisboa), em sessão de 23 de Novembro de 1917.

Da acta dessa sessão (v. esta *Revista*, vol. XII, II série, II ano 1917, pag. 413) consta que o A., citando as palavras do sr. Cons. Prof. dr. Achilles Machado, na sessão anterior, referentes á matéria da comunicação dos socios, declarou desejar seguir, naquella occasião, os conselhos de S. Ex.a, apresentando algumas experiencias de curso, que oportunamente descreveria, com mais minucias, no Boletim da Sociedade.

As palavras do sr. Prof. Machado, ás quais acabamos de fazer referencia, são as seguintes (esta *Revista*, vol. cit., pag. 410): «O sr. Presidente (sr. Prof. dr. Achilles Machado) observa que, para bem servir esta Sociedade, não é absolutamente preciso apresentar sempre trabalhos de grande folego; pequenas, mas uteis modificações duma experiencia de demonstração, um novo pormenor analítico, etc. etc., serão sempre bem aceites e apreciados. Desta forma conciliam-se os interesses da Sociedade e os dos sócios que, pelos seu multiplos e absorventes afazeres, nem sempre tem tempo para elaborar e redigir grandes memorias scientificas. Espera que todos os sócios, e especialmente os novos eleitos, sejam da sua opinião.»

(³) Pouco mais ou menos; não é preciso grande perfeição de mão de obra; a vareta se encarrega de fazer amoldar o carvão, de forma a que o orifício fique bem tapado.

(³) Desde que não ha gaz, utilizamo-nos com perfeito successo, do massarico de soldador, chãma pequena e voltada para cima. A lampada de alcool, ordinária, não serve.

(⁴) Quando o carvão se não acha bem séco, condensa-se na parte fria do tubo uma pequena quantidade de H₂O que, em geral, não embaraça, mas que se poderá tirar com papel filtro.

(⁴) O chamado tubo de ROSE vem figurado no livro dos srs. Prof. Drs. FERREIRA DA SILVA e SALGADO, *An. Qual.*, IV ed., Porto, 1915, pag. 32, fig. 29, c. Vej. H. ROSE, *An. Qual.*, ed. fr., Paris, 1859, pag. 388 e as ed. all., anteriores a esta; por ex.: a 2.^a, de Berlim, 1831, I vol., pag. 274.

Falando de sensibilidade diz ROSE que o seu processo permite revelar quantidades imponderáveis nas mais sensíveis balanças (ed. fr., cit., pag. 389).

A mesma ideia acha-se expressa na 2.^a ed. all., acima citada, tendo em seguida, entre parentesis, esta citação: *Berzelius*, Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 76; na IV ed. Berlim, 1838, apenas a pal.—pag.—acha-se substituída por: S.; na ed. de Brunswick, 1851, eliminou-se o titulo do livro. Note-se que na ed. fr. feita pelo proprio A., de colaboração com Delombre, se lê que o As₂O₃ é revelavel pelo seu processo quando o As₂O, no *peut pas* ou **peut à peine être pesée sur les balances les plus sensibles**, enquanto que nas ed. all., acima citadas, as unicas que pude ter á mão (ha ainda a de Berlim, 1829 e a III, tambem de Berlim, 1833), se lê simplesmente que se consegue sempre revelar o As₂O₃; por esse processo, mesmo quando em quantidade tal que não possa ser pesada nas mais sensíveis balanças (... selbst wenn die Menge der arsenichten Säure so gering ist, dass sie auf feinen Wagen nicht mehr gewogen werden kann).

(⁶) A palavra *destruição* é impropria, pois que se não reduz a materia orgânica a H₂O e CO₂. *Desagregação* (como diz o sr. Prof. dr. Achilles Machado), parece-nos muito melhor ou ainda, como dizem os allemães: *mineralisação* dos tóxicos metálicos.

(⁷) W. ANTENRIETH, *Die Auffindung der Gifte*, IV ed., Tübingen, 1909 pag. 128.

O cianeto com que temos trabalhado (Schuchardt e Kahlbaum) tem-se sempre comportado como diz ANTENRIETH, mas apenas com a adição de HCl, sem precisar de KClO₃. Com uma solução já velha, de 1915, perfeitamente incolor, ainda nos aconteceu mais na primavera de 1918: pp. pelo H.S. Repetimos: quando a empregamos parecia de excelente saúde, perfeitamente limpa e incolor. mas no dia seguinte ao que nos aconteceu esse desastre o resto da solução estava azul. Este facto sugeriu-nos uma explicação a dar para os resultados contradictorios obtidos com o cianeto de mercurio e a reacção de Liebig (vej. CARDOSO PEREIRA, sobre a identificação do cianeto de mercurio, esta *Revista*, vol. XIII, II série, ano III, 1918, p.—). Portanto: quando HgCy₂ ou a sol. fossem recentes é possível que o Liebig se não desse; o contrario, em condições opostas. Já começamos a sujeitar esta hipótese á prova da experiência: o que obtivemos até agora não dá razão á hipótese; não consideramos, porem, como concluidas estas nossas investigações; prosegui-las-hemos e oportunamente as daremos á publicidade, com os devidos pormenores.

(⁸) A experiência com o lactato de ferro + soro é feita por CLÁUDIO BERNARD, para mostrar que os tóxicos metálicos (cobre, arsénio, chumbo, antimónio, mercúrio e mesmo o ferro) contraem, depois de absorvidos, combinações orgânicas, com o sangue ou com os tecidos, improprios para a vida.

(⁹) Para obter a pequena quantidade de soro necessário para estas experiências faz-se uma incisão funda no pescoço do animal (coelho, galinha) e recolhe-se imediatamente o sangue num frasco de Erlenmeyer, munido dum funil, para se não perder sangue nenhum. inclina-se ligeiramente o frasco e deixa-se

em repouso até ao dia seguinte. Ao fim deste tempo produz-se a retracção completa do coágulo e o sôro, muita vez limpido e lindamente citrino, sobrenada, podendo, sem dificuldade, pipetar-se (fig. 2). Algumas vezes, sem se saber bem por que, o soro é ligeiramente corado de rosa e turvo. Tambem se se faz, como aconselha WURTZ (*Technique bact.*, II ed., pag. 38, fig. 17 e 18), pondo o frasco de Erlenmeyer na posição vertical, em geral destaca-se uma pequena quantidade do coágulo e o sôro fica ligeiramente corado e turvo. Não é preciso filtrar para que a experiência dê resultado. Sôro de qualquer animal, limpido ou turvo, citrino ou rosado, filtrado ou não filtrado, a experiência nunca falha.

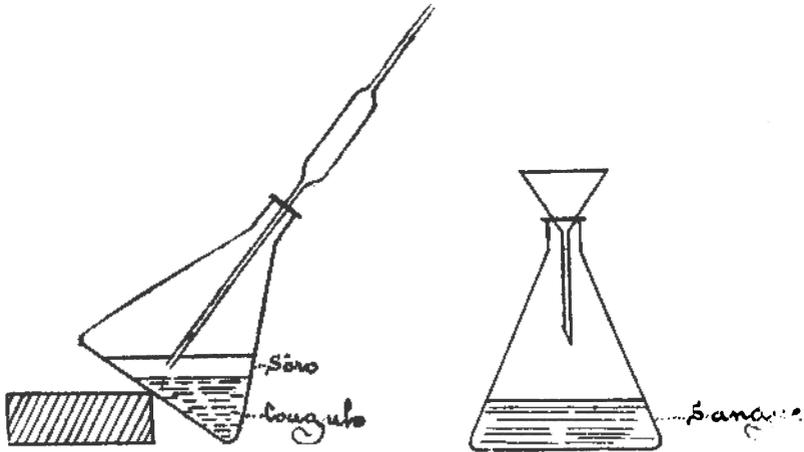


Fig. 2

(14) O lactato de ferro que se encontra no commercio não apresenta as mesmas propriedades fisicas; um, da casa Rousseau, de Paris, com que trabalhamos, dá uma solução muito mais escura (quasi cognac), que um outro de Schuchardt, que dá uma solução amarelada, clara. Com o tempo a solução, clara, vai escurecendo. Tambem não ha inconveniente em empregar uma solução velha, de anos até. Se está turva e com depósito, filtre-se. Com uma solução velha não se obtem um líquido limpido, mesmo repetidas vezes filtrada.

A sol. é de 1 + 49. Agitar bem e filtrar. Não é preciso tambem empregar agua fervida (para esta experiencia, é claro; só se se quiser evitar a transformação parcial, com o tempo, do lactato ferroso em ferrico, transformação que não prejudica a experiência, como já demos a entender).

CLAUDIO BERNARD designa o lactato como sol. ferrico, chamando-lhes *lactato de peroxido de ferro* e, mais adiante, não distingue os dois prussiatos dizendo simplesmente que algumas gôtas (ele quer dizer, é claro, algumas gôtas duma solução, de prussiato de potassa), determina (no lactato de ferro) a coloração característica do azul da Prussia». Ora nos sais ferrosos (e o lactato é um sal ferroso) não se produz, como é sabido, o azul da Prussia, mas o de Turnbull, com o prussiato vermelho e uma coloração azul pálida, com o amarelo; com os sais férricos é que este último prussiato dá o azul da Prussia (coloração ou pp.) e o primeiro, o vermelho, apenas côr acastanhada (quando a sol. do prussiato é recente). Todos este rigorismos químicos não tem a menor importancia no resultado brilhante da experiência, porque o lactato, solido ou, mais ainda, em solução e sobretudo quando se não emprega agua fervida, está em parte transfor-

mado em sal férrico; por outro lado, o ferricianeto, como se sabe, quando não em sol. recente, está, em parte, sob a forma de ferrocianeto. Em suma, lida-se com uma mistura de sal férrico e ferroso por um lado e, por outro, em geral, com uma mistura de prussiato amarelo e vermelho. Por isso, as reacções não são puras e não serviriam para um laboratório de química analítica, para demonstrar as reacções dos sais ferrosos e férricos. Seria preciso ter mais precaução. Para o nosso caso, essas precauções são absolutamente inúteis. Tudo que nos vem da natureza é maravilhosamente organizado e, não obstante isso, imperfeito, aos olhos duma meticulosa análise; assim também tudo nos chega das mãos de homens como CL. BERNARD, que são favorecidos com lampejos do divino da natureza.

(¹¹) Sôro + K_4FeCy_6 + $Fe(C_3H_5O_3)_2$, $3H_2O$ dá uma coloração nitidamente azul ou azul-esverdeada, enquanto que na adição de HCl á mistura Sôro + $Fe(C_3H_5O_3)_2$, $3H_2O$ + K_4FeCy_6 a côr azul é pálida.

(¹²) Por ex.: OGIER, *Traité*, pag. 561 (o percloroeto não deve ser ácido); BARTHE, *Toxic. Chim.*, pag. 462 (percloroeto muito diluído \rightarrow côr azul; em excesso, verde); FERREIRA DA SILVA e SALGADO, *Elementos*, pag. 165, (diluído e neutro) etc. etc.

O fluor nas águas minerais (¹)

POR

P. CARLES

Professor da Faculdade de Medicina e de Farmácia de Bordeux

(1907)

Quando, no *Annuaire des eaux minérales* de 1894, dos snrs. JACQUOT e WILM, se examinam os resultados mais recentes

(¹) Reproduzimos a nota de há 19 anos do falecido prof. dr. P. CARLES, de Bordeus, porque ela representa uma data na questão do fluor nas águas minerais.

A última fase é marcada pelos importantes trabalhos do snr. prof. ARMAND GAUTIER e seu colaborador snr. P. CLAUSMANN, que se encontram nos *Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences*, t. 154, p. 1469-1475, p. 1670-1677, p. 1753-1758; no *Bulletin de la Soc. Chimique de France*, 4.^o série, t. XI, p. 762; e enfim nas *Nouveautés chimiques* pour 1913 de C. POULENC, p. 226-249, trabalhos a que nos referiremos também oportunamente. Ao processo de doseamento do fluor já alude o prof. C. DENIGÈS, na sua lição sobre o *Fluor e os fluoretos*, que esta *Revista* insere neste fascículo.

(Nota da Red.)

das análises das águas minerais francesas, constata-se que o fluor figura como elemento constituinte dessas águas, apenas nas nascentes de Bourbonne, Plombières, Orezzae, Contrexéville. Mesmo nessas é mencionado como em vestígios, e muitas vezes na mesma linha que o arsénico ou outros.

No entanto, a pág. 123 lê-se: “M. de GOUVENAIN nota, na nascente Grand-Grille, de Vichy, 0,0076 de fluor. Mas esta indicação, acrescenta o autor químico, foi contraprovada e não parece fundada.”

Na pág. 112, lê-se mais: “M. de GOUVENAIN, encontrou na água de Bourbon-l’Archambault, uma percentagem notável de fluoreto de cálcio (0,8^e0027).”

Emfim, lê-se na pág. 115: “segundo M. de GOUVENAIN, a água de Nérís continha 0,00614 g. de fluor. Esta indicação origina a mesma observação feita para Vichy e Bourbon-l’Archambault.”

Ora lê-se na pág. 76: “A pesquisa do fluor no resíduo de evaporação é incerta, em virtude da presença de uma quantidade de sílica, por vezes notável. O fluor foi investigado, não no resíduo bruto, mas no precipitado amoniacal produzido na solução clorídrica dêste resíduo, depois da eliminação da sílica.”

Estas linhas merecem ser consideradas. Explicam, provavelmente, a diferença das conclusões tiradas pelos dois químicos precedentes. Dizem também a razão porque o autor, desta memoria esteve em desacôrdo consigo próprio; e mais ainda, a razão porque os nossos numerosos resultados foram tão diferentes na generalidade dos dos químicos que nos precederam.

Há, com efeito, dois modos de eliminar a sílica: uma por via ácida e outra via alcalina.

O primeiro, e mais seguido, consiste em tratar o resíduo da água por ácido clorídrico, em pequeno excesso, e secar depois a 100°. As mais das vezes, é mesmo preciso repetir várias vezes a operação. Pois bem. Quando se mistura 0^e,25 de spato-fluor natural, bem pulverisado, com 2 g. de ácido clorídrico, desprende-se a *baixa temperatura* ácido fluorídrico bastante para fazer uma série de magníficas gravuras em vidro (CARLES). Quando se separa a sílica por êste processo, e fazendo forçosamente a quente a operação, há, pois, muitas probabilidades de

volatizar, no decurso da análise, a totalidade do fluor presente (1).

Por via alcalina, a água mineral, adicionada de 2^g,50 de bicarbonato de soda por litro, é evaporada à cerca dos 8/10 por ebulição. Filtra-se, e ao filtrado junta-se carbonato de amoníaco, fazendo ainda ferver até a redução a 100 cm³. Filtra-se de novo para reter os últimos vestígios de sílica, e no líquido recolhido precipita-se o fluor com os pormenores abaixo recomendados.

Reconhecemos tardiamente que êste segundo modo de separação se impõe quando as águas são muito ricas em sílica. No caso contrário o nosso processo geral é mais simples e mais rápido, e é também exacto.

No seu *Traité d'hydrologie* de 1873, pág. 765, JULES LEFORT, depois de ter anunciado em 1859 a ausência de fluor nas águas de Nérís, diz que se aí o pôde descobrir em 1873, foi devido a precauções numerosas. Todavia, apenas notou vestígios. Entre estas precauções, indica LEFORT a obrigação de privar da sua sílica o residuo salino. E' a razão porque êle attribuiu o seu primeiro insuccesso a, por descuido, ter ficado no residuo parte desta sílica.

Em 1901, fomos mais felizes que LEFORT com estas mesmas águas de Nérís. Para nelas descobrir o fluor, bastou-nos nessa época, concentrar por evaporação alguns litros de água,

(1) Cada vez que se junta, mesmo a frio, um ácido a um carbonato sêco, contendo fluoretos quaisquer, pareceu-nos haver volatilisação parcial do ácido fluorídrico (CARLES). Quando se faz reagir o ácido clorídrico sôbre o fluoreto de potássio, o metal reparte-se desigualmente; entre os dois ácidos estabeleco-se um estado de equilibrio (DAMMER, t. I, pág. 589).

O ácido clorídrico reagindo sôbre os fluoretos e fluossilicatos produz equilibrios, e a acção não é total.

O ácido fluorídrico pode ser libertado dos fluoretos pela acção do ácido oxálico ou ainda dos ácidos tártrico e citrico (MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, t. I, pág. 80 e 84).

Se os silicatos fluoríferos são decomponíveis pelos ácidos, e se separa a sílica por evaporação, pode volatilizar-se todo o fluor. (Veja-se FRESSENIUS, *Chimie quantitative*: Separation do fluór da sílica, pág. 556).

Os vapores que se desprendem a frio dum polme feito com pó fino de spato-fluor e ácido clorídrico, podem gravar nitidamente o vidro durante uma série de dias (P. CARLES).

rejeitar os insolúveis, e juntar às partes solúveis, naturalmente *alcalinas*, acetato de cálcio, com um leve excesso de ácido acético. O precipitado, aquecido, com ácido sulfúrico, permitiu-nos gravar um certo número de placas de vidro (1).

Animados por êste precedente, projectámos evidenciar o fluor num grande número de águas minerais. Foram as do Plateau Central que primeiro nos tentaram, pelo facto de ser o fluoreto de cálcio mais comum nesta região, graças à vizinhança dos terrenos vulcânicos, e às origens que a nova teoria do Prof. GAUTIER lhes attribui. Vêr-se-há, a seguir, que as nossas pesquisas abrangem a maior parte das nascentes importantes do território francês.

Eis como, duma maneira geral, procedemos atualmente. Deita-se um litro de agua mineral numa capsula de porcelana, tendo o cuidado de reter a areia muito fina que existe em muitas garrafas, e leva-se à ebulição na presença dum fragmento de papel vermelho de tornesol. O papel azula sempre. Apaga-se o fogo, e junta-se à água 5 cm.³ do soluto de acetato de potassio, em partes iguais, depois 5, 10, 15 cm.³ do soluto de cloreto de bario, saturado a frio, de maneira a ficar em excesso. Depois deita-se ácido clorídrico gota a gota, de maneira a tornar a dar ao papel a côr vermelha persistente. Agita-se um momento para fazer desprender o gaz carbonico, e deixa-se, por fim, arrefecer em repouso durante, pelo menos, 2 horas.

Então, verificado o excesso de barita, passa-se por um filtro de análise sem prégas, em presença do polpa de papel Berzelius (2). O residuo recolhido, lavado e enxugado, é calcinado, e as cinzas, trazidas para um cadinho de platina, são aí tratadas por ácido sulfúrico puro. Por fim, cobre-se o cadinho com uma placa de vidro coberta de cera, no qual se escreve com um estilete de osso. O vidro é arrefecido por um cilindro cheio de água; mas é melhor, segundo o conselho do dr. BLAREZ,

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1901, pág. 562.

(2) Os dois papeis devem ser isentos de fluor.

fechar a sua base com uma membrana de caúchu e estabelecer nela uma corrente de água fria ⁽¹⁾. A duração do aquecimento, em média de 1 hora e meia, deve prolongar-se quando os sulfatos forem muito abundantes. Reconhecemos que gravavam ainda passadas 5 horas. A presença do fluor revela-se por uma verdadeira gravura no vidro, posto a descoberto ⁽²⁾. O traço formado tem uma profundidade proporcional à dose do fluor desprendido. Quando este agente de corrosão é mais abundante, faz-se um depósito branco na gravura. O calor desenvolvido sob o cadinho deve ser sempre suficiente para volatilizar ligeiramente o ácido sulfúrico.

Todos os agentes químicos empregados exigem um prévio ensaio a branco.

Empregamos uma mistura de acetato de potássio e de clorêto de bário, porque o acetato de barita (como todos os sais barióticos dos ácidos orgânicos) recomendado pelo dr. BLAREZ para substituir acertadamente o acetato de cal, é *muito raramente* isento de fluor, mesmo quando muito bem cristalizado, e reputado puro.

Para as águas bicarbonatadas, é também útil que o gaz carbonico se desprenda, antes de separar o depósito fluoretado. E' preciso, ainda, que a acidez do meio ser *muito fraca*, sem o que pode perder-se muito fluor. Eis uma prova disso, e que tem também interesse sob o ponto de vista da formação e de composição das águas minerais: Num almofariz d'ágata trituram-se algumas grammas de spato-fluor; fervamo-lo em água clorídrica e filtremos. Se deitarmos neste líquido límpido amoniaco em excesso, separa-se um precipitado abundante. Lavemo-lo, diluamo-lo em 700 g. d'água, e numa garrafa de "sparklets",

⁽¹⁾ Bull. Soc. pharm. Bordeaux, 1904 pag. 321; ou BLAREZ, *Vins et spiritueux*, 2.^e edition; Paris, 1916, pag. 323 e 324.

⁽²⁾ Quando haja duvidas sobre a presença da gravura, ainda mesmo examinado com a lupa, basta dirigir obliquamente um raio do sol sobre a placa, e receber a imagem sobre papel branco. A menor ranhura do vidro deixa no papel uma sombra negra bem visível.

saturoemos, com dois dêstes a água de ácido carbónico. Passada uma hora, recebamos esta água gazosa num vaso de precipitados, que tenha já polpa de papel Berzelius; filtremos rigorosamente e por fim aqueçamos a banho-maria *muito lentamente*. Entre doze a vinte horas, separar-se-ão cristais cubicos, inatacaveis, sob o microscopio, pelo ácido acético. Estes cristais, em contacto com o ácido sulfurico, dão vapores que gravam maravilhosamente o vidro.

Foi applicando estes principios, com as precauções citadas, que operamos com as aguas cujos nomes se seguem. Trabalhamos sempre sobre um litro. As dosagens foram feitas por comparação com uma gama de placas gravadas previamente, por meio de doses conhecidas de fluoreto de sódio.

Na lista abaixo, segue-se a ordem que o *Annuaire des eaux minérales* de 1894 adota:

Plateau Central	Fluor expresso em NaF. (g. por litro)
Morvan, Bourbon-Lancy (Saône-et-Loire)	0,005 (Lymbe)
Beaujolais, Saint-Galmier (Loire), Badoit.	0,007 (Badoit)
— Saint-Alban (Loire)	0,005
Bourbonnais, Bourbon-l'Archambault (Allier)	0,005
— Nérís (Allier).	0,007 (César)
— Evaux (Creuse)	0,009
Nivernais, Pougues (Nièvre)	0,005 (Saint-Léger)
Grupe de Vichy A— Grande-Grille (Allier)	0,018
B— Puits-Chomel	0,010
C— Lucas.	0,015
D— Hauterive	0,018
E— Céléstins	0,015
F— Dames	0,005
G— Parc	0,018
H— Lardy	0,018

I — Hôpital . . .	0,018
J — Cusset Andrean . . .	0,014
K — St. Yorre . . .	0,017
Chateldon (Puy-de-Dôme) . . .	0,009

Les puis

Chatelguyon	0,009	(Gulubler)
Royat-Saint Marc	0,005	(Saint Marc)
César	0,002	César
Chateauneuf	0,005	
Mont-Dore Madeleine	0,005	
Mont-Dore Bardou	0,003	
La Bourboule Choussy	0,005	(Choussy)
Saint-Nectaire-le-Haut (Puy-de-Dôme)	0,015	
Cantal-Vic-sur-Cère (Cantal)	0,005	
— Teissières-les-Bouillies (Cantal)	0,005	
Groupe de Vals A. Saint-Jean (Ardèche)	0,002	(Saint-Jean)
Vivarais — B. Madeleine	0,002	(Madeleine)
— — C. Favorite	0,005	(Favorite)
— — D. Impératrice	0,003	
— — E. Rigolette	0,002	
— — F. Vivaraises n.º 1	0,006	
— — G. — n.º 3	0,004	
— — Gondillac (Drôme)	0,005	
Rouergue Cransac (Aveyron)	0,005	
Montagne Noire A. Lamalou (Hérault)	0,005	(Usclande)
— — B. — —	0,002	(Bourges)
— — C. — —	0,006	(Marie)
— — Balaruc	0,007	

Vosges	Plombières savonneuses	0,008
—	Dames	0,012
—	Crucifix	0,012
—	Contrexville	0,009
—	A. Luxeuil (Haute-Marne)	
	Grain Bain	0,006
—	B. — — — — —	
	Ferrugineuse.	0,001
—	C. — — — — —	
	Dames.	0,007
—	D. — — — — —	
	Hygie	0,001
—	Bourbonne-les-Bains(Haute-Marne)	0,009
—	Bussang	0,005
Jura	Allevard (Isère)	0,005
—	Uriage —	Nada
Alpes	A. Aix-les-Bains (Savoie)	
	Deur Reines	Nada
	B. — — — — —, source	
	soufre	0,004
	Challes (Savoie).	0,014
Pyrénées	A. Canterets (H. ^{tes} Pyr.)	
	la Raillière	0,002
	B. — — — — — (César)	0,002
	Barèges (Bordeu)	0,004
	A. Bagn.-Luchon (Pré)	0,014
	B. — — — — — (Bayon)	0,012
	C. — — — — — (La Grotte)	0,012
	D. — — — — — (Bordeu)	0,012
Ax-les-Thermes	(Ariège)A.(Pilhes)	0,005
—	— B. Bainfort	0,010
—	— C. Bleue	0,004
—	— D. Vignerie	0,010
—	— E. Alcaline	0,005
—	— F. Abeilles	0,004
Bagnères-Big.	(H. ^{tes} P.) Labassère	0,013
—	— La Peyrie	0,010

—	—	Salut . . .	0,005
—	—	Salies. . .	0,005
Le Boulou (Pyr.-Or.)	Boulou . . .		0,005
	Clémentine . . .		0,005
Aulus (Ariège)	A. Darmagnac . . .		0,005
—	B. Ferrugineuse . . .		0,005
—	C. Trois Césars . . .		0,002
—	D. Bacqué . . .		0,002
Pyrenées—Bonnes (Basses-Pyr.)	source Vieille		0,012
Corbières—Alet (Aude)	Communa- nale		0,003
Béarn—Salies-de-Bearn.	Eaux mères des salines		0,003
—	Dax (Landes)		0,009 (Source chaude)
Corse—Orezza			0,003
Bocage normand—Bagnoles de l'Orme		Nada-(Grandes sources)	
—	—	Nada-(Sources Fées)	
La Plaine—Vittel (Vosges)	grande source		0,001
—	—	sour- ce salée	0,001
Savoie—Evian (Haute-Saône)	Ca- chat		0,010
Quercy—Miers (Lot)			0,009
Océan—Eau de mer (Arcachon)			0,012
Hunyadi Janos			0,005

Conclusões—Eis aqui, pois, 93 amostras de águas minerais naturais, entre as quais figura a água do mar, em que pesquisámos o fluor. Como êste ensaio representa, até para os mais habituados, uma certa contingência, a maior parte das amostras fôram analisadas várias vezes.

