



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



V Anno - n.^{os} 1-4

1920



ÓRGÃO DA
SOCIEDADE CHIMICA PORTUGUESA

E DA
SECCÃO DE FÍSICA

PUBLICAÇÃO MENSAL

FUNDADA EM 1905 PELOS PROFESSORES

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

EDITOR:

PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

N.ºs 1-2-3-4

(Janeiro a Abril de 1920)

II SÉRIE. V ANO

COMPOSTA E IMPRESSA NA

Imprensa da Universidade
COIMBRA

SUMÁRIO DOS N.ºs 1 A 4

(Janeiro a Abril de 1920)

Comunicações e memórias científicas:

ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR — Leite de consumo em Lisboa em 1877	1
GIOVANNI COSTANZO — Notas das lições de Radioactividade dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa.	15
MANUEL RODRIGUES FERRO — Fenómenos de bioredução	36
ACHILLES MACHADO — Aplicação da ponte de Wheatstone ao estudo da marcha da hidrólise da ureia pela urease da Soja hispida. . .	50
A. CARDOSO PEREIRA — O rádio	62
EGAS F. PINTO BASTO — Contribuição para o estudo das salinas de Aveiro.	83
JOSÉ RODRIGUEZ MOURELO — A obra de PROUST em Espanha. . . .	96
GIOVANNI COSTANZO — Fórmulas para os dióptricos e para os reflectores de revolução	117

Leite de consumo em Lisboa em 1877

SEGUNDO

ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR¹

Il.^{mo} Ex.^{mo} Sr. — Tendo-me V. Ex.^a encarregado, por deliberação da Ex.^{ma} Câmara Municipal de Lisboa, de estudar as propriedades e falsificações do leite, que se encontra à venda na cidade, e achando-se concluídos os ensaios mais importantes acêrca desta matéria; apresso-me a enviar o resultado dêles a V. Ex.^a, na convicção de que, embora sejam por emquanto pouco numerosos, hão de servir proveitosamente para esclarecer o público em uma questão que tanto de perto o interessa.

O leite em Lisboa costuma ser vendido por dois modos diferentes, a que correspondem as duas denominações de *leite mungido* e *leite de bilha*. O primeiro encontra-se nas vacarias, modernamente estabelecidas em vários pontos da cidade, pouco numerosas ainda, e nem sempre nas melhores condições higiênicas para os animais que as habitam, ou pode obter-se avulso nas ruas por onde transita a magra e faminta vaca ambulante, que tantas vezes se vê seguida por esfaimados vitelos com açaimo, e adornada com a idosa manta que lhe encobre os ossos furando a pele, para que nem todos consigam formar idea clara do tipo anêmico nacional da nossa pouco apurada raça leiteira.

O leite de bilha vem quási todo dos arredores de Lisboa, às

¹ O insigne Professor ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR foi encarregado em 1877 pela Câmara Municipal de Lisboa, então presidida por LUÍS DE ALMEIDA E ALBUQUERQUE, de estudar as propriedades e falsificações do leite nessa capital.

O relatório sobre êsse trabalho foi entregue à Câmara sob o título *Estudo de algumas amostras de leite vendido em Lisboa*, com a data de 2 de Junho de 1877.

É êste relatório, que devemos à amabilidade e solicitude do nosso distinto colega sr. EMÍLIO DIAS, que hoje reproduzimos na *Revista*, como documento interessante, pelos dados que compreende e pela crítica dos processos analíticos então em voga. (*Nota da Red.*)

vezes de bastante distância para que se possa chamar dos *saloios*, ou por excepção começa de aparecer em *carroça*, que percorre apenas duas ou três ruas da *Baixa*. Aquele entra às *portas* metido em ceirões, que escondem, como a capa dos mussulmanos, aos olhos do público, as formas desengraçadas do pacífico jumento sôbre o qual o transportam, e assim vai até à estalagem onde sofre a última demão de fabrico. Este acha-se em limpas vasilhas de fôlha, que por emquanto não accusam mossas à superfície, nem patenteiam as malhas da bilha vulgar, que o chouto das alimárias e o pó das estradas, de envolta com o leite que acidentalmente se entorna, sôbre ela gravaram por modo indelével, como marca de fábrica, para justificar a limpeza e aceio dos vendedores.

Ocupar-me hei neste relatório da análise do leite de três origens diversas — do *leite de carroça*, do *leite mungido na vacaria* e do *leite de bilha*.

Todos os ensaios foram executados no Laboratório do Instituto Industrial e Comercial de Lisboa, havendo sido as análises químicas de cada amostra simultâneamente feitas por dois operadores distintos, para que os trabalhos de um podessem servir de contraprova aos do outro.

A variedade dos métodos analíticos e as apreciações contraditórias sôbre o valor dêles, justificam bem quaisquer precauções, que, mau grado meu, não foram suficientes ainda para ficar satisfeito. Não tenho, porém, na mente, fazer uma memória científica com pretensões de dirimir num pleito tão controvertido lá fora, e por isso julgo que bastarão os ensaios a que se procedeu.

A determinação dos principais componentes do leite servirá para estabelecer a comparação entre as diversas amostras ensaiadas. O estudo das falsificações seguir-se há depois. E como não haja até agora nenhum trabalho que indique a composição normal média do leite, em o nosso país, deduzida de um número suficiente de observações e referida a produtos de origem bem averiguada, limitar-me hei a comparar os resultados obtidos por mim com as médias observadas nos outros países, sem contudo pretender que êste seja o método mais rigoroso. Diversas causas podem fazer variar a composição do leite, e por isso os resultados não são comparáveis senão dentro de certos limites.

O leite foi comprado por empregados de confiança. Esperou-se a carroça no Largo das Duas Igrejas, e nem sempre da primeira vez foi possível alcançar o leite, que ficará d'ora-avante conhecido por aquele nome. O leite da vacaria foi mungido na presença do preparador da 4.^a Cadeira, em uma vacaria da rua de S. Miguel à Estrela, escolhido ao acaso, mas longe contudo do centro da cidade por motivos óbvios. O leite de bilha foi comprado sempre aos primeiros vendedores que apareciam, e assim deveria de ser para melhor se observarem as variantes dêste curioso tipo. A pouca freqüência dêstes ensaios fez ainda que o pedido da Ex.^{ma} Câmara não pudesse ser satisfeito com maior prontidão por falta de instrumentos apropriados. Se continuarem, porém, tão utilíssimas investigações, não terei dúvida de adquirir o material indispensável para executar rapidamente as operações, uma vez que se possa justificar bem a utilidade dêle no estabelecimento que dirijo.

Pelo que diz respeito à densidade do leite foi ela determinada pelo *picnometro* e *lactodensímetro* de *Quevenne*. Em relação aos principais corpos componentes do leite, determinou-se em cada amostra o *resíduo sólido*, aquecido à temperatura de 105° c., e neste depois — a *manteiga*, o *açúcar* (lactose), a *caseína* e finalmente as *substâncias minerais*; não se admitindo, como se pode ver nos mapas juntos a êste trabalho, nenhum número que não seja a expressão de dois ensaios concordantes.

Estes, que nomeámos, são os corpos mais importantes do leite, e que é costume dosear nos ensaios cujo fim seja igual ao nosso. E foi por isso que não incluímos nos mapas as substâncias de importância secundária, ou que somente por acidente se encontram no leite. Todo o aparato de sciência seria desnecessário, servindo apenas para confundir as pessoas menos versadas nestes assuntos, e complicar sem proveito as investigações. Não se procuraram todas as matérias orgânicas azotadas, que além da caseína, o leite pode conter (lactoproteína e albumina); não se fez a distinção dos sais minerais solúveis e insolúveis; a determinação dos gases, nem dos vestígios de ureia e de colessterina; princípios estes que, associados com a butirina, caprina, caproína, miristicina, palmitina, margarina, estearina e lecitina se encontram totalmente dissolvidos ou simplesmente suspensos

na água deste líquido sem rival, que representa, digamo-lo mais uma vez, pois ainda há quem o não saiba, o único alimento completo e perfeito.

Em um estudo sério do leite, tendente a estabelecer, relativamente a uma dada localidade, e a uma certa raça de animais, a composição média dêle, tornava-se indispensável apresentar maior cópia de esclarecimentos. Nós, porém, nem mesmo que o quiséssemos fazer, o teríamos conseguido, ignorando as condições em que estavam as vacas que forneceram o leite da carroça e das bilhas; sendo certo que do próprio leite mungido na vacaria, apenas colhemos apontamentos pouco significativos, e cuja veracidade não será prudente garantir.

O leite de carroça foi ensaiado duas vezes, em 3 e 9 de Março de 1877. Do primeiro fizeram-se dois ensaios e do segundo três, com os quais se compôs a média.

O leite mungido na vacaria foi ensaiado uma vez só, comprando-se, pelas razões que em breve diremos, toda a mungidura da manhã. Dois operadores executaram quatro ensaios do leite resultante dos diferentes lotes da mungidura, e com os quatro ensaios se estabeleceu a média. Sucedeu isto em 15 de Março.

Do leite de bilha, comprado em 26 de Março, fizeram-se igualmente quatro determinações para achar a média; e depois ensaiaram-se mais rapidamente seis amostras, compradas em diversos dias, e nas quais apenas se determinaram, além da densidade e grau cremométrico, o pêso do extracto e as cinzas. Isto é suficiente para se conhecer a principal falsificação do leite em Lisboa.

O leite de vacaria foi tirado às 6 horas da manhã do dia 15 de Março, de uma das sete vacas — a *Morgada* —, pertencentes a José Luciano da Costa, vulgo o *Favelo*, com vacaria na rua de S. Miguel à Estrêla. Tem a *Morgada*, segundo êste disse, cinco anos de idade, mas já pariu três vezes, sendo a última em fins de Dezembro do ano passado. Na sua alimentação parece que predominou o feno. Comprou-se toda a mungidura da manhã por saber se, que a composição do leite varia à medida que se vai extraindo. E como a mungidura fôsse de 4 litros, dividiu-se em quatro lotes, separados em frascos com os números 1, 2, 3 e 4.

A amostra média, cuja análise figura no mapa, foi feita juntando-se volumes iguais do leite de cada frasco, e agitando a mistura suavemente.

É curioso e ignorado por muitas pessoas, embora perfeitamente compreensível, que varia muito a composição do leite nos diferentes lotes da mesma mungidura; notando-se que a quantidade da manteiga aumenta à proporção que a mungidura se prolonga; — isto é, o último leite mungido é o mais rico em manteiga.

JOLY e FILHOL, em uma amostra de leite que continha 3,6^o/_o de manteiga, acharam sucessivamente nos diferentes períodos da mungidura, os seguintes números: 0,9 — 1,4 — 2,8 — 6,6 — 7,2.

Em geral os analistas não costumam atender em suas análises a esta circunstância. Nós, porém, para que não fôssemos absolutamente acusados de igual omissão, determinámos em cada lote separadamente as substâncias minerais, o pêso do extracto, a densidade e o grau cremométrico. Sôbre este último é pena que se ignorem as melhores condições de temperatura para a separação do *creme*, e que o instrumento, chamado cremómetro, não dê senão indicações aproximadas e de pouca valia (vide nota A); parecendo também, que a mistura de diferentes leites influe sôbre êle. Tem-se encontrado cremes de composição diferente em leites, que pela análise haviam denunciado as mesmas proporções de manteiga e de caseína, não devendo admitir-se que a riqueza butirosa seja absolutamente proporcional à quantidade de *creme* que se separa do leite no fim de 24 horas. Apresentam diversas dimensões os glóbulos da manteiga, e a ascensão dêles não se faz com igualdade, além do efeito que a temperatura deve causar na sua mais fácil separação.

Vaca «Morgada» — Mungidura da manhã

Lote	Densidade achada pelo picnómetro	Grau lacto-densimétrico	Grau cremométrico	Pêso do extracto	Substâncias minerais	Água
1	1,0364	36,50	3	11,555	0,703	88,445
2	1,0361	36,15	»	»	»	»
3	1,0327	32,72	»	»	»	»
4	1,0301	30,00	11	15,614	0,677	84,386

Este simples ensaio, que está de acôrdo com a observação de JOLY e FILHOL, serve para demonstrar como são errôneas as indicações do densímetro, que tem sido apontado ultimamente entre nós como meio seguro de evitar as falsificações do leite.

O leite do 4.^o lote com 11 graus cremométricos, e portanto mais rico que os outros três na percentagem da manteiga, com 15 por cento de extracto, sêco a 105° c., marca 30 graus ao lactodensímetro; o leite do 1.^o lote, apenas com 3 graus cremométricos, 11 gramas de extracto, e mais 4 por cento de água, acusa 36,5 graus ao lactodensímetro. Este facto procede de que o grau densimétrico aumenta com a desnatação, mas, ainda que assim não fôsse, nada tão simples como dar a densidade das *posturas municipais* ao leite, tirando-lhe tudo que se possa utilizar por outra forma mais lucrativa, e juntando-lhe substâncias mais ou menos nocivas à saúde, que restabeleçam a densidade, alterada pelos corpos que foram subtraídos.

O ensaio do leite para que seja profíquo, deve abranger outra ordem de determinações; isto é, que além da densidade se analisem os componentes principais, que deve conter normalmente.

A parte batirosa é a mais leve, donde resulta ser mais denso o leite desnatado, e por isso também já antes de mungido, na própria teta da vaca, quando nela se demora algumas horas, há como que uma separação do *creme*, ficando a porção mais rica em manteiga para o fim da mungidura.

Não existe, infelizmente, um instrumento seguro que permita reconhecer com sufficiente aproximação o leite falsificado.

Quando se pretende avaliar sem êrro a composição do leite é necessária a análise química, a qual « nenhum instrumento pode substituir ». Somente a determinação da manteiga, da caseína, da lactose e dos sais, nos habilitam a fazer idea exacta do valor e riqueza daquele produto.

Segundo QUEVENNE, a densidade do leite de vaca pode variar entre 1,029 e 1,033. VERNOIS e BECQUEREL assinam como limites 1,028 e 1,042.

O leite desnatado e bem assim o filtrado, acrescentam CHEVALLIER e BAUDRIMONT, tem a densidade de 1,033, a qual pouco varia qualquer que seja a diferença de composição que o leite apresente, antes de lhe tirarmos o *creme*, ou de o filtrarmos.

Nada mais é preciso que estes números para que se veja de que serve a indicação dos densímetros, quando o leite desnatado, isto é, sem alguns dos seus principais componentes, pode apresentar densidade igual à do leite mais rico, observado por QUEVENNE.

Dos processos analíticos de DOYÈRE, BAUNIHAUER, JOLY, FILHOL, MILLON e CONNIAILLE escolhemos os mais autorizados.

Antes, porém, de prosseguir neste caminho, uma observação é conveniente fazer-se, que se refere directamente ao leite de bilha.

« O produto conhecido com êste nome compõe-se geralmente de leite de diferentes animais, não sendo quasi nunca o leite de vaca simples mais ou menos diluído em água, mais ou menos desnatado. Em alguns sítios dos subúrbios de Lisboa, o leite de bilha é composto com o leite de ovelha, de cabra e de vaca, em proporções variáveis, segundo as épocas do ano, e outras circunstâncias.

« O leite de ovelha é a baga de sabugueiro do leite de bilha. Contêm mais manteiga e caseína que o leite de vaca, e uma percentagem de açúcar que não é inferior à dêste. Vende-se em primeira mão por 80 réis a canada, e como seja muito rico, denso e encorpado, suporta um volume de água igual ao dêle.

« O leite de cabra, também empregado na lotação, é inferior ao de ovelha. Agüenta um quartilho de água por canada, donde se infere, que a experiência do leiteiro substituiu nesta parte os conhecimentos analíticos que não tem.

« Com efeito o leite de cabra aproxima-se muito do leite de vaca, como directamente se deduz das análises de DOYÈRE.

	Vaca	Cabra	Ovelha
Caseína	4,20	4,85	5,70
Manteiga	3,20	4,40	7,50
Lactose	4,30	3,10	4,30
Sais	0,70	0,35	0,90
Água	87,60	87,30	81,60
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

« O leite de vaca é dos três que figuram no leite de bilha, o que entra em maior quantidade. Não supôrta, pelo menos antes de chegar a Lisboa, mais de um quartilho de água por canada, e tem dois preços. No inverno vendem-no os primeiros possuidores aos leiteiros que *andam no caminho*, por 50 réis a canada, no verão aumenta o preço dez réis, sem variar a medida.

«O leite de bilha, feito com mistura ou sem ela, é sempre aquecido para não *talhar*. E antes de aquecido baptisado. Depois do aquecimento, coam-no por pano, e juntam-lhe alguns uma pequena porção de cal, que é pior que o bicarbonato de soda, de que se servem os leiteiros estrangeiros para o mesmo fim. Vasam-no nas bilhas, que metem de noite dentro de água, ou levam-nas para o rio, se algum houver próximo da povoação, onde ficam até o dia seguinte, em que vai ser vendido à cidade. A bilha tapa-se com uma grossa e tósca rólha de cortiça ou de pau, envolvida em trapos, não havendo, como noutros países, cujo clima é menos quente do que é o nosso, tampas ocas em que se introduza gêlo, para assegurar a conservação do leite.

«Na cidade dizem que o leite de bilha ainda sofre às vezes novas falsificações, — que consistem em aumentar o grau de diluição. A venda deste leite de bilha faz-se a 80 réis ou 100 réis a canada, conforme a casa do freguez; não se recusando, em regra, o leiteiro a dar boa medida aos compradores.

«Há leiteiro — o que não é vulgar — que traz bilhas com leite de diferente preço; porém, quando isto succede, raro é o público que não prefere o leite mais barato».

É que o operário, e em geral a maioria da classe trabalhadora, longe de exigir na casa em que habita, mais luz e melhorar, preferindo igualmente o melhor pão e os melhores alimentos, sacrifica estas bagatelas ao gôzo inefável de se apresentar ao domingo com chapéu fino na cabeça, gravata de sêda ao pescoço, e as mãos nas algibeiras para que ninguém lhe conheça os vestígios indeléveis da sua honrosa profissão. A igualdade no fato parece ser o problema que o preocupa.

Nos mapas das análises, vê-se que a composição do leite de carroça e da vaca *Morgada*, não se afasta muito da composição média do leite de vaca, achada noutros países por grande número de analistas de merecimento.

Dos trabalhos de MARCHAND deduz-se que 100 gramas de leite contêm em média 12 a 14 gramas de matérias sólidas; 3,5 a 3,6 de manteiga; 3,9 de caseína; 5 a 6 de lactose e 0,31 de sais.

Estas quantidades não se afastam sensivelmente das que adoptamos no mapa A para representar a média geral.

Deve advertir-se, que todas as determinações do mapa B são em gramas ou fracções desta unidade.

O leite de carroça é um pouco inferior na composição à mé-

dia geral, porém tais são as influências que a podem fazer variar, que as diferenças não devem attribuir-se à má qualidade do leite; pelo contrário, é um leite sadio e suficientemente rico.

Variadíssimas causas podem alterar a percentagem dos princípios que este alimento deve conter. E se a idade do animal não tem grande influência, como querem VERNONIS e BUQUEREL, sobre a composição do leite, em compensação os componentes variam nas diferentes localidades com a alimentação, modo de a ministrar, maior ou menor estado de repouso ou de movimento, etc., etc. As vacas nos estábulos dão leite com mais lactose, diz MARCHAND, menos manteiga e matérias fixas, que as que pascem ao ar livre em prados. A composição do leite não é a mesma nas diferentes horas do dia, e sobre este ponto até são contraditórias as observações, pois emquanto alguns autores asseveram que a manteiga aumenta da manhã para a tarde, chegando a duplicar, o Sr. GAUTIER afirma o contrário, fazendo depender a maior percentagem daquele princípio do estado de quietação do animal, sendo no leite da manhã que elle se encontra em maior abundância.

O leite da *Morgada* apresenta composição regular. A densidade d'ele é superior à do leite de carroça, embora o grau cremométrico seja mais baixo. Pela análise tem mais manteiga, facto que não deveria acontecer, se as indicações do cremómetro fôsem bem exactas. O pêsco do extracto é maior, porém menor a percentagem da lactose. No que a diferença se acentua principalmente é na caseína, a qual se mostra superior não só à média geral, senão também à maioria das quantidades acusadas pelas análises do mapa A.

«O leite de bilha, por mais puro que seja, é sempre um enigma. A sua análise veio evidenciar o que todos repetiam, mas sem que tivessem as provas. Que a água de que tanto fugimos, higiénicamente falando, precisa disfarçar-se para nos entrar em casa. O pêsco do extracto desce a 9 por cento. Sofrem grande redução a manteiga e a caseína. O açúcar diminue, porém talvez menos. Andará por aqui um bocadinho de açúcar de cana à mistura, já se vê do mais plebeu?

«Se esta análise nos indica claramente a diluição, as outras que se lhe seguem, de amostras compradas em diversos dias, e a diferentes leiteiros, nas quais se determinaram o extracto, as cinzas, a densidade e o grau cremométrico, porque eram destinadas a investigar as falsificações, dei-

xam-nos completamente edificados àquele respeito. Há tal amostra, em que o extracto desce a 7^o/₁₀, a densidade a 1,0157, e o grau cremométrico a 2 e a 0,33! Isto não é só diluição, anda aqui também desnatação. Já não é leite — é água leitosa.

«De certo que o densímetro acusaria neste caso a falsificação pela água com facilidade; mas antes ela deixe de ser castigada com muito rigor, do que induzir o leiteiro a fazer a venda de leite temperado com corpos estranhos, que enganem com maior prejuízo os consumidores, e o densímetro depois não dê com a fraude».

Os corpos ou substâncias que de ordinário é costume adicionar ao leite, em muitas cidades, são de diversa categoria:

1. — Substâncias que aumentem a densidade, e modifiquem o sabor insípido que êste líquido apresenta quando esteja diluído;

2. — Substâncias que dissimulem a subtracção do creme, comunicando ao leite a opacidade e consistência que êle perde com a desnatação;

3. — Substâncias que disfarcem a coloração azulada que apresenta o leite muito diluído.

O açúcar prismático e a glicose, a farinha, o amilo e a fécula, a dextrina, os decoctos ou infusões de arroz e de outras matérias amiláceas; as gomas principalmente a goma adraganta, a clara de ovo batida, cuja espuma alguns consumidores confundem com o creme, a gelatina, a ictiocola, o suco de alcaçuz (glicerhizina), várias tinturas, não poucos extractos, e diferentes raízes assadas no forno, tais são entre outras as principais substâncias de que se tem feito menção ou encontrado vestígios no leite.