Acabámos de vêr que a presença do fluor é quási geral, pois apenas 5 nascentes deram resultados negativos. Nas outras a gravura é manifesta. Operando por comparação com a gama

das placas, vê-se que a média do fluor, expresso em fluoreto de sódio, é 0,0007 por litro. Mas esta média desceria a 0,005 se não fizéssemos intervir no número as águas bicarbonatadas e certas águas sulfurosas.

Posto que, no nosso modo de operar, a sílica seja pouco retida, não é menos verdade que ela deve reduzir ainda as doses citadas. Acontece isto, sobretudo, quando ela atinge 0,175 por litro, como nas de Mont-Dore (1); ou 0,130 em Sant-Nectaire; 0,120 em Chatelguyon; 0,093 em Luchon; 0,090 em Royat; 0,060 em Vichy.

Apesar disso, o grau de alcalinidade da água parece estar em estreita relação com o de fluor desprendido. O grupo de Vichy oferece um exemplo frisante disso, pois que a média das onze nascentes analisadas é de 0,015, isto é, o triplo da média geral.

Notem-se ainda as diferenças que apresentam, entre as sulfurosas, Challes com 0,014 contra Luchon com 0,012; Ax com a sua média de 0,006; Cauterets com 0,003; e Uriage sem nada.

Quanto às águas de meza bicarbonatadas calcareas, o fluor existe nelas em toda a parte, mas com 0,005, como média geral.

Emfim, no momento em que a água do mar entra francamente na terapêutica interna, não esqueçamos que, devendo conter em dissolução todas as espécies químicas do globo, nos aparece com os seus 0,012 de fluoretos por litro.

E' talvez ocasião de dizer que a nossa água tinha sido colhida há muito poucos dias, e guardada em garrafas bem fechadas, para lhe conservar todo o seu ácido carbónico natural. O exemplo de Nérís, onde mostrámos, outróra, que a desmineralisação se dava à medida que o ácido carbónico se perdia, merece ser tido em consideração a este propósito. Mas, tomar-se

(1) Onde a nascente Madeleine nada deu pelo nosso método ordinário, emquanto revelou 0,004 a 0,005 depois da separação da sílica, mas por via alcalina.

há mais ainda em consideração a nossa experiência com a garrafa dos "sparklets,,.

Na realidade nela vê-se melhor o papel do ácido carbónico na génese das águas minerais, e a sorte que espera os seus elementos constituintes quando êste ácido se desprende. Tudo isto deve ser tido em consideração pelos que prescrevem, guardam ou empregam as águas minerais, medicamentos naturais, cuja composição dia a dia se revela mais complexa.

(Versão do *Journal de Pharmacie et de Chimie*, de 1 de Março de 1907).

A apreciação rápida da origem das aguas minerais

(Aquametria)

POR

FERREIRA DA SILVA

Uma análise completa das aguas minerais exige determinações analíticas muito variadas e que tem de ser repetidas, para se aquilatar da exatidão do método de doseamento escolhido. Carece hoje em dia de ser acompanhado de reconhecimentos de ordem física, de grande valor e significação, por se acharem relacionados com o grau de mineralisação, tais como: o índice de refração, a conductibilidade eléctrica, a crioscopia ou observação do ponto de congelação, etc. Ainda ha que proceder a pesquisas bacteriológicas, para se avaliar com precisão da pureza biológica da água. É, pois, um trabalho de largo folego este estudo analítico completo de uma nascente mineral, que exige atenção diuturna e largo tempo.

A par dêsse reconhecimento minucioso, demorado e com-

plicado, preocupam-se modernamente os químicos e higienistas em fixar as bases de métodos rápidos e simples, tendo especialmente em vista determinar se uma água dada como de certa origem é realmente da procedencia com que é apresentada, e apurar a relativa constância dela, ou as suas variações com as estações, etc. Dentre os professores que se tem ocupado do problema, consignamos os srs. drs. ED. BONJEAN, chefe do laboratorio do Conselho de higiene de França e o dr. F. BORDAS, chefe do serviço dos Laboratorios do Ministerio das Finanças de França. Os trabalhos do primeiro são de 1909 ⁽¹⁾ e os do segundo de 1914. ⁽²⁾.

A identificação nas aguas minerais pode fazer-se determinando certas constantes físicas e químicas, ou só algumas de natureza puramente química.

Destas ultimas se ocupa especialmente o Dr. BONJEAN.

As que mais se prestam à caracterisação rápida de uma água são: a *dureza*, a *alcalinidade*, a cifra dos *cloretos* e a dos *nitratos*.

A *dureza total e permanente* das aguas far-se-ha em regra pelo método francês de BOUTRON e BOUDET, descrito nos compêndios e tratados de analise. O analista deve sempre verificar se o seu líquido hidrotimétrico está bem certo ou normalisado e usar da burêta hidrotimétrica ⁽³⁾.

Pode determinar-se o grau de dureza, usando de uma burêta dividida em $\frac{1}{10}$ de cm^3 . Determina-se primeiro o número n de $\frac{1}{10}$ de cm^3 de líquido hidrotimétrico necessario para produzir espuma persistente num volume conhecido, 40 cm^3 por exemplo, do soluto normal de cloreto de calcio, de cloreto ou azotato de bario ⁽⁴⁾. Faz-se depois uma determinação semelhante com um volume igual de água a examinar, e toma-se nota do numero p de $\frac{1}{10}$ de cm^3 de soluto hidrotimétrico neces-

⁽¹⁾ *Annales des falsifications*, t. II 1909, pag. 315-318.

⁽²⁾ *Idem*, t. VII, 1914, pag. 387-407.

⁽³⁾ FERREIRA DA SILVA, *Análise quantitativa*; 3.^a edição; Pôrto, 1907 pag. 63-73.

⁽⁴⁾ O soluto normal de cloreto de calcio contém 0,25 g. por litro deste sal; o soluto de cloreto de bario equivalente é a 0,550 g. por litro; e o de azotato de bario a 0,5894 g. per litro.

sario para produzir a espuma persistente. A dureza da água a examinar, expressa em graus franceses, é $X = 22 \times \frac{p}{n}$.

Nas análises a que tenho procedido nas aguas minerais, quer alcalinas, quer sulfureas, do país, tenho determinado sempre a *alcalinidade*, apurando assim dados de interesse a respeito da mineralisação delas.

Assim, dentre as aguas sulfureas, a mais alcalina é a da nascente da Torre em Entre-os-Rios; e, entre as alcalinas, as da região de Vidago e Pedras Salgadas mais ou menos se distinguem umas das outras pela cifra de alcalinidade.

A determinação química de alcalinidade faz-se rapidamente por meio de um soluto decinormal de ácido sulfurico que se lança em excesso na agua, determinando depois o excedente pelo soluto tambem decinormal de soda caustica, e usando como reagente indicador o tornesol sensível, ou, melhor, a fenolftaleina a quente.

O sr. dr. BONJEAN faz a determinação a frio, empregando como indicador o metilorange.

A alcalinidade, que nós costumavamos exprimir no ácido sulfurico H^2SO^4 equivalente, exprime-a BONJEAN em carbonato de calcio $CaCO^3$ ou em carbonato de sodio Na^2CO^3 . Segundo as deliberações da conferencia internacional de 1910, deve de preferencia representar-se a alcalinidade referida ao litro de agua em $cm.^3$ de soluto normal ou decinormal necessarios para a neutralisação.

A determinação quantitativa dos *cloretos* faz-se pelo método volumetrico de MOHR, usando do soluto decinormal de azotato de prata e servindo de indicador o cromato de potassio. É preciso operar sempre sobre a agua neutralisada.

O método colorimetrico de doseamento dos *nitratos* de GRANDVAL e LAJOUX presta-se a ser empregado como método rapido: opera-se geralmente sobre o resíduo recente e frio da evaporação de $10 cm.^3$ de agua.

Estas quatro determinações de: *dureza*, *alcalinidade*, *cloretos* e *nitratos* são geralmente suficientes para difinir esta ou aquela agua como de certa origem.

Se ainda houver alguma incerteza, far-se-ha o doseamento

ponderal dos *sulfatos*, sob a fórma de sulfato de bario, operando em 100 cm.³ de agua ou mais, e de acordo com as normas conhecidas (1).

Propõe BONJEAN a este sistema de identificar e caracterizar as aguas minerais o nome de *aquametria*.

Este sistema está destinado a prestar grandes serviços aos médicos directores das estações de aguas minerais, permitindo avaliar o grau de constancia de mineralisação, as variações de que são susceptíveis e os defeitos de captagem, por mistura com aguas superficiais.

Instrumento simples e portátil para dividir um segmento rectilíneo em partes iguais: sua construção, uso e applicações práticas

POR

ÁLVARO R. MACHADO

Prof. da física e química no Liceu Rodrigues de Freitas e 1.º assistente de física
na Faculdade de Ciências do Pôrto

A presente nota tem por fim a apresentação dum simples instrumento (fig. 1), que imaginei e fiz construir na Oficina anexa ao Laboratório de Física da Faculdade de Ciências do Pôrto, destinado a medir num objecto a distância entre dois pontos no mesmo plano e, consecutivamente, dividi-la num certo número de partes iguais.

O mesmo aparelho poderá ser usado como um esquadro de paralelas, para traçar rectas a distância dada, quadricular o papel com precisão, construir escalas de transversais, etc. Poderá, por isso, convir-lhe o nome de *escalógrafo*.

Pôsto que não veja no aparelho grande originalidade de invenção, parece-me que poderá ter applicações práticas úteis, algumas das quais desde logo apontarei, após a explicação do princípio da sua construção e manejo geral.

(1) FERREIRA DA SILVA, *Análise quantitativa*, 3.ª edição, já citada, p. 24.

Nasceu a idéa da vista que se me deparou dum outro instrumento, corrente nas mãos dos desenhadores de máquinas, conhecido pelo nome francês de *hachureur* e que nós poderíamos traduzir para português por *traçador de paralelas equidistantes*, porque é êste o seu uso habitual, applicando o princípio geométrico de que duas perpendiculares à mesma recta são paralelas entre si, com auxílio da régua e do esquadro.

O vulgar *hachureur* foi, habilmente, usado por um carpinteiro, o snr. Manuel Pereira, empregado da Faculdade Técnica, quando o ano passado o encarreguei de confeccionar e graduar uma prancheta para um barómetro de Torricelli, que construimos para o ensino de física na 3.^a classe do Liceu de Rodrigues de Freitas.

Faz-se a tracejação em centímetros, marcando directamente a distância dos dois primeiros traços e depois usando o *hachureur* como no sombreamento a traço, pelo avanço successivo do esquadro e da régua, com duas esperas a distância igual ao cateto menor, mais 1 cm. Os extremos do cateto menor batem contra aquelas esperas, deslizando ao longo da régua.

E' êste, fundamentalmente, o processo de usar o aparelho que proponho (fig. 1), depois de modificado pela adjunção de duas divisões em milímetros, uma na régua AB e outra na régua CD, que representa o esquadro, tornado temporariamente solidário com aquela e assim pode medir, por si, o segmento ou a distância entre dois pontos.

O modêlo do escalógrafo presente é constituído por duas régua de madeira e metal, AB e CD (fig. 2), de cêrca 33.3.0,4 centímetros, divididas em mm. num dos bordos, com a máquina de dividir rectas (¹).

Estas régua articulam-se, de modo a poderem-se mover perpendicularmente uma á outra, com intervalos regulados.

Uma das régua AB tem fixa numa extremidade uma espera metálica E, cujo tópo, perpendicular à linha do bordo da régua em que está a graduação, corresponde ao zero desta.

(¹) *Estudo e uso da máquina de dividir rectas*, art. da obra em publicação: *Instruções para trabalhos no Laboratório de Física da Faculdade de Ciências do Porto*.

A mesma régua tem praticada, ao longo da sua parte média, uma fenda rectangular, mais larga na parte de baixo do que de cima (fig. 1 a 3). Através desta fenda passa a haste dum parafuso, fixo numa pequena lingueta H, da largura da fenda na face

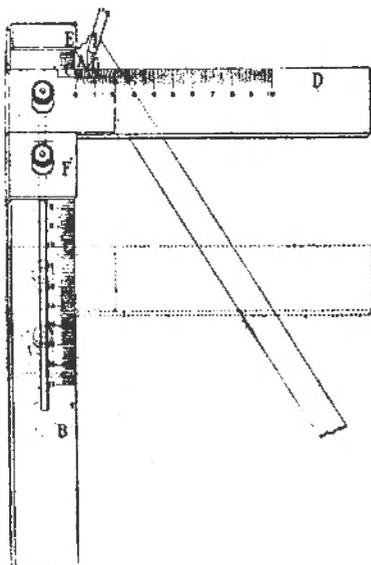


Fig. 1

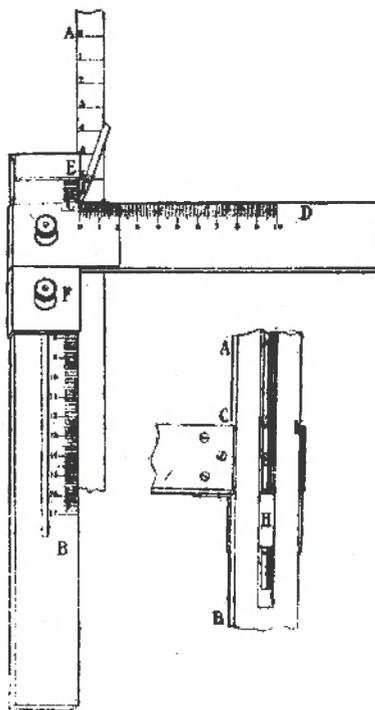


Fig. 2

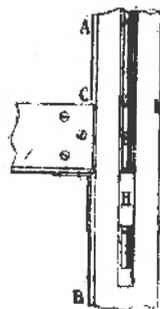


Fig. 3

inferior, na qual está embutida. Do lado da face superior da régua, o parafuso tem uma porca de fixação F, para um cursor que desliza sobre a graduação e perpendicularmente a ela.

A outra régua CD tem, num extremo, uma abraçadeira metálica K, com uma pequena mola de pressão para se conservar sempre normal ao bordo dividido da régua anterior e com o zero da sua graduação em perfeita coincidência com esse bordo.

Assim está descrito todo o aparelho e, implicitamente, in-

dicados os cuidados que deve haver na sua construção, aliás simples. O hábil preparador do Laboratório de Física da Faculdade de Ciências, snr. Eduardo Castro, escrupulizou bastante na construção do modelo presente.

Vejam agora qual é o princípio e o modo de manipular o escalógrafo.

Seja a (fig. 1) um segmento duma tira de papel, pouco maior do que b centímetros, que se quer dividir neste mesmo número b de partes iguais, por exemplo 10. Desaperta-se a porca do parafuso F do cursor e corre-se a régua BC , até o bordo biselado da abraçadeira C coincidir com a divisão b centímetros da escala AB .

Coloca-se o segmento a medir obliquamente sob as duas réguas em esquadria, de modo que um extremo daquele segmento coincida com o zero da escala AB e o outro extremo com o bordo de CD .

Para marcar simplesmente o comprimento arbitrário c , conserva-se o segmento no seu lugar; desloca-se a régua CD até o seu bordo biselado coincidir com o primeiro dos centímetros de AB ; atrás dele desloca-se o cursor F , fixando êste pela porca respectiva, para evitar êrro no ajustamento. Com um lápis, ou estilete, encostado ao bordo de CD marca-se o ponto correspondente ao primeiro traço divisionário do segmento.

Torna-se êste segmento paralelo ao bordo de AB em que está a escala, ficando o extremo em coincidência com o zero desta. Avança-se com a régua AB até o seu bordo passar pelo ponto marcado, e desloca-se atrás da régua o cursor, fixando em seguida novamente a porca do parafuso F .

Para fazer a divisão do segmento a em partes iguais a c , conserva-se o esquadro assim preparado e com o bordo graduado da régua AB paralelo ao segmento, ficando a origem dêste em correspondência com o zero. Encostando a régua CD contra a espera E , e, firmando-a com a mão esquerda contra o papel, marca-se o traço do 0 da escala, encostando o lápis ou tira-linhas ao longo do bordo de CD na extensão que se quiser, avaliando-a pela sua graduação milimétrica. Mantêm-se a régua AB firme contra o papel, por pressão da mão esquerda e desloca-se a régua CD até ao contacto com o cursor F . Marca-se en-

tão o traço de 1, do mesmo modo e dando-lhe o comprimento que se desejar com auxílio da régua CD.

Para marcar o traço de 2, faz-se pressão na régua CD com a mão direita e move-se AB até a espera E bater contra o cursor C; em seguida faz-se pressão, com a mão esquerda sobre a régua AB e desloca-se, com a direita, CD até bater o cursor C no bordo do cursor E; então é que se dá o traço divisionário, como anteriormente.

Repete-se esta manobra, automaticamente, para marcar os traços divisionários seguintes duma escala.

Os traços divisionários, de 5 em 5, ou de 10 em 10, deverão ser maiores do que os restantes, o que se consegue guiando-nos pela divisão da régua CD. Porém, para isto se fazer com maior regularidade, convirá traçar a lápis, linhas paralelas que limitem os traços de diferentes grandezas, os quais depois da gradação feita se apagam.

Evidentemente que as considerações precedentes se aplicam à divisão dum segmento em partes da ordem do meio-centímetro, do milímetro ou até menores do que estes, apreciando por estimativa na escala do aparelho, as fracções do milímetro.

Dum modo geral, sabida a ordem de grandeza do segmento a , faça-se o seu quociente $c = a/b$ pelo número b de partes em que se deseja dividir. Afaste-se primitivamente a régua CD do zero de AB uma distância $a' = bc'$, sendo $c' < c$, e pratiquem-se as operações como no caso particular que considerámos, para a marcação dos extremos da primeira parte e depois para a marcação dos traços restantes da escala.

Se o valor de cada parte da escala é indicado em milímetros ou fracções, dispensa-se, evidentemente, a operação prévia da marcação da primeira parte. Ajusta-se logo a régua AB ao longo do segmento a dividir e estando o bordo graduado de CD em correspondência com o traço do número dado da régua AB, põe-se o cursor E em contacto com aquela régua. Depois, procede-se ao tracejamento como anteriormente.

Assim estamos munidos duma máquina de dividir rectas mais simples e muito menos custosa do que a máquina de dividir clássica, com parafuso micrométrico e acessórios. Se esta presta excelentes serviços, para proceder a divisões rigorosas

dum segmento em milímetros ou fracções, coisa que tantas vezes é necessária num laboratório de física, química, etc., para a fabricação ou reparação de instrumentos de precisão, o aparelho que apresento bastará para alguns daqueles usos, em que não seja necessária tanta precisão.

Realiza êle, a meu ver, uma mecanequiação simples de princípios geométricos que os alunos dos nossos liceus começam a estudar na 3.^a classe e parece-me que poderá ter lugar nos laboratórios escolares, ao lado doutros congêneres que homens eminentes na sciência, como Ostwald e Bouasse não desdenham de aconselhar (1).

Além disso, poderá encontrar aplicações nas artes e indústrias, sempre que se trate de dividir, com aproximação do milímetro, um segmento em partes iguais.

O aparelho é de si muito portátil, pois que a régua CD articula-se ou desarticula-se de AB, por um ligeiro movimento de inclinação e pressão para prender ou desprender a mola H.

O aparelho poderá servir para os usos habituais do *hachureur*, do qual derivou, mas, agora, com apreciação quantitativa da distância entre os traços.

Poderá ter outras aplicações derivadas desta. Assim se poderá quadricular o papel em milímetros, duplos milímetros, etc., próprio para os traços de gráficos.

Resume-se isto em traçar paralelas equidistantes. Portanto, basta tomar a distância desejada entre o bordo graduado da régua CD e o zero de AB, fixar o cursor F encostado ao outro bordo de CD e com o aparelho como esquadro da maneira indicada.

Uma outra aplicação interessante do simples aparelho que apresento está na construção das escalas de transversais, quer destinadas às avaliações ordinárias das décimas de milímetros dum comprimento tomado entre as pontas dum compasso (2), quer

(1) Cf. *Manuel Pratique des mesures physico-chimiques*, par W. Ostwald et Luther, pág. 38 e seg.—*Construction, description et emploi des appareils de mesures et d'observation*, par M. Bouasse, pág. 133 e 134.

(2) *Princípio e uso das escalas de transversais em Elementos de Física Geral*, por J. SOUSA GOMES e ALVARO MACHADO, 3.^a edição a pág. 21. Porto 1918.

para avaliar indirectamente a distância entre dois pontos numa carta geográfica desenhando uma escala dada, quer ainda para a comparação de certas quantidades expressas em sistema de unidades diversas, como tantas vezes é preciso fazer nos exercícios de física (¹).

Geralmente, a conversão da medida duma grandeza feita com uma unidade noutra unidade, faz-se pelo cálculo, multiplicando o número que exprime a grandeza na primeira unidade

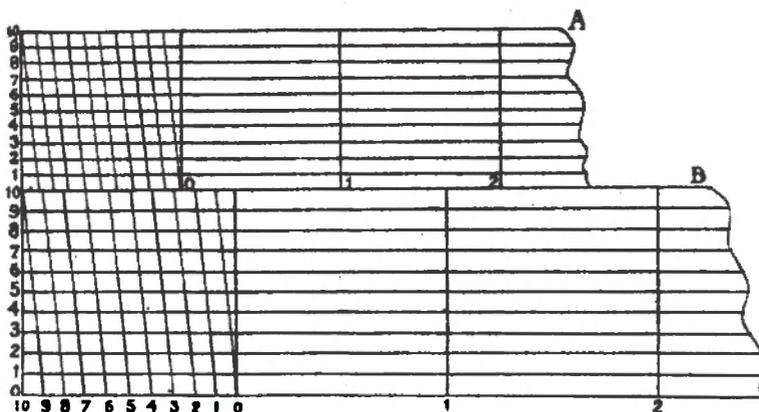


Fig. 4

por um factor conhecido, que se relaciona com a segunda unidade (fig. 4).

Quando esta comparação não exige grande rigor, pode fazer-se mecânicamente até três algarismos com escalas de transversais associadas, representando as suas divisões segmentos proporcionais às diferentes unidades de comprimento, área, volume, velocidade, força, pressão, trabalho, etc.

Constituídas as escalas, o problema prático consiste em tomar o comprimento correspondente ao número dado na escala da unidade usada na medida e aplicar êsse comprimento na escala em cuja unidade se deseja converter.

Para concretizar, suponhamos que se trata da potência

(¹) *Comparative Scale for Computation of quantities*, a pág. 95 de *Elementary course of Physics*, par J. C. P. ALDOIS, London, 1907.

dinâmica, pretendendo-se converter, watts ou quilowatts em cavalos-vapor ou vice-versa os factores de conversão são: 1 quilowatt = 0,00134 cav.-vap. ou 1 cav.-vap. = 1,36; 1 cav.-vap. = 735 watts = 0,735 quilowatts. Para fazer o cálculo gráficamente constroem-se duas escalas de transversais (fig. 4), cujos valores das unidades principais da divisão estejam entre si como 20:15. Com a régua AB traça-se um segmento. Com CD, ajustada como ficou dito, à distância conveniente do zero de AB traçam-se perpendicularmente as divisões principais daquele segmento. As paralelas a êste, a distâncias iguais, mas arbitrárias, traçam-se do mesmo modo, dando primitivamente um intervalo escolhido entre o bordo de CD e o zero de AB. As divisões secundárias anteriores ao zero e iguais a décimas das principais, traçam-se como no caso geral.

Para traçar as diagonais, servimo-nos das duas régua, formando um esquadro á maneira ordinária.

Referimo-nos á divisão dum segmento traçado num plano de papel ou de cartolina. Mas, se se tratar de gradações de densímetros, termómetros, tubos cilíndricos, eudiómetros, etc., convêm anexar-lhe uma prancheta, com cavidades ou rasgos onde se introduzam êsses objectos a dividir, de modo que fiquem rasantos com a superfície da prancheta, a que se prendem por pinças, como as usadas na platina do microscópio, etc.

Tratando-se de qualquer objecto para que não haja cavidade própria, não será difficil improvisar uma disposição para o conter nas condições referidas.

Tratando-se de divisões em metal, podem fazer-se directamente, usando um buril próprio. Também se pode cobrir a superfície do metal com uma camada de cêra ou parafina, descobrindo nele a escala e atacar consecutivamente as partes descobertas com um ácido, por exemplo, nítrico.

Tratando-se de vidro, pode fazer-se a gradação directa com um diamante. Mas, geralmente, faz-se indirectamente, cobrindo o vidro com um induto e atacando as partes descobertas com ácido fluorídrico.

Le fluor dans les eaux minérales de Portugal et d'Espagne (1)

PAR

MM. A. J. FERREIRA DA SILVA ET ALBERTO D'AGUIAR

(1899)

Sous ce titre nous avons publié, au 1^{er} mai 1899 dans un journal médical portugais (2), une première note que nous jugeons intéressant de reproduire dans ce recueil avec quelques petites améliorations, parce qu'elle jette, ce nous semble, quelque lumière sur le point soulevé dans les *Comptes rendus* de la même date par M. F. PARMENTIER (3) dans la note "Sur le fluor supposé contenu dans certaines eaux minérales,,.

Voici la note.

I

"Le fluor a été pour la première fois reconnu et dosé par BERZELIUS dans les eaux célèbres de Karlsbad; d'autres chimistes le trouvèrent plus tard dans quelques sources: on doit citer surtout les investigations de NICKLÈS sur le fluor dans les eaux de PLOMBIÈRES,,.

"Il est certain, cependant, que, selon les analyses publiées, le fluor apparaît en vestiges ou en quantités très petites,,.

"Parmi nos eaux minérales, celle du Gerez est remarquable par la quantité de ce minéralisateur, selon l'analyse de M. SOUSA REIS (1885). M. le dr. RICARDO JORGE, qui a étudié ces eaux d'une manière très approfondie, les classifie comme les plus fluorurées de l'Europe, et fait remarquer que le Gerez est quatre fois plus riche em fluor que Karlsbad (4),,.

(1) Damos novamente publicidade a esta nota, inserida no *Bulletin de la Société Chimique de France*, 3.^e série, t. XXI, *Mémoires*, 1899, pag. 887-890, há uns vinte anos, porque ela consigna alguns dados interessantes. O problema analítico da determinação do fluor nas águas minerais está hoje muito mais elucidado. depois das pesquisas dos drs. CARLES e BLAREZ e principalmente do prof. ARMAND GAUTIER e CLAUSMANN. (*Nota da Red.*).

(2) *A Medicina Moderna*, maio de 1899, p. 280-281; Porto.

(3) *Comptes rendus*, n.º 18, 1^{er} mai 1899, p. 1100-1101.

(4) RICARDO JORGE, *Caldas do Gerez. O Gerez Thermal*. Porto, 1891, p. 52.

“Le savant professeur n’a pas seulement établi, sous ce point de vue, le parallèle des sources célèbres de Gerez avec les autres sources minérales congénères de l’Europe; il a aussi fait connaître par des recherches expérimentales (1886) (1) l’action thérapeutique des fluorures alcalins; et il a éclairci ainsi le mystère qui enveloppait l’action salutaire de ces eaux”.

“Un de nous ayant été chargé de faire l’analyse de la source Campilho, à Vidago, a remarqué aussi dans cette source la présence du fluor en quantité bien supérieure à celle que l’analyse des autres sources du nord du Portugal faisait connaître; et nous avons pu même le doser, dosage que nous espérons réitérer par des méthodes nouvelles et plus précises”.

“Voici les doses de fluor par litre trouvées dans les deux eaux, exprimés en NaF”.

Eaux portugaises fluorurées

Gerez	0g,022880 (SOUSA REIS) (2)
Vidago (source Campilho)	0,000942 (FERREIRA DA SILVA)

II

“En Espagne, la question de l’existence du fluor dans les eaux minérales fut étudiée par le dr. JOSEPH CASARES GIL, dans un mémoire présenté à l’Académie Royale des Sciences et des Arts de Barcelone, dans une note qui a la date du 16 avril 1896 et se trouve publiée dans le *Bulletin* de la même Académie, du mois avril de l’année dernière”.

(3) “Chargé de l’analyse de deux sources d’eaux sulfureuses, une chaude et une autre froide, existantes dans la province de Lugo, dans la ville du même nom, et à Guitiriz, M. le dr. CA-

(1) *Trabalhos experimentaes e clinicos sobre os fluoretos alcalinos (Medicina Contemporanea, 1886; e Caldas do Gerez, Porto, 1888, in fine).*

(2) Recentemente tem sido feitas novas determinações, pelo método do Snrs. GAUTIER e CLAUSMANN. *Nota do Red.*

(3) *Boletín de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona, t. I, abril de 1898, n.º 20, p. 420-424.*

SARES GIL a trouvé les résultats suivants, exprimés aussi en NaF par litre:

Eaux espagnoles fluorurées

Lugo	Gr. 0,242
Guitiriz	0. 0,234

“Le même chimiste a pensé, et avec raison, que, la proportion de fluor dans les deux sources étant si remarquable, ce fluor pourrait être reconnu sans recourir, comme c’est l’usage, au résidu d’évaporation de beaucoup de litres; et il a imaginé pour cela un appareil par lequel on détermine la présence du fluor par la production de silice gélatineuse, qui résulte de la transformation du fluorure de silicium, dans lequel on peut transformer tout le fluor de l’eau minérale, (1); il a pu obtenir un anneau de silice bien net en opérant seulement sur 500 cm.³ de ces eaux.,

“L’auteur cité assure que le fluor se trouve dans beaucoup d’eaux minérales en quantités bien supérieures à celles que jusqu’à présent on avait fait remarquer, et que, de ce côté, il faut procéder à la révision de quelques analyses. On peut affirmer que le fluor existe en remarquable proportion dans diverses sources alcalines et sulfureuses de la Gallice (Verin. Molgas, Burgas de Orense, Carballo, Carballino, Caldellas de Tuy, Caldas de Reyes, Catoira et dans celle de Contrexéville, en France, (2).

III

“Comment se fait-il que jusqu’à présent l’existence du fluor dans ces eaux n’avait pas été remarquée?

“L’auteur répond que quelquefois on ne cherchait pas cet

(1) Le dr. CASARES GIL décrit son appareil dans une note envoyée à R. FRESSENIUS et publiée dans le *Zeitschrift für analytische Chemie* (t. 24, p. 546). [Este aparelho está descrito nesta *Revista*, t. II (1906), p. 125. (*Nota da Red.*)]

(2) Veja-se a interessante nota do snr. dr. CASARES GIL, publicada no II vol. (1906), desta *Revista*, sob o título -- “*Sobre a presença de notáveis quantidades de fluor em muitas águas minerais da cordilheira dos Pyreneus e na água de um Geyser do parque de Yellowstone.* (*Nota da Red.*)”

élément minéralisateur, parce que l'on croyait sa présence rare et de peu d'intérêt; quelquefois, on ne le rencontrait pas à cause du procédé inexact de recherche, qu'on trouvait par erreur typographique dans les anciennes éditions du *Traité d'analyse qualitative* de FRESSENIUS, soit en allemand, soit dans les traductions françaises, et où l'on recommandait de chercher le fluor par la corrosion d'un verre par l'acide fluorhydrique, qui se dégage lorsqu'on traite le résidu de l'évaporation de l'eau (après le traitement par l'eau et précipitation par le chlorure de calcium) par l'acide sulfurique.,.

“Il est certain, cependant, que dans les eaux minérales contenant de la silice et des silicates, le précipité de fluorure de calcium se trouve associé au silicate de calcium; et dans le traitement par l'acide sulfurique concentré, ce n'est pas généralement l'acide fluorhydrique qui se dégage, alors même que les fluorures existent dans l'eau, mais le fluorure de silicium, dont l'action sur le verre est à peine appréciable. Dans les cas des eaux silicatées, la gravure d'un verre-test par l'acide fluorhydrique ne doit pas être choisie pour révéler le fluor, mais la transformation en fluorure de silicium (1).

IV

“L'existence du fluor dans les eaux minérales soulève un certain nombre de questions analytiques.

“L'une d'elles est l'exacte détermination de la silice en présence du fluor. L'autre est celle de la perte de fluor et de silice, sous forme de fluorure de silicium, qui doit se produire quand le résidu sulfaté des eaux se détermine pour contre-épreuve de l'analyse; d'où il résulte que le résidu trouvé peut devenir inférieur au résidu calculé, alors même que l'analyse soit été rigoureusement faite.

(1) L'erreur à laquelle M. CASARES GIL fait allusion se trouve encore à la 7.^e édition française de 1885 (*Traité d'analyse qualitative* de R. FRESSENIUS, p. 386) où l'on cite la réaction 146, 5, de la page 241, alors que l'on aurait dû mettre 146, 6. A l'8.^e édition de 1896 (p. 254 et 429) et à la 9.^e édition de 1897 (p. 302 et 494), l'erreur a déjà disparu.

“Il nous a paru intéressant de vérifier dans les eaux fluorurées portugaises et dans celles de Caldas da Saude (à Santo Thyrsó), analysées dernièrement par l'un de nous, la présence de la formation de l'anneau de silice d'après la méthode du dr. CASARES GIL,„.

“Nous avons vérifié l'exactitude et la sensibilité du procédé, et que des trois eaux minérales portugaises, mentionnées celles de Gerez donnent une réaction perceptible avec 250 cm.³ à peine, et celles de Campilho avec 500 cm.³ “Dans les mêmes proportions, le fluor ne se révèle pas dans les eaux de Caldas da Saude. (1)

“Nous nous proposons de continuer ces études d'hydrologie minérale, qui offrent un réel intérêt,„.

Notas das lições de Radioactividade dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa

PELO PROFESSOR

GIOVANNI COSTANZO (*)

Introdução

A descoberta feita por PIERRE e SKLODOWSKA CURIE é de tão grande alcance que não é para admirar que a Radioactividade fórme objecto duma cadeira numa escola de sciencias applicadas. As applicações das substâncias radioactivas na medicina e na industria surgiram desde do principio tão numerosas, que a Radioactividade rapidamente transpôs o dominio das sciencias puras para interessar directamente o engerheiro químico e o engerheiro de minas, e isto especialmente em Portugal, país privilegiado pela abundancia dos seus jazigos radíferos.

(1) Estas águas deram então *vestigios nítidos* de fluoreto de sódio: em análises mais recentes (1913) foi doseado este componente. (*Nota da Red.*).

(*) Devo ao captivante convite dos meus estimados colegas e amigos Drs. A. J. FERREIRA DA SILVA e ALVARO MACHADO, a publicação destas notas despretenciosas na *Revista de Química Pura e Aplicada*.

Póde-se dizer que a origem de todas as descobertas de Radioactividade foi um ponto de interrogação posto na *Révue Générale des Sciences* por HENRI POINCARÉ em janeiro de 1896: Quando os raios catodicos incidem sôbre as paredes de vidro dum tubo de Crookes, estes tornam-se fosforescentes e emitem raios de Röntgen; dar-se-ha o caso que todo corpo fosforescente emita raios de Röntgen?

HENRI BECQUEREL, filho do celebre EDMOND, ao qual tantos trabalhos se devem sôbre a fosforescencia dos corpos, occupou-se imediatamente de dar uma resposta à questão apresentada por POINCARÉ. Como o seu pai tinha achado experimentalmente que os sais de uranio são os mais proprios para estudar a fosforescencia, êle mesmo começou a experimentar empregando o sulfato de uranio. O dispositivo experimental era dos mais simples: uma chapa fotografica sensivel era envolvida em papel preto; do lado da gelatina e por cima do papel collocava-se uma porção de sulfato de uranio e expunha-se tudo ao sol durante algumas horas. Como, revelando depois a chapa BECQUEREL, a encontrou impressionada precisamente nas regiões subpostas ao sal de uranio, concluiu (*Comptes Rendus*, t. 121, p. 501; 2 de março 1896) que a fosforescencia provocada nos sais de uranio provoca por sua vez raios de Röntgen.

Repetindo a experiencia pensou colocar entre o sulfato de uranio e o papel preto uma lamina de cobre em fórma de cruz, para aclarar a penetração dos supostos raios de Röntgen emitidos pelo uranio, e tinha tudo pronto para esta nova experiencia quando à ultima hora lhe faltou o sol, o qual por desespero de BECQUEREL e por grande sorte da sciencia, continuou a ocultar-se durante mais dois dias. Foi então que BECQUEREL, sem um fim bem determinado, decidiu-se a revelar a chapa mesmo sem a desejada exposição aos raios directos do sol, e com grande surpresa sua viu reproduzida na chapa a cruz de cobre. Ainda uma vez o acaso intervinha para uma grande descoberta, mas desta vez ainda o acaso apresentava-se a quem o merecia, como tinha observado LAGRANGE!

O novo facto demonstrava ser completamente falsa a primeira conclusão de BECQUEREL; a fosforescencia não era necessaria para impressionar as chapas. Era preciso supôr que o sulfato

de uranio emitia raios *próprios* capazes de atravessar o papel preto, e não uma lamina de cobre (*C. R.*, t. 121, p. 559; 9 março 1896). Estes raios foram chamados *raios uranicos*, *raios Y* e *raios de Becquerel*.

A seguir o mesmo BECQUEREL demonstrava que " todos os sais de uranio, como tambem o uranio metálico, produziam o mesmo efeito fotografico e que, postos em presença dum corpo electrizado, provocavam a sua descarga, " (*C. R.*, t. 123, p. 855; 1896; t. 124, p. 438, 800, 1897).

Madame CURIE, aproveitando esta ultima propriedade das novas radiações, começou a pesquisar se outros corpos, além do uranio e seus compostos, emitem radiações analogas. Chegou assim a estabelecer (*C. R.*, t. 126, p. 1101, 1898) que dos corpos simples conhecidos apenas o torio emitia raios de BECQUEREL. Mas Madame CURIE tinha sido precedida na sua descoberta, sem que ela o soubesse, por G. C. SCHMIDT (*Annalen der Physik*, 65, p. 141, 1898).

A actividade dos diferentes compostos demonstrou-se sempre um fenómeno exclusivamente *atómico*, isto é, a sua intensidade era função dos atomos de uranio e de torio presentes, independentemente do seu estado de combinação ou das suas condições fisicas. Ora M.^{me} CURIE estudando a actividade dos minerios de uranio e de torio, com grande admiração sua chegou a observar que, a paridade doutras circunstancias, alguns dêles, como a calcolite, a autunite e a pechblenda, eram mais activas do que os sais puros d'uranio e do que mesmo metal. Além disso, M.^{me} CURIE preparou pelo processo de DEBRAY a calcolite artificial partindo de produtos puros, (1) e comparando a actividade desta calcolite com a da calcolite natural encontrou esta ultima cinco vezes mais activa. Estes dois resultados levavam a admitir nos ditos minerios a presença duma pequena quantidade de substancia fortemente activa. Os conjuges CURIE propuzeram-se separar esta substancia, que era impossivel avaliar pelos processos analíticos ordinários, e chegaram a estabelecer a presença do

(1) O processo consiste em misturar uma solução de nitrato de uranilo com uma solução de fosfato de cobre no acido fosforico, aquecendo entre 50° e 60°. Depois de algum tempo formam-se no liquido os cristais de calcolite.

Polonio na pechblenda, do qual prepararam concentrados (*C. R.*, t. 127, p. 175, julho 1898).

Pouco depois os mesmos CURIE, juntamente com G. BÉMONT, observaram que da pechblenda, juntamente com o bario, separa-se uma outra substancia muito activa, a que chamaram *Radio* (*C. R.*, t. 127, p. 1215, dezembro 1918).

Finalmente, em 1899, A. DEBIERNE, trabalhando sôbre resíduos de uranio que tinham servido a PIERRE CURIE e M.^{me} CURIE, descobriu nêles a existencia dum outro novo corpo activo, que chamou *actinio* (*C. R.*, t. 129, p. 593, 1899; t. 130, p. 206, 1900).

Hoje conhecemos cerca de quarenta elementos activos, de maneira que imediatamente se apresenta a pergunta: será possível encontrar logar para todos os elementos radioactivos no sistema periodico?

Tendo em conta o pequeno numero de vagas, dir-se-ia isto impossível; mas veremos que o problema está quasi resolvido.

O exame das radiações de BECQUEREL demonstrou a sua complexidade, e permitiu distinguir três tipos principais de raios que, em ordem de crescente penetração, foram chamados *raios alfa* (α), *raios beta* (β) e *raios gama* (γ). Todos os corpos que emitem êstes raios, ou alguns dêstes raios, foram chamados *radioactivos*.

Estudaremos particularmente cada uma destas radiações, mas convêm desde já saber que: *a*) os raios α são muitissimo pouco penetrantes, mais inergicos de todos e são constituídos por partículas materiais carregadas positivamente, de massa quatro vezes a do atomo de hidrogénio; veremos serem constituídas por atomos de helio; *b*) os raios β são tambem constituídos por partículas projectadas da substancia radioactiva, mas não são atomos materiais, mas sim atomos de electricidade negativa ou *electrões* cuja massa material aparente é da ordem de $\frac{1}{2000}$ da duma molecula de hidrogénio; *c*) os raios γ , que acompanham ordinariamente os raios β , não possuem nem massa material nem carga electrica.

Evidentemente, dada esta natureza das radiações, o campo electrico e magnético desviará em sentidos opostos os raios α e β , ao passo que não alterará a trajectória dos raios do terceiro tipo.

Em 1903 RUTHERFORD e SODDY (*Philosophical Magazine*, t. 4, p. 370 e 569, 1902; t. 5, p. 576, 1903) propuzeram considerar a radioactividade como uma consequência da *transmutação atomica da matéria*, pela qual os atomos se destróem com o tempo, dando origem a radiações. Esta hipótese, como se vê, exige admitir que o atomo das substancias radioactivas não é invariável, como o atomo dos outros elementos: a sua transmutação efectua-se mediante uma espécie de explosão; os destroços que desta derivam são em parte matéria inerte, em parte constituem os raios α e β .

Admitindo a teoria das transmutações, os corpos radioactivos apresentam-se-nos como corpos de peso atomico elevado que estão sujeitos a uma contínua e gradual decomposição espontanea, que naturalmente está conexas a variações inergéticas.

A rapidez com que se destrói o atomo dum elemento radioactivo varia de uma para outra substancia, e constitue uma quantidade que caracteriza a sua natureza.

Os elementos radioactivos são em geral raros, e poucos dêles foram extraídos em quantidades que atingiam a sensibilidade das nossas melhores balança, mas isto não impede o seu estudo metódico e medidas quantitativas que representam o que ha de mais sensível no campo das sciencias experimentais.

Antes de entrar directamente no assunto da radioactividade, é indispensável expôr alguns conhecimentos sôbre a passagem da electricidade atravez dos gazes e sôbre os principais fenómenos de radiação.

Aconselho muito a consulta das memórias originais que são citadas à medida da exposição; e como tratados limito-me a lembrar os seguintes, que são de importancia capital:

M.^{me} P. CURIE — *Traite de Radioactivité* — Paris, 1910.

E. RUTHERFORD — *Radioactive Substances and their Radiations* — Cambridge, 1913.

J. J. THOMSON — *Conduction of Electricity through Gases* — 2.^a edit. — Cambridge, 1906. (1)

(1) Este volume foi traduzido em francês por FRIC e FAURE e publicado por GAUTHIER-VILLARS em 1912.

- W. H. BRAGG — *Studies in Radioactivity* — London, 1912.
F. SODDY — *The Interpretation of Radium* — 3th edit. — London, 1912. (1)
The Chemistry of the Radioelementes — London, 1911. (2)
N. R. CAMPBELL — *Modern Electrical Theory* — 2.^d edit. (3)

Uma preciosa colecção de memórias foi reunida e publicada por H. ABRAHAM e P. LANGEVIN, sob o título: *Les Quantités élémentaires d'électricité — Ions, Electrons, Corpuscules* — Paris, 1905.

CAPITULO I

A passagem da electricidade atravez dos gazes

1. *Dispersão da electricidade* — Um corpo electrizado perde gradualmente a sua carga atravez do gaz que o envolve, independentemente das perdas devidas à condutibilidade dos suportes. Êste fenómeno foi estudado pela primeira vez por COULOMB, o qual tinha estabelecido (*Mem. Ac. des Sciences*, p. 612, 1875) a lei que “a dispersão da electricidade na unidade de tempo é proporcional à carga.” Ele tinha experimentado apenas no ar. MATTEUCCI em 1850 experimentou (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. 28, p. 390) a dispersão da electricidade em gazes diferentes e com diferentes pressões, chegando a dar a lei pela qual “a dispersão diminue com o diminuir da pressão do gaz, sendo a mesma para os diferentes gazes experimentados.”

Experiencias posteriores de WARBURG (*Ann. der Phys.*, t. 145, p. 578, 1872) e de BOYS (*Phil. Mag.*, t. 28, p. 14, 1899) demonstram que a velocidade da dispersão é a mesma no ar sêco e no ar humido.

Mas os físicos que mais metodicamente estudaram o assunto foram ELSTER e GEITEL, fazendo observações ao ar livre em logares diferentes e em diferentes condições meteorologicas (*Ann. der Phys.*, t. 2, p. 425, 1900). Empregavam para isto

(1) Tradução francesa de A. LÉPAPE (FELIX ALCAN, 1919).

(2) Tradução francesa de E. PHILIPPI (GAUTHIER-VILLARS, 1915).

(3) Tradução francesa de A. CORVISY (A. HERMANN & FILS, 1919).

um electroscopio de folhas; pelo abaixamento das folhas num tempo t obtinham a variação do potencial neste. Chamando $V_2 - V_1$ a esta variação, e C a capacidade electrostatica do aparelho, a velocidade de dispersão, isto é, a carga perdida na unidade de tempo, será dada por:

$$C \frac{V_2 - V_1}{t}$$

As conclusões de ELSTER e GEITEL foram as seguintes:

- 1) A dispersão da electricidade no ar livre varia com o momento e com o sítio das observações;
- 2) nos dias humidos é menor que nos dias claros;
- 3) é maior nas grandes altitudes;
- 4) nos cumes das montanhas é maior a dispersão da electricidade negativa que a da electricidade positiva;
- 5) não depende nunca da intensidade da carga;

EBERT, fazendo observações em balões até 4000 m. de altitude (*Ann. der Phys.*, t. 5, p. 718, 1901), achou que a velocidade da dispersão cresce com a altitude e que o excesso da dispersão negativa sobre a positiva passa por um máximo entre 2000 e 3000 metros, tornando-se muito pequena a altitudes superiores.

Numerosíssimos foram os estudos que seguiram a estes, e todos demonstraram que a dispersão da electricidade nos gazes é função de muitos elementos, figurando entre estes a pressão, a intensidade do campo electrico que actua, a quantidade de pó distribuida no gaz, a quantidade de vapor de água. Em particular ficou demonstrado que "no caso de vasos fechados a velocidade de dispersão aumenta com as dimensões dos vasos." Veremos as consequencias que se tiram do conhecimento deste facto.

2. *Ionização* — A condutibilidade dum gaz póde-se aumentar por muitos meios, como, por exemplo, por um conveniente aquecimento ou pela acção de algumas radiações (raios catodicos de Röntgen, das substancias radioactivas).

A condutibilidade adquirida por um gaz normal por meio dum destes agentes, vai diminuindo gradualmente quando acaba a acção imediata deles. E', porém, sempre possível fazer desapa-

recer instantaneamente a condutibilidade do gaz, obrigando-o a passar atravez duma massa de algodão de vidro ou dum tubo de vidro de diâmetro muito pequeno, ou dum liquido qualquer, ou finalmente atravez dum campo electrico bastante intenso. Este facto demonstra que a condutibilidade do gaz é devida a um agente especial, que é possível separar pelas descritas filtrações ou pela acção do campo electrico. A acção do campo electrico, em particular, faz pensar que se trate de alguma substancia misturada na massa gazosa e carregada de electricidade. Mas como a massa gazosa não dá indícios de carga electrica, deve-se pensar que a condutibilidade é devida à mistura no gaz de partículas electrizadas dos dois sinais. Esta maneira de explicar a condutibilidade dos gazes foi proposta por J. J. THOMSON e E. RUTHERFORD, aos quais é devida toda a teoria da qual esporemos apenas alguns pontos principais.

A estas particulâs electrizadas, causadoras da condutibilidade dos gazes, foi dado o nome de *iões*, por analogia com os iões dos electrolitos. Veremos que dêstes *iões gazosos* (que não se devem identificar com os *iões electrolíticos*) é possível determinar as massas e as cargas electricas.

A maior ou menor condutibilidade dum gaz é devida ao maior ou menor numero de iões nêle existentes, isto é, à sua *ionização*; portanto um gaz condutor é sempre *ionizado*.

Convêm já dizer que quando se faz atravessar um gaz por uma corrente electrica, esta não obedece, a não ser por forças electromotrices muito pequenas, à lei de Ohm; de facto observa-se que “a intensidade da corrente que atravessa um gaz ionizado, ou como se diz *a corrente de ionização*, varia com a força electromotriz e com o numero dos iões que se encontram no gaz.”

Um atomo gazoso electricamente neutro é constituido por um centro positivo no qual está concentrada toda a parte material do atomo e em volta do qual gravitam os iões negativos ou *electrões*, sendo sempre igual a zero a soma das cargas. Quando um atomo neutro é atingido por um agente ionizador, fica dividido em duas partes desiguais: uma constituida por um electrão com a carga própria $-e$, outra, que fórma o resto do atomo e que é o ião positivo, ao qual estará ligada a carga $+e$.

Evidentemente se do atomo se separam dois electrões, na parte material restante deverá apparecer a carga livre $+ 2 e$.

3. *Recombinação dos iões* — Se uma massa gazosa está permanentemente submetida a uma acção ionizadora, o numero dos iões presentes não aumenta indefinitamente, mesmo que a dita massa gazosa seja atravessada por uma corrente electrica. De facto observa-se que a condutibilidade do gaz adquire no fim dum certo tempo um determinado valor máximo que, depois de estar atingido, mantem-se invariável durante todo o tempo em que o agente ionizado continúa a actuar, resultando então um estado de *regimen*. O estado de regimen é devido ao facto que encontrando-se dois iões de sinal oposto, êles se fundem um com o outro, dando logar a uma partícula neutra (§ 2), constituindo isto o fenómeno chamado da *recombinação dos iões*. Evidentemente o estado de regimen é atingido só quando o numero de iões produzidos pelo agente ionizador, na unidade de volume da massa gazosa e na unidade de tempo, iguala o numero de iões destruidos no mesmo volume e no mesmo tempo.