Acrescentemos ainda a esta já não pequena lista, as seguintes, que vários escritores apontam, mas cujo emprêgo a maior parte dos químicos não admite, pela facilidade com que se reconheceriam, como também pelo gosto desagradável com que ficaria o leite que as contivesse. São estas: o soro do sangue, os miolos de vaca, a matéria cerebral do carneiro e cavalo, a emulsão das amêndoas doces e de muitas sementes oleosas, etc., etc., etc. A matéria cerebral foi inutilmente procurada por diversas vezes no leite que se vende em Londres, e chegaram ao mesmo resultado negativo os membros do Conselho de Higiene pública e de salubridade do Departamento do Sena em

Paris. E advirta-se que nada há tão fácil de descobrir. Um simples ensaio microscópico a denuncia.

Pondo de banda essas substâncias, que nenhuma indicação sensata pode fazer suspeitar que existam no leite, vendido em Lisboa, as outras foram todas procuradas nas nove amostras submetidas à análise, e digamo-lo com satisfação, que nenhuma delas continha os corpos com que lá fora se costuma adulterar o leite comercial.

Como a liberdade da venda é plena, e não exista nenhuma peia, que obrigue o leiteiro a descobrir o modo de ludibriar a polícia, as aspirações do vendedor limitam-se a enganar o público com uma das substâncias mais inocentes — a água!

¿ Mas não será esta uma falsificação? É, e de certo modo repreensível, porque diminui o valor da substância alimentar. Mas é a falsificação menos perigosa, e a que não escapam nem o vinho, nem a cerveja, nem o chá, nem o café, e que o módico preço do leite denuncia. Em uma palavra, a que não pode subtrair-se a maioria dos líquidos de que fazemos uso, e que procuramos fora de casa já preparados.

A falsificação pela água pode todavia apresentar outro inconveniente mais grave.

¿ Qual é a água que os leiteiros empregam para diluir o leite? Esta é uma pergunta que deve ocorrer a qualquer pessoa. Mas eis aí um problema difícil de resolver. Emquanto a mim, e independentemente de análises, posso sem erro afirmar, que qualquer água lhes convém. A água da fonte, se a houver, a água do poço mais à mão, a água do rio por onde passam, a água do charco mais vizinho, e até, cá dentro da cidade, a água da masseira dos padeiros, que, embora prejudicial ao leite se lha juntassem com antecedência, porque o azedará mais depressa, é a melhor de todas, no acto em que a bilha desce do ceirão do macho para a bancada da estalagem, e o leite sabe, que dentro de poucas horas será misturado ao café, que já fuma, no instante do casamento, no sacco tradicional da família.

¿ Qual será pois a melhor água do leiteiro? A água grossa pelos sais, e a água opalina pelo artifício, cujo aspecto já indique um leite aguado.

Concluïremos aqui.

O leite de carroça e o leite mungido da vaca *Morgada* apresentam composição regular e satisfatória.

O leite de bilha é falsificado com água, e em muitos casos, além da água que o dilui, falta-lhe o *creme* ou a *nata*.

Leite aguado e desnatado é o que mais vulgarmente se bebe em Lisboa.

Laboratório do Instituto Industrial e Comercial de Lisboa, 2 de Junho de 1877. — O Director, ANTONIO AUGUSTO DE AGUIAR. — Il.^{mo} Ex.^{mo} Sr. Luis de Almeida e Albuquerque, M.^{mo} Presidente da Câmara Municipal de Lisboa.

NOTA A

Algumas experiências a que mandei proceder, pôsto que em número ainda insufficiente para que as conclusões tenham verdadeiro valor, parecem indicar que o tempo e a temperatura exercem influência notável sobre o grau cremométrico.

O leite esfriado com gelo a 8° C., marcou no fim de 7 a 8 horas de resfriamento um grau cremométrico três vezes maior que o do mesmo leite abandonado à temperatura de 26° C. Tirando o gelo ao primeiro, e deixando ambas as amostras até o dia seguinte na mesma temperatura — a do laboratório, — o leite esfriado marcou mais três graus cremométricos que o que o não fôra.

Nestas experiências, o abaixamento de temperatura parece ter sido favorável à separação da nata que se fez com muita rapidez, sendo porém indispensável esperar 24 horas para a nata expelir de si todo o leite fraco (*petit lait*).

(Mapa A)

Leite de vaca

Caracteres gerais: côr branca ou levemente amarelada. Densidade variável entre 1,030 e 1,039; sendo 1,0318 a densidade média das determinações conhecidas

Composição em 100 partes

Nomes dos analistas	Densidade	Pêso do extracto	Caseína	Manteiga	Açúcar	Substâncias mine-rais	Observações
BOSSINGAULT e LEBEL.	—	12,3	3,0	4,5	4,7	0,1	Leite de 200 dias. — 5 litros por dia — Alimentação: feno.
Idem.	—	12,9	3,4	4,0	5,3	0,2	Leite de 210 dias, da mesma vaca. — 5 litros por dia. — Alimentação: beterrabas.
Idem.	—	13,2	3,4	3,6	6,0	0,2	Leite de 302 dias, da mesma vaca. — 3 litros por dia. — Feno e pasta de amêndoas.
LYON PLAYFAIR.	1,034	13,5	5,4	3,7	3,8	0,6	Leite de uma vaca alimentada em prado. Mungidura no estábulo, depois de grande exercício.
Idem.	1,032	13,0	3,9	5,6	3,0	0,5	Leite da mesma vaca, mungido no dia seguinte, antes do animal ter saído e comido.
Idem.	1,031	14,3	4,9	5,1	3,8	0,5	Leite da mesma vaca, sustentada no estábulo e mungida à tarde.
SIMON.	1,0345	14,3	7,2	4,0	2,8	0,623	
Idem.	1,034	13,9	6,8	3,85	2,95	0,615	
DOYÈRE.	—	12,4	4,2	3,2	4,3	0,700	Média de muitas análises.
POGGIALE.	—	14,15	3,8	4,33	5,27	0,700	Média de dez análises.
FILKOL e JOLY.	1,027	17,39	4,25	8,25	4,75	0,144	Leite de uma vaca de 7 anos de Toulouse. Mungidura completa. Leite de seis meses.
Idem.	—	16,55	4,55	6,39	5,60	0,102	Leite de outra vaca: Mungidura completa.
Idem.	—	17,51	3,90	8,80	4,06	0,750	Leite da mesma vaca, quatro dias depois da análise anterior. Mungidura completa.
CHEVALIER e HENRY.	—	13,33	4,2	3,08	5,3	0,75	
Idem.	—	13,13	3,75	2,75	5,95	0,63	
GORUP BESANEZ.	—	14,29	5,4	4,805	4,037	0,548	Média de muitas análises.
MARCHAND.	1,0319	14,29	2,382	3,34	5,185	0,728	Composição média do leite de vaca em creme.
Média geral deduzida de muitas análises.	1,0318	13,55	3,60	4,05	5,50	0,40	
Média do leite de carroça.	1,0312	12,01	3,54	3,34	4,47	0,66	
Média do leite mungido.	1,0346	13,16	5,10	3,55	3,81	0,69	
Média do leite de bilha.	1,0244	9,09	2,95	2,60	3,08	0,49	

(Mapa B)

Leite de vaca (Lisboa)

Composição em 100 partes (gramas)

Nome	Data do ensaio	Número de ordem	Densidade	Grau lacto-densimétrico	Grau cremométrico	Caseína	Manteiga	Açúcar (lactose)	Substâncias mineiras	Pêso do extracto	Água	
Leite de carroça	31 de Março de 1877	I	1,0315	31,7	9,5	3,470	3,373	4,604	0,688	12,185	87,865	Reacção alcalina.
		II	"	"	"	3,480	3,375	4,609	0,683	12,147	87,853	Idem.
	9 de Março de 1877	III	1,0318	31,67	9,0	3,421	3,363	4,544	0,660	11,968	88,012	Idem.
		IV	"	"	"	3,455	3,314	4,613	0,663	12,045	87,955	
		V	"	"	"	3,861	3,257	4,001	0,627	11,746	88,254	
Leite da vaca Morgada	15 de Março de 1877	I	1,0346	34,6	(?) 7,0	5,118	3,595	3,691	0,710	13,114	86,886	Média das cinco análises antecedentes.
		II	"	"	"	5,101	3,649	3,720	0,702	13,172	86,828	Reacção alcalina.
		III	"	"	"	5,034	3,478	3,801	0,661	12,974	87,026	
		IV	"	"	"	5,163	3,495	4,034	0,699	13,391	86,609	
							5,104	3,554	3,811	0,693	13,162	86,838
Leite de bilha	26 de Março de 1877	I	1,0244	24,4	6,0	2,752	2,738	3,094	0,473	9,067	90,943	Reacção alcalina.
		II	"	"	"	2,762	2,743	3,094	0,473	9,072	90,928	
		III	"	"	"	3,145	2,460	2,984	0,519	9,108	90,892	
		IV	"	"	"	3,041	2,451	3,132	0,488	9,112	90,888	
							2,925	2,598	3,076	0,488	9,087	90,913
Diferentes amostras de leite de bilha	28 de Março a 28 de Abril	I	1,0257	"	8,0	"	"	"	0,458	9,506	90,494	Reacção alcalina.
		II	1,0288	"	4,75	"	"	"	0,366	9,938	90,062	
		III	1,0202	"	6,0	"	"	"	0,410	8,796	91,214	
		IV	1,0157	"	2,0	"	"	"	0,346	7,447	92,553	
		V	1,0244	"	0,33	"	"	"	0,456	7,916	92,084	
		VI	1,0333	"	"	"	"	"	0,660	11,843	88,157	
								0,449	9,239	90,761	Média das seis análises.	

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

PELO PROFESSOR
GIOVANNI COSTANZO

(CONTINUAÇÃO)

CAPITULO II

Os fenómenos de radiação

13. — *Noção do fenómeno da radiação.* — A palavra *radiação*, aplicada inicialmente aos fenómenos luminosos, tem hoje uma significação complexa, applicando-se a fenómenos essencialmente diferentes e podendo, mesmo nò mesmo fenómeno (como por exemplo na luz), ser applicada com sentidos diversos em conformidade com as teorias tomadas por base.

Em geral o termo *raio* é empregado num destes dois sentidos: *a)* para indicar a linha de transmissão dum movimento a partir dum centro; *b)* para exprimir o fenómeno da projecção de partículas de um centro com grande velocidade.

Seja na primeira, seja na segunda maneira de considerar um raio, vê-se logo que a êle está sempre ligada a idea do movimento, e portanto que são elementos de toda a radiação a *trajectória* e a *velocidade*.

A trajectória varia pela mudança de meio, ou pela presença de determinados agentes físicos: por exemplo, às vezes, basta um campo eléctrico ou magnético para produzir um desvio das radiações. No vácuo, quando não exista nele nenhum campo, as radiações são sempre rectilíneas e a velocidade de propagação é constante. A velocidade de propagação dum raio depende em primeiro lugar da sua natureza, e em segundo lugar da natureza dos meios que êle atravessa; em todo o caso, para um determinado meio a velocidade é um elemento característico para cada classe de raios.

Quando os campos eléctrico ou magnético, actuando sôbre as radiações, alteram as suas trajectórias, quer dizer que as radiações são constituídas por partículas que levam cargas eléctricas, isto é, por iões.

A interposição dum corpo no percurso dos raios produz sempre uma variação na sua intensidade, pois uma fracção da energia da radiação fica *absorvida* pelo corpo. Na maioria dos casos, se ϵ é a espessura atravessada, a intensidade I , à saída, é dada pela relação

$$I = I_0 e^{-\lambda \epsilon}$$

onde I_0 é a intensidade à entrada, e a base dos logaritmos naturais, λ é uma constante que depende da natureza da substância atravessada pelo raio e que se chama *constante de absorpção*. Esta fórmula, porém, não é sempre applicável, havendo casos em que a relação é mais complexa e contém mais duma constante.

É útil mencionarmos aqui alguns tipos de radiações que teem afinidade com as radioactivas, quais são as radiações ultravioletas, catódicas, positivas, de RÖNTGEN e secundárias.

14. — *Radiações ultravioletas*. — Foi HERTZ que, em 1887, (*Wied. Ann.*, t. 31, p. 983) no curso das suas experiências sôbre as descargas oscilantes, descobriu a influência dos raios ultravioletas sôbre as descargas eléctricas: êle observou que a incidência de raios ultravioletas sôbre o intervalo explosivo de dois condutores facilita a produção da descarga.

HERTZ obtinha as radiações ultravioletas pela produção de faíscas eléctricas na proximidade dos condutores: bastava interpor entre as faíscas e o intervalo explosivo uma lâmina de vidro (que, como se sabe, absorve completamente as radiações ultravioletas) para ver que o fenómeno não se effectuava, ao passo que ficava inalterado pela interposição duma lâmina de quartzo (substância transparente aos raios ultravioletas). A êste fenómeno chamou-se *efeito foto-eléctrico*.

No ano seguinte WIEDDMANN e EBERT (*Wied. Ann.*, t. 33, p. 241, 1888) demonstraram: a) que os raios ultravioletas actuam apenas sôbre o eléctrodo negativo; b) que a intensidade do fenómeno varia com a substância que constitue o eléctrodo, sendo máxima quando êste é de cobre, zinco ou plátina.

Os estudos que ELSTER e GEITEL effectuaram nos anos de 1889 a 1895 (*Wied. Ann.*, tt. 31, 41 a 43, 52 e 55) demonstraram que para os metais mais electropositivos perderem rapidamente as próprias cargas eléctricas negativas basta a simples exposição à luz do dia, apesar desta (devido à absorpção da atmosfera) conter poucas radiações ultravioletas. Os mesmos autores chegaram a dar a seguinte série de metais que se seguem na ordem decrescente do seu poder de dispersar a electricidade negativa: rubídio, potássio, liga sódio-potássio, sódio, lítio, magnésio, tálio e zinco.

Os efeitos da luz solar demonstram-se quasi nulos quando o eléctrodo seja de cobre, platina, chumbo, ferro, cádmio, carvão ou mercúrio.

Comparando estas conclusões com o que sabemos da electricidade de contacto pela série de VOLTA, vê-se que *os fenómenos foto-eléctricos são tanto mais intensos quanto mais electro-positivo fôr o metal com que se experimenta.*

15. — *A descarga eléctrica nos gases rarefeitos.* — Se num tubo de vidro munido de dois eléctrodos e cheio de gás se for gradualmente diminuindo a pressão, observa-se que com o aumentar do vácuo aumenta também a distância explosiva: isto é, com o crescer da rarefacção, diminue a diferença de potencial necessária para determinar a descarga eléctrica entre os dois eléctrodos mantidos a distância fixa (*potencial explosivo*). Demonstra-se êste fenómeno pela chamada *experiência da via dupla*, na qual se oferecem à descarga eléctrica ao mesmo tempo dois caminhos que estão em derivação no condutor, um destes constituído por dois eléctrodos fixos colocados num tubo de vidro que comunica com a máquina pneumática, o outro é um espinterómetro: a descarga deve sempre efectuar-se pelo caminho de menor resistência e observa-se que quanto maior é a rarefacção do ar no tubo, tanto menor deve ser a distância das bolas do espinterómetro, se se quere que a descarga se efectue através dêle e não através das bolas do tubo de vácuo.

Esta diminuição do potencial explosivo com o abaixamento da pressão no tubo não se mantêm indefinidamente, pois quando a rarefacção chega a ser menor do que a que corresponde a 1 mm,

de mercúrio, o potencial explosivo vai aumentando com a rarefacção, e com tanta rapidez, que num certo ponto, uma distância de meio milímetro entre os eléctrodos do tubo oferece maior resistência da que oferecem alguns centímetros de distância nas bolas do espieterómetro.

Com o aumento da distância explosiva pela rarefacção, modifica-se profundamente a forma das descargas, que apresentam aspectos característicos. Para rapidamente fixar ideas a êste respeito, presta-se bem a experiência conhecida pela *escala de vácuo de Cross*. Trata-se de seis tubos de vidro, cilíndricos, com eléctrodos de alumínio¹ nas extremidades, sendo o ánodo filiforme e o cátodo em forma de disco normal ao eixo do tubo. A rarefacção do ar varia de um tubo para o outro, correspondendo a 40 mm. de mercúrio no primeiro e a 0,03 mm. no último.

Fazendo passar a corrente dum bobina de indução observa-se que, em quanto a rarefacção é pouco elevada, como no tubo N.º 1 onde a pressão é de 40 mm. de mercúrio, a faísca é filiforme e encarnada. No tubo N.º 2, no qual a pressão corresponde a 10 mm. de mercúrio, a descarga efectua-se por faixas luminosas um tanto desvanecidas nas bordas, começando a aparecer uma ligeira luminosidade roxa que adere à superfície do cátodo e a que se chama *baínha negativa*. No tubo N.º 3 a pressão é de 6 mm. de mercúrio; observa-se a partir do ánodo uma coluna luminosa côr de rosa enquanto a baínha negativa se torna mais extensa e mais brilhante; a coluna positiva e a baínha negativa são separadas por um espaço relativamente pouco luminoso, chamado *espaço escuro de Faraday*. No tubo N.º 4 em que a pressão é de 3 mm. de mercúrio, a baínha negativa desdobra-se em duas partes separadas por uma região não luminosa, chamada *espaço escuro de Hittorf*, enquanto a coluna luminosa positiva apresenta-se fraccionada por camadas menos brilhantes (*camadas de Geissler*). No tubo N.º 5 a rarefacção é de 0,14 mm. de mercúrio e observa-se a propagação para o ánodo da luminosidade catódica, a ampliação do espaço de HITTORF, e a redução da co-

¹ Convém que os eléctrodos sejam de alumínio, porque durante a descarga o cátodo projecta partículas do seu material: esta desagregação é muito intensa nos metais pesados, quasi nula no alumínio.

luna positiva. Finalmente no tubo N.º 6, no qual a pressão é inferior a 0,03 mm. de mercúrio o espaço de HITTORF expande-se até ocupar todo o tubo, cujas paredes se tornam fluorescentes.

Evidentemente a experiência aparece mais detalhada e com todas as fases intermédias quando se disponha dum tubo com eléctrodos em comunicação com uma máquina de vácuo.

Nos tubos de vácuo, a paridade das restantes condições, a descarga eléctrica efectua-se tanto mais facilmente, quanto maior é a superfície do cátodo, e quanto maior é a sua distância das paredes do tubo, podendo-se até construir tubos em que as dimensões dos eléctrodos são tais que a corrente os atravessa apenas num sentido, o do eléctrodo de pequena superfície para o de grande. Nestes tubos uma força electromotriz alternada será eficaz apenas numa metade dos seus períodos e o tubo será atravessado por uma corrente de sentido único.

16. — *Os raios catódicos.* — Os fenómenos da passagem da corrente nos tubos de alta rarefacção, observados por DAVY em 1822 e por PLUECKER em 1858, foram especialmente estudados por HITTORF em 1869. Êste físico chegou a concluir que do cátodo partem radiações particulares, a que, mais tarde (1874), GOLDSTEIN chamou *raios catódicos*, e que se propagam em linha recta.

A pressão mais conveniente para obter os raios catódicos é desde $\frac{1}{100.000}$ até $\frac{1}{1.000.000}$ de atmosfera. Elevando ainda mais e progressivamente o vácuo, a intensidade da emissão dos raios vai diminuindo até desaparecerem completamente. Como se sabe, chegando a um certo ponto de rarefacção a corrente não passa mais.

As propriedades principais dos raios catódicos são as seguintes:

1) Partem e propagam-se em direcção aproximativamente normal à superfície do cátodo, sem nenhuma dependência da posição e forma do ánodo.

2) A propagação mantém-se rectilínea, em quanto não há obstáculos.

3) Aquecem fortemente os corpos sôbre os quais incidem, a ponto de fundir metais com ponto de fusão alto, como a platina e o ósmio.

4) Excitam a fluorescência de muitos dos corpos que encontram.

5) Produzem uma coloração permanente nalguns sais; esta é porém, rapidamente destruída pela acção dos raios solares.

6) Determinam acções químicas, como, por exemplo, a impressão das chapas fotográficas, e a transformação do oxigénio em ozono.

7) Constan essencialmente de partículas carregadas de electricidade negativa, pois são desviados por um campo magnético no mesmo sentido duma corrente eléctrica dirigida para o cátodo; e são atraídas por os corpos electrizados positivamente, ao passo que são repellidos pelos corpos electrizados negativamente.

8) São absorvidos pelas paredes do tubo, atravessam porém uma pequena lâmina bastante delgada de alumínio. É esta a única maneira de obter os raios catódicos fora do tubo de vácuo; estes raios obtidos fora do tubo, diferem um tanto dos raios catódicos propriamente ditos e, do nome do fisico que os estudou, chamam-se *raios de Lenard*.

17. — *Raios positivos*. — GOLDSTEIN observou que quando o cátodo do tubo de vácuo é formado por uma rede, ou é atravessado por pequenos furos, os intervalos da rede e os furos são atravessados por certas radiações que, partindo do cátodo, propagam-se em sentido oposto ao dos raios catódicos.

W. WIEN demonstrou que estes raios, que GOLDSTEIN tinha chamado *canais*, transportam cargas eléctricas positivas, e por isto foram chamados *raios positivos*. As suas propriedades principais são:

1) A de ionizarem fortemente os gases.

2) A de se deixarem desviar pelos campos eléctrico e magnético menos facilmente e em sentido oposto ao dos raios catódicos ¹.

¹ O que demonstra a maior massa das partículas que os constituem e a carga eléctrica positiva que elles transportam.

3) A de excitarem a fosforescência de muitos corpos quando os atingem.

4) A de aquecer os corpos que encontram.

18. — *Raios de Röntgen.* — Estes raios, descobertos em 1895 por RÖNTGEN e por êle chamados *raios X*, são emitidos pelos corpos quando atingidos pelos raios catódicos.

Gosam das seguintes propriedades:

1) Ionizam o ar.

2) São diferentemente absorvidos pela matéria.

3) Impressionam as chapas fotográficas sensíveis, e às vezes tornam sensíveis à luz chapas já sensibilizadas.

4) Excitam a fluorescência de muitos corpos e, em particular, do platino-cianeto de bário.

5) São elètricamente neutros.

Com relação à sua natureza, RÖNTGEN tinha imaginado que os raios X fôsem devidos a vibrações longitudinais do éter. STOKES supôs que se tratasse de pulsações amortecidas; mas, depois das experiências de M. v. LAUE, FRIEDRICH e KNIPPING que revelaram a sua interferência sôbre os retículos naturais constituídos pelos cristais, ficou demonstrado que os raios de RÖNTGEN são produzidos por vibrações electromagnéticas do éter, análogas às luminosas e ultravioletas, de comprimento de onda pequeníssimo (não superior a 10^{-8} cm.), que explica o seu grande poder de penetração.