Indiquemos por q o numero de iões positivos ou negativos produzidos por segundo num cm.^3 do gaz por um determinado agente e por c_1 e c_2 as concentrações relativas a cada um dos dois sinais, isto é, os numeros de iões positivos e negativos respectivamente presentes em cada cm.^3 do gaz. O numero de colisões entre iões de sinal oposto em cada segundo e em cada cm.^3 do gaz depende evidentemente dos numeros c_1 e c_2 , e podemos admitir que êste numero é proporcional ao produto $c_1 c_2$. Se o numero de colisões é

$$a \cdot c_1 \cdot c_2,$$

a constante a , que se chama *coeficiente de recombinação*, será independente do tempo e de c_1 e c_2 .

Nas hipóteses feitas, o numero de iões dos dois sinais produzidos no tempo dt será dado por

$$q \cdot dt;$$

o numero de iões destruidos no mesmo intervalo de tempo será

$$a \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot dt,$$

portanto

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= q - a \cdot c_1 \cdot c_2 \\ \frac{dc_2}{dt} &= q - a \cdot c_1 \cdot c_2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

de onde

$$\frac{d}{dt}(c_1 - c_2) = 0$$

ou

$$c_1 - c_2 = \text{constante}$$

que demonstra ser a diferença $c_1 - c_2$ independente do tempo.

Agora, inicialmente, isto é, no instante $t = 0$, o gaz não tem carga electrica, quer dizer, naquele instante é

$$c_1 = c_2,$$

portanto, pelo que acabamos de demonstrar, o mesmo será para todos os valores de t , e pôde então enunciar-se que “os iões positivos e negativos serão permanentemente em igual numero”, e escrevendo

$$c_1 = c_2 = c$$

a variação da concentração poderá indicar-se

$$\frac{dc}{dt} q = - a c^2. \quad (2)$$

A concentração poderá crescer até atingir um máximo, que será obtido quando é nula a sua variação, isto é por

$$q - a c^2 = 0$$

ou

$$c = \sqrt{\frac{q}{a}} \quad (3)$$

Atingido o máximo, o numero de iões produzido iguala o numero de iões recombinados, a condutibilidade permanece constante, se ha o estado de regímen, como já foi dito.

Teoricamente o estado de regímen, representado pela formula (3) é atingido depois de um tempo infinito. De facto, separando as variáveis em (2) obtem-se:

$$\frac{dc}{q - a c^2} = dt,$$

$$\frac{dc}{1 - \frac{a}{q} c^2} = q \cdot dt,$$

e integrando entre os limites $t_0 = 0$ e t e tendo presente que ao tempo zero é a concentração nula, isto é, $c = 0$, se ha

$$\frac{1}{2\sqrt{\frac{a}{q}}} \log \frac{1 + c\sqrt{\frac{a}{q}}}{1 - c\sqrt{\frac{a}{q}}} = q \cdot t.$$

d'onde

$$c = \sqrt{\frac{a}{q}} \cdot \frac{e^{2t\sqrt{a \cdot q}} - 1}{e^{2t\sqrt{a \cdot q}} + 1}. \quad (4)$$

Esta fórmula demonstra que o numero de iões c atinge o valor exigido pela relação (3) só quando $t = \infty$, com que o segundo factor do segundo membro se torna igual à unidade. Este limite é praticamente atingido quando o esponente

$$2t\sqrt{a \cdot q}$$

seja bastante grande, ou quando seja t muito grande em comparação com $\frac{1}{2\sqrt{a \cdot q}}$.

Consideremos agora o caso em que a acção ionizadora a partir de um certo instante desapareça. Neste caso a partir desse instante será

$$q=0$$

e a equação (2) torna-se

$$\frac{dc}{dt} = -a c^2$$

cujo integral é

$$c = \frac{1}{at + \text{constante}} \quad (5)$$

a constante de integração determina-se tendo presente que no caso actual par

$$t = 0 \quad \text{é} \quad c = \sqrt{\frac{q}{a}}$$

portanto chamando c_0 a este valor inicial de c e substituindo em (5) obtem-se:

$$c_0 = \sqrt{\frac{q}{a}} = \frac{1}{\text{constante}}$$

d'onde,

$$c = \frac{c_0}{1 + a c_0 t} \quad (6)$$

que póde escrever-se

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = a t. \quad (6')$$

Esta fórmula demonstra que a concentração dos iões a partir do momento em que acaba a acção ionizadora diminue em função do tempo segundo uma lei hiperbolica.

O tempo necessário para a concentração se tornar metade do que era inicialmente obtem-se, pondo na fórmula (6) ou (6')

$$c = \frac{c_0}{2}$$

e obtem-se:

$$t = \frac{1}{\alpha c_0}.$$

RUTHERFORD verificou por via experimental as relações (5) e (6), obtendo resultados muito proximos dos exigidos pela teoria (*Phil. Mag.*, 44, p. 422, 1897; 47, p. 109, 1899).

O valor do coeficiente de recominação α foi determinado por MC CLELLAND (*Phil. Mag.*, 46, 1898), por MC CLUNG (*Phil. Mag.*, 3, p. 283, 1902), por TOWNSEND (*Phil. Transactions Roy. Soc. A.*, 193, p. 157; 1899) e por LANGEVIN (*Thèse de doctorat*, p. 151; 1902), os quais, apesar dos métodos diferentes empregados, chegaram a resultados concordantes.

MC CLUNG, na memória que acabamos de citar, estudou a influência da pressão sobre os valores do coeficiente α e chegou à conclusão que "o coeficiente de recominação dos iões no ar é independente da pressão nos limites de 0,125 e 3 atmosferas". Mas as experiências feitas por LANGEVIN (*Ann. de Ch. et de Ph.*, t. 28, p. 289, 1903) não concordam com esta conclusão, pois parece que "o valor de α diminue rapidamente com o baixar da pressão".

THIRKILL (*Proc. Roy. Soc., A.*, 88, p. 477, 1913) experimentou com o ar, anidrido carbónico, anidrido sulfuroso, oxido azotoso e oxido de carbono, confirmando a proporcionalidade de α com a pressão para pressões compreendidas entre 100 e 800 mm. de mercúrio.

O mesmo MC CLUNG estudou (*Ph. Mag.*, 6., p. 655; 1903) o efeito da temperatura sobre os valores de α encontrando que o coeficiente de recominação aumenta rapidamente com a tem-

peratura; mas as experiências posteriores de ERIKSON (*Phil. Mag.*, 18, p. 318, 1906) e de PHILLIPS (*Proc. Roy. Soc., A.*, 83, p. 246, 1910) demonstram exactamente o contrário.

LANGEVIN observou que no cálculo era preciso ter em conta a *atração mútua dos iões de sinal oposto* o demonstrou (*Ann. de Ch. et de Ph.*, t. 28, p. 441, 1903) que neste caso o número de coloições na unidade de volume, no intervalo de tempo dt , é de

$$4\pi (k_1 + k_2) c_1 \cdot c_2 \cdot e \cdot dt.$$

em que k_1 , k_2 são dois coeficientes constantes que se chamam as *mobilidades dos iões*, respectivamente positivos e negativos, e a carga eléctrica de cada um dêles. LANGEVIN admite que a recombinação se efectua em conformidade dnma lei análoga à de GULDBERG e WAAGE (¹), sendo a velocidade da recombinação proporcional ao produto das densidades em volume das cargas positivas e negativas presentes no gaz. Indicando por p e por n respectivamente as densidades da carga positiva e negativa, será

$$p = c_1 \cdot e \qquad n = c_2 \cdot e$$

e

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha \cdot p \cdot n,$$

sendo α o *coeficiente de recombinação*, que evidentemente é igual a $\frac{\alpha}{e}$.

Se a cada colisão correspondesse uma recombinação ter-se-ia para a quantidade recombinada a relação:

$$4\pi (k_1 + k_2) c_1 \cdot c_2 \cdot e_2 \cdot dt = 4\pi (k_1 + k_2) p \cdot n \cdot dt.$$

(¹) Segundo esta lei « se num meio liquido ou gazoso os dois corpos A, B actuam um sôbre do outro, molécula por molécula, a velocidade de reacção é proporcional ao produto $CA \cdot CB$ das concentrações, isto é, ao produto das massas de A e de B contidas respectivamente na unidade de volume ».

d'onde

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = - \alpha p. n. = 4 \pi (k_1. + k_2.) p. n.$$

e seria

$$\alpha' = 4 \pi (k_1 + k_2)$$

A relação

$$\epsilon = \frac{\alpha'}{4 \pi (k_1 + k_2)}$$

representa "a relação do número das recombinações para o número das colisões que se efectuam entre iões de sinais opostos," e, se a teoria é exata, deve sempre ser

$$\epsilon < 1$$

e tanto mais próximo da unidade quanto menor fôr a mobilidade dos iões.

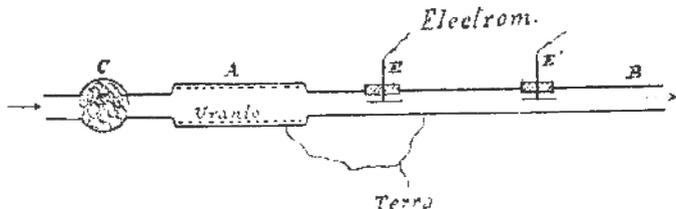
As determinações obtidas por via experimental pelo mesmo autor (*C. R.*, t. 134, p. 533, 1902) deram para ϵ no ar sêco a 17.º e sob a pressão atmosférica, um valor médio

$$\epsilon = 0,27$$

a que corresponde *uma recombinação sôbre quatro colisões* de iões de sinais opostos.

A presença de partículas em suspensão no ar aumenta muito o valor de α , como demonstram as experiências de OWENS (*Phil. Mag.*, t. 48, p. 360, 1899).

4. *Medida do coeficiente de recombinação*—Esta medida pode-se efectuar mediante o aparelho de RUTHERFORD esquematicamente representado pela seguinte figura:



(Fig. 1)

Uma corrente continua e constante de ar ou de outro gaz seco, passa através de um tubo metálico AB, bastante comprido, depois de ser filtrado por algodão em C e de ter passado sobre de uma superfície bastante grande de substância radioactiva. Esta superfície obtem-se dispondo em A um tubo de papel coberto de urânio. Não é indiferente a escolha da substância radioactiva para isto, sendo necessário empregar uma que não dê emanação; ficando assim escludos o rádio, o tório e o actínio.

Sobre o eixo geométrico do tubo acham-se colocados tantos electrodos que estão levados a um conveniente potencial, de forma que é possível medir a corrente que passa entre cada um destes electrodos e a parede do tubo que está em comunicação com a terra. Para evitar qualquer acção directa do campo eléctrico que pudesse subtrair iões, na região A do tubo está disposta, sobre a superfície activa, uma rede metálica que funciona como defeza farádica.

Se se emprega um campo eléctrico bastante intenso todos os iões que passam por E serão absorvidos de forma que não se observará corrente nos electrodos seguintes E', ... Se portanto se mede sucessivamente a corrente a diferentes distâncias de A mediante uma série de electrodos E, observar-se-ha que a sua intensidade diminue com a distância da superfície ionizadora.

Se a secção do tubo fôr bastante grande, a diminuição da condutibilidade do gaz poderá considerar-se como devida exclusivamente ao fenómeno da recombinação dos iões, podendo-se desprezar neste caso os efeitos da difusão dos iões, de que falaremos.

Para o cálculo do coeficiente α , indicamos por $c_E, c_{E'}, \dots$ respectivamente os números de iões presentes na unidade de volume (concentrações) das secções do tubo em que se encontram os electrodos E, E', ...: pela equação da recombinação (6') será:

$$\frac{1}{c_{E'}} - \frac{1}{c_E} = \alpha t \quad (8)$$

sendo t o tempo necessário para o gaz passar do electrodo E ao electrodo E'.

A intensidade da corrente determinada no electrodo E será dada por

$$i_E = c_E \cdot e \cdot V$$

indicando e a carga dum ião e V o volume do gaz uniformemente ionizado que atravessou a secção do tubo na unidade de tempo.

Análogamente no electrodo E' a intensidade da corrente será:

$$i_{E'} = c_{E'} \cdot e \cdot V.$$

e substituindo estes valores na relação (8) obtem-se:

$$\frac{1}{i_E} - \frac{1}{i_{E'}} = \frac{\alpha t}{e V} \quad (9)$$

e se a secção do tubo fôr S , e a distância entre E e E' fôr d , será

$$t = \frac{S \cdot d}{V}$$

e a equação (9) torna-se

$$\frac{1}{i_{E'}} - \frac{1}{i_E} = \frac{\alpha}{e} \frac{S d}{V^2}$$

formula que dá o valor de $\frac{\alpha}{e}$ em função das correntes i_E , $i_{E'}$ e de V .

Valores de $\frac{\alpha}{e}$ para diferentes gazes

Experimentador	Ar	Anidrido carbónico	Hidrogénio
TOWNSEND	3420	3500	3020
Mc CLUNG	3384	3492	2944
LANGEVIN	3200	3400	—

Dando a e o valor

$$e = 4,65 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

o valor absoluto de α é dado por

$$\alpha = 1,5 \times 10^{-6}$$

5. *Difusão dos iões* — No estudo dos fenómenos de ionização nos gazes deve ser tido em conta, além da recombinação dos iões, uma outra causa de destruição dos iões, e é a *difusão* dos iões para as paredes condutoras dos recipientes que contem o gaz. De facto quando os iões chegam em contacto com as paredes do recipiente que os contem perdem a própria carga, a qual fica neutralizada pela carga de sinal contrário produzida por indução.

Desta forma a camada de gaz em contacto com as paredes do recipiente que o limita será constantemente isenta de iões e é claro que se irá estabelecer um *gradiente* na concentração dos iões, que se vão *defundindo* a partir do centro para as paredes do vaso. Foi J. J. THOMSON que comparando êste fenómeno com o da absorpção do vapor de agua num recipiente cujas paredes estejam cobertas de ácido sulfúrico, o chamou *difusão*.

Consideremos o caso seguinte muito simples de duas placas metálicas normais ao eixo dos x , entre as quais se encontre o gás ionizado, e suponhamos que em todos os pontos dum plano qualquer interposto nas placas e a elas paralelo a densidade seja exactamente a mesma. Neste caso a concentração c_1 dos iões dum certo sinal num determinado ponto entre as placas será função da abscissa deste ponto.

Indicando por D um coeficiente característico da difusão, o número de iões dum sinal que num segundo atravessam a unidade de superfície do plano de abscissa x será dado por:

$$D \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (10)$$

e para o plano de abscissa $x + dx$:

$$D \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} dx \right)$$

portanto o acréscimo do número de iões por segundo será

$$D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} dx,$$

e para $dx = 1$ será

$$D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2},$$

que exprime o acréscimo por segundo e por unidade de volume dos iões dum determinado sinal.

Estabelecido isto, se tivermos em conta a difusão, uma das equações (1) poderá escrever-se:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = q + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - a \cdot c_1 \cdot c_2$$

e, estabelecido que seja o estado de regimen, por ser

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = 0$$

resultará

$$q + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - a \cdot c_1 \cdot c_2 = 0.$$

Se agora nós consideramos o caso particular em que as duas placas metálicas consideradas sejam tão próximas, uma da outra, que a intensidade do fenómeno da recombinação seja muito pequena em relação á da difusão, será, desprezando o último termo da precedente relação:

$$q + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = 0.$$

Seja o plano de abscissa $x=0$, o plano médio entre as duas placas, e indiquemos por $2l$ a distância entre estas, pelo que foi dito será $c_1=0$ para $x=\pm l$, portanto integrando a última equação teremos

$$c_1 = \frac{1}{2} \frac{q}{D} (l^2 - x^2)$$

Dontra parte, o número total dos iões do sinal considerado compreendido entre as duas placas num cilindro de 1 cm. de base é dado por

$$\int_{-l}^{+l} c_1 dx$$

portanto, substituindo a c_1 o seu valor, será dado por

$$\frac{1}{2} \frac{q}{D} \int_{-l}^{+l} (l^2 - x^2) dx = \frac{2}{3} \frac{q}{D} l^3,$$

equação esta que permite determinar D. De facto suprimindo a acção ionizadora e applicando um intenso campo electrico entre as duas placas, os iões com carga positiva dirigir-se-hão para a placa de potencial mais baixo, que receberá em cada cm.² uma carga dada por

$$\frac{2}{3} \frac{q}{D} l^3 . e,$$

sendo e a carga elementar de um ião. A esta carga corresponderá um certo desvio δ na agulha dum electrometro e poderá escrever-se:

$$\frac{2}{3} \frac{q}{D} l^3 . e = k \delta.$$

Se não se suprimir a acção ionizadora, medindo a máxima corrente que passa entre as duas placas (*corrente de saturação*)

obter-se-à no mesmo electrometro um desvio δ' , e como a placa recebe por cada cm^2 da sua superficie uma carga

$$2 q l . e$$

poder-se-à escrever :

$$2 q l e - k \delta'$$

que, com a relação análoga precedente, dá

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{3}{l^2} D.$$

equação que dá o valor do *coeficiente de difusão* D pela determinação dos desvios δ , quando seja conhecida a distância entre as duas placas.

TOWNSEND (*Phil. Trans. A.*, t. 193, p. 129, 1900), tomando como ponto de partida as equações de MAXWELL relativas ao movimento de dois gazes que se difundem um no outro, deu a teoria matemática da difusão dos iões e, por um método próprio, que seria longo descrever, efectuou medidas do coeficiente D no ar, oxigénio, anidrido carbónico e hidrogénio secos e húmidos, obtendo os seguintes resultados:

Gazes secos

Gás	D para iões +	D para iões -	Média	Relação $\frac{D-}{D+}$
Ar	0,028	0,043	0,0347	1,54
Oxigénio	0,025	0,0396	0,0323	1,58
Anidrido carbónico	0,023	0,026	0,0245	1,13
Hidrogénio	0,123	0,190	0,156	1,54

Gazes saturados de vapor de água

Gás	D para iões +	D para iões -	Média	Relação $\frac{D-}{D+}$
Ar	0,032	0,035	0,0335	1,09
Oxigénio	0,0288	0,0358	0,0323	1,24
Anidrido carbónico	0,0245	0,0255	0,025	1,04
Hidrogénio	0,0128	0,142	0,135	1,11

Estes resultados demonstram que o coeficiente de difusão é sempre maior com os iões negativos, sendo a diferença mais

notável nos gazes secos e que a velocidade média da difusão é muito pouco modificada pela humidade, ao passo que a relação $D_- : D_+$, dos coeficientes de difusão dos dois sinais é muito mais alterada.

Observa-se que o produto do coeficiente D pela densidade do gás é sensivelmente constante.

Pode-se perguntar se a natureza das paredes do vaso tem influencia nos valores de D_- e D_+ . J. J. THOMSON, baseando-se sobre algumas experiencias puramente qualificativas de RUTHERFORD, tinha respondido afirmativamente a esta pergunta. Porém, experiencias quantitativas feitas por SALLES (*Radium*, t. VIII, p. 60, 1911) com tubos de latão, maillechort e aço e outras qualitativas com o aço e estanho, feitas pelo mesmo autor, levam a não admitir a influencia da natureza das paredes.

6. *Mobilidade dos iões*— Já no § 3 chamamos *mobilidades* dos iões a alguns coeficientes constantes que agora vamos definir: os iões nos gazes submetidos à acção dum campo electrostatico encontram-se distribuidos num meio viscoso, e portanto deslocam-se com movimento uniforme, concorrendo os iões positivos para um sentido com uma velocidade $k_1\bar{X}$, e os iões negativos para o sentido oposto com a velocidade k_2X , sendo X a intensidade do campo.

Aos coeficientes k_1, k_2 chama-se *mobilidades* dos iões positivos e negativos respectivamente; e, como se vê, representam a velocidade de deslocamento dos iões num campo electrico de 1 volt por cm.

J. J. THOMSON (*Conduction of Electr. tr. Gases*, p. 42) estabeleceu por via teorica que “as mobilidades k_1, k_2 são respectivamente proporcionais aos coeficientes de difusão D_1, D_2 .” De facto, pela formula (10) o numero de iões d’um sinal que, na unidade de tempo, atravessam a unidade de superficie dum plano normal ao eixo Ox é dado por:

$$D_1 \frac{de_1}{dx};$$

poderemos, portanto, considerar os iões como se fossem ani-

mados dum movimento paralelo ao eixo dos x com uma velocidade media de difusão, medida por:

$$\frac{D_1}{c_1} \cdot \frac{dc_1}{dx}$$

Como os iões, encontrando-se no estado gazoso, produzem uma pressão que, a temperatura constante, é proporcional ao seu numero, chamando p a pressão produzida pelos iões positivos, substituindo, na ultima relação, a c_1 e dc_1 as quantidades respectivamente proporcionais p_1 , dp_1 (que representam as pressões correspondentes às concentrações c_1 , dc_1), poderá exprimir-se a velocidade média da difusão pela fórmula:

$$\frac{D_1}{p_1} \cdot \frac{dp_1}{dx}$$

sendo $\frac{dp_1}{dx}$ a força que actuando sôbre a unidade de volume, determina o fenómeno da difusão.

Agora a relação da força para a velocidade é apenas função da massa, e a força que actua sôbre os c_1 iões positivos contidos na unidade de volume é dada por

$$c_1 \cdot X \cdot e$$

sendo e a carga própria de cada ião; a velocidade comunicada por essa força é

$$k_1 X,$$

portanto, escrevendo a relação que diz ser, nos dois casos, as velocidades imprimidas à mesma massa dos c_1 iões proporcionais às forças, obtemos

$$\frac{\frac{D_1}{p_1} \cdot \frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_1}{dx}} = \frac{k_1 X}{c_1 X e}$$

de onde

$$k_1 = \frac{c_1 e D_1}{\rho_1}$$

Mas da teoria cinética dos gases sabemos que a relação da pressão p ao numero c de moléculas referido à unidade de volume, para uma temperatura determinada, é constante, portanto se N é o numero das moléculas de ar por cm^3 a uma certa temperatura é a pressão π , como é

$$\frac{c_1}{\rho_1} = \frac{N}{\pi} = \mu$$

será

$$k_1 = \mu. e. D_1$$

relação que nos diz ser a mobilidade proporcional ao coeficiente de difusão; conhecido um dêles pôde-se calcular imediatamente o outro.

O facto que os coeficientes D_1 , D_2 são diferentes um do outro demonstra, pela ultima fórmula, que tambem k_1 é diferente de k_2 , como veremos confirmado experimentalmente no § seguinte.

(Continua).

Revista de farmacología terapéutica e higiene

POR

JOSÉ AROSO

Assistente da Universidade e médico dos hospitais

1.º Anestesia geral pela cloralose

CH. RICHET realisou a anestesia geral injectando numa veia do braço ou do pé, uma solução contendo 6 gr. de cloralose por litro de soluto isotónico de cloreto de sódio. Pode-se assim injectar 350cm^3 , ou por outra 2 gr. 10 de cloralose. A dose de 3 gramas deve ser considerada como o máximo que não

deve ser ultrapassada. A anestesia completa produz-se sem reacção e sem nenhuma sensação desagradável. Todavia observou-se, nos membros, movimentos automáticos e coreiformes. Seria um grave inconveniente, sob o ponto de vista operatório se a adição por litro de 6 gr. de cloral de 24 gr. de brometo de sódio, não permitisse evitar esta agitação característica da acção do cloralose.

Acorda-se depois de seis, sete ou oito horas dum sono profundo que nada pode interromper. Não se acompanha de vômitos, cefaleias ou perda de apetite que seguem tão frequentemente a acção do éter ou do clorofórmio.

A cloralose convem particularmente, como se infere, em casos de shock traumático e hemorragia grave.

2.º Sôbre a natureza do shock traumático e seu tratamento

O Prof. BAYLISS ocupa-se em primeiro lugar da relação do shock com a hemorragia. Ele mostra que no shock assim como na hemorragia o característico essencial é a falta de sangue na circulação. Em muitos casos, de facto, o shock é complicado com hemorragia de mais ou menos gravidade, noutros não, mas em todo o caso o tratamento é o mesmo—isto é, a restituição, tanto quanto possível, do volume do fluido da circulação, de forma que esta seja mantida para alimentar a oxigenação dos tecidos.

Comquanto toda a terapêutica racional deva depender do conhecimento da natureza da afecção que se deseja tratar para a melhorar, o autor tenta debelar a natureza essencial do shock das feridas. Ele mostra que a dilatação dos vasos ou paralisia dos vasomotores não é uma feição característica, e que a acidose ou diminuição da reserva de alcalinidade do sangue, existe quasi invariavelmente nos graus superiores do shock. Ele conclue que na ausência da hemorragia a queda da pressão do sangue e a diminuição do fluido na circulação deve ser devido à dilatação geral capilar e à perda de sangue da circulação pela estagnação nesta parte do sistema.

Ele apresenta alguns factos que parecem indicar que esta dilatação capilar é devida, talvez, entre outros factores, a absor-

pção das substâncias químicas produzida na zona traumatizada. DALE mostrou que as condições do shock da ferida podem ser produzidas pela injeção de histamina e que o aspecto da sua acção é uma dilatação dos capilares, que pode ser combinada com contracção das artérias. Se a substância absorvida ao nível dos tecidos alterados é a histamina ou outro qualquer corpo apresentando semelhantes propriedades fisiologicas, ainda não foi estabelecido definitivamente.

A feição essencial do shock sendo a perda de fluido da circulação, o método de tratamento devia ser a introdução do fluido para defender êsse empobrecimento circulatório.

Soluções de sal isotónico ou hipertónico, são inuteis para êste efeito, desde que escapam pelas paredes dos capilares quasi tão rapidamente como são injectadas. Soluções de sais alcalinos são igualmente inefficazes e podem, de facto, ser nocivas.

O sangue humano pode, com efeito, ser usado, e tem-no sido numa grande extensão em França, com a condição de o doador estar, próximo e que seja possível tomar todas as precauções necessárias para a transfusão do sangue de braço para braço, ou a injeção de sangue citratado.

O Prof. BAYLISS mostra que estas complicações são desnecessárias, desde que iguais resultados podem ser obtidos pela injeção de um sôro artificial, que pode ser preparado e mantido esterelizado em qualquer quantidade.

A solução de cloreto de sódio escapa-se do sistema vascular devido ao seu deficit em proteínas, de forma que não tem nem a viscosidade do sôro, nem a pressão osmótica devido às proteínas que servem para conservar a água do sangue dentro dos vasos. Era necessário, portanto, encontrar alguma substância ou substâncias que acrescentadas à solução fisiológica confirmam a êste fluido a viscosidade e a pressão osmótica coloidal igual à do sangue ou sôro de sangue.

Estes elementos, mostra BAYLISS, encontram-se em duas substâncias— a saber, a gelatina e a goma arábica. A gelatina apresenta a desvantagem de que pode conter esporos do tetano, que contribui para ser alterada pela esterelisação efectiva e que pode favorecer a coagulação intravascular.

A goma arábica não possui nenhuma destas desvantagens.

Uma solução de goma arábica de 6 ou 7 por cento em 0,9 de cloreto de sódio tem a viscosidade do sangue e a pressão osmótica dos seus coloides.

A goma arábica é completamente inofensiva tanto em animais como no homem. E' facilmente esterelizada sem perda de viscosidade e a sua injeção repetida não dá logar a fenómenos anafiláticos. Não hemolisa ou aglutina o sangue humano.

A solução de sal e goma esterelizada e filtrada pode ser conservada em garrafas bem fechadas e injectada.

Quando um doente mostra sinais de shock com usual diminuição da pressão sanguínea o prof. BAYLISS recomenda que esta solução de sal e goma seja injectada em quantidades suficientes para elevar a pressão do sangue a um nível normal.

3.º Acção da emetina sobre os tumores malignos (*Journal of American medical Assotiation*)

Alguns autores baseando-se na teoria amibiana do cancro investigaram a acção da emetina sobre o seu desenvolvimento e afirmam ter obtido resultados favoráveis.

As experiências de SEWISOHN em dois casos de cancro do seio e num número considerável de cancros no rato permitiram-lhe concluir que a emetina não possui nenhuma acção especifica sobre o cancro, produz uma necrose comparável à que se obtem com ácido fénico ou cloreto de zinco; em injeções intra-venosas a sua acção é nula e estes resultados não vêm fazer nova prova à teoria amibiana do cancro.

4.º Sobre a doença de Rechlinghausen por FRIEDRICHSHAM (*Berlin*)

Segundo o autor esta doença é mais do que uma doença dos nervos periféricos da pele (Neurofibromatose). Um sintoma freqüente é o amolecimento do esqueleto. Este amolecimento é microscópica e macroscópicamente o mesmo que o da osteomalacia sendo provavelmente uma doença das glandulas de secreção interna; estas glandulas devem ser detidamente estudadas na doença de RECHLINGHAUSEN porque permitirá orientar no sentido dum tratamento patogénico.

A afinidade residual (1)

POR

MATEUS D'ALBUQUERQUE

A afinidade residual constitue a defesa do átomo em lucta com a entropia niveladora do Cosmos.

I

Na companhia das energias uma intrusa pretende um lugar, tenta impôr-se à geral consideração, reclama direitos. Não pela força bruta que tudo submerge e derruba, antes pela perfeita benignidade do seu poder, pela superior harmonia que em tudo infiltra e derrama! E' a afinidade residual.

Que é? Como é? Para que tende?

E' a que vou deligenciar responder.

Primeiro, se ela tudo vence, se às outras se impõe, não irá ela tornar-se, pelo facto mesmo da sua vitória e independência, tão vasta e indeterminada que, assim incoercível à precisa observação e medida, lance no complexo edificio da Química-Física a confusão e a ininteligência? Não, e o motivo desta negativa é o seguinte: E' que, assim omnipotente, a nova energia tem também a alguma coisa sua obediência.

Seguindo a lei de tudo quanto existe, ela não assenta a sua liberdade senão em certas fatais ligações que condicionam e limitam o seu poder, e que a tornam assim utilizavel na experiência. Essas condições: a prévia saturação da valência do elemento ou elementos em que a afinidade residual se manifesta e tudo ainda que

(1) Parece que a concepção não é de todo nova, a de afinidades secundárias. Entre a ideia incipiente e o desenvolvimento que hoje ela tem tido uma grande distância existe, que justifica o modo como a considero. Foi THIELE quem lhe deu um grande impulso em química orgânica.

condiciona esta valência (¹); êsses limites: o número valencial e possivelmente o número de valências distintas que o elemento pôde apresentar. — Dito isto, o que é então a afinidade residual? Por definição, é a capacidade ultra-valencial para combinar-se, que um átomo elementar possui. Poderá ser de natureza electrica ou outra. Não sabemos. Antes nada presupôr e deixarmos que a observação e experiência nos ilucide. Seja devida a esta causa ou outra qualquer, o que é certo “é que a afinidade residual, muito embora limitada e condicionada, constitue o valor atomico por excelência, o seu princípio dinâmico e individual. Por ela se explica e constroe a estructura dinamogénea do elemento, permitindo assim substituir ao cadaver do átomo estático, um sistema de actividades e com elas explicar pela primeira vez as manifestações exteriores mensuráveis dos corpos químicos em função do conteúdo energético dos mesmos. A diferença é grande como se vê. As leis antigas não podiam ser senão uma dependência entre coisas heterogeneas; dum lado uma estructura estática, do outro forças variadas e variáveis. Agora o dinamismo atômico vem expresso numa dependência, mas uma dependência entre homogeneos. Enfim, uma passagem, uma composição do mesmo para ou com o mesmo, como as resultantes em mecânica.

A afinidade residual, pela sua variação inversa da saturação exterior, fôrma o embrião daquilo que, ora combatendo a influência mesologica, ora aproveitando-a e domando-a, será com o decorrer da evolução cosmica o princípio ou o instrumento se possível individualizador dos organismos.

A afinidade residual e a valencia

Depende a afinidade residual da valencia, mas como? — Variará ela, apenas, com a sua grandesa ou

(¹) Dum modo geral e melhor, o prévio equilibrio com as acções exercidas no atomo pelo meio.

também com a sua qualidade? *Parece-me este ponto de vista último o aceitável pela confirmação que a experiência lhe confere. E isto embora a multiplicidade das afinidades residuais.* Com efeito, os elementos como o thorio, o bismutho, o rubidio, etc., parecem não originar, por intermédio das suas afinidades a mais, compostos estáveis e individualizados. Por outro lado a prata, o cobre, o oiro... formam por diferentes modos radicais de uma estabilidade irrefutavel. Assim se comprova a influência da qualidade e pelos mesmos exemplos a pouca importância dum outro factor que agora menciono: a massa.

Poder-se-ha aqui objectar que a freqüência de manifestações de afinidades secundárias cresce ao ponto de se tornar característica de elementos como Pt, Os, Ru, Rh, Pd..., que possuem um elevado pêso atômico. "Mas deve-se observar que o cobre também a possui e o chromio, etc. e que os elementos nobres possuem—1° uma grande capacidade de valenciação múltipla; 2° que em geral é pouco positiva (electrò-positiva). Portanto creio que as condições necessárias para o aparecimento da insaturação post-valencial são a polivalencia (determinada por uma maior complexidade atômica nos tipos de passagem, como parece succeder no grupo da platina) e a valência pouco electrò-positiva ou negativa. E' propositadamente que não digo electrò-negativa; pois que me inclino a uma diferença essencial não de quantidade apenas entre cargas positivas e negativas electricas.—Comprehende-se que a afinidade residual seja múltipla, vista a polivalência e complexidade dos elementos, o que não impede que se possa determiná-la quantitativa e qualitativamente, em função da valência que a condiciona.

Seria também possível, e muito para desejar, uma relação quantitativa entre a afinidade residual e a valência resultante do complexo que ela motiva. Quantitativamente a lei de WERNER sôbre a natureza e número de valências de um radical, em função do átomo central e dos elementos subordinados, é já um grande passo neste sentido, mas

nada dizendo sobre intensidades. Não me é possível dar aqui todas as provas da enorme complexidade atômica, estática ou dinâmica, que provavelmente causam as diferentes formas de insaturação. Reservo-me para o fazer mais perfeitamente no capítulo adiante, sobre "complexidade atômica".—*Já atrás disse que o carácter da afinidade residual era ser tanto mais intensa, tanto maior quanto mais fraca fôr a intensidade da valência (exterior).* Como prova disto lembrarei que o Rb e o K, muito electrò-positivos, não parecem possuir quasi alguma afinidade residual, assim como o cloro, tão electrò-negativo. O flúor parece ser polivalente: KF_2H , por exemplo e apesar da intensidade da sua monovalência, possui uma certa afinidade residual quando junto a si mesmo.

Espécies de afinidade residual Modos por que se manifesta

A afinidade residual, "devida a insaturações várias do indivíduo atomico, como disse, não se manifesta senão depois de satisfeitas as valências productoras de reacções externas tendentes a pôrem o átomo em equilibrio com o meio geral. — Isto constitue a condição necessária para a sua manifestação. — Assim condicionada de um modo, ao que parece, único, ela apresenta, porém, um grande número de variedades, seja mesmo de espécies distintas, que, provenientes sem dúvida duma mesma força unidade atomica, se manifestam em aparelhos (que me permitam o termo) diferentes, o que possibilita a coexistência delas. — Convém, portanto, falar aqui dessas espécies, ao menos que seja para as enumerar pura e simplesmente. (1) E' o que passo a fazer.

Veem em primeiro logar as afinidades residuais que causam as diversísimas propriedades ópticas: emissão,

(1) Convem não confundir afinidade residual com endo-thermia. Não está provado que sejam os radicais sempre endothermicos, antes o oposto.— Faço notar que haverá a distinguir afinidades residuais superiores das inferiores à valencia considerada (diferença na capacidade de radicalização, entre o F. e o Cl.).

absorção, refração da luz. Depois as químicas: reactividade, radicalisação, ... Ainda as físicas: solubilização, insolubilidade, ionização, coloidificação, etc. E finalmente mesmo o próprio volume; sem falar das inumeráveis particularidades de certas combinações, na susceptibilidade magnética, no poder de polarização rotatória, etc. etc. Como se vê, o campo é vasto e não se acha facilmente quais possam ser os seus limites, visto que de cada espécie de afinidade ainda se podem tirar modalidades, casos particulares, etc. “Mas com toda a sua vastidão não vá ela conduzir-nos á suposição que o seu número possa ser quasi infinito. Entre elas tem-se observado certas ligações que, ora coexistem, ora noutros casos se excluem, e que nos facultarão os meios de determinar a constituição estática e dinâmica do átomo, e prevêr os resultados das suas combinações.

Entre os casos de afinidade residual que se excluem poderia citar o de solidificação (coesão) da fluoresceína e a de luminescência; o da adição de Br_2 ou I_2 ás olefinas e o poder ionisante como o oxigénio da H_2O possui. Também são exemplos de afinidades residuais que se excluem o que motiva a formação dos sais de oxonio e das sulfinas e o que confere ao oxigénio e ao enxofre em H_2O e H_2S o poder ionisante que estes compostos possuem.

— Dos que coexistem: a afinidade, causa da reflexão quasi metálica e a da dispersão anormal, a determinante da absorção quasi metálica e a da absorção ordinária (água, quartzo, sal gema ...) e outros casos fáceis de encontrar.

— Duas regras preciosas devidas á observação de experiências por CLARKE (T. 1912) e que servirão para finalizar este assunto. São elas:

1.^a Quando dois átomos eguaes se ligam ou se avizinham na molécula, a afinidade residual augmenta.
2.^a Quando diferentes, ella diminue. Ex: B_2O_3 torna-se muitas vezes mais ionisado na glicerina e no manitol que na agua.

Que me seja permitido ainda acrescentar o carácter essencialmente selectivo da afinidade residual. É fácil de observár isto na facilidade de oxidação dos óxidos e metalocianetos, no estado físico dos óxidos e fluoretos, nas propriedades dos fluoretos e cloretos...

Complexidade atomica

Sobre a complexidade elementar lembrarei apenas que cada átomo dum elemento pode manifestar várias valências, ser absorvente da luz, emití-la por fosforescência ou por acção térmica (ainda variável com a temperatura...), produzir radicais ⁽¹⁾ ácidos ou básicos, etc. *Tudo isto supõe uma grande multiplicidade de aparelhos, sistemas alguns, talvez electronicos causas dessas manifestações tão variadas.*—Será útil recordar que, segundo as mais modernas teorias de radioactividade, supõe-se que o nucleo dos átomos formado de He (partículas α) e corpusculos electrificados negativamente (raios β) e retirado no centro do átomo a uma grande distancia da sua periferia, é séde dum trabalho de desintegração (radioactividade), que faz passar o elemento em que se efectua para outros logares na classificação periódica. Direi de passagem que a lei dessa desintegração é uma lei de acaso e forma exponencial, o que implica um mundo de corpos, electrões, etc. no interior do nucleo.

Conforme ás teorias de que falei, este não será complicado nos elementos de massa atomica fraca, e como RAMSAY observou radioactividade no K. e Rb., segue-se que o núcleo deverá conter mais sub-elementos do que a teoria lhes dá. Seja como fôr, não é no núcleo que o chimismo se manifesta, mas na zona exterior que, como disse no principio do capitulo, será duma complexidade inimaginavel.

⁽¹⁾ O Prof. URBAIN attribue a formação de radicais a uma «contrainte», ou coacção quimica, fenómeno que não parece ser específico dos radicais. A minha teoria genetica de afinidade residual permite explicar a formação dos atomoides e o carácter coercivo ou de opposição aos equilibrios impostos normalmente pelo meio geral.

É isto apesar da teoria da radio-actividade e outras (leis dos gases, soluções, emulsões) conduzirem ao ponto de vista que considera a maior parte da massa atomica como condensada no centro, no núcleo do elemento.

Como indicação da invulnerabilidade do núcleo por meios químicos, citarei, para terminar, a constância da radioactividade e da reflexão dos raios X (luz de pequeníssimo comprimento de onda) qualquer que seja a combinação, em que o elemento se encontre.

É' moda hoje tudo explicar por fenómenos eléctricos e como tal a manifestação de valência. Visto que ha várias valências (naturalmente em numero igual para todos os elementos, quando vistos a diferentes temperaturas, pressão...) devem haver os determinantes delas. Ora se elas se manifestam por cargas eléctricas, nada nos diz que a natureza daqueles tambem seja eléctrica. De resto, será preciso demonstrar se todas as propriedades atomicas serão traduzíveis em, ou funções algébricas do número de cargas unidade de electricidade.

A classificação periodica e a afinidade residual

Como é sabido, as propriedades dos elementos são uma função ou, melhor, *funções periódicas* dos pesos atomicos. Será interessante, tendo estabelecido uma tabua, por exemplo, da valência em função do peso atomico, *observar a variação duma qualidade ou espécie de afinidade residual com a mesma variavel.* Está claro que a perfeição seria fazê-lo para cada espécie déla, mas tal não cabe no possível; vou portanto referir-me apenas a duas espécies relacionadas: as afinidades que determinam a radicalisação positiva com o etilo e a negativa com o cloro.—

“Dum modo geral os elementos mais electro-positivos e de mais fraca valência (pequena) não se radicalisam. A' medida que o numero valencial aumenta e o numero possível de valências distintas cresce, a capacidade para a formação de radicais atomoides manifesta-se.” — Estas

duas condições parecem ser “sine qua non.”, Infelizmente nada ou quasi nada ha feito sôbre isto. Os elementos K, Rb e Cs apresentam valências superiores a *um* (valência principal) em que são muito positivos. Poderão essas valências superiores originar radicais? A julgar pelo que succede com os metais do grupo seguinte (bivalente) a bivalência destes é uma pseudo-valência. Os oxidos $M^{\prime\prime}O_2$ são derivados do metal bivalente saturado pelo grupo $(O_2)^{\prime\prime}$. Pôde succeder com a tetravalência do K, Rb, e Cs o mesmo e eles apenas serem bivalentes nos oxidos $M^{\prime\prime}O^2$. Mas restam os sesquioxidos e os oxidos M_2O . — No grupo bivalente talvez o Be e os metais Ca, Sr, Ba quando em maior valência que dois, com toda a certeza o Mg, o Zn, o mercúrio: $(Mg\ Et)^+ Cl$, $(Zn\ Et)^- Cl$ $(Hg\ Et)^+ Cl$ em radicais positivos. A estabilidade dos cloro-complexos ácidos cresce nos metais com a menor positividade e atinge o seu cumulo em $(Hg^{\prime\prime}Cl_3)^{\prime}H.^+$ No outro extremo da tabua, no grupo do cloro, a estabilidade dos radicais ácidos (com O) diminue com o pêso atomico. A razão parece estar em que a positividade da valência principal cresce no grupo Cl^{\prime} , Br^{\prime} , I^{\prime} , e diminue no grupo $Mg^{\prime\prime}$, $Zn^{\prime\prime}$, $Cd^{\prime\prime}$, $(?)$, $Hg^{\prime\prime}$. — Nos radicais básicos o I tem a primazia e por simetria deviam ser os derivados $(Mg\ Et)^{\prime}$ e $(Zn\ Et)^{\prime}$ mais estaveis que $(Hg\ Et)^{\prime}$. Não succede isto.

Talvez esta diferença de comportamento em relação á complexidade: nos metais e metaloides a estabilidade cresce com a massa atomica nos radicais positivos, nos metaloides decresce nos radicais negativos—podesse constituir uma prova a favor de uma diferença essencial entre a carga eléctrica positiva e negativa. Como se sabe é uma questão debatida, sem até agora haver um discriminante físico ou químico para ela.

Passando ao grupo terceiro (trivalência) parece a estabilidade de todos os radicais clorados (electrò-negativos) ser pequena, crescendo talvez com o pêso atomico e complexidade). Os radicais positivos com etylo de B e Al são bastantes instáveis; será o derivado thal-

lico estável $(Tl Et_2)^+$? Ou o mais estável será o de índio?

Com o grupo quarto (tetra-avalência) tudo muda. Os elementos nele, de mais baixo pêso atômico, Si, Ge, Sn... dão radicais complexos electrò-negativos estáveis, cuja estabilidade diminue com o pêso atômico ($Pb Cl_6$) sendo instável. O contrario disto succede com os radicais de etylo (no sub-grupo Si, Ge, Sn, (?), Pb). No sub-grupo C, Ti, Zr, Th a estabilidade do radical negativo cresce, a do positivo de etylo diminue com o pêso atômico (?).

No grupo quinto, no primeiro sub-grupo N, V, Nb, Pr, Ta os radicais ácidos clorados crescem e os básicos de etylo decrescem com o aumento do pêso atômico. No segundo sub-grupo P, As, Sb, Er, Bi os cloroácidos decrescem de estabilidade e os radicais d'etylo crescem até Sb (?) com o pêso atômico.

No grupo sexto, no primeiro sub-grupo O, Cr, Mo, Nd, W e U, os radicais clorados crescem e os de etylo diminuem de estabilidade (?); no segundo sub-grupo S, Se, Te, decrescem os radicais electrò-negativas de estabilidade e cresce a dos electrò-positivos com etylo.

No sétimo já falei no sub-grupo Cl, Br, I..., só resta falar no primeiro sub-grupo Mn... Sm... em que, provavelmente os radicais clorados serão mais estáveis crescendo o pêso atômico; e os de ethylo electrò-positivos mais instáveis.

No oitavo, com talvez excepção do Fe, Co, Ni, todos dão radicais clorados em que a estabilidade cresce com o pêso atômico entre os grupos Ru, Rh, Pd, Ag \rightarrow Os, Ir, Pt, Au, tomados como um só elemento cada um.

Está claro que a estabilidade pôde variar muitíssimo, desde o radical perfeito até tornar-se tão diminuta que em vez dum radical tenhamos um sal duplo. Por exemplo, os cloro-derivados do Fe, do Cu, do Ni... são mais sais duplos do que radicais.

O carácter dos radicais em função dos seus componentes

Tendo falado da intensidade da afinidade residual em função da valência, resta-me dizer quais as condições que determinam o carácter positivo ou negativo dos agregados que essa afinidade origina. "Dum modo geral, se o elemento M fórma com outro X compostos radicais em diferentes proporções de X para um de M , o que contiver maior número de X será o mais intenso. E será mais positivo ou negativo, conforme X fôr positivo, como, por exemplo $(\text{CH}_3)^+$ ou negativo, como seja o cloro, ... Por uma acção aparentemente obscura, H_2O , H_2S , H_3N ... os compostos saturados já, funcionam, quando substituídos a átomos de X negativo dentro desse radical, como um grupo positivo (¹). Lembrei-me que era provável que outros compostos saturados podessem manter o carácter negativo e que As Cl_3 , S Cl_2 , Se Cl_2 , I Cl_2 , Cl_2O ... produziriam uma acção, mas inversamente, quando substituídos na combinação $[\text{MX}_n]$ a um, dois ou mais X . Não pode por falta desses corpos, agora, experimentar esta minha hipótese.

Como exemplos do que disse acima citarei $(\text{Me}_2\text{As})^+$ mais positivo que $(>+)$ $(\text{Me As})^{++}$ — $(\text{P}_2\text{I})^+ >+$ $(\text{P I})^{++}$ etc., e $(\text{Pt Cl}_4)^{<-}$ $(\text{Pt Cl}_6)^{--}$.

Sobre a substituição de H_2O e H_3N pelos átomos negativos, os corpos $[\text{H}_2\text{O Cr Cl}_2]^+ \text{Cl}^-$ e $[(\text{H}_3\text{N})_6 \text{Co}]^{+++} \text{Cl}_3^-$.

Resposta a uma objecção à teoria de A. WERNER sobre formação de radicais ácidos básicos ou neutros por afinidade residual.

J. A. N. FRIEND in *Transactions of the Chem. Society*, 1916 (109) crítica á teoria de WERNER "que sem dúvida deverá estender-se a englobar também como determinantes do radical, não só os elementos negativos e as

(¹) Em parte, provavelmente, e apenas.

moléculas neutras H_2O , H_3N , etc. mas também átomos positivos e radicais positivos como o metilo, o etilo, o fenilo,, etc.

Dois pontos apresenta que merecem atenção. 1.º Que no di-cloreto de penta-amino-mono-cloro-cobalto, $((H_3N)_5 Co Cl)^+ Cl_2^-$ o átomo interno cloro devia, segundo ideias usuais em química, ser ionizavel, por estar ligado ao átomo central Co. — 2.º Que a ideia fundamental de WERNER, a distincção entre valencias exteriores e interiores, é falsa, visto que se descobriu o corpo: trifenylo-metilo-tetra metilo-amonio $(Ph_3C) \cdot N: Me_4$ pela reacção $Ph_3C \cdot Na + Me_4: N \cdot Cl$ em que parece não haver distincção entre valencias positivas e negativas.

Responderei ao 1.º. Que é sempre quando um cloro é separado do átomo positivo que lhe serve de contra-parte que elle é ionisado. *O mérito de WERNER foi de mostrar que a ionisação é no fundo quasi identica á radicalisação* (a sua differença é uma de grau, de estabilidade dos compostos do ionisador ou radicalisador H_3N , H_2O , H_2S , etc. com o átomo central positivo. No cap: "Carácter dos radicais em funcção do seus componentes,, referi-me a que a água, o ácido sulfídrico, o amoniaco podem substituir-se a átomos de elementos negativos, cloros, NO_2 , etc. E dizia que esta acção era na aparência obscura. Se se adoptar a interpretação acima, vê-se que o papel de tais moléculas não é de substituição, mas de separação dos grupos electronegativos, do átomo metálico que saturam, de modo a torná-los ionisáveis. Se este ponto de vista é o verdadeiro, o sal sólido $[Co(NH_3)_6]^{+++} Cl_3^-$ já deve possuir a faculdade de se prestar a uma dupla decomposição, como succederá, mais intensamente quando em solução franca. Em resumo o papel de H_2O , de H_2S , de H_3N_3 é apenas conservar a propria valência do metal, manifestando-a. O sal acima fórma como que uma solução ionisante sólida, se anhydro.

— Ao 2.º Direi que a distincção entre valências positivas e negativas não é de WERNER. Segundo este a valência exterior pode ser positiva ou negativa (num

radical de átomo nuclear M .) E' o que succede com $[H^3N^6)Co]^{+++}$ e $[(NO_2)_6Co]^{---}$ A valência ou *afinidade* que saturada por H_3N , H_2O , Cl_2 (NO_2) etc. dá origem ao radical *não tem carácter ou qualidade. E' um numero* que figura nas fórmulas, que nos dá a quantidade e qualidade da valência externa, sómente. — *Mas se atendermos á reacção que dá origem ao corpo Ph_3C . $N:M_4$ é provável que seja ele apenas um trifenilo-metileto de tetrametilo-amnio: $(Ph_3C^- (N:M_4)^+$ o que só um mais longo estudo poderá verificar. Conhece-se, de resto, um penta-metilo antimónio, cuja estructura provávelmente se ignora. Compreende-se bem que conforme a natureza dos corpos simples ou radicais que se unem a N ou Sb se obtenham—ou radicais positivos salificados por II I negativos, como $(Me_3N^{++}):O^{--}$ e $(M_3Sb):O^{--}$ e $(Me_4N)^+Cl^-$ $(Me_4Sb)^+Cl^-$ —ou compostos mais regulares, quasi sais da pentavalência (no caso presente: M_5Sb^v).*

Como disse, a “afinidade residual é post-valencial, isto é, só se manifesta depois que o átomo se colocou em equilibrio com o meio e com o átomo ou radical que o satura. A afinidade portanto apparece-nos como aquilo que individualisa (note-se bem) a molécula, aquilo em que reside o seu character (em dada combinação). E' provável pois que á medida que formos ascendendo na ordem das qualidades dum elemento (em dado composto), elas se vão tornando cada vez mais independentes, cada vez mais retiradas no intimo (seja-me permitido o termo) da molécula química.