Os raios de RÖNTGEN incidindo sôbre os corpos dão origem a outras radiações que se chamam *secundárias*, e que se apresentam com carga eléctrica negativa ionizando fortemente o ar.

Chamam-se *raios X característicos* ou *de fluorescência* os raios que os corpos simples emitem quando atingidos pelos raios X. Estes raios são de comprimento de onda pequeníssimo, e tanto mais penetrantes quanto mais elevado é o pêso atômico do elemento que serve de obstáculo. Estes raios foram pela primeira vez estudados por BARKLA (*Phil. Mag.*, t. 7, p. 543, 1904) que distinguiu dois tipos dêstes raios, os da *série K* e os da *série L*, e mais recentemente (*Phil. Mag.*, t. 34, p. 270, 1918), juntamente com Miss WHITE, um terceiro tipo, os da *série J*. Estas radiações podem-se distinguir nitidamente empregando um novo método espectral, que consiste em dispersá-las pela reflexão sôbre

um cristal cuja superficie actua como um reticulo: obteem-se espectros muito simples, constituídos por um pequeníssimo número de raios cada um dos quais se desloca regularmente de um para outro elemento ¹.

19. — *Movimento dum electrão num campo magnético ou eléctrico.* — Consideremos um ponto de massa (entendida no sentido ordinário da mecânica, isto é, de relação da força à aceleração) m que possui a carga eléctrica e e a velocidade v . Se v é pequena em comparação com a velocidade da luz, o electrão em movimento pode ser considerado como um elemento de corrente, correspondendo o produto ev ao produto $i \cdot \delta s$ da fórmula de LAPLACE ². Portanto se o electrão se move num campo magnético uniforme de intensidade H , êle será solicitado por uma força

¹ Não é fora de oportunidade lembrar que MOSELEY (*Phil. Mag.*, t. 26, p. 1024, 1913; t. 27, p. 703, 1914), examinando mais de quarenta elementos, concluiu que as linhas da série K são dadas pelos elementos de pêso atômico baixo e as da série L pelos elementos de pêso atômico alto, e que se distribuem os elementos segundo os comprimentos de onda decrescentes a distribuição coincide com a dos pesos atômicos crescentes: se a cada elemento se atribue um número inteiro N que seja o número de ordem que êle tem na série dos pesos atômicos crescentes (1 para o H, 2 para o He, 3 para o Li, etc. 13 para o Al, 14 para o Si, etc.) êste número (*número atômico*) caracteriza o elemento reproduzindo a classificação periódica até nas suas anomalias, havendo três vagas com os números 43, 61 e 75, que devem pertencer a elementos ainda incógnitos.

Cada elemento emite ordinariamente um raio que dá uma linha α de maior intensidade e de maior comprimento de onda e outro que dá uma linha que se indica com a letra β .

Muitos físicos são da opinião que o número N representa o número de unidades eléctricas positivas que o átomo contém, ou, como se diz, a *carga nuclear*.

² Pela fórmula de LAPLACE um elemento de corrente de intensidade i e de comprimento δs , colocado num campo magnético de intensidade H , está sujeito a uma força ponderomotriz P cuja intensidade é

$$P = H \cdot i \cdot \delta s \cdot \text{sen } \theta$$

sendo θ o ângulo que o elemento δs faz com a direcção do campo.

Dispondo o polegar, índice e médio da mão esquerda em forma de três arestas ortogonais, e sendo o índice paralelo ao campo, o médio à direcção da corrente, a direcção da força eléctrica será paralela ao polegar.

P normal à trajectória do ião e à direcção do campo, dada por

$$P = H \cdot e \cdot v \cdot \text{sen } \theta$$

onde θ é o ângulo que a trajectória do electrão faz com a direcção de H.

Referindo o sistema a estudar a três eixos ortogonais, as componentes de P serão

$$P_x = H \cdot e \cdot v \frac{dx}{ds}, \quad P_y = H \cdot e \cdot v \frac{dy}{ds}, \quad P_z = H \cdot e \cdot v \frac{dz}{ds}$$

sendo ds o elemento da trajectória; as equações do movimento serão

$$\begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= H \cdot e \cdot v \cdot \frac{dy}{ds} \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= -H \cdot e \cdot v \cdot \frac{dx}{ds} \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= 0. \end{aligned}$$

Ora, como a força P é, em cada instante do movimento, perpendicular à trajectória, a sua projecção sobre a tangente à trajectória será constantemente nula, quer dizer, será $\frac{d^2s}{dt^2} = 0$, ou $\frac{ds}{dt} = \text{constante}$, isto é, a velocidade com a qual se desloca o electrão é constante; mas como é $\frac{d^2z}{dt^2} = 0$, será também $\frac{dz}{dt} = \text{constante}$, isto é, a velocidade segundo o eixo das z é também constante, portanto a trajectória tem uma tangente que faz com o eixo das z um angulo constante.

Tendo presente que $v^2 = \frac{d^2s}{dt^2}$, as equações do movimento são:

$$\begin{aligned} m \cdot v^2 \cdot \frac{d^2x}{ds^2} &= H \cdot e \cdot v \cdot \frac{dy}{ds} \\ m \cdot v^2 \cdot \frac{d^2y}{ds^2} &= -H \cdot e \cdot v \cdot \frac{dx}{ds} \\ m \cdot v^2 \cdot \frac{d^2z}{ds^2} &= 0. \end{aligned}$$

Sejam λ , μ , ν os cosenos directores do raio de curvatura ρ da trajectória, sabemos que

$$\frac{\lambda}{\rho} = \frac{d^2x}{ds^2}, \quad \frac{\mu}{\rho} = \frac{d^2y}{ds^2}, \quad \frac{\nu}{\rho} = \frac{d^2z}{ds^2}$$

portanto no nosso caso, visto ser ν essencialmente diferente de zero:

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{\rho} &= H \cdot \frac{e}{m \cdot v} \cdot \frac{dy}{ds} \\ \frac{\mu}{\rho} &= -H \cdot \frac{e}{m \cdot v} \cdot \frac{dx}{ds} \\ \frac{\nu}{\rho} &= 0 \end{aligned}$$

e levando ao quadrado e somando

$$\frac{1}{\rho^2} = \left(H \cdot \frac{e}{m \cdot v} \right)^2 \left[\left(\frac{dx}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 \right].$$

Se indicamos por α o ângulo constante que faz a tangente à trajectória com o eixo das z , teremos

$$\left(\frac{dx}{ds} \right)^2 + \left(\frac{dy}{ds} \right)^2 = \text{sen}^2 \alpha$$

e então

$$\frac{1}{\rho} = H \frac{\text{sen} \alpha}{v} \cdot \frac{e}{m}.$$

Como v é constante, será também ρ constante para um determinado valor de α , e a trajectória, como se vê, será uma *hélice enrolada em volta dum cilindro* com o eixo paralelo a H , de raio R dado por

$$R = \rho \cdot \text{sen}^2 \alpha = \frac{v \cdot m}{H \cdot e} \text{sen} \alpha.$$

No caso de ser $\alpha = \frac{\pi}{2}$, isto é, quando o electrão se move sobre uma trajectória que é normal à direcção do campo, a hélice torna-se uma *circunferência* de raio

$$\rho = \frac{v}{H} \cdot \frac{m}{e}.$$

20. — *Determinação da expressão* $\frac{m \cdot v}{e}$. — A última fórmula do parágrafo precedente faz ver que, quando se conhecem os valores do campo H e de ρ , fica determinado o valor da expressão $\frac{m \cdot v}{e}$. Ora H é sempre conhecido e ρ pode-se facilmente determinar, pelo desvio que sofre no vácuo um delgado pincel de raios que transportam cargas eléctricas, depois de ter atravessado um campo magnético.

Seja PA a direcção primitiva de um feixe de raios formados por iões, que, para fixar ideas, supomos positivos, e que se movem com movimento uniforme num campo mag-

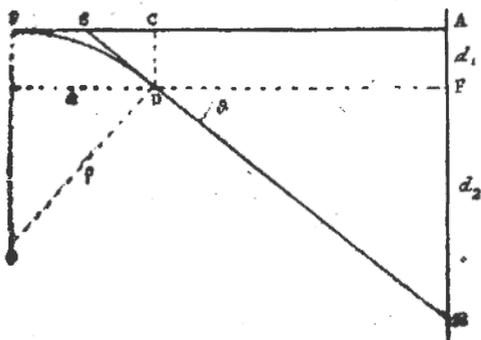


Fig. 7

nético uniforme, normal ao plano da figura. Os iões percorrerão a trajectória PD, que é um arco de circunferência, e quando saírem do campo em D, mover-se hão segundo a tangente DB, que encontra em B um disco normal a PA, o qual pôde ser uma chapa fotográfica sensível.

Traçando a recta DF paralela a PA, e pondo $PC = a$, $AC = b$, $AF = d_1$, $FB = d_2$, $AB = d_1 + d_2 = d$, e applicando o teorema de PITÁGORAS obtém-se

$$\begin{aligned} a^2 &= \rho^2 - (\rho - d_1)^2 \\ &= d_1 (2\rho - d_1) \end{aligned}$$

e se d é bastante pequeno

$$a^2 = 2 d_1 \rho$$

$$d_1 = \frac{a^2}{2\rho}$$

Indicando por θ o ângulo FDB será

$$d_2 = b \operatorname{tg} \theta$$

e, como o desvio é pequeno, o prolongamento da tangente em D bissecará o segmento PC e então

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{d_1}{\frac{a}{2}}$$

$$a_2 = \frac{2bd_1}{a}$$

e substituindo a d_1 o seu valor

$$d_2 = \frac{ab}{\rho}$$

O desvio total será

$$d = d_1 + d_2 = \frac{a}{\rho} \left(\frac{a}{2} + b \right)$$

que dá o valor do raio de curvatura ρ , cujo valor substituído na fórmula dá

$$\frac{m \cdot v}{e} = H \cdot \frac{a}{d} \left(\frac{a}{2} + b \right).$$

21. — *Movimento de um ião num campo eléctrico.* — Consideremos um pincel de raios constituídos por particulas eléctricas, que, para fixar as ideas, suporemos negativas, que se propagam com velocidade constante v na direcção PA. Se, por meio de

dois discos paralelos a PA, do comprimento a , se produz um campo eléctrico, sendo o disco inferior carregado positivamente, os electrões seguirão dentro do campo a trajectória PD e, saindo dele, a recta DB.

Se X é a intensidade do campo, que supomos constante, a aceleração que adquirirá o electrão será constante, normal à direcção primitiva e dada pela relação entre a fôrça e massa:

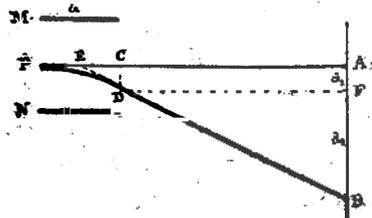


Fig. 8

$$\gamma = \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{Xe}{m} = \text{const.}$$

Indicando por x e y as coordenadas do electrão ao tempo t , será

$$x = vt$$

$$y = \frac{1}{2} \gamma t^2$$

donde, eliminando t

$$y = \frac{1}{2} \frac{Xe}{m} \cdot \frac{x^2}{v^2}$$

equação duma parábola com o vértice no ponto P, no qual a recta PA é tangente à curva.

O electrão depois de atravessado o campo continuará a mover-se segundo a tangente com velocidade constante até encontrar em B um diafragma fluorescente ou uma chapa fotográfica.

Pondo: $PC = a$, $AF = d_1$, $FB = d_2$, $AB = a_1 + d_2 + d$, e, tendo presente que o tempo empregado pelo electrão para atravessar o campo é igual a $\frac{a}{v}$. vê-se que o espaço percorrido durante este tempo com aceleração constante é d_1 , sendo

$$d_1 = \frac{1}{2} \frac{Xe}{m} \cdot \frac{a^2}{v^2}$$

e como (v. § precedente)

$$d_2 = \frac{2bd_1}{a}$$

$$d = d_1 + d_2 = d_1 + \frac{2bd_1}{a} = d_1 \left(1 + \frac{2b}{a} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{Xe}{m} \cdot \frac{a^2}{v^2} \left(1 + \frac{2b}{a} \right)$$

resulta

$$\frac{mv^2}{e} = \frac{1}{2} \frac{Xa^2}{d} \left(1 + \frac{2b}{a} \right)$$

22. — *Determinação da carga específica* $\frac{e}{m}$ *de um ião.* — As fórmulas precedentes permitem deduzir o valor da carga específica $\frac{e}{m}$ de uma partícula. J. J. THOMSON applicou-as (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 293, 1897) às partículas catódicas por meio do apa-



Fig. 9

relho da figura 9, que é constituído por um tubo de vácuo catódico, em que os raios se transmitem rectilíneos segundo o eixo do tubo, até que não actua nenhum campo, dando uma luminosidade no diafragma fluorescente anticatódico D, cuja superfície é milimetrada.

Cada partícula leva a carga eléctrica $-e$ e, actuando um campo eléctrico de intensidade X , será desviada para o eléctrodo positivo por uma força Xe .

Se agora, por meio de duas bobinas perfeitamente idênticas, fizermos actuar normalmente ao plano da figura um campo magnético de intensidade H , o campo será uniforme e as forças eléctricas compor-se hão com as magnéticas, e, regulando a direcção e intensidade do campo magnético de forma a ser a força

magnética igual e oposta à fôrça eléctrica, será

$$Hev = Xe$$

que dá o valor da velocidade v

$$v = \frac{X}{H}.$$

Fazendo actuar unicamente o campo magnético; pelo deslocamento d da luminosidade sôbre o diafragma, obter-se há o valor de ρ (§ 20), e como (§ 19) é

$$\rho = \frac{m \cdot v}{H \cdot e}$$

vê-se que fica, pela medida de d , determinado, o valor de $\frac{e}{m}$.

Das experiências feitas resultou que:

- 1) *O valor da carga específica $\frac{e}{m}$ é constante nos electrões, seja qual for a sua origem.*
- 2) *O seu valor é*

$$\frac{e}{m} = 1.7 \times 10^7 \text{ u. e. m.}$$

Sabemos que o ião gazoso transporta a mesma carga de um átomo monovalente livre na electrólise, isto é, a mesma carga dum átomo de hidrogénio. Sabemos também que um grama de H transporta na electrólise 96.540 coulombs, isto é 9.654 u. e. m.; portanto se N é o número de átomos contidos num grama de H, será

$$Ne = 9.654 \text{ u. e. m.}$$

Se μ é a massa dum átomo de H, será

$$N\mu = 1$$

e dividindo membro a membro

$$\frac{e}{\mu} = 9.654 \text{ u. e. m.}$$

$$\frac{e}{\mu} : \frac{e}{m} = \frac{m}{\mu} = \frac{9.654}{1.7 \times 10^7}$$

ou

$$\frac{m}{\mu} = \frac{1}{1761}$$

isto é, o electrão tem uma massa cêrca de $\frac{1}{1800}$ mais pequena do que massa do átomo do hidrogénio ¹.

3) Nas partículas positivas (iões positivos) o valor $\frac{e}{m}$ varia com as condições em que se produzem as radiações.

4) Este valor não é nunca superior a 10^4 u. e. m., e, como foi visto que a carga especifica do hidrogénio é $\frac{e}{\mu} = 9.654$ u. e. m., conclue-se que o ião positivo tem sempre uma massa igual ou maior à massa do átomo de hidrogénio.

Com relação à velocidade v dos electrões os valores variam e são comprehendidos entre os 30.000 e os 200.000 km. sec⁻¹; nos iões positivos v é muito mais pequena e vai dos 1.000 aos 20.000 km. sec⁻¹.

23. — *Radiação da energia.* — Se um ião se desloca sôbre uma trajectória rectilínea com velocidade constante, se produz um campo magnético constante que se desloca juntamente com o ião, não havendo então, como é evidente, variação de energia. Mas

¹ A êste mesmo resultado se chega lembrando que (§ 12)

$$e = 1.39 \times 10^{-20} \text{ u e m}$$

portanto

$$m = \frac{1.39 \times 10^{-20}}{1.7 \times 10^7} = 0,82 \times 10^{-27}$$

e como a massa do ião do H é

$$\mu = 1.46 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

$$\frac{m}{\mu} = \frac{0.82 \times 10^{-27}}{1.46 \times 10^{-24}} = \frac{1}{1780}$$

se o movimento do ião é acelerado ou retardado, produzir-se hão alterações no campo magnético, às quais corresponderá uma variação de energia por parte da partícula electrizada, sob a forma de radiação electromagnética.

Consideremos um ião esférico de raio a , com a carga eléctrica e , animado da velocidade v , pequena comparada com a velocidade V da luz: o seu movimento produzirá um campo magnético que se deslocará juntamente com o ião, podendo o ião em movimento assimilar-se com um elemento de corrente em que o produto ids da intensidade pelo elemento de comprimento é substituído pelo produto $e.v$. Num ponto de coordenadas polares r e θ , referidas à linha do movimento, o campo H será normal ao plano determinado por r e por v , e exprimir-se há por

$$H = \frac{e.v.\text{sen } \theta}{r^2}.$$

As linhas de força do campo magnético serão círculos com os centros na trajectória e perpendiculares a esta, ao passo que serão segundo os raios destas circunferências as linhas de força eléctricas.

A força eléctrica no ponto considerado será:

$$E = \frac{e}{k.r^2}$$

sendo k a constante dieléctrica. Esta fórmula exacta no caso duma velocidade pequena, é substituída pela fórmula de HEAVISIDE, no caso dum valor grande de velocidade:

$$E = \frac{e}{k.r^2} \frac{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{v}{V} \text{sen } \theta\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}$$

A intensidade do campo magnético obtém-se escrevendo o seu valor em função da força eléctrica, sendo, nos dois casos de

grande e pequeno valor de v ,

$$H = k \cdot E \cdot v \cdot \text{sen } \theta.$$

No caso de v pequeno, vê-se que as duas fórmulas, que dão H , são idênticas e poderá dizer-se que o campo magnético H é igual ao producto vectorial do campo eléctrico pela velocidade de deslocação dêste mesmo campo.

A existência dum campo magnético implica energia, e sabemos que a energia na unidade de volume do campo é dada por $\frac{\mu \cdot H^2}{8 \cdot \pi}$, onde μ representa a permeabilidade magnética do meio. Integrando o valor desta expressão para todo o espaço exterior à esfera de raio a , a energia total W devida ao ião será

$$W = \iiint \frac{\mu \cdot H^2}{8 \cdot \pi} d\omega$$

sendo $d\omega$ o elemento de volume e sendo o integral extenso a todo o espaço exterior do ião; isto é

$$W = \frac{\mu \cdot e^2 \cdot v^2}{8\pi} \iiint \left(\frac{\text{sen } \theta}{r} \right)^2 d\omega.$$

E como

$$d\omega = dr \cdot r d\theta \cdot r \text{ sen } \theta \cdot d\varphi$$

e φ varia de 0 a 2π , θ de 0 a π , r de a ao ∞ ,

$$\begin{aligned} W &= \frac{\mu \cdot e^2 \cdot v^2}{8\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_a^\infty \frac{\text{sen}^2 \theta}{r^4} dr \cdot r d\theta \cdot r \text{ sen } \theta \cdot d\varphi \\ &= \frac{\mu \cdot e^2 \cdot v^2}{4} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \cos^2 \theta}{r^2} \text{sen } \theta d\theta \cdot dr \\ &= \frac{\mu \cdot e^2 \cdot v^2}{3} \int_a^\infty \frac{dr}{r^2} \\ &= \frac{\mu \cdot e^2 \cdot v^2}{3a}. \end{aligned}$$

Ora se nós indicarmos por m a massa do ião, a sua energia cinética é $\frac{1}{2}mv^2$; a esta deve-se juntar a energia externa ao ião que é W , portanto a energia total é

$$\frac{1}{2} \left(m + \frac{2 \cdot \mu \cdot e^2}{3a} \right) v^2$$

isto é, a energia é aquela que corresponderia a uma esfera que tivesse, em vez de m , a massa $m + \frac{2 \cdot \mu \cdot e^2}{3a}$. Isto significa que *em virtude da carga eléctrica, a massa do ião é acrescida da quantidade* $\frac{2 \cdot \mu \cdot v^2}{3 \cdot a}$. A esta massa ou energia adicional dá-se o nome de *massa ou inercia electro-magnética*.

No caso da velocidade v se aproximar da velocidade V da luz, ABRAHAM (*Phys. Zeit.*, 4, p. 57, 1902) achou

$$\frac{m}{m_0} = \frac{3}{4} \phi(\beta)$$

sendo

m_0 — massa do ião para velocidade pequena

m — massa aparente do ião para qualquer velocidade

$$\beta = \frac{v}{V}$$

$$\phi(\beta) = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1 + \beta^2}{2\beta} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} - 1 \right].$$

LORENTZ e EINSTEIN, applicando o *princípio de relatividade*, obtiveram

$$\frac{m}{m_0} = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}}.$$

Estes resultados demonstram que a massa aparente do ião em movimento cresce rapidamente para velocidades próximas da da luz.

Quando o ião se move com movimento variado, deduz-se das

equações fundamentais de MAXWEL e de HERTZ que se produz em volta do ião em todas as direcções uma onda electro-magnética, que se propaga com a velocidade da luz. A energia que é irradiada assim foi calculada por LARMOR (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 593, 1897), que achou ser dada pela expressão

$$\frac{2}{3} \frac{\mu e^2}{V} \left(\frac{dv}{dt} \right)^2.$$

24. — *Radiações radioactivas.* — Já foi dito, na introdução, que *elemento radioactivo* é todo o corpo simples que transforma, continuamente e espontâneamente, alguns dos seus átomos em átomos de pêso atómico mais baixo. Nestas transformações, não são todos os átomos transformados no mesmo instante, mas cada um dêles, *chegando a uma certa época da sua vida*, explode, projectando um ou mais átomos diferentes e dando origem às chamadas radiações radioactivas.

RUTHERFORD demonstrou, em 1899, que estas radiações são complexas. Estudando a absorpção das radiações emitidas pelo urânio (*Phil. Mag.*, t. 47, p. 116, 1899), achou que elas são de dois tipos, caracterizados pelo seu diferente poder de penetração na matéria. Chamou *raios α* aos menos penetrantes e *raios β* aos mais penetrantes.

Mais tarde VILLARD (*C. R.*, t. 130, p. 1010 e 1171, 1900) descobriu um terceiro tipo de raios, que chamou *raios γ* .

Os raios α consistem em átomos de hélio projectados com uma velocidade de cêrca da vigésima parte da velocidade da luz, levando uma carga eléctrica positiva dupla daquela que leva o átomo do hidrogénio na electrólise. Estes raios, na sua passagem através da matéria, provocam a ionização, impressionam as chapas fotográficas e tornam fosforescentes alguns corpos, como a blenda de SIDOT, o platino-cianeto de potassio, etc. São análogos aos raios positivos (§ 17) e, como estes, são desviados fracamente pelo campo magnético ou eléctrico. Os raios α das diferentes substâncias são animados de uma velocidade própria que os caracteriza, ionizando o ar até distâncias diferentes que definem o chamado *percurso* ¹.

¹ Os alemães chamam-lhe *Reichweite*, os ingleses *range*.

Os raios β são cêrca de 100 vezes mais penetrantes do que os raios α ; são constituídos por electrões, projectados com velocidades da ordem da velocidade da luz; são fãcilmente desviados pelos campos eléctrico e magnético, segundo trajectórias circulares, no mesmo sentido dos raios catódicos (§ 16), aos quais são análogos.

Os raios γ , diferentemente dos raios dos outros dois tipos, não têm origem corpuscular. São de natureza análoga à dos raios de RÖNTGEN (§ 18), podendo-se considerar como raios de RÖNTGEN muitíssimo penetrantes; por isto os campos eléctrico e magnético não produzem nenhuma acção sôbre êles. Observam-se sempre juntamente com os raios β , mas nem sempre que há raios β há também raios γ .

Querendo separar estas três categorias de raios, pode-se aproveitar ou a sua diferente penetrabilidade ou a diferente acção dos campos eléctrico e magnético.

Basta interpôr uma lâmina de alumínio ou de mica com a espessura de 0,006 cm., ou uma fôlha de papel ordinário, para eliminar todos os raios α e obter os raios β e γ quãsi integralmente. Uma lâmina de 5 mm. de alumínio, ou de 1 mm. de chumbo, absorve a maioria das raios β , e a radiação que atravessa a lâmina é constituída quãsi por inteiro pelos raios γ . Em geral, pode-se admitir que a absorção dos raios é aproximadamente proporcional à densidade.

Colocando um sal de rádio numa estreita cavidade, feita na massa de um pedaço de chumbo, obter-se há um feixe delgado de raios dos três tipos. Se se faz actuar normalmente ao feixe um intenso campo magnético uniforme, os três tipos de raios ficarão separados, como se vê na figura 10; os raios γ continuarão rectilíneos, os raios α descreverão arcos de circunferência de pequena curvatura, os raios β descreverão arcos de circunferências de raio pequeno em direcção oposta dos precedentes.

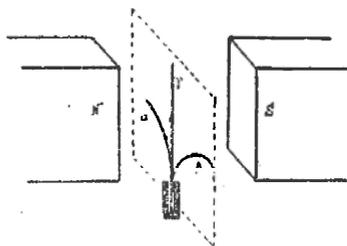


Fig. 10

(Continua.)

Fenómenos de bioedução

(Ensaio realizado com compostos de Bismuto e Mollbdeno)

POR

MANUEL RODRIGUES FERRO

Doutor em Farmácia pela Universidade Central de Madrid

1.^a PARTE

Fenómenos de bioedução

Redução é uma operação que consiste em subtrair oxigénio aos corpos compostos, quer para abaixar-lhes o grau de oxidação, quer para desoxidá-los inteiramente.

Para darmos um exemplo prático dêste fenómeno diremos que se opera uma redução quando se transforma o ácido sulfúrico em sulfuroso, o litargírio em chumbo metálico, o óxido de ferro em ferro puro, etc.

Geralmente, para reduzir um óxido, aquece-se até alta temperatura em presença de um corpo capaz de tirar-lhe o oxigénio. Os agentes de redução mais empregados nesta operação, são o carbono e o hidrogénio que formam com o oxigénio dos óxidos, CO, CO² e H²O.

Com os microorganismos, como com os agentes químicos, a redução também se produz em determinadas condições e então neste caso toma a designação de *bioedução*.

Os fenómenos de bioedução foram observados pela primeira vez pelo professor italiano BARTOLOMEU GOSIO.

Tendo notado que algumas criptogâmicas formavam compostos arsenicais voláteis em presença do arsénio no estado livre ou combinado levou as suas investigações até aos compostos de fósforo e de antimónio e viu que possuíam as mesmas propriedades. Mais tarde KLETT, guiado pela analogia química, estudou a redução operada pelos microorganismos sôbre os

compostos de selênio e de telúrio, especialmente sôbre os selenitos e teluritos alcalinos.

A verdade é, que estas investigações foram o feliz início de outras que depois se fizeram e relativamente à sua applicação prática estamos convencidos de que muito há a esperar.

Por reconhecermos as estreitas relações que existem entre o bismuto e o arsênio e como com êste elemento GOSIO tinha obtido já bioredução preparamos um sal alcalino de bismuto com o qual realizamos as nossas primeiras investigações.

Os resultados obtidos foram animadores e a redução produziu-se pela formação de um pó negro pulverulento de bismuto metálico.

Com o molibdeno também obtivemos bioredução. Para chegarmos a estes resultados, necessário se tornava seguir sempre a analogia química, sem o que a tarefa seria demasiado árdua e por corto pouco proveitosa.

Se consultarmos a classificação periódica dos elementos químicos de MENDELEJEFF veremos que os bioredutores arsênio e selênio estão dispostos no seu 5.^o e 6.^o grupos, não tendo aparecido até agora em quaisquer outros elementos que revelassem propriedades de bioredução.

Em presença de vida bacteriana obtivemos com o bismuto uma redução completa sob a forma de pó negro pulverulento e com o molibdeno, uma coloração que ia desde azul claro a escuro, que atribuímos ao óxido azul de molibdeno.

Parece-nos que deveríamos obter bioreacção, igualmente com os compostos de cromo e de urânio, dada a sua posição no 5.^o e 6.^o grupos da classificação de MENDELEJEFF. Os sais de urânio porém, tendo a propriedade de precipitar as substâncias albuminóides, seriam um obstáculo para a experiência, a não ser que se tentasse fazê-la num meio de cultura composto exclusivamente de substâncias minerais.

Bioredução dos compostos de bismuto

Durante muito tempo foi o bismuto confundido com o chumbo. No comêço do século XVI, AGRICOLA descreveu-o no seu trabalho *De Natura Fossilium* com o nome de wismuth, chumbo cinzento, marcassite branca, etc.

No sistema periódico de MENDELEJEFF, êste elemento encontra-se no mesmo grupo que o arsénio e o antimónio, mas, por causa do seu pêso atómico elevado, perdeu os caracteres dos metalóides, e, pela ausência de um derivado hydrogenado gasoso e pelo carácter básico do seu óxido, é considerado como metal.

Aparece geralmente nos terrenos de transição no estado nativo, acompanhando sob esta forma os minérios de cobalto, níquel e prata. Também se encontra debaixo da forma de sulfureto (Bi^2S^3) conhecido pelo nome de bismutina.

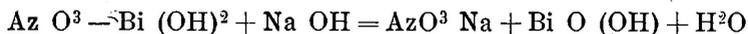
Apresenta estreitas relações com os metalóides da família do azoto e particularmente com o antimónio.

É sólido, branco, quebradiço, com reflexos avermelhados, o que o distingue do antimónio, que é branco azulado.

Para realizarmos o ensaio de bio-redução empregamos uma solução aquosa de um sal alcalino de bismuto contendo por cento 0^{gr.}, 137 de Bi.

Para a preparação dêste soluto partíamos de 0^{gr.}, 20 de sub-nitrato $\text{Az O}^3 - \text{Bi (OH)}^2$, que tratávamos a quente por Na OH.

Do tratamento do azotato básico de bismuto por soda resulta finalmente:



Feita a solução era medido o volume certo de 100 cent. cúb. e seguidamente esterilizada no autoclave. Em vários tubos contendo cada um 10 cc. de caldo de cultura, também convenientemente esterilizado, juntávamos solução alcalina de bismuto na proporção de 1/10.

A mistura de cada tubo era respectivamente inquinada por *colibacilo*, *bacilo diftérico*, *bacilo tífico*, *micrococcus melitensis*, *stafilococo* e *bacilo anthracis*.

Para cada série de ensaios empregávamos um tubo testemunho contendo somente o meio nutritivo adicionado da solução de bismuto, para verificar se só o meio de cultura seria suficiente para operar a redução.

A glucose, sendo um hidrato de carbono, tem a propriedade de aumentar o poder redutor dos microorganismos.

Empregámo-la portanto nos ensaios que realizámos com o

molibdeno, adicionando-a ao meio nutritivo. Com o bismuto, os ensaios foram realizados só em caldo simples, atendendo a que a glucose tem a propriedade de reduzir o bismuto em meio alcalino.

Só 48 horas depois de colocada a cultura na estufa se obteve redução sob a forma de pó negro pulverulento com os bacilos do carbúnculo e diftérico. Ao fim de 72 horas a redução era completa em todos os tubos.

(Quadro n.º 1)

Ensaio com o bismuto

Culturas feitas em caldo comum adicionado de um sal alcalino de bismuto contendo por cento 0,137 de bismuto

	Depois de 24 horas	Depois de 48 horas	Depois de 72 horas	Depois de vários dias
Tubo testemunho	límpido, côr normal	límpido, côr normal	límpido, côr normal	límpido, côr normal
Colibacilo	límpido, côr normal	límpido, côr normal	precipitado negro	precipitado negro
Bacilo diftérico	límpido, côr normal	precipitado negro	precipitado negro	precipitado negro
Bacilo tífico	límpido, côr normal	límpido, côr normal	precipitado negro	precipitado negro
Micrococcus melitensis	límpido, côr normal	límpido, côr normal	precipitado negro	precipitado negro
Stafilococo	límpido, côr normal	límpido, côr normal	precipitado negro	precipitado negro
Bacilo anthracis	límpido, côr normal	precipitado negro	precipitado negro	precipitado negro

Bioredução dos compostos de molibdeno

O molibdeno que com o tungsteno e o urânio forma uma família, apresenta analogias com o cromo. É um metal pouco abundante, de côr branca, muito duro e quebradiço.

Para realizar os ensaios de bioredução empregamos o molibdato de amónio $\text{Mo}^7 \text{O}^{24}$ (Az H^4)⁶, $4 \text{H}^2 \text{O}$, que geralmente se encontra nos laboratórios.

Fizemos uso de uma solução a 1 0/0 em água destilada, convenientemente filtrada e esterilizada, que adicionávamos ao meio da cultura também esterilizado e contido em tubos, na proporção de 1 para 10 e seguidamente inquinávamos a mistura com os microorganismos.

Numa série de experiências empregámos o caldo comum como meio de cultura, adicionando o molibdato na proporção de 1 0/0.

Os microorganismos empregados foram o *colibacilo*, *bacilo diftérico*, *bacilo tífico*, *carbúnculo*, *micrococcus melitensis*, *stafilococo* e *prodigioso*.

Empregamos um tubo testemunha para cada série de ensaios, contendo só o meio de cultura sem o redutor e com o reagente.

Desta forma desaparecia a dúvida de que só o meio de cultura seria suficiente para operar a redução.

(Quadro n.º 2)

Ensaíos com o molibdeno

Culturas feitas em caldo comum adicionado de molibdato de amónio a 1 0/0.

	Depois de 24 horas	Depois de 48 horas	Depois de 72 horas	Depois de vários dias
Tubo testemunha.	límpido, côr normal	límpido, côr normal	límpido, côr normal	límpido, côr normal
Colibacilo	límpido, côr normal	precipitado azul	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Bacilo diftérico . .	límpido, côr normal	precipitado azul claro	precipitado azul	precipitado azul escuro
Bacilo tífico . . .	límpido, côr normal	precipitado azul claro	precipitado azul	precipitado azul escuro
Micrococcus melitensis	límpido, côr normal	precipitado azul	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Stafilococo.	límpido, côr normal	precipitado azul claro	precipitado azul	precipitado azul escuro
Bacilo anthracis. .	límpido, côr normal	precipitado azul claro	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Bacilo prodigioso	límpido, côr normal	límpido, côr normal	precipitado violeta	precipitado violeta ¹

¹ Coloração atribuída à união do vermelho, côr da cultura normal do prodigioso e do azul do composto de molibdeno.

Numa outra série de ensaios empregámos como meio de cultura o caldo glucosado a 1%, visto estar demonstrado que os hidratos de carbono, e particularmente a glucose ou a sacarose, favorecem a acção redutora dos microorganismos.

Nas culturas em caldo simples, sem adição de glucose, só depois de 48 horas havia redução, excepto com o bacilo prodigioso, que reduzia depois de 72 horas com formação de precipitado de côr violeta.

Esta coloração deve atribuir-se à união do vermelho, côr da cultura normal de prodigioso e do azul do composto do molibdeno.

No meio da cultura em que se adicionou glucose, o bacilo coli revelou um maior poder redutor, vindo logo a seguir o tífico e o micrococus melitensis, observando-se precipitado azul depois de 24 horas. A bioredução era completa só depois de 48 horas.

A côr azul que apresenta o precipitado obtido pela acção dos microorganismos sôbre os compostos do molibdeno tem o aspecto do *óxido azul de molibdeno* ao qual MUTHMANN atribui a fórmula $\text{Mo}^3\text{O}^8, 2\text{H}^2\text{O}$.

(Quadro n.º 3)

Ensaio com o molibdeno

Culturas feitas em caldo glucosado a 1%, adicionado de molibdato de amónio a 1%

	Depois de 24 horas	Depois de 48 horas	Depois de 72 horas	Depois de muitos dias
Tubo testemunha.	límpido, côr normal	límpido, côr normal	límpido, côr normal	límpido, côr normal
Colibacilo	precipitado azul	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Bacilo diftérico . .	límpido, côr normal	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Bacilo tífico	precipitado azul	precipitado azul	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Micrococus melitensis	precipitado azul	precipitado azul	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro
Stafilococo.	límpido, côr normal	precipitado azul claro	precipitado azul	precipitado azul escuro
Bacilo anthracis .	límpido, côr normal	precipitado azul	precipitado azul escuro	precipitado azul escuro

Sensibilidade de bioredução

Os fenômenos de bioredução não se produzem em todos os casos com a mesma intensidade; estão sob a influência do poder redutor do microorganismo e do elemento empregado como revelador.

Como qualquer célula viva, o microorganismo para vegetar necessita de alimentos apropriados, tais como o carbono, o oxigênio e o hidrogênio com os quais elabora os produtos ternários que compõem uma grande parte da massa celular.

Há compostos, dos quais basta uma quantidade pequeníssima para produzir bioredução, ao passo que de outros é necessário empregar mais, para que o fenômeno se produza de uma forma evidente e característica.

O revelador, como mais adiante dizemos, parece ser tanto mais activo quanto menos elevado fôr o peso atômico do elemento de que provém.

O micróbio privado de clorofila não pode roubar ao ar o carbono de que necessita; vai portanto buscá-lo aos produtos ternários elaborados.

Com a adição de hidratos de carbono ao meio de cultura, especialmente glucose ou sacarose na percentagem de 1 a 2^o%, facilita-se muito a acção dos microorganismos, chegando por êste processo a operar-se a redução em menos tempo, empregando mesmo menor quantidade de revelador.

A reacção do meio tem grande importância neste caso porque a resistência microbiana é diferente, conforme o meio é neutro, alcalino ou ácido. A maior parte dos micróbios exigem um meio neutro ou ligeiramente alcalino.

PASTEUR tinha utilizado a acção redutora dos microorganismos com substâncias orgânicas. Empregava o *Penicillium glaucum* para desdobrar um ácido racémico nos dois ácidos que o formam. Nêste caso o microorganismo consome o ácido direito e deixa livre o esquerdo, do que se deduz que ataca o isômero dextrogiro de preferência ao levogiro porque êste revela se duas vezes mais tóxico para os mamíferos que aquele.

No nosso trabalho, dos microorganismos que empregamos, os que revelaram maior poder redutor foram o coli, vindo logo a seguir o tífico, prodigioso e stafilococo.

Se apreciarmos a sensibilidade dos elementos que dão uma bioedução, entrando em conta com a percentagem empregada e o tempo necessário para que a reacção se produza, veremos que deverá figurar em primeiro lugar o *arsénio*, de pêso atómico = 74,9, vindo logo a seguir o *selénio*, pêso atómico = 78; *telúrio*, pêso atómico = 125; *molibdeno*, pêso atómico = 95,8 e *bismuto*, pêso atómico = 210.

Há portanto uma relação entre o pêso atómico de cada elemento e a sensibilidade de bioedução, do que se deduz que

As sensibilidades dos reveladores de sensibilidade bacterica estão entre si na razão inversa dos seus pesos atómicos.

Pela ordem natural, o molibdeno de pêso atómico = 95,8 deveria ser mais sensível do que o telúrio de pêso atómico = 125, mas não tivemos tempo de fazer a verificação.

Dentre os elementos reveladores, os compostos de selénio e de telúrio devem ser os preferidos, especialmente o telurito de potássio, o qual pela sua sensibilidade, reagindo na dose de $\frac{1}{25000}$ e até mesmo $\frac{1}{50000}$, satisfaz a todos os requisitos de um bom revelador.

O seu emprêgo junto a outras substâncias para hipodermia em nada prejudica o organismo, antes pelo contrário activa as suas funções e aumenta o apetite.

Para sabermos se num dado líquido houve bioedução, basta ter em vista que o molibdeno produz coloração azul devido à formação de um óxido inferior, ao passo que com o arsénio, selénio, telúrio, bismuto, etc., a formação de um sedimento negro de metal extinto em um líquido orgânico contendo como revelador um sal dos elementos indicados será indício de uma multiplicação bacteriana e tanto mais abundante quanto mais rica e vital fôr a germinação.

(Quadro n.º 4)

Classificação periódica dos elementos químicos (MENDELEJEFF)

(Classificação por grupos e séries)

Grupos	Tipos de combinação	Série I	Série II	Série III	Série IV	Série V	Série VI	Série VII	Série VIII	Série IX	Série X	Série XI	Série XII
1	RH R'O	H=1	Li = 7,01	Na = 23,0	K = 39,1	Cu = 63,3	Rb = 85,2	Ag = 107,66	Cs = 132,15	—	—	Hg = 199,8	—
2	RH ² RO	—	G1 = 9,3	Mg = 24,0	Ca = 39,9	Zn = 65	Sr = 87,2	Cd = 111,6	Ba = 136,8	—	—	—	—
3	RH ³ R'O ³	—	Bo = 11,0	Al = 27,3	Sc = 44,0	Ga = 69,9	Y = 89,6	In = 113,4	La = 138,5 Ce = 141,3 Di = 147,0	—	Er = 166,0	Tl = 203,6	—
4	RH ⁴ RO ²	—	C = 12,0	Si = 28,0	Ti = 48,0	Ge = 72,3	Zr = 90,0	Sn = 117,8	—	—	—	Pb = 206,4	Th = 232,9
5	RH ⁵ R'O ³	—	Az = 14,0	P = 31,0	V = 51,2	As = 74,9	Nb = 94,0	Sb = 122,0	—	—	Ta = 182,0	Bi = 210,0	—
6	RH ² RO ³	—	O = 15,96	S = 31,98	Cr = 52,4	Se = 78,0	Mo = 95,8	Te = 125,0	—	—	Tu = 184,4	—	U = 240,0
7	RH R'O'	—	F1 = 19,1	Cl = 35,37	Mn = 54,8	Br = 79,75	—	I = 126,53	—	—	Os = 191,0	—	—
8	—	—	—	—	Fe = 56,0 Ni = 58,6 Co = 58,6	—	Ru = 101,5 Rh = 104,2 Pd = 106,2	—	—	—	Ir = 192,5 Pt = 194,4 Au = 196,2	—	—

2.^a PARTE

Condições práticas para reconhecer a esterilidade

Ordinariamente acontece que o médico ou o farmacêutico que se encontram na ocasião de usar ou de vender um produto de cuja esterilidade devem estar seguros, tendo de servir por exemplo para hipodermia, avaliam da preparação observando a limpidez, ou fazendo um ensaio microscópico ou bacteriológico para concluir se o método empregado foi suficiente para tornar e manter o líquido asséptico.

Mas a observação da limpidez, ou da turvação acompanhada por vezes com sedimento, não garante de uma forma absoluta nem a esterilidade, nem o inquinamento.

Pode um líquido estar no máximo de transparência no momento em que o preparador o põe à venda sem contudo se poder garantir a sua esterilidade. Também pode apresentar-se turvo, mesmo com um sedimento, estando todavia asséptico, como acontece tratando-se de soros, ou de líquidos orgânicos, nos quais pode dar-se uma precipitação das substâncias albuminóides ou colóides contidas na ampola, apesar de bem esterilizada.

Em outros casos, o médico pode encontrar-se na dúvida de empregar ou não uma ampola para injeções, ainda perfeitamente utilizável, e, quando por qualquer motivo o não faça, não fica absolutamente tranqüilo.

O critério pois de avaliar pela limpidez ou pela turvação é pouco seguro, podendo mesmo dar-se o caso de a substância a empregar ficar em suspensão num líquido, como acontece com a lecitina, que se apresenta turva desde a sua origem.

Para estas preparações, quer o farmacêutico quer o médico devem ter a certeza de que o método usado foi perfeito.

O perigo de inquinamento é menor, quando a substância possa ser esterilizada directamente na ampola, mas esta pode ainda ficar mal fechada, como na prática se observa todos os dias, ou sofrer uma quebra já depois de acondicionada.

Quando se trate de substâncias não esterilizáveis, como acontece com alguns produtos opoterápicos, lecitina, etc., o perigo de inquinamento deve temer-se mais.

É, portanto, para estes casos que o emprêgo de um revelador

de inquinamento pode ter um bom emprêgo, e a propósito diremos que actualmente já alguns institutos estrangeiros estão empregando com bons resultados selenitos e teluritos para êste fim, sendo de esperar que o emprêgo dêstes ou doutros reagentes se vulgarize de forma a facultar um método prático de *esterilidade visível*.

O seu emprêgo é superior aos tubos testemunhas de temperatura que se empregam para verificar se as temperaturas de esterilização foram realmente atingidas pelos objectos a esterilizar e que consiste em colocar no interior dos autoclaves pequenos tubos de vidro fechados nas duas extremidades contendo uma substância fusível à temperatura a verificar. Neste caso, a fusão torna-se manifesta pela coloração muito viva formada pelo conteúdo dos tubos, aos quais se junta previamente fucsina ou azul de metileno.