Creio que tal se dá, e que as mais elevadas qualidades e afinidades, embora condicionadas pela valência para se manifestarem, são cada vez mais independentes dela enquanto ás suas modalidades e energia. „ Tal conclusão terá valor para todos os que procuram na química não uma simples colecção de receitas, mas sim, um vasto dominio, duma maravilhosa riqueza, para o exercicio da intelligência humana.

Como prova do que acabo aqui de expandir, poderia lembrar o facto seguinte: “ A' medida que as pro-

priedades dum composto lhe vam conferindo uma maior individualidade, mais elas se mostram incapazes de serem puramente aditivas. Na serie: massa, volume, refração, polarisação, rotação magnetica, absorção da luz, fototropismo, fosforescência... é clara a progressão. „

Adendum ao capitulo: Complexidade atomica.

Ainda uma nota a proposito. “Não variando o núcleo atomico quando o elemento se satura sob diferentes graus valenciais, deve-se concluir que as cargas electronicas valenciais (na zona exterior do átomo) não são ligadas ás positivas do núcleo. De que dependerão elas? Não se sabe. Apenas farei menção do facto de a temperatura causar pela sua variação as transformações de valência. Será pois a temperatura. Se todos os elementos podem apresentar o mesmo número de valências diferentes, claro está que a acção daquela é apenas actualisar as cargas eléctricas se potencialmente existentes, ou modificar a sua distribuição na matéria exterior aos núcleos. Isto implica (note-se) a existência de qualquer coisa que por uma acção geral no nosso mundo limitou o numero de cargas á roda do núcleo atomico, fazendo delas um conjuncto permanente, embora modificável no espaço.

A muitos parecerá que a afinidade residual é pelo seu proprio carácter pouco susceptível de conduzir a experiências em que ela se comprove ou das quais se tirem conclusões utilizáveis no tratamento de certas questões de química pura ou aplicada. Bastaria lembrar a vastidão do campo em que ela se exerce (como fiz no capítulo sôbre: *Especies de afinidade residual...*) para se vêr que, mesmo no domínio da prática, ela pode ser útil, que muita noção aproveitavel se pôde tirar de experiências sôbre a afinidade residual.

Apenas aqui sugerirei duas que pela sua possível variação se tornam primaciais. “1.º Estudo experimen-

tal quantitativo e qualitativo entre afinidades secundárias (residuais). 2.º Achar uma dependência em quantidade (intensidade) e qualidade entre uma afinidade subentendida pela valência n e a intensidade desta valência electrò-positiva ou negativa. Da primeira são exemplos a refração da luz dos compostos olefinicos e acetilénicos em função da sua capacidade para se adicionarem Br_2 , I_2 ; da segunda a capacidade de formação dos sais de oxonio e as sulfinas, em função da intensidade da valência dois, de O e de S,,.

Ponta Delgada (Açòres)—Outubro a Novembro de 1917.

Bibliografia

2. H. OLLIVIER — **Cours de physique générale** — tome III. — Paris, A. Hermann et Fils, 1918.

No t. X, pag. 179, 1914, da nossa Revista tinhamos dado a bibliografia do primeiro volume destas lições de Fisica, que o Sr. OLLIVIER professou na Universidade de Lille.

Este volume, que conclue a obra, e cuja impressão estava iniciada desde 1914, aparece com tanto atrazo devido á guerra. Este intervalo de tempo fez ganhar ao volume, pois o autor pôde enriquece-lo d'alguns capitulos cujos assumptos são tirados de publicações recentissimas.

Neste terceiro volume são expostos os movimentos vibratorios, a acustica, a optica fisica, as ondulações electro-magneticas, a electro-optica e os efeitos opticos do movimento, e, como nos precendentes volumes, o autor omite a descrição de todas as experiencias e aparelhos que hoje teem apenas interesse historico, como tambem todas as referencias bibliograficas. A obra, é das melhores que apareceram neste ultimo decenio.

G. C.

3. H. COPAUX. — **Introduction à la chimie générale**. — Paris, Gauthier-Villars & Cie, 1919.

Neste pequeno volume, de vi-212 paginas in-12º, o Sr. COPAUX, que é professor na Escola de Fisica e Quimica industriaes da cidade

de Paris, expõe d'uma forma concisa e ao mesmo tempo clara os principios modernos da quimica.

Lembrando-se do que VAN'T HOFF declarava um dia numa conferencia, que não tinha chegado a perceber o postulado de AVOGADRO se não quando foi obrigado a expo-lo, o autor pensou em pôr á disposição dos principiantes, e mesmo dos quimicos já feitos, um resumo dos capitulos fundamentaes da quimica geral: atomismo, dissociação electrolitica, caracteres gerais dos elementos, velocidades de reacção, termoquimica. Tendo em vista os intuitos modestos do autor, parece-nos que ele atingiu o seu fim pela melhor forma.

G. C.

4. A. MUGUET — **La radioactivité et les principaux corps radioactifs.** — Paris, O. Doin et fils, 1917, Frs. 5,00.

O que é a radioactividade, quaes os corpos radioactivos, como se determinam, como se doseiam, que applicações elles teem, tudo isto está exposto neste pequeno volume de 194 paginas, com o maximo rigor scientifico e ao mesmo tempo d'uma forma simples, propria para servir a quem pela primeira vez encara o assumpto. Apesar de tratar-se dum trabalho muito elementar, em que foram apenas assinalados os pontos principaes da Radioquimica, não podemos deixar de recommenda-lo como um dos melhores publicados no genero.

G. C.

5. **Annuaire pour l'an 1919 du Bureau des Longitudes.** — Paris, Gauthier-Villars & Cie; Frs. 3,0.

Este bem conhecido anuario, que desde o ano 1796 aparece dando em pequeno volume uma grande quantidade de dados numericos que estão espalhados em tratados volumosos, contem este ano duas notas que merecem de ser particularmente citadas: uma de P. APPEL sobre as figuras d'equilibrio relativo dum liquido homogeneo em rotaçao, cujos elementos atraem-se conforme a lei de NEWTON; outra de MAURICE HAMY sobre a determinação interferencial dos diametros dos astros.

G. C.

Variedades

O arquipélago dos Açores e a grande guerra ⁽¹⁾. — O ilustre deputado dr. HERMANO DE MEDEIROS fez ha tempo na Camara uma justa reclamação, para que se tomassem medidas, a fim de o arquipélago açoreano não ser vitima de uma agressão dos corsários alemães. Defendia êle, principalmente, a ilha de S. Miguel, como aquella que maior receio tem de ser presa do odio teutónico, frisando que possui unicamente para sua defesa uma bateria no castelo de S. Brás.

Conheço todo o arquipélago açoreano, essas nove encantadoras ilhas, situadas entre os paralelos 37° a 40° latitude norte e meridianos 25° a 31° de longitude W de Greenwich. Na realidade, qualquer das ilhas está sujeita a uma represália; mas, no meu parecer, aquella que maiores probabilidades tem de ser cobiçada é a do Fajal.

A *ilha de Santa Maria* não possui um único porto bem abrigado, sendo o melhor o da Vila do Porto, pequena bahia, em que os grandes navios tem de ir para o largo. O cais é bem exíguo e ficam-lhe sobranceiros os restos de um forte, que além de dominar o porto, domina também o ridente Vale Verde. De resto, a costa é mais ou menos de difficil apontamento, tirante o logar onde Cristovam Colombo desembarcou, na volta da sua descoberta.

A importancia estratégica é nula, e, portanto, nunca azada a uma invasão.

Como nota curiosa, é mostrada na Vila do Porto uma pequena casa fronteira à matriz, de apparencia seiscentista, como tendo sido a residência do descobridor da ilha, Frei GONÇALO VELHO CABRAL.

A *ilha de S. Miguel*, a de maior importância comercial e industrial, com o seu bom porto de Ponta Delgada, abrigado por uma excelente doca, as suas cuidadas culturas e preponderante pela boa vontade dos seus habitantes, — infatigáveis trabalhadores —, seria uma presa de cobiçar. Além de ser a maior, é uma base naval de primeira ordem, ao abrigo de todos os ventos pelas altas serranias, pela bahia natural do norte e pelo porto de Ponta Delgada. Umhas baterias, uns navios de defesa e a coragem dos seus habitantes seriam suficientes para sustentar qualquer ataque.

(1) Este artigo foi remetido à *Redação* em Julho de 1916 pelo autor.

(Nota da Redação).

A *ilha Terceira*, com a magestosa Angra e o dominante Monte Brasil, que desde S. Mateus ao Porto Judeu vigia altaneiramente a Vila da Praia da Vitória e a Ponta da Serreta, bem artilhadas, tinha assegurada a sua completa integridade.

A *ilha da Graciosa*, a grácil ilha, de nome bem posto, só tem como logares de desembarque as vilas de Santa Cruz e Praia, Afonso do Porto e Folga, e ainda assim de mau desembarque.

O crocodilo espalmado em pleno Oceano, a *ilha de S. Jorge*, é de pouca ou nenhuma importância, sujeita ao fogo do Faial e Terceira. De costas escavadas, só a Calheta e Velas podem sofrer desembarques.

A *ilha do Pico*, com o seu pico, aproximadamente de 2:500 metros de altitude, com cais nas Lages, Madalena, S. Roque, Calheta e outros de somenos importância, fronteira ao Faial, de modo a formar com a sua elevação, uma barreira aos ventos S. E., que por mais frescos que sejam não se fazem sentir no porto da Horta, deve ser defendida pela parte S. e S. E., afim de não ser uma seteira aberta ao ponto a atingir, e esse é a *ilha do Faial*.

Aí é que está o perigo, o grande perigo.

O melhor, o mais abrigado porto dos Açores é o da *Horta*, nesta ilha. O Monte da Guia (148 metros) e logo a seguir o Monte Queimado (81 metros) abrigam a parte sul, menos no istmo que fôrma o porto Pim, mas que a doca artificial modera. O Monte das Moças (65 metros) e o Monte Carneiro (270 metros) ficam a oeste, e ao norte o Monte da Espalamaca (128 metros), corruptéla de Speldemaker (ponta delgada), ainda vestígios da influência flamenga, que na ilha são bem acentuadas. Fronteira a esta imensa bahia, que tem por portos terminais os montes da Guia e Espalamaca, está o alteroso Pico, que domina o mais amplo e mais seguro porto dos Açores.

Considera-se a ilha do Faial a primeira como estação de cabos submarinos, havendo tres companhias de nacionalidades diferentes — a inglesa, «The Europe And Azores Telegraph C.^o Ltd.»; a americana, «The Commercial Cable Company»; e a alemã, «Deutsch Atlantische Telegraphengesellschaft».

Quanto á navegação, está em segundo lugar, sendo S. Miguel a primeira; a terceira, na importancia administrativa; a quarta, quanto á sua agricultura e exportação; e a quinta no grupo das ilhas do arquipélago.

Se afirmo que é o Faial que mais tem a temer, razões bastas tenho para o afirmar.

Estrategicamente, como base de operações navais, é a que melhores condições de abrigo e de desembarque possui. A praia do Almo-xarife, o Salão, os Cedros (onde está collocada a estação radio-tele-gráfica, — pau-falante — na linguagem simplista, mas expressiva, dos florentinos e corvinos), Praia do Norte (com a linda queda de agua invernal da Ribeira das Cabras), os Capelinhos (promontorio cheio de lava e minerios, com a sua estação semafórica, mas de difficil desembarque), o Varadouro (de aguas sulfidricadas, estação de artriticos e reumáticos) e, ainda bom logar de desembarque, o porto Pim. Póde dizer-se que é uma ilha de fácil acesso e de importância naval incontestavel.

Pois bem, é a ilha do Faial que o côrso alemão poderá ter em vista, porque, além das condições naturais já descritas, ha também as de ordem moral e social.

A companhia alemã fórma uma colonia de uma centena de individuos de ambos os sexos. Devido à extrema facilidade de adaptação ao meio, bastantes teutões teem casado com filhas da terra.

As familias da Horta estão mais ou menos ligadas a essa colonia e algumas disfrutam situações em destaque na administração, na política, no comércio, etc. Portanto, a influência germanica é grande e de poder, e creio bem que já se tem feito sentir. As providências tomadas teem sido bem pouco cautelosas, como por um facto demonstrarei. Bem ou mal, e isso compete aos técnicos, foi collocada uma bateria no monte das Moças (onde se encontra o posto meteorológico), que tem 65 metros de altitude, para defesa dos portos da Horta e Pim. Farei notar que, como dominante, era o Monte Carneiro (270 metros), sobranceiro á povoação dos Flamengos, única que fica dentro da ilha, que tem condições de abranger um raio enorme, quasi único para a defeza do Faial. Pois bem, mal posta a bateria no Monte das Moças, as primeiras pessoas a fazer a sua visita foram... os alemães. Ha bem pouco tempo tive essa noticia e fiquei assombrado. Por aqui se vê qual a influência germanofila em grande parte da população da Horta. O côrso alemão teria ali uma base, que, já estratégica, já moralmente, lhe conviria. A colônia é grande e a sua influencia superior.

Ha a contrabalançar a influencia das duas outras companhias:

inglesa e americana. São elas compostas de ingleses e todos estimados por aqueles que lidam na intimidade. Reservados e frios para os estranhos, são simples e sinceros para os íntimos. Lidei bastante com membros das duas colônias, e a minha opinião, aliás bem fundada, é esta: na intimidade os ingleses; para simples cumprimento, os alemães. Os primeiros são leais com os seus íntimos; os segundos procuram captar simpatias com as suas atenções, mas ferem pelas costas, com a maior deslealdade, quando isso convém aos seus interesses. Foi a convivência de perto de ano e meio que me fez axiomar esta verdade.

O Faial encontrará defensores, não só em parte da população, como na colônia inglesa, mas não é razão bastante para se deixar de tomar a sério a defesa das ilhas, e da que está em maior perigo. Em todas as outras ilhas a influência alemã é nula; e se alguma ha que se faz sentir é a inglesa e, principalmente, a americana.

A *ilha das Flores*, a 133 milhas do Faial, a mais linda e exuberante de todas as ilhas, é má para ancoradouro, sujeita ás correntes e ventos e só com os portos de Santa Cruz e Lagens.

Se as belesas naturais são inegaláveis, com as suas sete caldeiras (crateras de vulcões extintos), a sua Furna dos Enxareus, os seus precipícios e a sua vasta e variada vegetação, não tem segurança como fundeadouro.

E a *ilha do Corvo*, a mais pequena do arquipélago, aquela em que as famílias vivem numa comunidade quasi socialista e que deixa recordações agradáveis a quem teve a ventura de a visitar, essa pequenina e característica ilha, com o seu impressionante caldeirão e a sua cultura protegida contra os ventos por muros de pedra solta, em escadaria pela encosta, nenhuma utilidade tem sob o ponto de vista naval.

No meu entender, mais uma vez afirmo, a ilha que a maiores perigos está sujeito é a do Faial.

PEDRO AGUIAR.

Junta Promotora de Investigações Científicas (*Diario do Governo*, 3-viii-1918, pg. 2468).— Nesta Revista já publicamos (t. iv, 1908, pg. 64) o decreto que creou em Espanha uma Junta para ampliação de estudos e investigações científicas, que tão benéficos resultados tem produzido na cultura das sciencias na nação vizinha. Pensa-se

entre nós, acertadamente, em crear uma organização analoga. A esse proposito visa o projecto de lei, apresentado na ultima sessão legislativa pelo snr. Deputado FIDELINO DE FIGUEIREDO e que é do theor seguinte:

Projecto de Lei:

Artigo 1.º E' fundada sob o nome de *Junta Promotora de Investigações Scientificas*, e com sede em Lisboa, um organismo com autonomia técnica e administrativa que visará aos fins seguintes:

- a) Promover e auxiliar a investigação scientifica;
- b) Dirigir e fiscalizar o serviço de pensões de estudo no estrangeiro e no país;
- c) Organizar a representação scientifica de Portugal em congressos e conferencias internacionais.

Artigo 2.º A Junta compor-se ha de quinze membros, de livre escolha do Secretario de Estado da Instrução Publica, de entre especialistas scientificos de mérito demonstrado pela publicação de trabalhos originais e de modo que a Junta tenha representação equitativa le diversos ramos das sciencias.

Artigo 3.º A junta elegerá o seu presidente, o seu vice-presidente e o seu secretario.

§ 1.º Estas eleições terão de ser confirmadas pelo Governo.

Artigo 4.º Dois terços dos membros da Junta deverão ter residencia em Lisboa.

Artigo 5.º A Junta dividir-se ha em duas secções;

- I. Sciencias da Natureza.
- II. Sciencias do Espirito.

Artigo 6.º Para a execução dos seus fins a Junta procurará pôr-se em relação com as seguintes entidades, ouvindo-as e consultando-as, ou tratando com elas por meio de delegados:

As repartições dos varios ramos de ensino publico;

Os senados universitarios e os conselhos escolares dos varios estabelecimentos de ensino superior, pertençam ou não ás Universidades;

As sociedades scientificas que se filiarem na Junta nas condições que forem determinadas;

Os institutos scientificos, universitarios ou independentes onde se faça investigação scientifica;

Artigo 7.º A Junta terá autonomia scientifica e administrativa e será pessoa moral, gozando da capacidade juridica para adquirir, a titulo gratuito ou oneroso, os bens que lhe sejam transmitidos e para os administrar, bem como todas as dotações que receber.

Artigo 8.º A aquisição dos bens a que se refere o artigo precedente não precisa da aprovação do governo, quando sejam transmitidos livres de quaisquer encargos, sem condições ou obrigações estranhas aos fins da Junta e sem impugnação de terceiros. No caso contrario, aquela aprovação é necessaria; mas esta circumstancia não impede a aceitação provisoria, que para logo se poderá efectuar, ficando a definitiva dependente do Governo. No de não aceitação, torna-se tambem indispensavel a autorização superior.

§ único. A aquisição é sempre com dispensa de todos e quaisquer direitos e impostos.

Artigo 9.º São receitas da Junta:

1.º A verba expressamente inscripta para este fim no Orçamento Geral do Estado;

2.º Quaisquer doações, sucessões ou legados que lhe foram transmitidos;

3.º O produto da venda das suas publicações, ou das propinas dos cursos de seminario que organizar;

4.º Os subsidios que porventura receba de entidades officiais, ou particulares.

Artigo 10.º As receitas da Junta terão as seguintes applicações:

1.º O pagamento de pensões de estudo no estrangeiro e no pais;

2.º Bolsas de investigação scientifica, destinadas a subsidiar e tornar possiveis pesquisas originais, feitas em qualquer instituição, mesmo inteiramente particular, podendo em casos especiais, quando isso seja util á Nação, aproveitarem estrangeiros dessas bolsas;

3.º Bolsas de viagens scientificas, representação em congressos, etc.

4.º Publicação e distribuição dos trabalhos feitos sob a direcção da Junta;

5.º Pagamento das despesas de secretaria e expediente;

6.º Quaisquer outras despesas destinadas aos fins mencionados no artigo 1.º.

Artigo 11.º A repartição das receitas pelos varios capitulos de

despesa será feita pela Junta, em obediencia a regras que serão fixadas no regulamento.

Artigo 12.º As pensões de estudos no estrangeiro podem ser concedidas a membros dos corpos docentes das escolas superiores e a graduados dessas escolas, ou a professores doutros ramos de ensino, ou mesmo a individuos que não pertençam a estas categorias, mas demonstrem que cultivam a sciencia.

Artigo 13.º As pensões serão concedidas nas seguintes condições: todos os anos, em epochas que serão fixadas no Regulamento, a Junta anunciará que aceita requerimentos para pensões. Os candidatos indicarão o objecto dos seus estudos, o local onde pretendem effectuá-los e o tempo de que carecem, assim como os seus titulos e habilitações. A Junta escolherá os individuos que devem ser pensionados, arbitrando-lhes o quantitativo das pensões e marcando o tempo da sua duração, condições de prorrogação, etc., cabendo ao regulamento a fixação das normas respectivas.

Artigo 14.º Os candidatos serão obrigados a demonstrar á Junta que estão nas condições de aproveitar utilmente as pensões, sujeitando-se mesmo a provas especiaes, conforme se regulamentar.

Artigo 15.º A Junta manterá permanentes relações com os pensionados, informando-se do andamento dos seus estudos, fiscalizando-os directamente ou por meio dos agentes diplomaticos de Portugal, podendo a qualquer altura fazer cessar a pensão, se obtiver a certeza de que o pensionado não cumpre as condições a que se comprometem.

Artigo 16.º Na concessão de pensões a Junta atenderá ás condições de fortuna dos candidatos, preferindo, em igualdade de circumstancia, os mais pobres.

Artigo 17.º A Junta poderá considerar como seus pensionados equiparados aqueles que á sua custa, ou por conta doutras instituições, façam estudos no estrangeiro, sujeitando-se ás normas e regulamento da Junta.

Artigo 18.º Na concessão das pensões pelos requerentes a Junta terá em vista que os varios ramos da sciencia sejam representados proporcionalmente á sua importancia.

Artigo 19.º Aos que tiverem terminado as suas pensões e a Junta pelas informações recebidas, relatorios ou trabalhos dos candidatos, etc., ache merecedores, concederá um certificado de aproveitamento, que podem tambem receber os equiparados.

Artigo 20.º A Junta poderá conceder pensões de estudo no paiz a individuos, quer nacionais quer estrangeiros, segundo as normas gerais das pensões no estrangeiro e pela forma e condições que se regulamentarem.

Artigo 21.º A Junta subsidiará a investigação scientifica por qualquer das seguintes formas :

1.º Concedendo bolsas de estudo a determinados investigadores para a realização de determinados estudos ;

2.º Subsidiando instituições de ensino e de investigação (laboratorios, museus, bibliotecas, etc.), de forma a permitir a aquisição ou reparação de material, livros, etc.

3.º Subsidiando sociedades scientificas, dando-lhes os meios para que elas se convertam em centros de estudos dependentes da Junta.

4.º Instituinto premios destinados a recompensar investigações scientificas;

5.º Concedendo os meios necessarios para a publicação de trabalhos scientificos dispendiosos.

Artigo 22.º Os candidatos a bolsas de estudo deverão instruir as suas petições com os documentos justificativos necessarios. A Junta fixará o quantitativo das bolsas, exercendo sobre os agraciados a necessaria fiscalização, de acordo com os directores das instituições onde o trabalho se realiza.

§ unico. Os antigos pensionistas com certificados de aproveitamento a que se refere o artigo 18.º serão particularmente atendidos nos seus pedidos de bolsas de estudos.

Artigo 23.º A Junta promoverá a fundação de centros de estudos naturalisticos, astronomicos, archeologicos, filologicos e historicos, destinados a iniciar na investigação scientifica e a aproveitar as aptidões reveladas nesse genero de trabalhos.

Artigo 24.º Para efeito de constituição de centros de estudos poderão filiar-se na Junta quaisquer institutos, laboratorios, museus, bibliotecas, arquivos, comissões scientificas, escolas, etc., assim como sociedades scientificas.

§ unico. Por filiação na Junta entende-se um termo de acordo com os fins da Junta e de compromisso em receber assistentes livres, dando-lhes facilidades de trabalho, aqueles antigos pensionistas que o requererem e esta achar em condições, sendo ouvida sobre estes pon-

tos a Repartição de ensino publico de que depende a instituição filiada ou a filiar, assim como o respectivo Senado Universitario ou Conselho Escolar.

Artigo 25.º A Junta procurará instituir cursos e conferencias, utilizando os conhecimentos adquiridos pelos seus pensionados e destinados a divulgar os resultados das investigações realizadas, a difundir noções uteis e a chamar o interesse para a obra da Junta e o movimento scientifico mundial; centralizará o serviço da representação scientifica official de Portugal no estrangeiro, propondo os delegados ou dando parecer sobre propostas doutras entidades e concedendo subsídios de viagem e residência ou fornecendo informações;

Instituirá um serviço de informações sobre as organizações pedagogicas e scientificas estrangeiras de modo a auxiliar as estâncias officiais ou o público em geral e sendo ouvida sobre quaisquer contractos de estrangeiros para as escolas portuguezas;

Organizará missões de estudo no país ou no estrangeiro com programa determinado nas condições que se regulamentarem;

Publicará anualmente um relatório circunstanciado de todos os seus trabalhos, — assim como as contas das suas receitas e despesas, devidamente aprovadas pela Repartição de Contabilidade da Secretaria de Estado da Instrução.

Artigo 26.º A Junta funcionará junto da Secretaria de Estado da Instrução Pública e terá uma Secretaria assim composta:

1 secretário, com a gratificação anual estipulada pelo respectivo Conselho Administrativo;

2 secretários adjuntos das secções, de funções gratuitas;

1 official de secretaria e tesoureiro;

1 amanuense-escriturário;

1 contínuo.

Artigo 27.º — A Junta elaborará o regulamento de todos os seus serviços, o qual será submetido à aprovação do Governó, a tempo de entrar em vigor em Outubro próximo futuro.

Lisboa, 1 de Agosto de 1918. — O Deputado proponente, FIDELINO DE FIGUEIREDO.