Os indicadores de temperaturas que geralmente se empregam nos autoclaves estão resumidos no quadro seguinte :

(Quadro n.º 5)

Exalgina	102º	Naftol β	123º
Pirocatechina	104	Sulfonal	125
Benzonaftol	110	Ureia	133
Ácido pirotátrico	111	Aspirina	135
Antipirina	113	Ácido cítrico	153
Acetanilide	114	Fenilureia	157
Pirogalol	121	Ácido salicílico	157
Ácido benzóico	121	Santonina	178
Ácido píerico	122	Salofeno	188

A temperatura atingida que é revelada pela exalgina desde 102º c. pode ir até 188º, ponto de fusão do salofeno, e dar-nos uma indicação da boa ou má esterilização, mas é um método muito falível. O produto que neste caso funde tem evidentemente de ser quimicamente puro para não fornecer uma indicação falsa, e, além disto, ainda tem o inconveniente de fundir, logo que seja atingida a temperatura crítica, sem fornecer a menor indicação da duração do aquecimento, o que nestes casos é importantíssimo.

Quando se opera a esterilização pelo calor, as formas vegetativas das bacterias morrem entre 60º a 70º c., mas os esporos têm uma resistência mais considerável, podendo resistir alguns

minutos à temperatura de 120° numa atmosfera saturada de vapor de água e a 150° no ar sêco.

Para utilizar de uma forma segura a acção bactericida do calor devemos ter sempre em vista as regras seguintes :

- a) Levar os objectos a esterilizar a uma temperatura sufficiente para destruir os esporos e as formas vegetativas ;
- b) Prolongar sufficientemente a duração do aquecimento ;
- c) Notar a reacção do meio e a natureza das espécies microbianas.

Segundo CHRISTEN, em meio húmido, os esporos do bacilo subtilis morrem ao fim de 30 minutos numa temperatura de 115 a 125°, resistem 5 minutos a 130° e 1 minuto a 135-140°.

A reacção do meio tem grande importância neste caso, porque a resistência é diferente, conforme o meio é neutro, alcalino ou ácido.

§ Em vista disto podemos confiar de alguma forma nas indicações fornecidas pelos tubos testemunhas ? Evidentemente que não.

Além de outras aplicações, na esterilização de produtos gelatinados destinados a serem empregados por via hipodérmica podem os elementos bioreductíveis prestar relevantes serviços.

A gelatina que se emprega no soro gelatinado em outras preparações é um derivado do tecido conjuntivo ósseo e cartilágíneo ; obtem-se por hidratação da osseína dos ossos e da keratina dos tecidos cartilágíneos dos mamíferos.

Foi aplicada em terapêutica em 1875, quando CARNOT reconheceu as suas propriedades hemostáticas locais e gerais. Sendo um produto essencialmente delicado requer uma preparação cuidadosa e uma esterilização perfeita, principalmente quando se destina a ser usado pela via hipodérmica. A gelatina que se encontra à venda no comércio, de proveniência de animais de saúde incerta, causou nos primeiros tempos em que começou a ser aplicada *gravísimos casos de tétano*.

Fazer portanto uso de uma gelatina mal preparada é expor-se às suas conseqüências desagradáveis.

O emprêgo de um revelador pode, pois, indicar visivelmente a boa ou má esterilização do produto.

Neste caso, a gelatina deve apresentar-se perfeitamente trans-

parente e sem precipitado. Se porém apresentar coloração, ou flocos negros ao longo das paredes do recipiente, deve ser inutilizada como imprópria, porque é indício seguro de inquinamento posterior à preparação.

Conclusões

I

Os elementos que sofrem bioredução encontram-se dispostos nos grupos V e VI da classificação periódica dos elementos químicos de MENDELEJEFF.

II

A sensibilidade dos elementos considerada sob o ponto de vista de bioredução é inversamente proporcional aos seus pesos atômicos.

III

A bioredução dos compostos de bismuto é semelhante à do selênio e do telúrio, mas menos sensível, devido ao seu peso atômico elevado.

IV

Com os compostos de molibdeno, em presença de microorganismos, contrariamente ao que sucede com os de bismuto, arsênio, telúrio, etc., que são reduzidos à forma de pó negro de metal extinto, só se obtém um óxido inferior de coloração azul.

V

Como ótimo revelador de inquinamento, quer pela sua sensibilidade, quer por ser inofensivo para o organismo, optamos pelo telurito de potássio, que reagindo perfeitamente na dose de $\frac{1}{25000}$ satisfaz a todos os requisitos de um bom revelador.

VI

A indicação de vitalidade bacterica será dada, pelos compostos de bismuto, selênio, telúrio, etc., pela formação de pó negro pulverulento de metal extinto, e pelos de molibdeno, pelo aparecimento de coloração azul claro ou escuro de óxido azul de molibdeno.

VII

Os tubos testemunhas que se empregam nos autoclaves para verificar as temperaturas atingidas apresentam vários inconvenientes, bastando não fornecer indicação alguma da duração do aquecimento, que nestes casos é importante.

VIII

As preparações tendo por base a gelatina, que muitas vezes anda inquinada de tétano, e também alguns produtos opoterápicos, que não possam sofrer uma esterilização conveniente e que tenham de ser aplicados por via hipodérmica, como garantia de esterilização devem ser adicionados de um revelador de inquinamento.

Bibliografia

Agenda Dunod (chimie), 1920.

JULES COURMONT — *Précis de bacteriologie pratique.*

MAURICE ARTHUS — *Precis de chimie physiologique.*

P. E. ALESSANDRI — *Manual práctico de farmácia.*

L. TROOST — *Traité de chimie.*

MUTHMANN — *Ann. chim. Pharm.*, 1888.

Aplicação da ponte de Wheatstone ao estudo da marcha da hidrólise da ureia pela urease da Soja hispida

POR

ACHILLES MACHADO

Professor da Faculdade de Ciências de Lisboa

Os fundamentos desta aplicação :

Encontra-se na semente da *Soja hispida* um enzima, uma *urease*, que pode ser utilizada no doseamento da *ureia*; transforma esta em carbonato de amónio, donde se desloca o amoníaco, que é recebido num excesso de ácido titulado.

Pela hidrólise, a ureia, que não é electrólito, transforma-se em carbonato de amónio, cujos solutos conduzem a electricidade.

Êste facto permite seguir com muita comodidade a marcha da hidrólise da ureia, medindo, com determinados intervalos de tempo, a resistência eléctrica do soluto em que se dá a transformação indicada.

A urease da Soja presta-se, pois, muito bem ao estudo das propriedades dos enzimas, ao estudo da influência que na marcha da hidrólise têm a temperatura, a quantidade do enzima, a quantidade inicial da ureia, a proporção do carbonato de amónio presente no soluto, etc.

Para obter um soluto de enzima basta reduzir a farinha (num pequeno moinho) algumas sementes da Soja, desfazer a farinha em água destilada e filtrar.

Num vaso de resistências, em ligação com uma ponte de Wheatstone e mantido num banho a 40°, introduz-se um volume conveniente de água destilada; junta-se depois um volume determinado do soluto de enzima (previamente levado à temperatura de 40°).

A adição do enzima aumenta consideravelmente a condutibi-

lidade do líquido, visto que, dissolvidos juntamente com o fermento, encontram-se vários electrólitos provenientes da semente, principalmente cloretos.

Determinada a condutibilidade do líquido contido no vaso de resistências, estamos em condições de estudar a marcha da hidrólise da ureia.

Ao soluto contido naquele vaso juntamos um determinado volume dum soluto de ureia de concentração conhecida (e previamente aquecido a 40°). Agitamos o líquido e, de minuto a minuto, fazemos na ponte as leituras que nos permitem calcular a resistência e portanto a condutibilidade do líquido, no fim de cada intervalo de tempo.

Mantém-se o vaso à temperatura de 40° e vão-se fazendo as leituras na ponte até se chegar a uma resistência constante.

Das condutibilidades calculadas podemos passar para as condutibilidades específicas, multiplicando as primeiras pela constante (*capacidade*) do vaso de resistências.

Não tem interêsse fazer essas multiplicações e utilizamos as condutibilidades deduzidas directamente das leituras feitas na ponte; estas condutibilidades são proporcionais às condutibilidades específicas, se em todas as experiências empregarmos o mesmo vaso de resistências.

Com os valores das condutibilidades, podemos traçar uma curva que represente a variação da condutibilidade, em função do tempo.

Podemos depois repetir a experiência empregando quantidades diferentes de enzima ou quantidades diferentes de ureia, ou variando a temperatura ou estudando a marcha da hidrólise em presença de quantidades variadas de carbonato de amónio, etc.

Como se trata de solutos diluídos de carbonato de amónio, podemos, pelo conhecimento da condutibilidade, em cada momento, determinar a quantidade da ureia que se encontra hidrolisada.

Com bastante aproximação, podemos admitir que o aumento total da condutibilidade do soluto contido no vaso de resistências, depois de terminada a hidrólise, está para a quantidade inicial de ureia, assim como o aumento da condutibilidade num certo

intervalo de tempo está para a quantidade de ureia hidrolisada durante êste intervalo.

Poderíamos determinar com mais rigor a quantidade de ureia hidrolisada, para cada valor da condutibilidade do líquido, se tivéssemos a curva representativa da variação da condutibilidade (a 40°) dum soluto de carbonato de amónio, em função da concentração dêste soluto.

Entrando na curva com a diferença entre a condutibilidade medida num dado momento e a condutibilidade inicial do líquido, poderíamos determinar a proporção de carbonato de amónio e portanto a proporção de ureia já hidrolisada a êsse tempo.

O êrro cometido admitindo que há proporcionalidade entre o aumento da condutibilidade e a quantidade da ureia hidrolisada, é pequeno, porque nos solutos de diluições pouco diferentes de carbonato de amónio, o grau de dissociação não experimenta diferenças muito notáveis.

Até que ponto a marcha da hidrólise obedece à fórmula logarítmica. — Sendo x a quantidade de ureia hidrolisada no fim do tempo t , será, neste momento, a velocidade da transformação :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

em que a representa a quantidade inicial de ureia e k uma constante.

Da equação anterior tira-se :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

Tendo determinado x pelo método indicado, podemos verificar se o valor de k é efectivamente constante.

Como se vê, é necessário conhecer t ; ora não é fácil determinar com rigor o tempo zero.

Se for t o momento em que começamos a juntar ao soluto do enzima, contido no vaso de resistências, um determinado volume do soluto de ureia e t' o momento, em que, logo depois de realizada a mistura, se faz a primeira leitura na ponte, poderemos, com

certa aproximação, tomar para origem dos tempos o valor $\frac{t+t'}{2}$; como t e t' são bastante próximos (diferem, por exemplo, de um minuto), o erro cometido em tomar para tempo zero o que corresponde ao momento $\frac{t+t'}{2}$ não é considerável.

Preferimos, contudo, proceder por forma a evitar êsse erro no cálculo de k .

Seja t o momento em que fizemos a primeira leitura na ponte, depois de ter misturado o soluto de ureia com o soluto de enzima. Seja t' o momento em que se faz uma outra leitura na ponte. Sejam x e x' os pesos de ureia hidrolisada, nos momentos t e t' ; teremos:

$$kt = l \cdot \frac{a}{a-x} \quad \text{e} \quad kt' = l \cdot \frac{a}{a-x'}$$

Das duas equações anteriores tira-se:

$$k = \frac{1}{t-t'} \cdot \frac{a-x'}{a-x}$$

Assim calcularemos os valores de k , independentemente do conhecimento do momento inicial da hidrólise da ureia, pela acção do enzima.

Como veremos, achámos para k um valor sensivelmente constante, no caso de solutos que contêm uma proporção não muito pequena de ureia (0,2 por cento, por exemplo).

No caso dos solutos muito diluídos, os valores de k , calculados pelo modo indicado, crescem à medida que a hidrólise progride.

Influência que sobre a velocidade da hidrólise têm a proporção do enzima, a proporção inicial da ureia e a presença do carbonato de amónio. — Entre a concentração do enzima e a condutibilidade dos seus solutos, obtidos pelo modo indicado, há uma certa proporcionalidade; de facto a quantidade de sais dissolvidos está numa relação grosseiramente constante com a quantidade de enzima que fica em solução.

Dêste modo, tratando pela água a farinha da semente, filtrando e determinando a condutibilidade do líquido filtrado, pode fazer-se idea da proporção do enzima presente.

Dos resultados adiante referidos, de algumas experiências a que procedemos, deduz-se como o tempo necessário para a hidrólise da ureia aumenta com o pêsso inicial desta substância. Verifica-se que o tempo da transformação varia aproximadamente na razão inversa da proporção do enzima presente e aprecia-se como a presença do carbonato de amónio faz diminuir a velocidade da hidrólise.

Aparelhos empregados na determinação das resistências. — Como vaso de resistências empregámos um vaso de Ostwald, cilíndrico, com electrodos de platina platinados, de grande superficie e deslocáveis, por forma a poderem aproximar-se sufficientemente, como convém na medição de resistências de solutos muito diluídos.

Utilizámos uma ponta de WHEATSTONE, de rôlo e uma bobina de RUHMKORFF.

Para manter a temperatura do vaso de resistências constantemente a 40°, não pudemos utilizar o termostato que possuímos, por não dispormos de gás iluminante.

Procurámos todavia manter à temperatura constante de 40° a água em que mergulhava o vaso de resistências.

Condutibilidade própria dos solutos de ureia. — Os solutos de ureia que utilizámos tinham sempre certa condutibilidade, ou porque não era absoluta a pureza da amida ou talvez por esta sofrer um começo de hidrólise, pela acção directa da água dis-solvente.

Reconhecemos que, com sufficiente aproximação, a condutibilidade (no vaso de resistências, que empregámos) dum soluto de p^{er} de ureia com o volume v se pode representar pelo valor $p \times \frac{0,333}{v}$.

Para as concentrações que empregámos, o pêsso de ureia hidrolisada pela água, é aproximadamente 0,014 p ; o pêsso de ureia não hidrolisada é $p (1 - 0,014)$ ou 0,986 p .

Determinação da condutibilidade inicial do soluto de ureia, pôsto em presença do enzima. — Como dissemos, para estudar a marcha da hidrólise introduz-se no vaso de resistências um certo volume v do soluto do enzima, cuja condutibilidade c , a 40° , se determina. A êste volume junta-se um volume v' dum soluto de ureia contendo p gramas de ureia; misturam-se os líquidos e, de minuto a minuto, fazem-se as leituras na ponte.

Para estudar a marcha da hidrólise, precisamos saber qual é a condutibilidade inicial do líquido, no momento em que começa a acção do enzima.

Em primeiro lugar, notaremos que, pelo facto da diluição com o soluto de ureia, a condutibilidade c do soluto do enzima

se tornou em $\frac{c v}{v + v'}$.

Por outro lado, o próprio soluto de ureia trouxe, como dissemos, um aumento de condutibilidade do líquido, aumento que tem o valor $p \times \frac{0,333}{v + v'}$.

A condutibilidade inicial é pois :

$$\frac{c v}{v + v'} + p \times \frac{0,333}{v + v'} \quad \text{ou} \quad \frac{c v + 0,333 p}{v + v'}$$

O pêso inicial de ureia não hidrolisada é, como dissemos, $0,986 p$ gramas.

Experiência feita com um soluto relativamente concentrado de ureia. — Reduziram-se a farinha quatro sementes de Soja, com o pêso total de $0^{\text{sr}},5$. Desfez-se a farinha em 100^{cc} de água; passados alguns minutos filtrou-se.

Tomando 10^{cc} do líquido filtrado e diluindo-a até 100^{cc} , obteve-se um líquido que tinha, a 40° , a condutibilidade $0,00227$.

No vaso de resistências, introduzimos 70^{cc} de água destilada, a que juntámos 10^{cc} do soluto do enzima; determinámos, a 40° , a condutibilidade do soluto, $0,00284$.

Introduziram-se no vaso 5^{cc} dum soluto de ureia a $4 \text{ } \frac{0}{10}$, a 40° . Agitou-se o líquido e foram-se fazendo na ponte as leituras, de meio em meio minuto.

No quadro seguinte estão indicadas as condutibilidades.

A condutibilidade inicial (correspondente ao tempo indicado zero) foi calculada pelo modo acima indicado:

$$\frac{0,00284 \times 80 + 0,333 \times 0,2}{85} = 0,00345.$$

O pêso de ureia que se deve considerar inicial é $0,986 \times 0^{\text{er}}, 2 = 0^{\text{er}}, 1972$.

QUADRO I

Tempo (minutos)	Condutibilidades	Tempo (minutos)	Condutibilidades
0	0,00345	24	0,02534
1	426	25	2600
1,5	495	26	2665
2,0	562	27	2730
2,5	627	28	2795
3,0	690	29	2859
3,5	752	30	2923
4,0	812	31	2987
4,5	871	32	3050
5,0	929	36	3298
5,5	986	37	3359
6,0	1042	41	3599
6,5	1097	49	4071
7	1151	56	4466
8	1251	57	4508
9	1349	58	4551
10	1446	59	4573
11	1541	60	4594
12	1634	61	4617
13	1724	62	4629
14	1810	63	4639
15	1892	64	4661
16	1970	65	4674
17	2047	66	4684
18	2122	67	4707
19	2194	68	4718
20	2264	69	4730
21	2233	70	4730
22	2401	71	4730
23	2468	72	4730

Para calcular o pêso de ureia que tem sido hidrolisada em presença do enzima, no fim de cada intervalo de tempo, admitiremos, como já dissemos, que há proporcionalidade entre o aumento de condutibilidade do soluto e a quantidade de carbonato de amônio formado.

Se pela transformação de 0^{gr},1972 de ureia, a condutibilidade aumenta de 0,04730 - 0,00345 = 0,04385, a um aumento Δ da condutibilidade corresponderá um pêso x de ureia hidrolisada, dado pela proporção:

$$\frac{0,04385}{0,1972} = \frac{\Delta}{x};$$

donde se tira:

$$x = \Delta \times 4,497.$$

Com os valores de x assim calculados determinámos os valores de k , utilizando, como dissemos, a fórmula:

$$k = \frac{1}{t-1} \log \frac{a-x_1}{a-x}$$

em que x_1 representa o pêso de ureia que tinha sido hidrolisada quando se fez a primeira leitura na ponte (no tempo designado 1); no caso de que estamos tratando, é $x_1 = 0,00364$ e por isso é:

$$k = \frac{1}{t-1} \log \frac{0,1972 - 0,00364}{0,1972 - x} = \frac{1}{t-1} \log \frac{0,19356}{0,1972 - x}$$

Empregámos, por comodidade, os logarítmos decimais.

Os valores de x e os valores correspondentes de k , relativos a um certo número de observações, vão indicados no Quadro II.

QUADRO II

Tempo (minutos)	Pesos de ureia hidrolisada	Valores de k	Tempo (minutos)	Pesos de ureia hidrolisada	Valores de k
1	0,00364	—	20	0,0861	0,0127
3	0, 0155	0,0137	25	0,1014	0,0127
6	0, 0313	0,0134	30	0,1159	0,0130
9	0, 0451	0,0131	36	0,1328	0,0136
12	0, 0580	0,0130	41	0,1463	0,0145
15	0, 0696	0,0129	49	0,1675	0,0169

Como se vê, enquanto a quantidade de ureia presente no soluto não foi inferior a 0^{sr},081 (até $t = 30$), o valor de k manteve-se quasi constante, diminuindo todavia um pouco, desde o comêço da hidrólise. A partir de $t = 30$, o valor de k cresceu sucessivamente, ao passo que a hidrólise progrediu.

Tomando para valor de k a média dos valores que toma, de $t = 1$ até $t = 30$, isto é, fazendo $k = 0,0130$, podemos calcular as condutibilidades que, para êste valor de k , correspondem a diversos momentos da hidrólise.

Empregaremos a fórmula $k = \frac{1}{t-1} \log \frac{0,19356}{0,1972-x}$. Sendo N o numero cujo logarítmo é $k(t-1)$, será $x = 0,1972 - \frac{0,19356}{N}$.

Calculámos os seguintes valores de x :

Tempo (minutos)	Pesos x de ureia hidrolisada	Tempo (minutos)	Pesos x de ureia hidrolisada
1	0,00364	20	0,0876
3	0,0150	25	0,1028
6	0,0305	30	0,1160
9	0,0448	36	0,1293
12	0,0580	41	0,1388
15	0,0700	49	0,1512

Com os valores de x calcularemos os aumentos da condutibilidade, admitindo, como temos feito, a proporcionalidade entre o aumento da condutibilidade e o pêso do carbonato de amônio resultante da hidrólise.

Estabeleceremos a proporção:

$$\frac{0,1972}{0,04730 - 0,00345} = \frac{x}{c}$$

donde tiraremos $c = x \times 0,2223$.

Se a c juntarmos 0,00345, obteremos a condutibilidade do líquido.

No quadro III estão indicadas as condutibilidades calculadas que vão em confronto com as que foram determinadas experimentalmente:

QUADRO III

Tempo (minutos)	Pesos de ureia hidrolisada	Condutibi- lidades calculadas	Condutibi- lidades experimentais
1	0,00364	0,0043	0,0043
3	0, 0150	0,0068	0,0069
6	0, 0305	0,0102	0,0104
9	0, 0448	0,0134	0,0130
12	0, 0580	0,0163	0,0163
15	0, 0700	0,0190	0,0189
20	0, 0876	0,0229	0,0226
25	0, 1028	0,0263	0,0260
30	0, 1160	0,0292	0,0292

Como se vê, as condutibilidades calculadas para os valores de t que não excedem 30 minutos, concordam bem com os valores experimentais.

O acréscimo de k a partir de $t=30$ não pode ser atribuído aos erros cometidos no cálculo das quantidades de ureia hidrolisada em cada intervalo de tempo.

O pequeno erro que resulta de se admitir proporcionalidade entre o aumento de condutibilidade e a proporção do carbonato de amônio, dá em resultado obter, para cada valor da condutibilidade um valor de x maior do que se obteria, se atendêssemos ao aumento que o grau de dissociação do carbonato experimenta com a diluição.

A causa do erro traduz-se, pois, em obter para k valores ligeiramente maiores do que os valores que se deveriam obter.

Uma outra causa de erro se pode apontar: durante a hidrólise, pode perder-se uma pequena quantidade de carbonato de amônio, tanto mais apreciável quanto maior é a concentração primitiva da ureia e quanto mais tempo dura a hidrólise.

Esta causa de erro, que se pode desprezar no caso dos solutos diluídos de ureia, dará em resultado que, sobretudo para o fim da hidrólise, se determinem condutibilidades inferiores às que realmente se determinariam, se não houvesse perda de carbonato de amônio.

Podem esta perda ter certa influência no valor de k , mas o erro pode atenuar-se evitando toda a agitação do líquido contido no vaso de resistências, durante a hidrólise.

Influência da quantidade inicial de ureia no tempo de transformação e no valor de k . — Utilizando um soluto contendo apenas 0^{gr},04 de ureia e empregando sensivelmente a mesma quantidade de enzima que empregámos na experiência anterior, reconhecemos que o tempo necessário para a hidrólise total foi de 19 minutos.

Verificámos mais que o valor de k não foi constante, aumentando de 0,0551 a 0,0930 ao passo que a hidrólise foi progredindo.

Influência da proporção do enzima na velocidade de transformação. — Fez-se a hidrólise e 0^{gr},04 de ureia empregando uma

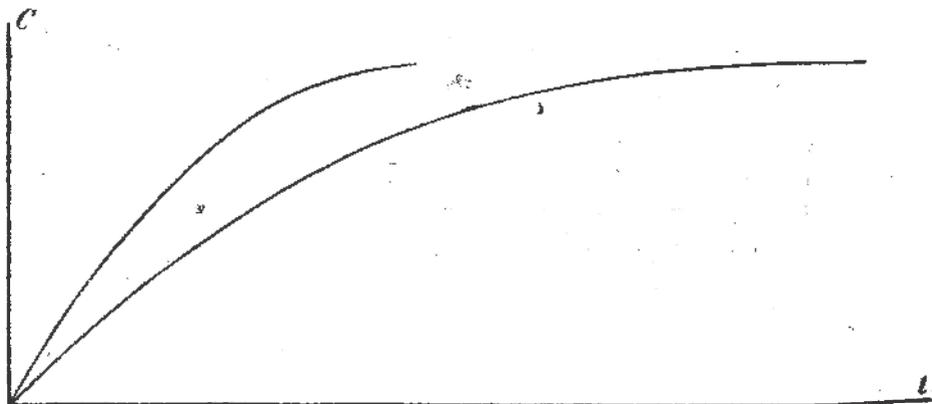


Fig. 1.

certa quantidade de enzima ; repetiu-se a experiência com a mesma quantidade de ureia mas com uma quantidade de enzima dupla de que se empregou da primeira vez.

Verificou-se que o tempo necessário para a transformação total da ureia foi de 28 minutos na primeira experiência e de 15 minutos na segunda. Os valores de k aumentaram durante a hidrólise ; na primeira experiência foram de 0,0423 a 0,0560 ; na segunda de 0,0763 a 0,1010.

A fig. 1 traduz gráficamente o aumento da condutibilidade, em função do tempo.

A curva superior refere-se à experiência em que a proporção do enzima é dupla.

Influência da presença do carbonato de amônio — Fez-se a hidrólise dum soluto de 0^{er},04 de ureia (correspondendo a 0^{er},064 de carbonato de amônio).

A hidrólise completou-se em 17 minutos.

O valor de k foi crescendo, ao passo que a hidrólise progrediu.

Ao líquido contido no vaso de resistências, depois da hidrólise, juntámos novamente 0^{er},04 de ureia.

A hidrólise fez-se em 25 minutos (em vez de 17 que foram necessários na experiência anterior).

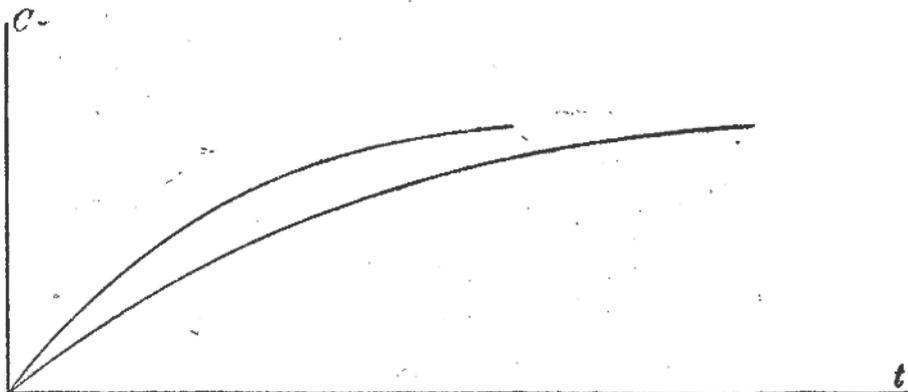


Fig. 2.

O valor de k foi crescendo durante a hidrólise, mantendo-se todavia os seus valores inferiores aos valores correspondentes ao mesmo valor de t , na primeira experiência.

Para $t=6$, por exemplo, o valor de k foi de 0,0728 na primeira experiência e 0,0440 na segunda.

A presença de carbonato de amônio (pêso inicial 0^{er},064) fez pois baixar k e alongar o tempo da hidrólise.

A fig. 2 traduz grãficamente o aumento da condutibilidade em função do tempo.

A curva inferior refere-se ao caso em que está presente o carbonato de amônio.

Especificidade da urease de Soja. — Verificámos que a urease da Soja não tem acção hidrolisante sôbre várias substâncias que têm a função amida e de que dispúnhamos no laboratório: oxamida, benzamida, asparagina, criogenina.

O rádio

POR

A. CARDOSO PEREIRA¹

Há uns 25 anos, em fins de 1895, era feita à Sociedade dos físicos e médicos de Wurzburg, Alemanha (Würzburger Physikalisch-Medizinische Gesellschaft), uma comunicação que tinha por título: «Ueber eine neue Art von Strahlen» (Sôbre uma nova espécie de radiações).

O A. desta comunicação era o professor de Física experimental na Universidade daquela cidade — GUILHERME CONRADO RÖNTGEN, já conhecido no meio científico por importantes trabalhos sôbre electricidade. Tinha êle então 50 anos. Da penúltima vez que estive na Alemanha, em 1905, era professor na Universidade de Munich, onde ainda vive.

A comunicação começava desta forma:

«Quando a descarga dum grande bobina de indução atravessa uma empola de Crookes ou um aparelho similar, observa-se que um papel revestido de platinocyaneto de baryo se torna fluorescente, mesmo quando o papel esteja 2 metros distante da bobina, a empola se ache coberta com cartão preto e se trabalhe numa sala completamente ás escuras».

Deixem-me precisar a significação da palavra *fluorescência*, empregada pelo sábio alemão.

A exemplo do professor NOGIER, de Lyon, direi que um corpo é *luminiscente* quando emite luz própria, sob a influência dos raios luminosos, do calor etc.

¹ Das *Lições de Química Geral*, professadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa, durante o ano lectivo de 1919-20 e coligidas por Artur Saldanha Cardoso Pereira, aluno do mesmo Instituto, Lisboa, 1920, 1 vol. in-4.º lith., 736 pág., com dois quadros anexos.

A parte que extratamos foi, a nosso pedido, revista pelo professor. (*Nota da Redacção*).



MADAME CURIE

(22 Abril 1919)

Fotografía Franco, Madrid

Se a luz emitida pelo corpo *cessa* ao mesmo tempo que a acção da causa excitadora, o corpo chama-se *fluorescente*. Se a luz emitida pelo corpo *persiste* após a supressão da causa excitadora, diz-se que o corpo é *fosforescente*.

Exemplo dum corpo fluorescente: precisamente o platinocianeto de baryo, $BaPtCy_4,4Aq.$, de que falava RÖNTGEN.

São corpos fosforescentes, por exemplo, os sulfuretos de baryo, BaS ou de cálcio, CaS . Cristais destes corpos, expostos ao sol, emitem luz, ainda durante algum tempo, depois de guardados na obscuridade.

A palavra fosforescência tem, portanto, em física um sentido bem diferente do que tem em química. O fósforo ordinário é fosforescente, porque se oxida. O fósforo vermelho não é fosforescente, porque se não oxida. Em química a fosforescência é uma propriedade química; em física, uma propriedade física.

Consintam também que lhes lembre que a empola de Crookes é formada dum globo de vidro, no qual se faz o vacuo, de maneira a atingir apenas alguns milímetros de mercúrio. No momento da descarga (vej. fig. 1 e 2) partem em linha recta do cátodo para a superfície oposta, qualquer que seja a posição do ânodo, os chamados *raios catódicos*, invisíveis, mas que produzem

na superfície do vidro, além do mais, uma linda fluorescência esverdeada. É dêsse ponto, fluorescente, que partem os raios X, Já RÖNTGEN o demonstrara.

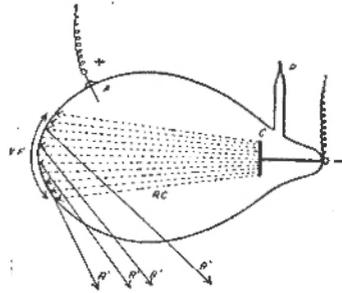


Fig. 1.

Esquema do primitivo aparelho para obter os raios Röntgen. — A = ânodo C = cátodo. RC = raios catódicos. R' = raios Röntgen. VF = vidro fluorescente. P = parte da empola fechada à lampada, depois de feito o vácuo.

Qualquer que seja a posição do ânodo, os raios catódicos partem do cátodo em linha recta.

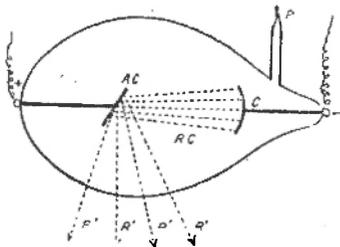


Fig. 2.

Esquema do aparelho actual para obter os raios Röntgen. — C = cátodo. RC = raios catódicos. AC = anticátodo metálico. R' = raios Röntgen. P = parte da empola fechada à lampada, depois de feito o vacuo.

Deixando, porém, incidir os raios catódicos sobre o vidro, este funde, ao fim dalgum tempo e, portanto, o aparelho fica inutilisado.

Hoje os raios X são obtidos em empolas munidas de um *anticátodo metálico*. Os raios catódicos, em vez de incidirem sobre o vidro, fusível, incidem sobre a superfície de um metal, com ponto de fusão elevado (a platina, cujo ponto de fusão é de 1775°).

Continuava RÖNTGEN:

«O mais importante desta observação é que se tem de concluir pela presença dum agente capaz de atravessar o cartão preto, que é absolutamente opaco aos raios ultravioletas, à luz do arco e à do sol. — Era interessante investigar se outros corpos se deixam atravessar pelo mesmo agente. E o que fiz, verificando que todos os corpos, com que experimentei, gosam da mesma propriedade, ainda que em gráu diferente. Por exemplo: o papel é muito transparente; um livro de mil páginas não é ainda capaz de reter êsse agente (o platinocyaneto de baryo colocado atraz dêsse livro, ainda se torna fluorescente; blôcos de madeira, espessos, ainda são transparentes; planchas de pinho, com 2 a 3 cent. de espessura, absorvem muito pouco; uma folha de alumínio, de 15 mm. de espessura, deixa ainda passar os raios X (é assim que por abreviatura designarei esses raios); collocando a mão sobre o papel com platinocyaneto de baryo, os ossos projectam uma sombra escura, emquanto que os tecidos moles desenham-se fracamente».

E mais adiante dizia ainda RÖNTGEN:

«Um factó particularmente interessante é a sensibilidade das chapas fotograficas para estes raios X».

E ainda:

«A retina do olho humano é insensível a estes raios».

No ano seguinte, numa outra communicação, feita à Real Academia Prussiana das Sciências, RÖNTGEN mostraria que *não é absoluta* a insensibilidade da retina às novas radiações por êle descobertas.

Isso, porém, pouco importa; praticamente, os raios X são invisíveis.

O que importa muitissimo é o seguinte factó, já conhecido de RÖNTGEN ao tempo em que fizera a sua primeira communicação à

Sociedade de Wurzburg, mas só demonstrado, plenamente, num segundo trabalho comunicado à mesma Sociedade em 6 de Março do ano seguinte, em 1896, e que vinha a ser: — que os raios X descarregavam a distância os corpos electrizados.

Além doutras propriedades, magistralmente estudadas pelo físico alemão, os raios X eram, pois, invisíveis, penetrantes, decompunham o brometo das chapas e tornavam o ar bom conductor da electricidade.

Sinto que a escassês do tempo e a natureza do meu ensino — que tem de ser elementar — me não permitam ler e comentar essas memorias, de principio a fim. São modelos de trabalhos desta ordem, pela penetrante observação, ao serviço duma finíssima técnica, pela lucidês da exposição e firmeza das deducções. Encontram-nas os srs., acessivelmente, em inglês, num dos volumes dos *Scientific Memoirs*, da casa Harper, de Nova-Iork. A trad. fr. da primeira memoria, de Dezembro de 1895, foi publicada na *Revue Générale des Sciences*, dêsse ano.

Do pouco, porém, que li, podem os srs. calcular o assombro que teria produzido a descoberta de RÖNTGEN, »uma das mais importantes da física moderna«, como justamente a classifica o malogrado professor HARRY JONES, da Johns Hopkins University.

Dêsse assombro pode ter-se uma medida, lendo-se um artigo de Henrique Poincaré, publicado na *Revue Générale des Sciences*, a 30 de Janeiro de 1896 — um mês, portanto, depois da primeira comunicação de RÖNTGEN.

Henrique Poincarè — membro duma familia illustre do mesmo nome — era um matemático insigne e um filósofo de nome. Morreu há uns 7 anos, membro do Instituto e Professor de Física matemática na Faculdade de Ciências de Paris.

Nesse artigo, Poincarè, depois de ter dado conta das extranhas propriedades dos raios X, não se pode conter e exclama:

«Não há dúvida que se trata dum agente novo, tão novo como era a electricidade no tempo de GILBERT e o galvanismo no tempo de VOLTA.

«Todas as vezes que uma revelação de tal ordem nos surpreende, desperta-se em nós o sentimento do misterio em que estamos envolvidos, sensação inquietante que se ia dissipando, à medida que se embotava a admiração pelas maravilhas doutrora.»

Pela minha parte, ao ter de lhes falar do rádio — cuja descoberta, como já lhes vou mostrar, descende da descoberta de RÖNTGEN — teria tentação de parafrasear estas palavras do grande e saudoso OLIVEIRA MARTINS, no prefácio dum livro profundamente pensado, como todos do inolvidável escritor :

«Para escrever êste livro (*Sistema dos mitos* — eu diria para fazer esta lição) eu queria dispôr duma pena (eu diria : duma palavra) que fosse como a vara das fadas, queria poder molhá-la (eu diria : que fôsse, a minha alma, impregnada) numa tinta semelhante aos filtros dos magos ou à soma da imortalidade dos deuses védicos. — Era mister que o leitor, acordado (eu diria : os meus ouvintes, acordados), se julgasse sonhando ; porque êste é o sonho ou a visão do espírito humano.»

Saberei, porém, conter-me. Os srs. assim o exigem, por certo, e, sobretudo, assim o exijo eu a mim mesmo.

*

Nesse mesmo artigo da *Revue Générale des Sciences*, que há pouco citei, escrevia POINCARÉ :

«RÖNTGEN pôde determinar o centro de emissão dos raios X.

Várias hipóteses, com efeito, se podiam aventar a êste respeito.

Podia-se supôr que o cátodo emitia, além dos raios catódicos, outros raios que, com propriedades diferentes, atravessariam o vidro da empola e se propagariam depois na atmosfera.

Não é assim que as coisas se passam ; o raio catódico ordinário, emanado do cátodo, incide sôbre a parede da empola, tornando-a fluorescente, isto é, do anticátodo saem raios visíveis (amarelo esverdeado), mas, além disso, raios de outra natureza, os raios X.

É fácil prová-lo experimentalmente.

Os raios X não são desviados por um magnete, enquanto que os raios catódicos são-no. Se, portanto, collocarmos um magnete no trajecto dos raios catódicos, as imagens fotográficas deformar-se-hão ; outro tanto não acontecerá, isto é, não se observará deslocamento das imagens, se o magnete fôr collocado no trajecto dos raios X».

E como na época se não sabia ainda que os raios X se geram em empolas com anticátodo metálico e, portanto, sem a produção da fluorescência do vidro, POINCARÉ continuava :

« Assim, é o vidro que emite raios RÖNTGEN e emite-os, porque se torna fluorescente. — Não poderemos nós perguntar : todos os corpos, cuja fluorescência é suficientemente intensa, emitirão raios X, além dos raios luminosos, *qualquer que seja a causa da fluorescência?* (o grifo é de POINCARÉ). Se assim fôsse, os fenômenos não teriam sempre uma causa eléctrica. Isto não é muito provável, mas é possível e, sem dúvida, fácil de verificar ».

POINCARÉ era um homem de ciência de primeira ordem, mas não era um experimentador. As suas palavras eram, portanto, um convite aos físicos ou, se quiserem, dir-se hia que êle os queria meter em brios.

Ora entre os « briosos » físicos experimentadores da época, o que mais de perto atacou a questão foi um, de nome HENRIQUE BECQUEREL, professor no Museum de Paris, investigador de grande envergadura, membro duma família distintíssima de físicos do mesmo nome. O avô, António Cesar (1788-1878) tinha sido um físico eminente; o pai de HENRIQUE, um dos filhos de António Cesar, tinha sustentado bem o pêso do nome, sucedera a António Cesar na cátedra do Museum e do Instituto. HENRIQUE morreu há uns 12 anos, mas a tradição gloriosa dos BECQUEREL ainda se não rompeu : o filho, JOÃO, é actualmente professor no Museum, ocupando a cadeira que o pai ilustrara e um primo dêste é um botânico distinto.

Como lhes disse, o primeiro trabalho de RÖNTGEN era de fins (Dezembro) de 1895.

Em Janeiro do ano seguinte (30 de Janeiro de 1896) via a luz o artigo citado de POINCARÉ.

Em sessão de 24 de Fevereiro dêsse ano, portanto um mês depois, um mês escasso, fazia BECQUEREL uma primeira comunicação muito sumária, como para tomar posição, mas muito importante, à Academia das Ciências de Paris, seguida doutra, oito dias depois (2 de Março) e ainda de outras, nesse ano e nos seguintes.

Como vêem, não são apenas *Die Todten* que *reiten schnell*, como se diz na Lenore. Os vivos também algumas vezes fazem

como os mortos... A carreira era e continuaria a ser vertiginosa.

¿ Qual era a matéria prima empregada por BECQUEREL ?

Naturalmente um corpo fluorescente, e naturalmente um corpo *muito* fluorescente. Era o sulfato duplo de uranilo e potássio, $(\text{UO}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Aq.}$, cuja formula BECQUEREL escrevia assim $[\text{SO}_4(\text{UO})\text{K} + \text{H}_2\text{O}]$, porque nesse tempo era o radical urânilo considerado como monovalente ou, talvez melhor, ainda não estava bastante difundida a noção da verdadeira constituição dêste radical.

O sulfato duplo de uranilo e potássio é um dos mais fluorescentes dos saes de uranio. Escolhera bem, portanto. Tinha, de resto, muito onde escolher, porque o pai trabalhara applicadamente com corpos desta natureza e na casa, no Museum, havia riqueza dêsse material.

Dizia BECQUEREL na sua comunicação de 2 de Março de 1896 (o grifo é meu):

«Pode-se verificar muito simplesmente que as *radiações emitidas* pelo sulfato duplo de uranilo e potássio, quando exposto à luz difusa do dia, *atravessam* não só o papel negro, mas ainda diversos metais; por exemplo, uma placa de alumínio e uma delgada folha de cobre.»

Eis aqui uma experiência que fiz, diz BECQUEREL:

«Coloquei uma chapa Lumière, gelatino-brometo, num chassis opáco, de pano preto, fechado dum lado por uma placa de alumínio; *expondo o chassis ao sol*, mesmo durante um dia inteiro, a *chapa não fica velada*, mas colocando sôbre a lâmina de alumínio, exteriormente, uma lamela de sal de uranio e expondo tudo à luz do sol durante algumas horas, verifica-se que a *silhouette* da lamelinha se apresenta em negro sôbre a chapa fotográfica, quando esta fôr revelada pelos processos ordinários».

A hipótese de POINCARÉ *parecia*, pois, ter fundamento. Para êle a fluorescência produzida no vidro da empola de CROOKES pelos raios catódicos *seria* a causa próxima dos raios RÖNTGEN e, por outro lado, com o sal de uranio, *fluorescente*, não elètricamente, mas pela *acção da luz solar*, obtinha BECQUEREL radiações com caracteres singularmente análogos aos raios X (invisíveis, penetrantes e atacando a chapa fotográfica).

A querer-se generalizar por êstes factos, poderia, pois, dar-se razão a POINCARÉ e dizer que a *fluorescência*, *qualquer que fosse a causa excitadora* (electrica ou não), era capaz de dar origem a raios X, classificando como tais as radiações que apresentassem a tríade indicada (invisíveis, penetrantes e decompondo o brometo). Eram êsses os caracteres predominantes, *comuns* das radiações BECQUEREL e das radiações RÖNTGEN e que levavam a estabelecer aproximação entre as duas.

Repito: a hipótese POINCARÉ *parecia* ser verdadeira.

Quere dizer:

Causa excitadora → fluorescência → raios X
(eléctrica ou de outra natureza)

Paraphraseando o conhecido ditado: ajuda-te que Deus te ajudará, bem poderíamos dizer:

Ajuda-te que o *acaso* te ajudará...

Foi o acaso — ou o deus-acaso, se quiserem — que serviu BECQUEREL, como já servira RÖNTGEN, ao que dizem. Ainda que, para se ser atendido por êsse deus, é preciso já ser-se um iniciado, como eram os dois investigadores. Debalde um moço de fretes imploraria os favores dessa divindade, em questão de Sciência...

O *caso* do *acaso* de BECQUEREL foi o seguinte, contado por êle à Academia das Ciências de Paris, nessa mesma sessão de 2 de Março de 1896.

Em 26 e 27 de Fevereiro dêsse ano preparava BECQUEREL as suas experiências (chassis, placa de alumínio, sal de uranio, como já disse) e dispunha-se a expôr ao sol o aparelho. E expôs, na realidade. Mas o sol estava muito esquivo nêsses dias. Apareceu só de vez em quando. Não há que admirar: era Fevereiro e em Paris. E BECQUEREL, como também POINCARÉ (POINCARÉ, em particular), como toda a gente, julgava que *sem* a fluorescência não era possível obter raios penetrantes. Portanto, como o sol tinha muito irregularmente tornado fluorescente o sal de uranilo e potássio (pois que apparecera intermitentemente, como disse), BECQUEREL julgava-se autorizado a presumir que a chapa não estaria muito bem impressionada, por ter sido irregular, inter-

mitente — insufficiente, numa palavra — a acção da luz solar, produtora da fluorescência do sal de urânio, fluorescência, por sua vez, ao que se julgava, geradora dos raios penetrantes.

BECQUEREL esperou mais uns dias pelo sol, guardando o aparelho (chassis com a chapa fotográfica, placa de alumínio e sal de uranio) numa gaveta.