A civilização Norte-Americana. — Na noite de 10 Abril do corrente ano fez uma conferencia na Universidade do Porto, subordinada ao tema “Progressos da Cultura Americana”, o snr. Dr. LUIZ FILIPE

DA CRUZ E COSTA, Professor na Universidade de Illinois. Apresentou o conferente o Vice-Reitor Professor dr. FERREIRA DA SILVA, nos seguintes termos :

MEUS SENHORES. — Em 1912 tive a honra de ser proposto pela Faculdade de Sciencias desta Universidade seu delegado ao VIII Congresso Internacional de Quimica Aplicada, que se celebrou nos Estados Unidos naquele ano; e, resumindo as impressões que de lá trouxe, terminava uma conferencia que realisei a esse proposito num modesto circulo de ouvintes, com as seguintes palavras :

“O europeu, que vai visitar os Estados Unidos, ao entrar no vasto porto de New York, um dos primeiros do mundo, avista uma estatua colossal, a maior que existe, a maior que tem feito a mão do homem, nos antigos e modernos tempos. É, como sabem, a estatua da “*Liberdade iluminando o mundo*” do escultor francês BARTHOLDI. E’ uma grande estatua de 46 metros de altura, coroada com um diadema e sustentando na mão direita um facho de luz.”

“Essa colossal estatua, á entrada daquela grandiosa bahia, é bem o simbolo da civilização americana. Porque é lá que a liberdade, e a sua irmã a tolerancia, tem sido praticadas sem disfarce, sem subterfugios e sem sofismas; é lá que ela tem sido uma realidade concreta.

“São tambem uma lição para todo o mundo a exuberancia e a grandiosidade dos progressos que, sob o céu acariciador dessa liberdade e dessa tolerancia, se tem realisado na grande nação americana, quer na engenharia e artes de construção, quer nos diferentes ramos da industria, e nas sciencias, que a umas e a outras fornecem os seus ensinamentos e as suas conquistas.”

MEUS SENHORES. — É de facto, de lá, desse norte luminoso, que a liberdade se fez instituição e ilumina esplendorosamente os povos modernos, na frase brilhante de RUY BARBOSA, o grande pensador e estadista brasileiro. Oxalá que os povos do velho mundo se inspirem sempre em suas constituições politicas do espirito que animou o regimen na patria de LINCOLN!

Posso tambem afirmar, sem receio, que aos meus colegas naquele Congresso, vindos dos paizes mais progressivos da Europa, causou surpresa e espanto a observação directa do desenvolvimento tecnico, in-

dustrial e scientifico do grande povo norte-americano, que por vezes é apresentado por uma forma muito superficial e menos exacta.

O americano não é o homem extravagante nas suas emprezas e nos seus reclames, nem tem o culto extremo e exclusivista do dollar.

A sua audacia vem da sua actividade, do seu esforço, da sua tenacidade e dos seus meios de acção, conquistados pela sciencia pura e applicada.

Tive occasião de visitar três grandes cidades americanas, em duas das quais se realisaram as sessões do Congresso.

New York, a mais importante de todas, possui as obras mais colossais da mecanica e engenharia humanas. A cidade parece ter sido erigida pelos titães; encontram-se nela edificios que excedem em dimensões os mais elevados e espaçosos que existem no mundo; um deles, Woolworth, construido de materiaes incombustiveis, tem a altura de 228 metros e conta 55 andares; ultrapassa 61 metros a grande piramide, e nele podem habitar comodamente milhares de pessoas; é uma verdadeira maravilha arquitétonica e mecanica, em que caudaes de electricidade desempenham um papel importantissimo, quer para a iluminação do edificio, quer para motor dos seus 34 elevadores e escadas rolantes.

Washington, séde do governo federal, é uma cidade magestosa, de largas avenidas e espaçosas ruas, entrecortadas de amplos parques verdejantes. O seu *capitolio*, em estilo classico, com o seu zimbório de 82 metros de altura, é tambem uma das maravilhas arquitétonicas e artisticas do mundo; esse e outros grandiosos edificios entre os quais se destaca a *livraria do Congresso*, surpreendem o visitante. É ainda hoje a cidade das "magnificentes distancias", como espiritualmente lhe chamou o nosso grande naturalista Abade CORREIA DA SERRA, que os azares da fortuna fizeram ministro plenipotenciario portuguez em 1816 junto do Governo da grande nação.

E que direi eu de Pittsburgo, a capital da região dos petroleos, onde se notam construções e edificios para muzeus, bibliotecas, escolas, tribunais e universidades, que são de grande importancia!

Não são só a engenharia, a mecanica e as artes de construção que tem tido no novo mundo largo impulso. Sem falar no aproveitamento da força colossal das quedas do Niagara, com que se fabricam por via electrica não só o carburundo, a grafite, os metais alcalinos, mas tambem a cianamida e os nitratos, tão uteis para a agricul-

tura, como fertilisadores; sem me referir ao aproveitamento dos jazigos de petroleos que se encontram ao norte e a noroeste de Pittsburgo; — acentuaremos que nesta ultima cidade existem as maiores fabricas e depositos do aço e do ferro do mundo, além de milhares de outras importantissimas industrias espalhadas na sua area.

Em New York, ha uma fabrica de refinação do cobre, da Companhia Nichols, que só ella trabalha a sexta parte do cobre consumido em todo o mundo. Em Philadelphia ha um estabelecimento industrial, Balwin, que fabrica cincoenta locomotivas por semana, e em Detroit ha a celebre fabrica Ford, que produz 250 carruagens automoveis por dia.

As industrias quimicas tem nestes progressos uma larga representação, de que pôde dar ideia a importancia da actual Sociedade Quimica Americana. É hoje trez vezês mais numerosa em socios que qualquer outra agremiação quimica do mundo (inclusivé a alemã), pois conta para cima de 12:000 associados, incluindo quasi todos os quimicos provenientes da America e muitos estrangeiros do resto do mundo.

Um paiz assim, com tão largos recursos e uma tão forte organização industrial, devia pezar e pezou decisivamente, pela sua intervenção na grande guerra.

Só uma sólida instrução scientifica e profissional pôde servir de apoio a tão grandiosas manifestações de actividade.

E quem visita os estabelecimentos scientificos e tecnicos dos Estados Unidos, convence-se facilmente que esse apoio existe.

As universidades, com as suas escolas tecnicas e os seus collegios de humanidades, acham-se disseminadas largamente pelo paiz, com os recursos necessarios a um ensino proficuo. Sirvam de prova a Columbia University de New York, que visitei mais detidamente, porque ahí se reuniam as sessões do Congresso de Quimica, e a universidade de Pittsburgo, ambas com as suas magnificas instalações, esplendidos muzeus, vastos laboratorios e oficinas.

MEUS SENHORES. — Dada a caracteristica progressiva da sua civilização, é manifesto que são vantajosas as missões de pessoas competentes á grande nação americana, e varias se tem realisado por parte dos governos do velho mundo.

Lucraremos tambem para nossa orientação em ouvir os que lá

aprenderam, estudaram e fizeram a sua educação scientifica ou litteraria.

Na auzencia do digno Reitor desta Universidade é a mim que compete apresentar-lhes o Snr. dr. LUIZ COSTA, oriundo da nossa raça, e que é docente na Universidade americana de Illinois, onde tem ensinado a filologia romanica.

A sua competencia e zelo por estes estudos é atestada pelas honrosas referencias de pessoas cultas, que com ele tem tratado, nomeadamente essa illustre senhora que honra a cathedra da nossa Universidade de Coimbra, a Ex.^{ma} Senhora D. CAROLINA MICHAËLIS DE VASCONCELOS, a quem tenho a honra de render as homenagens da minha admiração e do meu respeito.

Quiz fazer-nos o Snr. dr. LUIZ COSTA a fineza de nos elucidar sobre um tema interessante—Os progressos da cultura americana.

A assembleia deve estar anciosa por ouvi-lo.

Agradecendo-lhe em nome da Universidade o seu estudo, que deve ser bem interessante, tenho a honra de lhe dar a palavra.

Lord Rayleigh. — Este illustre homem de sciencia, cuja noticia necrologica, assignada pelo snr. Prof. dr. CARDOSO PEREIRA, publicamos a pag. 261, não desdenhava as questões praticas de todos os dias. Lembramos que em Londres são bem conhecidas as leitarias RAYLEIGH (LORD RAYLEIGH'S DAIRIES) e que, sendo proprietario d'uns 7.000 ares de terras de lavoura, se interessava particularmente pelo bem estar de seus operarios ruraes, beneficiando-os com um bonus annual; a principio pagava ao correio, onde LORD RAYLEIGH lhes mandava abrir conta ou, mais recentemente, por conta com a propria casa. Mas n'este ultimo systema, os operarios continuavam a ter as suas cadernetas e a poder levantar, quando bem quizessem, em todo ou em parte, as quantias que lhes competiam.

Minas do Pintor. — A quantidade de arsenico produzido por estas minas, pertencem á «The Anglo Peninsula Mining and Chemical C.^a L^{td}», foi em 1918 de 594.996 k., ou menos 135.792 que em 1917.

Necrologia

Lord Rayleigh

(1842-1919)

por A. CARDOSO PEREIRA (1)

Interessante figura, esta, de LORD RAYLEIGH.

Representante d'uma classe nos ultimos tempos tratada com menos sympathia e vivendo n'uma epocha em que persistentemente se tem proposto a transformação das universidades em escolas technicas, dir-se-hia que elle quiz mostrar, com o proprio exemplo, a injustiça d'esse tratamento e a inanidade d'essas propostas.

Ha perto de meio seculo um sabio francez escreveu estas palavras:

«Poucas pessoas comprehendem a origem real das maravilhas da industria e da força das nações. A prova está no emprego, de cada vez mais frequente, na linguaguem official e em toda a especie de publicações, d'esta expressão erronea: *Sciencia applicada*. Ha pouco tempo, deante d'um ministro d'elevado talento, ouvi deplorar o abandono das carreiras scientificas por homens que seriam capazes de se distinguirem n'essas carreiras. Este estadista tentou mostrar que não era para surprehender este resultado, pois que, em nossos dias, o *reino da sciencia theorica cedeu o logar ao da sciencia applicada*. Nada de mais erroneo que esta opinião, nada, digo-o sem hesitações, de mais perigoso, mesmo para a vida pratica, que as consequencias que d'estas palavras se poderiam tirar e que ficaram no meu espirito como uma prova da necessidade imperiosa d'uma reforma da nossa educação superior. Não ha cathegoria alguma da sciencia, á qual se possa dar com razão o nome de sciencia applicada. Ha simplesmente a sciencia e as applicações da sciencia, unidas uma á outra, como a arvore ao fructo».

O sabio a que alludo chamava-se PASTEUR e as palavras que acabo de lér encontro-as citadas na ultima lição do maravilhoso curso de

(1) Texto do discurso (com additamentos) pronunciado na sessão de 29 de julho da Sociedade portugueza de chimica e phisica (secção de Lisboa). A Sociedade, por proposta do orador, approvou um voto de sentimento a exarar na acta pela morte de LORD RAYLEIGH e resolveu que d'este facto se dêsse conhecimento á familia, á Universidade de Cambridge, á Royal Institution e á Royal Society.

optica, professado na America, em 1872-73, por TYNDALL, o antecessor de LORD RAYLEIGH na cadeira de philosophia natural da Royal Institution.

Não pode a critica de PASTEUR ser endereçada a LORD RAYLEIGH.

Muito poucos cultivaram, como elle, com tal ardor e successo, a investigação original, sabendo bem que ha uma unica maneira de saber sciencia, é faz-la. E é evidente que só conhecendo a sciencia é que se podem conhecer as applicações.

Os *Scientific Papers* de LORD RAYLEIGH, publicados pela University Press, Cambridge, comprehendem 5 vol., in-royal 8.º, onde o A. colligiu as suas memorias publicadas durante 41 annos, de 1869 a 1910. São 349 trabalhos, alguns de mathematica, sobre todos os ramos da physica: capillaridade, hydrodynamica, acustica, thermodynamica, electricidade, magnetismo, etc. Mas desde 1910 que a actividade de LORD RAYLEIGH não affrouxou; ainda este anno, em maio, publicava o *Philosophical Magazine* um artigo d'elle, talvez o ultimo. Quando se fizer a conta de todos os trabalhos de LORD RAYLEIGH chegar-se-ha a perto de 400.

A qualidade egualava o numero. Nenhum d'esses trabalhos é banal. A divisa que elle inscreveu no frontespicio de cada um d'aquelles 5 volumes foi esta: «The works of Lord are great, sought out of all them that have pleasure therein.» LORD RAYLEIGH soube ter, com extraordinaria sequencia e felicidade, esse sublime prazer em descobrir a «grandeza das obras do Senhores e as leis a que essas obras obedecem.

Nessa tarefa era elle favorecido por eminentes qualidades.

Alem do fundo da raça anglo-saxonica, da «sede ardente de saber» que a caracteriza, LORD RAYLEIGH tinha uma alma de artista, na concepção e na exposição. Como consequencia, elle deleitava-se em tornar claras, limpidas, crystallinas, as mais emaranhadas questões, distinguindo, com uma penetração admiravel, os pontos essenciaes dos pontos secundarios d'essas questões.

Encarnando, por assim dizer, a verdade, não admira que, natural e propositadamente, fossem simples os seus meios de trabalho. A simplicidade é a característica essencial da verdade, era a divisa de BOERHAAVE. Causavam uma certa estranheza os laboratorios de LORD RAYLEIGH. Nada de luxos superfluos. A parte essencial d'um aparelho, essa mandava-a elle construir pelo melhor mechanico e o mais perfeitamente possivel; o resto, o que ella via, claramente, ser accas-

sorio, improvisava-o, com umas taboas, uns fios de arame, uns pingos de lacre, etc. Simplicidade, queria-a elle tambem no ensino das sciencias.

Ainda não eram volvidos dois anos sobre o começo da guerra, quando um grande numero de sabios inglezes se impressionaram vivamente com alguns erros commettidos por certos homens das classes dirigentes. Esses erros revelavam uma deploravel ignorancia scienti-



Raileigh

(1842-1919)

fica e tinham compromettido gravemente as armas britannicas. *O Times*, de 2 de fevereiro de 1916, publicava uma especie de manifesto d'esses sabios, como base de discussão em uma conferencia que aprazavam para 6 de maio e que se realisou, com effeito, n'esse dia, na séde da Linnean Society. Presidiu LORD RAILEIGH que pronunciou um pequeno discurso de abertura. Devo ao meu illustre amigo o Sr. Prof. Dr. ALFREDO BENSÁUDE o favor do conhecimento d'essa conferencia.

Visto como se verificava que as faltas graves que os dirigentes ti-

nham praticado deviam ser filiadas na ignorancia da sciencia, qualquer curandeiro, dos muitos que infectam este mundo, se lembraria logo d'este pretendido remedio: alargar os programmas das escolas, multiplicar o numero de professores. Mas LORD RAYLEIGH era... LORD RAYLEIGH. Muito pelo contrario, elle declarou que essa ignorancia da sciencia, em todas as classes da sociedade iugleza, muito especialmente das classes elevadas, se devia attribuir precisamente a ter-se ensinado muito e, portanto, o que se deveria era simplificar o ensino (... *I should like to mention my belief that there has very often been an attempt to cover too much ground and to teach too much... great simplicity of teaching, and of course insistence on its being properly learned, neither of which Y think are always attended to* -- THE NEGLECT OF SCIENCE, Londres-1916, pag. 10). Simplificação, com a consequente e necessaria perfeição n'essa simplicidade. Só assim se conseguem dominar as minucias, sem as quaes não ha saber. E a proposito do phenomeno mais aparentemente insignificante se pôdem gastar annos e annos de estudo. *Tout est dans tout*, dizia axiomaticamente o pedagogista de Dijon.

A historia da descoberta do argo — que deu a LORD RAYLEIGH uma retumbante fama mundial — é como que um commentario a estes principios, eu ia a dizer a estas leis pedagogicas. Ninguem ignora essa empolgante historia, sobretudo depois da publicação do livro de RAMSAY, *The Gases of the Atmosphere*. Nada de complicado desde o principio a fim. O instrumento com que LORD RAYLEIGH fez a verificação que deu origem á descoberta foi simplesmente a balança, velha como a chimica, mas foi meditando profundamente sobre diferenças minimas de pesos que de hypotheses em hypotheses se chegou á descoberta, baseada na triade, lucidamente admittida por NAVILLE para o methodo scientifico — observar, suppôr, verificar.

Pelo que acabo de dizer, vê-se que LORD RAYLEIGH era essencialmente, fundamentalmente, constitucionalmente, um theorico. Pois era LORD RAYLEIGH quem os ministros e os technicos pressurosamente consultavam quando havia a resolver questões da mais transcendente importancia pratica.

LORD RAYLEIGH morreu n'essa mesma casa de Terling, do condado de Essex, para onde se retirara e onde permaneceu durante alguns annos, logo depois do casamento com Miss EVELYN BALFOUR, irmã do

secretario de Estado ARTHUR BALFOUR. Foi em Terling que elle começou, com os seus trabalhos, a fundar a reputação do seu nome. Dois annos depois morria-lhe o pae, do qual herdou o pariato. N'esse mesmo anno abriram-se-lhe as portas da Royal Society (da qual seria mais tarde secretario e presidente), a mais antiga e a mais illustre das sociedades sabias de Inglaterra, só comparavel ao Instituto de França ou á Academia das Sciencias de Berlim. Em 1879 substituiu MAXWELL, em Cambridge e de 1887 a 1905 foi professor de philosophia natural na Royal Institution. Um anno antes de resignar a sua cadeira de professor recebia o Premio Nobel.

Alem dos *Scientific Papers*, a que já me referi, publicou LORD RAYLEIGH *The Theory of Sound*, admiravel livro de texto e de resumo de investigações originaes, traduzido em allemão; o artigo *Light* da Encyclopedia Britannica e muitos outros trabalhos, hoje ainda dispersos e que bem seria para desejar que formassem um additamento ao 5.º volume dos *Scientific Papers*. É muito possivel que empreenda essa tarefa o filho mais velho, RORERTO, professor no Imperial College of Science e que tem um nome, pelos seus trabalhos sobre radioactividade, etc. O outro filho, ARTHUR, é official da marinha de guerra britanica e tomou parte na batalha da Jutlandia.

Em summa, como dei a entender no principio d'este discurso, eis aqui um homem que foi a honra, a gloria da sua classe e do professorado universitario e que se diria ter tentado mostrar, com o exemplo, que o valor das instituições e das classes se deve aferir unicamente pelo valor dos homens que as representam.

O que de mortal havia de LORD RAYLEIGH jaz no cemiterio de Terling. A sua obra é que nunca poderá morrer. Como os homens gloriosos do Ecclesiastico: «Corpora ipsorum in pace sepulta sunt, nomen eorum vivit in generationen et generationen».

Sir William Crookes

(1832-1919)

Era um verdadeiro veterano da sciencia e uma gloria da Inglaterra, Sir WILLIAM CROOKES, que se extinguiu em Londres, em 4 de Abril do corrente anno.

Nascera em 17 de Junho de 1832; morreu portanto com 87 annos, de idade.

Occupou-se de muitos problemas novos e tratou-os com uma habilidade experimental inexcedivel.

São notaveis os seus trabalhos sobre espectroscopia, materia radiante e constituição intima dos corpos.

Entre as suas descobertas sensacionaes, occupa um logar distincto a do *tálio*, elemento por elle determinado em 1861, nas lamas das camaras de chumbo no fabrico do acido sulfurico de Tilkerode (Hartz), que tinham sido postas á sua disposição por HOFMANN. Examinando ao espectroscopio os residuos deixados na extracção do selenio, notou uma risca verde brilhante, não ainda indicada. Durante doze annos estudou as propriedades e os compostos do tálio, e determinou por metodos rigorosos o seu peso atomico.

Este metal novo offerece grande interesse teorico, por estabelecer a relação entre os metaes alcalinos e os metaes pesados, nomeadamente o chumbo.

O illustre chimico tinha adquirido uma auctoridade proeminente na espectroscopia de alta precisão.

Estudou os phenomenos interessantes que se dão nos gazes muito rarefeitos e inventou o *radiometro*, aparelho interessante que os physicos conhecem, e que deu origem a varios trabalhos seus realisados desde 1874-1879. Pensou primeiro que o movimento das azas do molinete d'esse aparelho, sob a influencia da luz, era devido a uma especie de repulsão resultante da irradiação luminosa. Teve mais tarde de abandonar a sua ideia, attribuindo-o a um resto de gaz rarefeito, que era aquecido desigualmente pelas paredes do tubo onde estava o molinete.

Estudando os phenomenos que se dão nos gazes rarefeitos e aprofundando as propriedades dos raios catódicos, foi levado a admitir em taes phenomenos a intervenção de uma quarta condição ou estado de materia — a *materia radiante* —, constituido por um fluxo de particulas ou moleculas carregadas de electricidade negativa e projectadas com grande velocidade pelo electrodo negativo. Todos estes trabalhos foram resumidos na magistral e classica conferencia feita em 22 de Agosto de 1879, perante a Associação Britannica para o adiantamento das sciencias, celebrada em Sheffield, que faz parte do

volume editado pela Sociedade Francesa de physica sob o titulo — “Ions, electrons, corpuscules, ; Paris, 1905, pag. 113 a 124.

CROOKES, interessou-se muito pelos phenomenos de radioactividade, descobertos em França e estudados particularmente por BECQUEREL e os esposos CURIE.

Achou em 1903 que os raios do radio produzem, bombardeando um pequeno diafragma de sulfureto de zinco crystallino, uma fosforescencia notavel, e imaginou assim o seu pequeno aparelho denominado *spintariscopio*, por meio do qual as particulas emittidas pelo radio se tornam perceptíveis pelas scintillações que produzem.

No final da sua conferencia sobre a materia radiante, quando affirmou que «tocára» a fronteira em que a materia e a força parecem fundir-se uma na outra, a região tenebrosa entre o conhecido e o desconhecido, declara tambem que esta região tinha tido sempre para elle um atractivo muito particular. «Ouso acreditar, (dizia elle), que os maiores problemas scientificos do futuro encontrarão a sua solução n'esta fronteira, ou mesmo além.»

Isto explica que elle quizesse tambem penetrar os phenomenos muito intrincados da vida psiquica, e assim occupou-se do *espiritismo* e presidiu desde 1896 a 1899 á Sociedade da investigação psiquica (*Psychical Research*).

CROOKES estudou, não obstante, muitos e interessantes assumptos de interesse pratico e utilitario: materias corantes, tecnologia chimica, metallurgia, vidros hygienicos para luneta-, aguas potaveis para o abastecimento de Londres (em que teve como collaboradores DEWAR, ODLING e TIDY), sewage, diamante, cortume por via electrica, etc.

É muito digno de ser consultado o seu livro de analyse quimica, intitulado *Select Methods in Chemical Analysis* (Chiefly inorganic), onde são estudados os processos de analyse quantitativa dos metaes e metaloides, analyse electrolitica e a analyse dos gazes.

Preoccupou-o o «problema do trigo» e o fabrico dos adubos azotados para a fertilisação das terras por via electrica, utilizando os gazes do ar, problema que depois foi resolvido na Noruega, principalmente por BIRKELAND e EYDE em 1905.

Fundou em 1859 o jornal *Chemical News*, que dirigiu até 1906.

Não lhe faltaram as recompensas e honras que costumam ser concedidas aos principes da sciencia: era membro das mais elevadas

sociedades scientificas, foi presidente da *Royal Society* desde 1903 a 1914 e tambem presidiu á *Society of Chemical Industry*.

F. S.

Dr. Carles (PIERRE POULIN)

(1845-1919)

Professor da Faculdade de Medicina e de Farmacia de Bordeus, o pr. CARLES, faleceu em abril do corrente ano.

São-lhe devidos trabalhos intessantes: em chimica pura -- Vanilina e alcaloides das quinas; em chimica farmaceutica — Oxidos de mercurio officinaes, sulfato de quinina leve, fosfatos de cal, kolas secas e nozes de kola; em chimica bromatologica, nomeadamente na enologia, onde a sua larga experiencia sobre a composição quimica dos vinhos e dos sarros e outros derivados tartricos do vinho era largamente aproveitada pelos interessados; e na chimica hidrologica, em que determinou a presença de elementos novos nas aguas minerais francezas, nomeadamente o fluor nas nascentes de Nêris-les-Bains e muitas outras que fazem objecto dum estudo inserido no «*Journal de Pharmacie et de Chimie*», do 1.º de março de 1907.

Este mesmo assunto tem occupado mais recentemente, com a sua maestria costumada, o nosso socio honorario Prof. ARMAND GAUTIER em colaboração com CLAUSSMAN.

Na noticia necrologica publicada no n.º 3 dêste ano do «*Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*» (pag. 295) devida ao Dr. L. BARTHE, infere-se que o finado professor «era um modesto, não procurando honras e incapaz de as solicitar;... cristão convicto, mas liberal, permaneceu sempre independente e não feriu nunca as convicções daqueles com quem estava em relação;... era um homem côrtex, e esta qualidade, que parece tornar-se rara, fel-o procurar e apreciar nas sociedades scientificas. N'êle, o espirito critico, aliás muito desenvolvido, estava confinado no dominio scientifico; na vida normal era um homem benevolente que sabia reconhecer os meritos dos seus colegas e incapaz de os desdenhar... Fez honra á Faculdade de Medicina e Farmacia de Bordeus. A sua perda será vivamente sentida pelo mundo scientifico, que o não esquecerá.»

Paulo Choffat

(1849-1919)

Na noite de 5.^a para 6.^a feira, 6 de junho de 1919 — á meia noite e dez minutos — faleceu na Avenida Wilson, em Lisboa, uma individualidade que consagrava a sua vida laboriosa a estudar amoravelmente a terra portugüesa, a desvendar os arcanos do seu solo, a ler nos seus sedimentos a historia do Passado: PAULO CHOFFAT.



Paulo Choffat

O celebre geologo nascera em 14 de março de 1849 em Porrentruy, no norte da Suissa. Tinha, portanto; 70 anos, e não 72, como tem sido afirmado. Era filho do *prefet* do Jura HENRIQUE JOSÉ CHOFFAT e de sua mulher D. MARIA ANA BECHAUX. Seu pai, para o fim da vida, tornára-se banqueiro, educando primorosamente seus filhos. O irmão de PAULO sucedeu a seu pai na gerencia dos negócios financeiros; sua irmã casou em França.