Mas o sol não se resolvia a aparecer e BECQUEREL revelou as chapas, contando que as imagens fôsem muito fracas (*en m'attendant*», diz êle textualmente, *à trouver des images très faibles*). Ao contrário, porém, do que êle esperava, as *imagens da chapa eram duma grande intensidade!*

¡ Facto capital, memorável, êste, senhores!

Estava escrita a primeira linha duma das páginas mais brilhantes da história da física de todos os tempos. Era um novo e riquíssimo filão que se descobria — o da radioactividade, descoberta que haveria de exercer, como justamente escreveu M.^{me} CURIE no seu *Tratado*, uma influência considerável no progresso das Sciências.

Foi o deus-acaso, como viram, que favoreceu BECQUEREL, mas é a suprema glória dele ter-se tornado digno dêsse dom magnifico, divino, do ignoto deus, reconhecendo imediatamente a importância da descoberta. Nessa célebre comunicação à Academia das Sciências de Paris, em sessão de 2 de Março de 1896, BECQUEREL antecedia a descrição das experiências, a que há pouco me referi, dalgumas palavras, em que *insistia* sôbre a importância do facto novo que se salientava à sua observação, facto que, como vimos, aparecia ao invêz daquilo que se estaria disposto a supôr ou a prever.

Mas deixem-me gosar do prazer de citar textualmente. «J'insisterai particulièrement sur le fait suivant (impressão da chapa pelos cristais *não* expostos à luz e, portanto, não fluorescentes) *qui me paraît tout-à-fait important* (o grifo é meu) et en dehors des phénomènes que l'on pourrait s'attendre à obtenir...»

Eram penetrantes os raios uranicos, mas mais penetrante ainda a acuidade cerebral do descobridor!

Portanto, se o sol (e, por consequência, a fluorescência) não parecia ser de importância na gênese dessas radiações, pois que estas, como acabava de verificar BECQUEREL, *eram duma grande*

intensidade, não obstante a assistência irregular do sol, não seria possível obter o mesmo efeito na obscuridade, dispensando-se assim, completamente, a luz solar e, portanto, a fluorescência? BECQUEREL pensou que sim. Di-lo êle textualmente: «Je pensai que l'action avait dû continuer à l'obscurité.»

E apressou-se a experimentar, para verificar a justeza do seu pensamento.

Ao que parece, não confiando demasiado na força penetrante dos raios obtidos sem a acção da luz solar (quer dizer, sem fluorescência), BECQUEREL desejando, por isso, colocar-se nas melhores condições experimentais, colocou *directamente* a lamela do sal de uranio sôbre a chapa fotográfica, naturalmente operando na camara escura e, por outro lado, sem dúvida para poder apreciar a intensidade dos efeitos penetrantes, êle interpôs uma lâmina de vidro e outra de alumínio entre dois cristais diferentes e a superfície sensível da chapa.

Mas deixem-me ler-lhes, textualmente, as palavras de BECQUEREL. Valem bem a pênna. Oçam.

«Coloquei — diz BECQUEREL — no fundo duma caixa de cartão opaco uma chapa fotográfica e, sôbre a camada de gelatino-brometo desta, uma lamela de sal de uranio (lamela convexa que tocava apenas na camada sensível em alguns pontos). Ao lado, sôbre a mesma chapa, pus outra lamela do mesmo sal, interpondo, entre esta e a camada da gelatina, uma lâmina de vidro, delgada. Estas operações foram feitas na câmara escura. Fechei a caixa de cartão, meti-a numa outra e depois numa gaveta.

«Fiz o mesmo com o chassis fechado com uma placa de aluminio. Dentro do chassis, uma placa de fotografia e por fora uma lamela do mesmo sal de uranio. O conjunto coloquei-o numa caixa de cartão e finalmente meti tudo numa gaveta».

¿ Ora passadas 5 horas, BECQUEREL revelou as placas e o que é que observou?

Ambas as chapas estavam impressionadas, ainda que com alguma diferença de intensidade, diferença sensivelmente nula na 1.^a chapa (contacto directo e indirecto do sal com a camada sensível da chapa) e mais considerável na 2.^a chapa (lamina de aluminio).

Mas, repito, em ambas as chapas se viam as *silhouettes* das lamelas do cristal do sal de urânio.

Em conclusão: ao contrário do que concluíra da primeira vez, BECQUEREL acabava de provar experimentalmente que a fluorescência não era, em nada, indispensável à produção dos fenómenos; pelo menos, o cristal do sal de urânio não precisava estar fluorescente, de ser excitado previamente, para produzir raios invisíveis, penetrantes e atacando a chapa fotográfica. *Por si mesmo, espontaneamente, produzia tais radiações.*

BECQUEREL não chegou *imediatamente* a esta conclusão. A ideia de que a fluorescência era indispensável à produção dos fenómenos, dessas extranhas radiações invisíveis, penetrantes e da acção foto-química, pezava de tal modo sobre os espíritos, sem exceptuar o próprio BECQUEREL, que este terminava a sua importantíssima comunicação de 2 de Março de 1896 por dizer que essas radiações poderiam ter como causa uma fluorescência que já não emitisse raios luminosos e, portanto, imperceptíveis aos nossos olhos. Quere dizer: nesta hipótese, propriamente, a fluorescência (BECQUEREL emprega a palavra fosforescência menos exactamente, creio eu, pelo que lhes disse no princípio da lição) já não era fluorescência, pois que esta é, precisamente, caracterizada por fenómenos luminosos. *Se já se não observavam* esses fenómenos luminosos, se a fluorescência do sal de uranio, empregado por BECQUEREL, desaparecia, como elle mesmo informa, ao fim de $\frac{1}{100}$ de segundo, qualquer de nós, simples mortais, diria que o sal na ocasião do emprêgo *já não era* fluorescente e, portanto e em conclusão, a fluorescência não colaborava em nada na produção dos fenómenos.

Ora é muito curioso ver BECQUEREL com um enorme receio de desobedecer aos ritos, aos dogmas (porque a sciência os tem, mil vezes mais prejudiciais que os das religiões), tentando fazer entrar os fenómenos no quadro dos fenómenos já conhecidos, de forma a evitar uma ofensa ao princípio, basilar, em filosofia natural, da conservação da energia! Quem sabe, dizia elle nessa mesma sessão, quem sabe se estes fenómenos não deverão ser aproximados destes outros, da *conservação indefinida*, em certos corpos, da energia que absorveram, que emitem, quando aquecidos? Que estudei, há anos, em 1891?

Está-se a ver, o grande experimentador, a recuar cheio de pavor perante esta tremenda conclusão que nós hoje somos forçados a tirar: que as radiações urânicas, como as do rádio, são espontâneas!

Aflições idênticas, haveria de ter, 9 anos mais tarde, PEDRO CURIE, ao descobrir, com LABORDE, a emissão calorífera espontânea dos sais de rádio.

As coisas, porém, apresentavam-se, de cada vez, com um aspecto mais extraordinário. Em sessão de 9 de Março de 1896 da Academia das Ciências de Paris dizia BECQUEREL: «É muito notável o facto da intensidade das radiações emitidas na obscuridade não diminuírem duma maneira sensível, desde 3 de Março, isto é, ao fim de 160 horas».

160 horas! ; Já era fluorescência escondida de mais — *prolongada*, como êle dizia!

Pouco tempo depois, nesse mesmo mês de Março de 1896, na sessão da Academia das Ciências de Paris, de 23, HENRIQUE BECQUEREL mencionava experiências interessantíssimas que eram mais um indício indubitável da nenhuma importância da fluorescência na produção dos extranhos fenómenos. Citava êle êste facto extremamente importante: que os sais verdes urânicos (que êle conhecia muito bem, por os ter utilizado, em tempo, numa outra orientação) que *não são fluorescentes* emitem as mesmas radiações invisíveis, penetrantes e foto-decomponentes, como os outros sais urânicos, *que são fluorescentes*.

Ainda mais.

BECQUEREL citava êste facto muitíssimo importante na espécie: o nitrato de urânio, fundido, ser ainda mais intensamente activo que o mesmo nitrato, sem ser fundido. Sabia-se já, com efeito, que êsse composto urânico, quando fundido na água de cristalização, deixava de ser fluorescente. Pois o facto do nitrato ficar por assim dizer despojado dessa propriedade física, a fluorescência, isso não impedia que êsse corpo emitisse os famosos raios BECQUEREL, com as propriedades já conhecidas e — o que era um cúmulo! — *mais intensamente* que o nitrato quando fluorescente, isto é, sem ser fundido!

Não obstante tudo isso, BECQUEREL ainda se não sentia com coragem de se divorciar da fluorescência.

Era um facto, agora já indiscutível, da dispensabilidade da fluorescência; quero dizer, da fluorescência visível, da fluorescência-fluorescência. Pois BECQUEREL ainda se não despegava da hipótese da fluorescência invisível, prolongada, a que êle já fazia alusão na sessão de 9 de Março!

Mas na sessão de 23 de Novembro do mesmo ano de 1896, porém, BECQUEREL não fala já de fluorescência prolongada. Já não tem remédio senão de confessar que «l'on n'a pu reconnaître encore où l'uranium emprunte l'énergie qu'il émet avec une si longue persistance.» É que agora, segundo observara BECQUEREL, já se não tratava de 160 horas, mas de meses, mesmo de anos!

Estava, portanto, demolida, de vez, a hipótese de POINCARÉ e ao mesmo tempo — o que é melhor, porque crear vale sempre mais que demolir — fazia-se uma descoberta de primeira ordem — a dos *raios urânicos*, assim chamados por BECQUEREL, modestamente, a princípio, mas que hoje tem, justamente, o nome do descobridor, como os raios X tem o nome de RÖNTGEN.

Além da espontaneidade (pelo menos aparente), estas radiações tinham de comum com os raios RÖNTGEN estas propriedades fundamentais:

1.º — atravessarem em certos casos todos os corpos sólidos, líquidos e gasosos;

2.º — atravessando os gases, tornarem-nos fortemente condutores da electricidade;

3.º — impressionarem as chapas fotográficas;

4.º — produziram a fluorescência (*não causados* pela fluorescência, mas *produzindo a fluorescência*);

5.º — finalmente, reconheceu-se, graças aos trabalhos de ELSTER e GETTEL, na Alemanha, de LORD KELVIN, em Inglaterra e RUTHERFORD, então professor na Universidade de Montreal (Canadá), hoje em Manchester, que ao contrário do que pensava, em parte, a princípio, BECQUEREL, os raios urânicos: não se reflectem, nem se refractam, nem se concentram, nem se polarizam.

Mas essa propriedade de emitir raios BECQUEREL, com as propriedades fundamentais que acabei de indicar, seria privativa do urânio? Ou, pelo contrário, êsse privilegio estaria dividido por mais corpos?

Ninguém tinha formulado esta pergunta, nem mesmo o próprio BECQUEREL.

Fê-la uma mulher, de nome Maria Sklodowska, de nacionalidade polaca, filha dum professor de Varsóvia, casada, desde 1895, com um físico de Paris, de nome PEDRO CURIE.

Tinham-se encontrado, quando ambos seguiam os cursos e frequentavam os velhos laboratórios da velha Sorbonne, e êle ficára seduzido, no dizer dum biógrafo, pela viveza e pela audácia da sua companheira de estudo.

Viviam modestamente, num bairro excêntrico, habitando uma pequena casa em frente da porta de GENTILLY, com os magros vencimentos de professores. Ela, na Escola Normal de Sèvres; êle na Escola Municipal de Química e Física, na rua Lhomond.

Pela ciência, para a ciência — era toda a sua vida.

Foi em 1897, com 2 anos de casada, no ano seguinte ao da descoberta de BECQUEREL, que Maria Curie, com uma inteligência e uma pertinácia, raras, mesmo entre os homens, começou a fazer as suas investigações, de forma a poder responder, objectivamente, à pergunta que formulára, pergunta, na aparência, incolor, sem alcance, mas revelando já, em todo o caso, um temperamento acentuado de viva curiosidade intelectual.

No princípio do 2.º trimestre do ano seguinte, a 12 de Abril de 1898, comunicava M.^{me} Curie à Academia das Ciências de Paris, por intermédio de BECQUEREL, os resultados das suas investigações, numa nota a que puzera o título: *Rayons emis par les composés de l'uranium et du thorium.*

M.^{me} Curie, como era natural, examinára um grande número de corpos diversos: metais, sais, oxidos e minérios e dessas porfiadas investigações concluia que todos os compostos de urânio estudados eram activos, emitiam raios BECQUEREL e, facto importante, *em geral tanto mais activamente quanto maior era a percentagem do urânio nesses compostos.*

Facto importante, repito, porque a conclusão que se poderia tirar imediatamente era que a propriedade de emitir raios BECQUEREL dependia *unicamente* do termo comum — o urânio metálico. Era uma *propriedade atómica*, como hoje costumamos dizer correntemente, não sentindo já a ficção da hipótese e tomando-a, ingenuamente, como uma realidade.

Enquanto aos outros corpos por ela estudados eram todos, pelo menos, 100 vezes *menos* activos que o urânio.

Com uma excepção: os compostos do tório. Estes compostos eram fortemente activos; *o óxido de tório era mesmo mais activo que o urânio.*

O facto já tinha sido descoberto, sem ela o saber, algum tempo antes (4 de Fevereiro, data da publicação de Schmidt) por um sábio alemão, de nome GERHARD CARL SCHMIDT (há muitos Schmidt na Alemanha; é bom escrever o nome por extenso), hoje professor de física em Münster e, na época, privat-docent em Erlangen. É ela mesmo que o confessa, num livro monumental que 12 anos depois haveria de publicar: «Ce résultat (isto é, dos compostos do tório terem uma actividade comparável, mesmo superior à do urânio) a été d'abord annoncé par M. Schmidt». (*Traité*, t. I, p. 131). Já antes disso, em 1903, na sua tese de doutoramento, ela confessava, com a mesma lealdade: «M. Schmidt publia le premier que le thorium et ses composés possèdent également cette faculté.» (É evidente que M.^{me} CURIE se refere ás propriedades radio-activas). Alguns auctores franceses não lhe seguem o exemplo. Um deles, escrevia em 1913: «Le 12 avril 1898, M.^{me} CURIE... annonçait que le thorium et ses sels emettaient des rayons pénétrants. Schmidt confirmait ses conclusions». A verdade é que se deu precisamente o contrario. Ela é que redescobriu, *confirmou, sem o pretender, nem o saber*, o facto já conhecido do sábio alemão! M.^{me} CURIE não tem necessidade alguma que lhe falsifiquem os títulos à immortalidade! Tanto mais que este facto, novo, sem dúvida muito interessante, mas relativamente secundário, da radioactividade do tório, fica a perder de vista em importância ao lado deste outro — e esse, sem dúvida alguma, descoberto por M.^{me} CURIE — e a que ela se refere nessa mesma comunicação de 12 de Abril de 1896. Dêsse outro facto fundamental é que se pode dizer resultou a descoberta do rádio, como vamos ver.

M.^{me} CURIE, com efeito, verificára que certos minérios...

Mas eu prefiro ler-lhes, textualmente, as palavras da eminente investigadora:

«Les minéraux qui se sont montrés actifs contiennent tous des éléments actifs. Deux minéraux d'urane: la *pechblende*

(oxyde d'urane) et la chalcopite (phosphate de cuivre et d'uranile) sont beaucoup plus actifs que l'uranium lui-même». (O grifo é meu).

E conclue logo, M.^{me} CURIE, finamente, penetrantemente :

«Ce fait est très remarquable et porte à croire que ces minéraux peuvent contenir un élément beaucoup plus actif que l'uranium».

Para dar mais visos de verdade à sua hipótese — cuja perfeita justeza só se poderia aferir, evidentemente, isolando o elemento em questão — M.^{me} CURIE fez uma experiência que bem se poderia classificar de *experimentum crucis*.

Se, como ela supunha, aqueles minérios de uranio continham *um elemento novo*, cuja actividade se sobrepunha à do urânio, se se preparassem esses minérios, *partindo de produtos puros*, a radioactividade do minério (ou antes, do composto assim preparado) *deveria ser inferior à do produto natural*.

; Ora assim aconteceu, na realidade!

M.^{me} CURIE preparou um desses compostos, o fosfato duplo de uranilo e de cobre, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{Aq.}$, seguindo um velho processo de DEBRAY, indicado em 1860 numa memória publicada por este químico nos *Annales de Chimie et de Physique*, com o título: *Memoire sur la production d'un certain nombre de phosphates et d'arseniates cristallisés*.

Esse processo é descripto por DEBRAY, textualmente, da seguinte forma:

«On obtient ce sel (o fosfato duplo de uranilo e cobre) en mélangeant des dissolutions d'azotate d'urane et le phosphate de cuivre obtenu, en faisant digérer du carbonate de cuivre avec de l'acide phosphorique. Au bout de quelque temps, surtout si l'on chauffe vers 50 ou 60° il se produit dans la liqueur de petites paillettes cristallines de couleur vert pâle, qui ont la composition de la chalcopite».

; Pois bem! Esta chalcopite (ou torbernite) artificial, como era de esperar, se a hipótese de M.^{me} CURIE fôsse verdadeira, tinha uma radioactividade *normal*, dada a sua composição: era 2 vezes e $\frac{1}{2}$ menos activa que o urânio.

Antes de proseguir, peço-lhes para repararem que M.^{me} CURIE falla, na conclusão desta sua nota de 12 de Abril de 1898, de

pechblenda e de chalcólite (ou torbernite), mas, de minérios de urânio, não foram os únicos que analisára. Diz expressamente que também analisára a carnotite (vanadato de urânio e de potássio) e autunite (fosfato de urânio e cálcio). A carnotite, mesmo, era quasi tão activa como uma das pechblendas que analisára (a de Pribram). Emquanto à autunite era um pouco mais activa que o urânio metálico, mas aproximadamente um terço menos que a pechblenda de Johanngeorgenstadt (das 4 pechblendas, a mais activa).

Julgo que vou de encontro aos seus desejos, dando-lhes algumas informações sobre estes 4 minérios de urânio, tanto mais que nós temos, no subsolo de Portugal, os dois fosfatos, a torbernite e a autunite, sendo mesmo o segundo, a autunite, empregada precisamente na extracção do rádio, como já lhes vou dizer.

Começaremos pela *pechblenda* (também chamada *uraninite*). *Pechblenda*? De *blenda*, já lhes falei: é o sulfureto de zinco, um dos minérios mais importantes deste metal.

E *pech*?

A palavra é alemã (significando *pez*) e assim se conserva por toda a parte, excepto em Inglaterra, onde se diz *pitchblende* (*pech* = *pitch* = *pez*). Nós, se quizessemos imitar os ingleses, traduzindo a palavra *pech*, deveríamos dizer: *pezblenda*, como em França se deveria dizer: *poixblende*, mas não dizemos, como em França também se não diz. Em Portugal é de costumeira dizer *pechblenda*, ao que parece imitando, como em geral acontece, os franceses que dizem *pechblende*.

¿ Mas por que razão *pech* (*pez*), em alemão?

Em alemão, porque o minério existe abundantemente (ou pelo menos, ao que dizem, existiu) em terras que nem sempre são alemãs, mas onde se fala o alemão.

E *pez*, porque o minério se apresenta em massas mamilonadas, de côr negra, côr de pez, podendo, aliás, ser de côr acinzentada também.

É, com efeito, em Joachimsthal (ou *tal*, sem *h*, à moderna = vale de Joaquim), na Bobemia, onde a metalurgia do urânio (e doutros metais) existe desde o século xv, florescente sobretudo no século xvi, é, repito, em Joachimstal que existe o jazigo mais importante de pechblenda.

Foi manipulando minério de Joachimstal, como direi, que os Curie, de colaboração com Bémont, chefe dos trabalhos práticos de Química da Escola Municipal de Química e Física da cidade de Paris, onde Pedro Curie era professor, como já disse, conseguiram isolar, primeiro o polónio e, depois, o rádio.

Não foi, porém, o minério de Joachimstal que se mostrou mais activo nas análises feitas por M.^{me} CURIE, e cujos resultados ela comunicara à Academia das Ciências de Paris, na nota de 12 de Abril de 1898, a que há pouco me referi, mas sim o de Johanngeorgenstadt, na Saxónia, perto da fronteira germano-boémia e onde se faz também actualmente a extracção do bismuto.

Ainda na Saxónia há a pechblenda em Annaberg, onde outrora era importante (no século XVI) a extracção do cobalto, estanho, bismuto e o níquel e também em Marienberg, onde se faz a metalurgia da prata.

Na Bohemia não é Joachimstal o único jazigo de pechblenda que existe.

Há-a também ao sul de Praga, em Pribram (pronunciar, pouco mais ou menos, *pechibram*), onde se faz a extracção da prata e do chumbo.

Na Europa creio que em mais parte alguma se tem encontrado a pechblenda em quantidade apreciável, a não ser em Redruth, no condado da Cornualha (Inglaterra), onde se tem feito sempre a extracção do cobre e do chumbo. Também M.^{me} CURIE analisou uma amostra de pechblenda da Cornualha.

Foram, portanto, quatro as amostras de pechblenda, de diferente origem, analisadas por M.^{me} CURIE, em 1897-98. Por ordem decrescente de actividade: Johanngeorgenstadt, Joachimstal, Pribram e Cornualha.

Quimicamente a pechblenda pode ser considerada como derivada do ácido urânico $H_6 \left[\overset{VI}{UO_6} \right]$, onde, em 2 mol., o hidrogénio seria substituído, na maior parte, por urânio tetravalente e em menor quantidade por chumbo. A formula da pechblenda seria, pois, $(\overset{IV}{U}, Pb_2)_3 (\overset{VI}{UO_6})_2$.

Mas esta formula está longe de representar a composição real da pechblenda, pois que se encontra sempre ferro, bismuto

etc. e elementos das chamadas terras raras (cerio, lantânio, etc.), especialmente o tório. É o que acontece na variedade norueguesa da pechblenda, a *broggerite* (em homenagem a Waldemar Christoffer Brogger, geólogo e mineralogista norueguês, contemporâneo) que contém ThO, em cerca de 6 0/0 e a *cleveite* (em homenagem a Per Theodor Cleve, químico sueco, contemporâneo), que podem até servir como minério de tório.

De passagem lembrarei que foi na cleveite que RAMSAY, em 1895, revelou, a primeira vez sobre a terra, o helio, gás de tanta importância tecnológica hoje, como veremos, quando estudarmos o ar, descoberto no sol por JANSSEN, em 1884, pela análise spectral e mais tarde por LOCKYER (astrónomo inglês recentemente falecido) e FRANKLAND. Observarei ainda que a cleveite contém também argo e, outras variedades, azoto (0,13 — 2,62 0/0).