Primeiramente aluno da Escola Cantonal de Porrentruy, — equivalente ao nosso curso liceal, — PAULO CHOFFAT, depois duma breve interrupção nos estudos, entrou, em 1871, no famoso « Polytechnicum » de Zurich; pouco tempo passado (1875), entrava para o corpo docente daquele instituto, na qualidade de *professor agregado*. A sua primeira publicação, « WANDERUNGEN UND ARTEN MEBEGANGE BEI DEN JURASSISCHEN PHYNCHONELLEN », appareceu num jornal de sciências naturais de Zurich, tendo a data de 1874.

No ano seguinte, contando apenas 26 anos, CHOFFAT publicou 4 interessantes memórias, todas sôbre a geologia do Jura; acrescentemos que já o trabalho estratigráfico de 1878 sobre o mesmo assunto, intitulado « PROFIL À TRAVERS LE JURA OCCIDENTAL » figura, em citação, num grande número de Tratados de Geologia. Tambem os trabalhos que realizou em companhia de M. LOCCY, actual director do Serviço Geológico da Hungria, na vasta região que se estende de Zurich a Vienna, ficaram clássicos; o seu estudo sobre o Jura foi publicado no conhecida ATLAS DE GEOGRAFIA, de SCHRADER. Durante toda a vida manteve intimas relações com o sábio geologo de Budapest, que esteve entre nós ainda em 1914.

Em 1880 PAULO CHOFFAT casou com D. JOANA LOGEROT, pertencente a uma familia de distintos officiaes que residia em Besançon; seu pai era o general ADOLFO LOGEROT e seu irmão, o general do mesmo nôme, mandou realizar a prisão de BONLANGER quando desempenhava o alto cargo de ministro da guerra francês: dêste casamento teve PAULO CHOFFAT 5 filhas e 3 filhos.

No Congresso de Paris, em 1879, teve relações com CARLOS RIBEIRO, que representava Portugal e que aconselhou CHOFFAT a experimentar o nosso clima, em vez do das regiões temperadas da Argelia e Andalusia, indicado pelos clinicos como benéfico para os seus padecimentos. Veio, pois, a Portugal em 1878, a título de experiência, oferecendo-se, por alvitre de NERY DELGADO, para estudar oficialmente o jurássico português. Como se dêsse bem, o distinto homem de sciência resolveu fixar residencia em Lisboa, entrando, como geologo contratado, em 1883, para a Comissão dos Serviços Geológicos de Portugal.

Sob a direcção de NERY DELGADO, de quem mais tarde devia traçar a biografia nas « Comunicações do Serviço Geológico » e na « BRO-TÉRIA », familiarizou-se com a nossa estratigrafia, principiando pelo

jurássico, passando em seguida para o cretácico. Foi no mesozoico que PAULO CHOFFAT criou verdadeiramente a sua fama universal; mas é certo que todo o rincão de terra portugueza foi percorrido e escalpelizado com o seu proficiente martelo de geologo.

A' data do seu falecimento estava trabalhando nos terrenos eruptivos dos arredores de Lisboa e já atingira os tufos de Mafra, absorto na faina paciente, benedictina, de delimitar as zonas litológicas sobre os mapas a $\frac{1}{20.000}$ do Estado Maior. O seu estudo ficou porém incompleto e muitas das suas notas, — quasi todas, — serão inaproveitaveis!...

No sabado, 15 de Fevereiro de 1919, PAULO CHOFFAT foi obrigado a ficar de cama, prostrado pelos seus padecimentos de figado. Nunca mais se devia levantar. Ainda no dia 12 estivera na Comissão Geológica!...

Sócio correspondente e honorário de numerosas Academias e sociedades scientificas francesas, portuguezas, suissas e inglezas, premiado e laureado em muitas d'elas, tendo assistido a quasi todos os congressos de geologia que se realizaram durante o seu periodo de trabalho e de fulgor, amigo de LACROIX, o eminente petrografo francês e das primeiras sumidades scientificas do seu tempo, PAULO CHOFFAT criou um patrimonio de glória, impossivel de desaparecer. Morto e repousando na paz do Senhor, o seu nome fica indelevelmente escripto nos sedimentos lusitanos, ao abrigo da acção corrosiva do tempo e do esquecimento dos homens, immortalizado pela hospitaleira terra de Portugal, que lhe dera a vida e que recebeu seu corpo.

A bibliografia de PAULO CHOFFAT, compreendendo o periodo que vai de 1874 a 1910, foi publicada no tomo VIII das *Comunicações do Serviço Geológico de Portugal*. Será completada, mercê do valioso auxilio de M. JULIO CHOFFAT, numa resumida biografia do illustre geologo que estamos escrevendo para os *Anais da Academia Politécnica do Porto*, a convite do seu eminente director, DR. GOMES TEIXEIRA.

DR. A. PEREIRA-FORJAZ.

Prof. Diogenes Sampaio

Faleceu em 22 de Junho d'este anno, com 34 annos, este nosso illustre consocio.

Eis o discurso proferido em homenagem em sessão da Academia Medicinal de Medicina no Rio de Janeiro pelo dr. JURUENA DE MATOS:

« MEUS SENHORES. — Como a religião da fé celebra em comemorações especiais os seus santos e os seus doutores, devemos tambem nós, que cultivamos as sciencias, prestar as honras devidas aos principes e heróis da religião do sober». Permitti, senhores, que faça minhas estas palavras com que o notavel quimico Conselheiro FERREIRA DA SILVA sagrava em 1907 a memoria de BERTHELOT.

Elas se adaptam admiravelmente áquele que hoje comemoramos, por que ninguem mais do que DIOGENES SAMPAIO merece os fulgores desta apoteose. Pelo seu talento, pelo entranhado amor ao trabalho, pela sêde inextinguivel de saber, pelos ricos tesouros de bondade do seu opulento coração, merece que paremos um momento á margem das preoccupações da vida para este instante de invocação saudosa á sua memoria.

Venho falar-vos de DIOGENES SAMPAIO como o discipulo que contempla a personalidade augusta do Mestre. Sou como o viajor que do vale ensombrado busca medir os contornos nimbados de luz do pin-carro altissimo . . .

MEUS SENHORES. — Nomeado em 1911 Professor extraordinario de Quimica Medica da Faculdade de Medicina do Rio de Janeiro, DIOGENES SAMPAIO resolveu, antes de iniciar o seu magisterio, fazer uma excursão scientifica aos centros universitarios do velho mundo. Daqui partiu em Agosto daquele ano, dirigindo-se primeiramente á Halle ander-Saale, na Alemanha, afim de fazer um curso de Quimica Biologica sob a direcção do Professor ABDERHALDEN. Ali chegando, verificou com desprazer que ABDERHALDEN se ausentara do pais. Resolveu então ir para Wiesbaden fazer o curso de Quimica no Laboratorio de FRESENIUS, um dos mais antigos e couceituados da Alemanha.

Vencido o curso, em que se familiarisou com as minuncias tecnicas da Quimica, visitou os principais centros de estudos alemães e fran- cezes, fazendo larga provisão de impressões sobre a terra e os usos, os homens e as coisas.

Regressando de Europa, em 1912, assumiu a regencia da cadeira de Metalurgia Dentaria, para a qual fôra designado, ao mesmo tempo que iniciava um curso de trabalhos praticos de Quimica Medica no seu laboratorio particular. A sua estreia na efêmera cadeira de Metalurgia, extinta em 1915, foi a floração magnifica de uma promessa consubstanciada dentre em breve no fruto da mais cabal realisção. De facto, a cadeira referida, de frequencia diminutissima, versando

sobre assunto complexo, difficil e ingrato, fóra das cogitações dos que fazem Quimica aplicada á Medicina, com uma bibliografia escassa e fragmentada nas revistas da especialidade, não era por certo de molde a incentivar iniciativas. Apesar disso, revelando-se um trabalhador infatigavel e um sacerdote da religião do dever, DIOGENES SAMPAIO entregou-se á cadeira com o amor e o carinho que sabia dar a todos os seus empreendimentos, e dentro em pouco formulava um completo programa sobre o assunto. Ahi estão ainda, como documentos da sua actividade neste ramo da quimica, algumas lições escritas.

«Trabalho dos metais» é uma sumula interessantissima sobre as operações de laboratorio a efectuar de modo a adequa-los á protese dentaria. «Propriedades gerais dos metais» é outro estudo, não menos interessante, em que as propriedades fisico-quimicas destas substancias são postas no devido relevo. «Dos amalgamas» é o titulo de importante capitulo em que, após ter estudado sucintamente as características principais das ligas de mercurio, são relatadas, com minudencias, as propriedades especiais das limalhas destinadas á amalgamação e seu emprego em obturações dentarias. Por fim destaca-se ainda outro trabalho sobre «O ouro e suas applicações á arte dentaria», publicado no *Boletim Odontologico*, que resume magistralmente este importante assunto. Embora lutando com escassez de tempo, pois a cadeira era leccionada no curto espaço de três meses, ainda assim o trabalho pratico dos metais foi feito com o carinho costumeiro, tanto quanto permitia o aparelhamento de que dispunha a Faculdade.

Extincta a cadeira em 1915 pela reforma Maximiliano, foi DIOGENES SAMPAIO chamado a reger a cadeira de Quimica Mineral e Organica do curso de Farmacia, regencia que o consagrou como consumado professor. Lecionando esta cadeira, que só abandonou forçado pela minaz doença que o prendeu ao leito e victimou, DIOGENES SAMPAIO marcou uma nova éra nos factos do ensino da Quimica na nossa Faculdade.

Pemiti, senhores, que evoque alguns dos grandes vultos do magisterio que se occuparam da Quimica na Faculdade de Medicina, e que, embora envoltos nas trevas da morte, vivem ainda para os que sentem e amam as cousas do ensino: FERREIRA DE ABREU, o saudoso BARÃO DE THEREZOPOLIS, iniciando o seu brilhante curso de toxicologia, introduziu no nosso meio didatico as fórmulas e equações quimicas; BONIFACIO DE ABREU (BARÃO DA VILLA DA BARRA) pela primeira vez faz uso

das formulas atomicas, lança em nosso meio o germen da teoria unitaria e proclama, defendendo-a, esta innovação temeraria para a época: «Todo acido é composto hidrogenado»; MORAES e VALLE, o gigante reformador dos nossos processos didaticos na Quimica, faz-se apostolo destas novas idéas e a consubstancia no seu ensino oral, trazendo-as depois para os seus livros; DOMINGUES FREIRE impulsiona a Quimica Organica, iluminando-a com o brilho da sua intelligencia e dando-lhe entre nós a orientação que ainda hoje perdura; MARTINS TEIXEIRA, com a sua eloquencia arrebatadora e o seu fervor de vulgarizador, põe em fôco o ensino da Quimica, fal-a viver e fulgir. Cabe a DIOGENES SAMPAIO, que vem reunir-se a esta brilhante constelação de professores e ahi se destaca com intenso brilho, a honra de ter introduzido na Faculdade de Medicina os ensinamentos da escola energetica, da escola Físico-Quimica.

A Quimica moderna, senhores, difere visceralmente da Quimica de hontem, que foi até pouco tempo exclusivamente ensinada entre nós e a que poderíamos chamar, com HOULLEVIGUE, de «Quimica-classica».

Em sua essencia, a sciencia Quimica é o estudo da reacção. A Quimica classica a considerava, porém, como um período tumultuoso, cheio de perturbações, que era preciso atravessar para chegar ao estado de equilibrio. Toda a preocupação do quimico se resumia em determinar as propriedades das substancias antes e após a perturbação reacional. A reacção considerada em si mesma nada valia. Traçar a equação quimica do fenomeno era a ambição do quimico. A Quimica apresentava-se então essencialmente descritiva e, no afan da descrição, degenerou num verdadeiro catalogo de reacções... O desejo dominante do quimico era ser completo, conseguindo apenas ser exaustivo ás vezes, fastidioso quasi sempre.

A Quimica actual norteia-se por outra tendencia bem diversa. A reacção é tudo — é a propria alma da Quimica.

Perquirir, pesquisar, rastrear, desvendar os estados intermediarios entre os estados inicial e final, estados de equilibrio, eis o fito primacial da quimica. E foi seguindo esta trilha pela primeira vez percorrida pelo genio de BERTHOLLET — a maior mentalidade quimica depois do inegalavel LAVOISIER — que os modernos fundaram a Físico-Quimica. Graças aos esforços desta coorte illustre de sabios: BERTHELOT, H. SAINTE-CLAIRE DEVILE, WILARD GIBBS, VANT'HOFF, ARRHENIUS, LE

CHATELIER, PERRIN, OSTWALD, NERNST e tantos outros, que seria longo enumerar, vimos rasgar-se luminosamente novos capitulos no seio da sciencia das transformações da materia.

A noção de massa activa, precisada em relações bem definidas; o fecundo conceito da velocidade reacional e dos catalizadores conduzindo a uma melhor apreciação das reacções limitadas, da reversibilidade e dos equilibrios; o estudo das misturas, ampliado mercê das fases, permitindo uma vista de conjunto sobre a Quimica dos coloides, cuja importancia seria demasia ridicula pretender enaltecer: a stereo-quimica, a radioactividade, a electro-quimica, a fotoquimica... eis, seahores, alguns dos novos territorios conquistados pelos pioneiros da sciencia e anexados á provincia do saber humano, que DIOGENES SAMPAIO elegera para campo de sua actividade.

A Fisico-Quimica tomou tão extraordinario vulto nestes ultimos anys, impulsionada e divulgada pelo prestigio de OSTWALD e de seus discipulos, que se tornou o centro de gravidade de todos os outros departamentos quimicos. Todos os demais ramos da Quimica passaram a gravitar em torno dela, que acabou integralizada pela fusão com a Quimica Geral. Ampliando o seu campo de acção, deixando o dominio da pura especulação pelo dominio da applicação utilitaria, veio a Fisico-Quimica mais uma vez acentuar o seu valor, tornando-se o verdadeiro esteio da pratica e da tecnica dos laboratorios. A propria Quimica Analitica, que se insulará até então, que se confinará nesse isolamento, vegetando numa ingloria subalternidade de méra arte—e arte mesquinha de artifice!—cria nova vida, apresenta-se remoçada graças aos novos principios fisico-quimicos, que lhes foram applicados por OSTWALD como uma transfusão sanguinea.

DIOGENES SAMPAIO compreendeu maravilhosamente a revolução que se fazia nos dominios de sua especialidade e tornou-se o entusiastico propagandista destas novas ideias. O seu programa condensa, de facto, todas as modernas aquisições da Fisico-Quimica.

A sua acção foi de tal sorte fecunda e brilhante, o seu ensino repercutiu de maneira tão completa, que conseguiu ganhar para a causa destes novos ideais o concurso inestimavel de inumeros professores.

MEUS SENHORES. — A qualidade primacial do professor, já o disse todo o mundo, é saber transmitir o conhecimento perfeito, integral, se possivel fosse, da disciplina que ensina, é, tambem e evidentemente, requisito indispensavel mas não unico. Saber é muito para o docente,

mas não é tudo. Não é professor todo o sabio; poder-se-ia mesmo acrescentar que o sabio raramente o é.

O professor representa alguma cousa de semelhante a uma antena radio-telegrafica. E assim como a scintilha brota da extremidade do poste do Sem Fio e espalha-se no ambiente perturbando o éter em ondas invisiveis que se propagam em todos os sentidos, indo impressionar os aparelhos capazes de responder-lhe ás vibrações, assim tambem do cerebro do professor parte esta outra scintilha, mais bella, mais luminosa, mais forte, mais poderosa, que irá excitar, pôr em movimento, fazer vibrar o cerebro do aluno.

A dificuldade, ali como aqui, é saber pôr em unisono o aparelho que emite e o que recebe, a antena transmissora e o telegrafo receptor, a intelligencia que fala e a intelligencia que escuta.

DIOGENES SAMPAIO possuia tambem este maravilhoso dom de acomodação intelectual.

Era igualmente grande ao traçar um problema de quimica na linguagem do tecnicos, lidando com a infindavel e barbara nomenclatura dos compostos do carbonio, com as mais complexas e, por vezes, arresvadas fórmulas estruturais, tirando ilações de ordem biologica ou estabelecendo variações de grandeza na simplicidade dos sinais algebricos, como ao tratar o mesmo assunto na esfera do entendimento vulgar, na linguagem de todo o mundo, no plano da vulgarisação. Em qualquer das hipoteses a sua frase tinha a mesma diafana clareza, a mesma maleabilidade, a mesma leveza, a mesma sonoridade branda e suave.

E para acerto do que digo trago-vos á mente a suas conferencias: o «Ar liquido» e «O Bem e o Mal que vos vem do ar». E' este, aliás, o feito mais sciutilante — e de certo não é o de menor valor — do seu privilegiado espirito. A esta fase da sua acção didatica poderiamos juntar a sua preleção de concurso na Escola Normal sobre o «Ar atmosférico» e todas as aulas que deu como docente aquella Escola, aulas que foram um curso sistematico de vulgarisação ao geito de EISENMENGER e LASSAR-COHN.

Este curso marcou tambem ali uma fase nova no nosso didatismo quimico.

DIOGENES SAMPAIO foi, talvez, o professor que melhor partido soube tirar, ali, da sua disciplina, apresentando-a, como de facto é, amena, deleitavel e imensamente educativa.

Novo padrão de gloria, novo marco da sua passagem no magisterio, foi a sua acção no curso de Medicina Publica iniciado em 1917, graças aos esforços de ALOYSIO DE CASTRO — «a arte suprema na medicina» — na frase impecavel de MIGUEL COUTO,— e AFRANIO PEIXOTO — a irradiação policroma de uma intelligencia transbordante. Refiro-me somente á parte de Quimica daquele curso e não á de Traumatologia Forense que, embora tambem haja sido posta em excepcional relevo, não me cabe analisal-a.

Neste novo aspecto do seu magisterio, em que a multiplicidade dos assumptos se chocava contra a escassez do tempo, DIOGENES SAMPAIO soube dar á Quimica um brilho e um prestigio admiraveis. Já ali o auditorio era composto exclusivamente de medicos e doutorandos. Devido a esta circumstancia, talvez, a sua palavra, guardando a flexibilidade e os labores literarios costumeiros, soube fazer dos mais arduos problemas assumpto de enlevado encanto.

Assim é que um dos alunos do curso referido, um doutorando (hoje medico), intelligencia brilhante e das mais cultas que encontrei no decorrer do convivio academico, que se lastimava dizendo-se um avesso ás cousas da Quimica, ao ouvir DIOGENES SAMPAIO expor o cyclo do carbono, contar as transmigrassões da energia atravez da materia, fazer a historia natural de um raio de sol, confidenciara-me embevecido: «Compreendo agora o teu enlevo pela Quimica!»

A vida de DIOGENES SAMPAIO foi uma ascenção continua para a gloria. Contemplando-a temos a impressão dolorosa e pungente de uma coluna corintia, erecta e firme, que se lançasse para o infinito e se partisse antes de ter atingido as volutas do capitel.

E' assim que, após essa ascenção, que vimos mostrando, cada novo encargo que lhe punham aos hombros, ele o sabia transformar em uma nova conquista. Um exemplo disto é a organização dos laboratorios de Quimica Medica da nova Faculdade.

Após um seculo de aspirações e de insistentes reclamos, graças aos seus esforços e á sua dedicação inexcediveis á causa do ensino medico, ALOYSIO DE CASTRO — este gigante do pensamento e da acção — conseguiu tirar a Faculdade de Medicina do velho pardieiro em que jazia e conduzi-la a uma morada condigna dos seus meritos. Iniciada a construção do novo edificio, tornava-se preciso cuidar das installações dos diversos departamentos.

Consultado a respeito sobre os laboratorios que deveriam ficar a

seu cargo, o illustre catedratico de Quimica Medica, o Professor PECEGUEIRO DO AMARAL — cuja dedicação ao trabalho e devotamento ao ensino são proverbiaes — excusou-se da incumbencia e num gesto generoso e cavalheiresco indicou DIOGENES SAMPAIO para organizar o plano geral das instalações e dirigi-las. A resposta a este novo apelo está na organização modelar que lá se encontra. DIOGENES SAMPAIO, ao elaborar os planos dos novos laboratorios, isolou-se, até mesmo dos mais intimos dos seus amigos, concentrou-se, trabalhou exaustivamente e deu-nos a maravilhosa inatação da Faculdade.

Chamaram-no um teorico; ele o foi de facto. Poder-se-hia até aplicar-lhe o que dizia GUARESCHI, de AVOGADRO, chamando-o, pois que elle o foi na Quimica, «um verdadeiro poeta da sciencia». A sciencia é essencialmente a teoria, e na indagação ás vezes dolorosa, mas sempre profundamente consoladora, da verdade, não existem demarcações entro o poeta e o cientista. Partilhando estas ideias, dizia no Congresso de Granada o Professor CARRACIDO: «Atrevo-me mesmo a sustentar que, no vasto sistema das investigações fisicas de LORD KELVIN, no das investigações quimicas de FISCHER, para coordenar os elementos que o formam, interveio a fantasia em grau não menor do que nas obras de SHAKSPEARE e de GOETHE para crear e pôr em acção os personagens das obras desses colossos da poesia».

O malgrado professor quiz, porem, mostrar o quanto valia a sua capacidade de organização. Deu-nos cabalmente a prova de como tinha a previsão segura das necessidades de um grande laboratorio em funcionamento. Lastimo não poder referir-vos todas as minuciosidades das instalações, a fim de evidenciar todo o esforço ali dispendido, todo o insano labor ali acumulado, toda a capacidade tecnica patenteada. Mesmo, porem, que abusando da vossa benevolencia, entrasse a descrever o que ali se fez, não vos poderia dar, nem mesmo palida ideia, do trabalho material de fiscalizar, corrigir, ageitar aquele meandro de particularidades. A imensa dedicação com que se desempenhou deste trabalho já foi posta em relevo pela voz auctorizada do dr. ALOY-SIO DE CASTRO, quando, em frases lapidares, ungidas de lagrimas, comunicou á Congregação o trespasse do companheiro querido.

Eis aqui, em rapido bosquejo, feito em traço incerto e mal seguro, o perfil de DIOGENES SAMPAIO como professor.

MEUS SENHORES. — Santo Agostinho, o Doutor da Graça, ao receber a mitra de Hypona, exclamava, transido de tribulação: «Apiedai-vos de mim, que a minha desventura me trouxe a este lugar!»

SENHORES. — Profundamente compungido, relembro na minha tribulação estas palavras, porque a minha desventura aqui tambem me trouxe, no culto da Saudade, a prantear a personalidade querida do morto, quando quizera continuar a aplaudi-lo entre os vivos. (1)

(Da *Revista Syniátrica* — 12.º anno, 1919, n.º 7 de Julho — Pag. 100 a 140.)

Emilio Estacio

EMILIO ESTACIO nasceu na Quinta das Lages, Portalegre, em 9 de Novembro de 1854. Frequentou n'esta cidade os preparatorios, tendo entrado para a Universidade de Coimbra, onde em 1875 concluiu o curso de Pharmacia.



Emilio Estacio
(1854-1919)

Dedicou-se apaixonadamente ao estudo da chimica, tendo feito com distincção o curso de analyse chimica no Instituto Superior Technico.

(1) O seu discipulo e auxiliar Snr. PAULO SEABRA propõe n'este numero da *Revista Syniátrica* (p. 114), que se institua um premio annual «DIOGENES SAMPAIO» para o melhor trabalho de chimica.

Fez em 1882 uma viagem de estudo pela França, Inglaterra, Austria, Allemanha, Italia, onde visitou os mais importantes laboratorios e fabricas, nomeadamente as casas E. MERCK, BAYER, etc.

Na Allemanha teve a honra de fallar com o eminente chimico FRESSENIUS, com quem trocou impressões sobre o estabelecimento da industria chimica em Portugal.

Depois d'esta viagem fundiu a Companhia Portugueza de Hygiene com a Pharmacia Estacio.

Fundou a sua pharmacia para ser a mais sumptuosa da Europa, ainda n'uma viagem que ultimamente fiz, vi conservar-se sem equal.

Quando director tecnico d'esta Companhia conseguiu obter para ella sempre as mais elevadas honras em todas as exposições.

Dedicou-se tambem á vini-viticultura, tendo transformado o rotineiro fabrico do vinho n'um processo scientifico e consciente, havendo os seus vinhos sido premiados na Exposição Universal de Paris, 1880, na «Cap Town Exhibition» 1904-05, etc. Os seus vinhos no Brazil foram muito apreciados pelas sumidades medicas de lá, Drs. BETTENCOURT RODRIGUES, CAMPOS DA PAZ, PEREIRA BARRETO, SERPA PINTO, etc. Conseguiu que os seus vinhos de 9-10º se conservassem no Brazil por uma previa pastorização, o que os outros viticultores faziam carregando os vinhos de alcool até 14 e 15º!

O seu livro *Analyse chimica* foi prefaciado com palavras honrosas pelo prof. ANTONIO AUGUSTO DE AGUIAR, professor proprietario, então, da cadeira de Quimica da Escola Polytechnica.

EMILIO ESTACIO era socio honorario da Sociedade de Sciencias Medicas de Lisboa, da Societé Royale des Sciences Medicales et Naturelles de Bruxelles, da Societé Chimique de Paris, da Sociedade Pharmaceutica Luzitana, da Societé de Pharmacie de Paris, da Deutsche Chemische Gesellschaft, da Sociedade Quimica Portugueza, etc.

Falleceu na sua casa de S.^{ta} Martha em 11 de Junho de 1919, tendo no seu enterro fallado o seu grande amigo ALFREDO NUNES CARDOZO.

EMILIO ESTACIO era casado com a Senhora D. MARIA LEONOR BARBOSA ESTACIO, e deixou 5 filhos, sendo um menor. Dois mezes e um dia antes do seu fallecimento morria-lhe uma filha e o desgosto profundo que soffreu com esta perda contribuiu para o seu fim tão proximo.