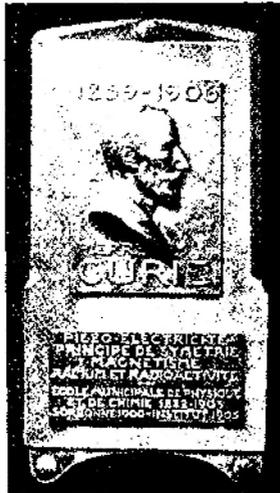
Raras vezes, na pechblenda, as combinações oxigenadas do urânio excedem 80 0/0.

Outro minério de urânio: a *carnotite*, assim chamada por FRIEDEL, em homenagem a ADOLPHO CARNOT, professor e químico francês, engenheiro de minas (e não em homenagem a SADI-CARNOT, presidente da República Francesa, como diz um jornal americano). Tendo recebido da América em 1899 um minério de composição desconhecida, analisou-o FRIEDEL, de colaboração com COMENGE e achou que se tratava dum vanadato duplo de urânio e de potássio, $K(UO_2)_2(VO_4)_2.3Aq.$

Segundo as investigações de M.^{lle} GLEDITSCH (1909) a carnotite teria, por tonelada, 5 mgr. de rádio.

A carnotite é largamente utilizada na América para a extracção do rádio.

¿ Existe em Portugal a carnotite? Diz o ilustre professor d'este Instituto Sr. Prof. Dr. Bensaúde, numa interessantíssima comunicação à Sociedade Portuguesa das Ciências Naturais (sessão de 20 de Fevereiro de 1918), que é muito duvidoso que esta espécie exista no nosso subsolo. Fazendo a revisão das colecções mineralógicas d'este Instituto e da Faculdade de Ciências, verificou o Sr. Prof. Dr. Bensaúde que os exemplares dessa colecção designados como carnotite não pertencem a esta espécie. Desejaria que os srs. lêsem, a êste propósito, não só êsse trabalho do Sr. Prof. Bensaúde, como ainda os dos Srs. Professores



Placa comemorativa, á entrada da Escola Municipal de Física e Química da cidade de Paris

Pereira Forjaz e Costanzo, citados pelo Sr. Dr. Bensaúde (*Bulletin de la Société Portugaise des Sciences Naturelles*, tom. VIII, p. 154).

A *antunite* (também chamada *uranite* ou *calco-uranite*) distingue-se, logo à primeira vista, da *torbernite*, pela côr: a *torbernite* é verde esmeralda, emquanto que a *antunite* é amarela, de enxôfre. Quimicamente distingue-se a *antunite* da *torbernite* (de que vamos já falar) por conter cálcio no lugar do cobre, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{Aq.}$ (algumas *antunites* contém 10 ou 12 Aq., sem que se saiba bem ao certo a que se devem estas excepções).

Não obstante a sua fraca radioactividade é precisamente a *antunite* da mina da Urgeiriça que é manipulada para a extracção do rádio na fábrica do Barracão, sob a direcção do meu illustre amigo e colega neste Instituto, o sr. Prof. Ch. Lepièrre. É uma das fábricas de maior produção da Europa (200 a 300 mgr. por mês).

O nome de *antunite* deriva de Antun, cidade francesa, por ser perto de Antun, que se encontra o minério.

Outro minério de urânio, a que já aludi, também um fosfato e também existente em Portugal: a *torbernite* (ou *chalcolite*), $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{Aq.}$

Andei muito tempo sem saber donde derivava a palavra *torbernite*. Sem se saber muito grego era fácil descobrir a etimologia de *chalcolite* (*chalkós*, cobre e *lithos*, pedra). Mas *torbernite*? Dêste, como de muitos outros embaraços de idêntica natureza, me livrou generosamente o sr. Prof. Dr. Bensaúde.

Torbernite, disse-me S. Ex.^a, foi o nome posto a êste minério, em homenagem a *Torbern* BERGMANN, o célebre químico sueco (1735-1784), um dos mestres e amigo do grande e desditoso SCHEELÉ.

A *torbernite* é duas vezes mais activa que a *antunite*.

Portanto: os minérios de rádio são minérios de urânio.

¿ Mas minérios de rádio, sem urânio, há ?

Muito se tem falado desses minérios, mas, ao que parece, o único real, é uma certa *piromorfite*, de Issy-L'Évêque, em França, estudada por DANNE.

Para isolar o rádio utilisou-se M.^{me} CURIE, não da *antunite* que ela tinha em casa, isto é, em França, mas da *pechblenda*, de

Joachimstal. A antunite, muito menos activa que a pechblenda, não lhe convinha, evidentemente. Esse novo corpo (hipotético, na ocasião) deveria existir em muito pequena quantidade — na realidade, como depois se viu, ainda em muito menor quantidade que ela imaginava. Era, pois, natural ir procurá-lo precisamente onde se deveria encontrar em maior abundancia; ou, por outras palavras, no minério mais fortemente activo.

Examinemos juntos essa obra gigantesca.

(Continua).

Contribuição para o estudo das salinas de Aveiro

POR

EGAS F. PINTO BASTO

Professor de Química na Universidade de Coimbra

O estudo que vamos apresentar não foi feito com um fim puramente científico, mas sim com um fim industrial. Os factos que se passam na evaporação da água do mar além de 30° Baumé, e sobretudo além de 35°, são variáveis. Os depósitos obtidos variam com as condições em que são formados, e as águas-mães de determinada densidade não têm uma composição certa, mas sim dependente da sua história anterior¹. Pretendendo nós conhecer a quantidade de bromo existente nas águas-mães de várias densidades e a quantidade e composição dos depósitos obtidos entre 35° e 37° Baumé, nas salinas de Aveiro, resolvemos, à falta de dados, fazer experiências e estudos que nos esclarecessem.

A descrição destas experiências e a exposição dos estudos que fizemos é o objecto dêste artigo.

Antes porém de entrarmos propriamente neste assunto, faremos sobre as salinas de Aveiro as seguintes considerações gerais, que julgamos úteis.

Considerações gerais sobre as salinas de Aveiro

O leitor que deseje conhecer a descrição detalhada e o funcionamento das salinas de Aveiro, encontra o assunto tratado

¹ M. J. USIGLIO, *Études sur la composition de l'eau de la Méditerranée et sur l'exploration des sels qu'elle contient. Annales de Chimie et de Physique*. Troisième série, 1849, pág. 172 e seguintes. VAN'T HOFF, *La Chimie physique et ses applications*. Traduit de l'allemand, 1903, pág. 59 e seguintes.

com desenvolvimento por Manuel da Maia Alcoforado no *Museu Technológico*, 1.º ano, 1877, n.ºs 3, 4, 5 e 6.

O funcionamento de todas as salinas assenta no mesmo princípio. É o princípio das evaporações sucessivas. Enche-se de água do mar um reservatório grande; esta água passa para uma série de compartimentos onde sofre uma primeira evaporação, passa desta para outra série de compartimentos onde sofre segunda evaporação e assim por diante, até que na última série de compartimentos ou taboleiros a evaporação é acompanhada da formação dum depósito de sal marinho. O número de séries de compartimentos onde a evaporação se realiza varia de ponto para ponto; em Portugal é mínimo em Setubal e máximo em Aveiro.

Na fotografia reproduzida neste artigo (fig. 1), que tirámos do ar a uns 700 metros de altura e compreende um grupo de salinas da Ilha dos Ovos, vê-se bem a organização duma salina de Aveiro. Das duas salinas do centro é típica a do lado direito. Aí se vê o reservatório que se enche de água da Ria, chamado *viveiro*, e sete séries de compartimentos de evaporação, respectivamente chamados *algibés*, *caldeiros*, *sobre-caldeiros*, *talhos*, *cabeceiras*, *meios de cima* e *meios de baixo*. Os *meios de baixo* têm todos o fundo branco; é aí que se formam os depósitos de sal marinho. Alguns dos meios de cima também se vêem brancos, sinal de que as suas águas-mães têm uma densidade superior a 25° B. e portanto que têm o seu fundo coberto de sal. Notemos que a salina referida é *dobrada*, isto é, tem duas linhas de *meios de cima* e, respectivamente contíguas, duas linhas de *meios de baixo*. As águas-mães, ás quais em Aveiro se dá o nome de *moiras*, passam das *cabeceiras* para as duas linhas de *meios de cima* e de cada uma destas linhas para a respectiva linha de *meios de baixo*.

Para melhor compreensão do modo como é aplicado o princípio das evaporações sucessivas, vejamos o que se passa nos *meios de cima* e de *baixo*.



Fig. 2 — Esquema dum meio de cima e do meio de baixo contíguo

Consideremos (fig. 2) dois taboleiros correspondentes, o

meio de cima C e o *meio de baixo* B, e suponhamo-los ambos com

águas-mães a 25° Baumé, densidade a que, como é sabido, começa a depositar-se o sal marinho.

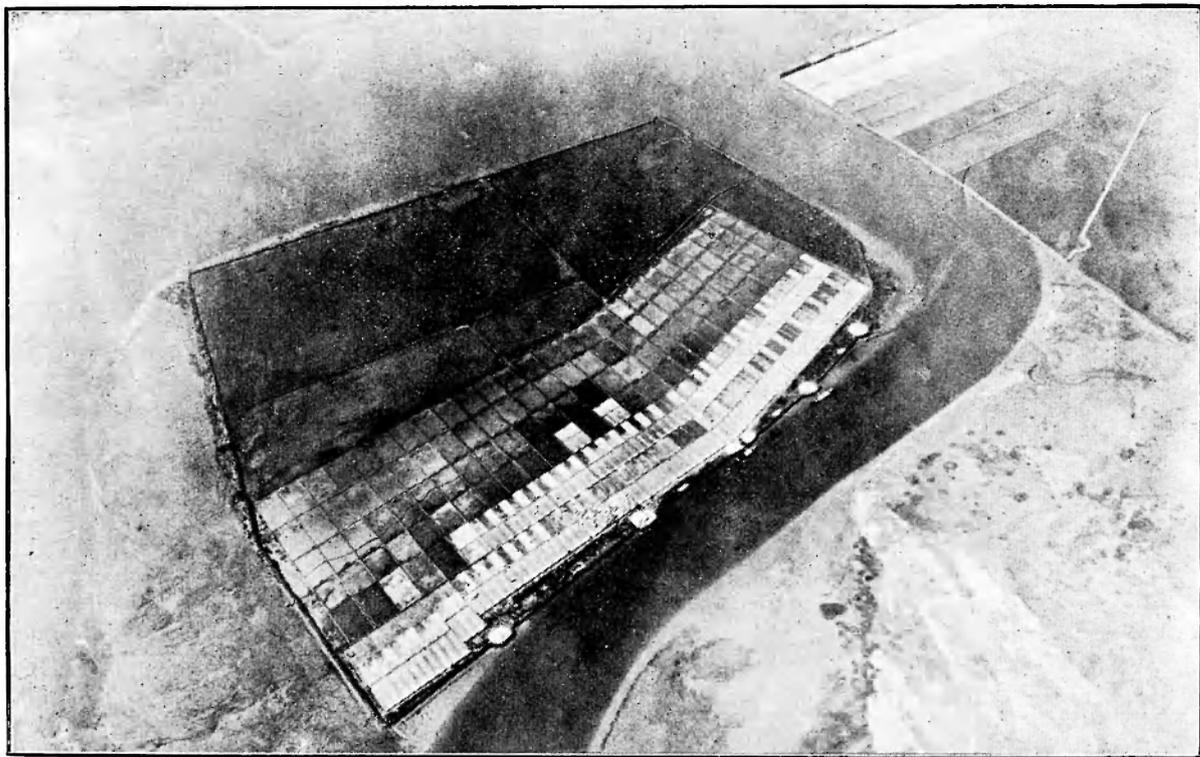


Fig. 1 — Salinas da Ilha dos Ovos
(Aveiro)

Seja v o volume das águas-mães do *meio de baixo*. No fim de um dia, sendo média a velocidade de evaporação, este volume poderá ficar reduzido a $\frac{v}{2}$; o volume v será restabelecido passando do *meio de cima* para o *de baixo* o volume $\frac{v}{2}$ de águas-mães a 25° B. Procedendo todos os dias dêste modo, no fim de n dias, o volume $v + (n - 1) \frac{v}{2}$ de águas-mães a 25° B. será reduzido ao volume $\frac{v}{2}$ de águas-mães de maior densidade. A relação entre êstes volumes será $n + 1$. O *meio de cima*, à medida que a evaporação das suas águas-mães prosegue e que as vai fornecendo ao *meio de baixo*, vai recebendo águas-mães das *cabeceiras*, por exemplo, a 19° B., restabelecendo-se sempre sensivelmente o volume e a densidade das suas águas-mães.

No fim de três dias, por exemplo, o volume $2v$ de águas-mães a 25° B. será reduzido ao volume $\frac{v}{2}$ de águas-mães de maior densidade. A relação entre êstes volumes será igual a 4 e, partindo da variação de volume das águas-mães com a densidade estudada por USIGLIO (*loc. cit.*), a densidade final das águas-mães será de 31° B.

Se a redução diária de volume no *meio de baixo* fôr de $\frac{v}{3}$ em vez de $\frac{v}{2}$, no fim de n dias o volume $v + (n - 1) \frac{v}{3}$ de águas-mães a 25° B. será reduzido ao volume $\frac{2v}{3}$ de águas-mães de maior densidade. A relação entre êstes volumes será $\frac{n+2}{2}$. No fim de três dias, por exemplo, esta relação terá o valor 2,5 e a densidade final das águas-mães será aproximadamente de 27°,5 B.

Êstes calculos aproximados mostram-nos como vai diariamente subindo a densidade das águas-mães dos *meios de baixo*. Como a pressão de vapor das águas-mães diminui à medida que a sua densidade aumenta, quando esta densidade atinge, por exemplo, o valor de 31° B. e as condições de evaporação não são muito favoráveis, a velocidade de evaporação torna-se muito pequena e pequena também a quantidade de depósito formado. Neste caso os *marnotos*, homens que dirigem os trabalhos das salinas, rejeitam uma parte das águas-mães, restabelecendo o seu volume com águas-mães dos *meios de cima*. Se as condições de evaporação são muito favoráveis, então, muitas vezes, só rejeitam as águas-mães quando no depósito formado aparecem os

prismas relativamente grandes de sulfato de magnésio contrastando com os pequenos cubos do cloreto de sódio. Nesta altura as águas-mães têm uma densidade de 34°,5 B. aproximadamente.

! Nós veremos a composição dos depósitos então formados, vendidos como sal marinho!

Expostas estas considerações gerais, passemos à descrição das observações que fizemos.

Descrição das observações

As observações foram feitas na salina chamada *Cachinha da Prumaceira*. Os compartimentos de cada tipo correm na direcção Norte-Sul aproximadamente, sendo as observações feitas no *meio de baixo* situado na extremidade Sul.

Êste taboleiro foi limpo de depósitos na manhã do dia 7 de Agosto de 1920 e cheio na mesma ocasião de águas-mães de densidades várias tiradas de outros *meios de baixo*.

Foi colocado um termómetro de máxima e mínima, de Six, dentro duma casota de madeira que serve de arrecadação do material da salina, na parede do lado Norte. Foram ajustados os índices às respectivas colunas de mercúrio no dia 6 de Agosto às 17^h30^m.

O taboleiro tinha a forma paralelogrâmica com a área de 53,51 mq. aproximadamente. O seu fundo não era perfeitamente horizontal e portanto para medirmos a altura das águas-mães tiramos a média dos valores correspondentes a vários pontos.

As indicações que damos relativamente à velocidade da evaporação resultam dos esclarecimentos que o *marnoto* nos dava sobre o funcionamento da salina.

O resultado das nossas observações está resumido no quadro I.

Quadro I. — Observações

Agosto de 1920 — Dia	Hora das observa- ções (p. m.)	Densidade das águas-mães (Baumé)	Tem- peratura das águas-mães (centigrada)	Altura das águas-mães	Volume das águas-mães	Depósito	Estado do tempo			
							Temperatura		Vento	Evaporação
							Máxima	Minima		
7	2 1/4	32°	30°	0,0050	2,00875	—	24°,5	16°	N. W. fraco	Regular
8	2	32°,5	30°	—	—	—	23°	19°	N. W. fresco	Pequena
9	1 1/2	33° 1/4	34°	0,0042	2,00247	I. 170 litros	21°,5	16°,5	N. W. fresco	Pequena
10	2 1/4	33° 1/4	34°	0,0035	1,00373	—	23°,5	14°,5	N. W. fraco	Regular
"	3 1/2	34°,5	34°	—	—	—	—	—	—	—
"	4 1/4	34° 1/4	31°	—	—	—	—	—	—	—
11	2 1/4	34°	36°	—	—	II. 97,5 litros	24°	15°,5	N. W. fraco	Pequena
"	3 3/4	34° 3/4	36°	—	—	—	—	—	—	—
12	2	34°,5	37°	0,0031	1,00659	—	23°	17°,5	N. W. fraco	Pequena
"	3 1/2	35°	37°	—	—	—	—	—	—	—
13	2	34° 1/4	33°	0,0030	1,00605	III. 130 litros	23°	18°	N. W. fraco	Pequena
"	3 3/4	35° 1/4	34°	—	—	—	—	—	—	—
14	2	35°,5	29°	0,0028	1,00498	—	22°	14°	N. forte	Pequena
"	3 1/2	36°	30°	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	N. E. e N. fraco	Grande
16	2 1/2	36°,5	37°	0,0020	1,0070	IV. 130 litros	26°,5	15°	S. e N. fraco	Grande
"	4 1/2	36°,5	34°	—	—	—	—	—	—	—
17	2 1/4	36° 1/4	35°	—	—	—	24°	19°	N. W. fraco	Pequena
"	3 1/4	36°,5	35°	—	—	—	—	—	—	—
18	2 1/4	36°	34°	0,0019	1,00017	V. 65 litros	23°	17°	N. W. fraco	Pequena
"	4	36°	34°,5	—	—	—	—	—	—	—
19	2	35°	33°	—	—	—	23°	17°	S. e S. W.	Pequena
"	3 1/4	35° 1/4	33°	—	—	—	—	—	—	—
20	2 1/4	23°	33°	0,0030	1,00605	—	23°,5	19°,5	W. fraco	Regular

Contribuição para o estudo das salinas de Aveiro

*

As observações não puderam ser levadas tão longe como desejávamos. No dia 19 à tarde e na madrugada de 20 choveu bastante; a densidade das águas-mães desceu a 23° B.; por isso resolvemos não continuar.

Nos dias 9, 11, 13, 16 e 18 o taboleiro foi quanto possível limpo de depósitos, o volume destes medido e guardadas amostras em frascos de vidro bem rolhados.

Nos dias 14 e 16 colhemos amostras da água-mãe, respectivamente a 36° e 36°,5 B.

O aspecto dos depósitos variou muito, podendo ser com nitidez marcados três períodos na duração das experiências.

Desde o dia 7 ao dia 11 o depósito tinha o aspecto que têm os depósitos formados nos *meios de baixo* duma salina funcionando regularmente.

Desde o dia 12 ao dia 16 o depósito era caracterizado pela presença de prismas relativamente grandes de sulfato de magnésio, contrastando com os pequenos cubos de cloreto de sódio. Estes prismas, que ao princípio eram poucos, acabaram por cobrir completamente o fundo do taboleiro. Dizia-nos o *marnoto* umas vezes que o *meio* estava *envidraçado* e outras *empregado*, chamando *vidros* ou *pregos* aos prismas formados. Os *marnotos* conhecem bem estes prismas porque, como já dissemos, muitas vezes só rejeitam as águas-mães dos *meios de baixo* quando êles começam a aparecer.

No dia 17, com grande surpresa do *marnoto*, desapareceram quasi por completo os prismas. O depósito tinha um aspecto leitoso e era constituído por pequenos cristais. Êste aspecto conservou-se até ao fim das observações. Foi difficil no dia 18 retirar o depósito do taboleiro. Quando pretendíamos junta-lo, espalhava-se outra vez, rapidamente, pela água-mãe. Depois de tirado do taboleiro e junto, a água-mãe que escorria arrastava-o também. O *marnoto* chamou ao depósito *óleo*. No dia 17, logo que êste novo tipo de depósito apareceu, tiramos dum ponto do taboleiro uma amostra a que nos havemos de referir; o depósito era ainda muito pequeno para poder retirar-se completamente.

Durante as observações o meio de baixo contíguo áquele onde as fizemos, e igual a êle, produziu 2.000 litros de sal comum.

Se quizermos calcular grosseiramente o pêso dos depósitos formados, podemos supor que o pêso de um litro é de 910 gramas.

Dosagem do bromo nas águas-mães

A dosagem do ião Br⁻ em presença duma grande quantidade do ião Cl oferece as dificuldades conhecidas.

Como não pretendemos o rigor necessário nos trabalhos puramente científicos, doseamos o bromo volumetricamente com água de cloro, conseguindo desta fórma um suficiênte grau de exactidão para fins industriais.

Como as águas-mães têm uma quantidade relativamente grande de substância orgânica, que impede completamente a dosagem immediata com água de cloro, tivemos de modificar o método simples que se encontra descrito nos tratados de análise química ¹.

O princípio do método que usamos é o seguinte. A fig. 3 representa o aparelho empregado, e dispensa-nos da sua descrição.

No balão é deitado um determinado volume de água-mãe e um excesso de água de cloro saturada; em seguida fazemos ferver, mantendo a ebulição durante algum tempo. Destila o bromo e o cloro que são absorvidos, depois de passarem num refrigerante, por uma solução de soda cáustica, posta no copo que representamos.

Dão-se as reacções conhecidas

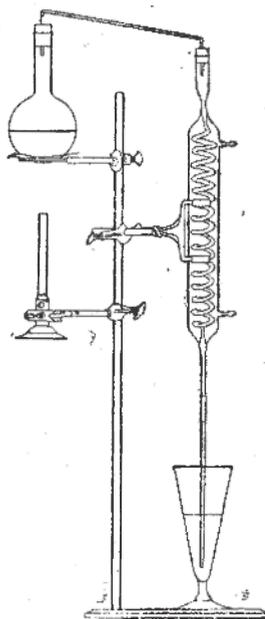


Fig. 3 — Aparelho para a dosagem do bromo nas águas-mães

¹ Por exemplo: *Traité d'Analyse chimique quantitative*, R. FRESENIUS, traduit de l'allemand, 1891, pág. 403 e *Chimie analytique quantitative*, Dr. F. P. TREADWELL, traduit de l'allemand, 1912, pág. 617.

Em seguida, juntamos uma pequena porção duma solução saturada de anidrido sulfuroso para reduzir o hipobromito e o hipoclorito formados respectivamente a brometo e cloreto.

Juntamos cloreto de bário para precipitar o excesso de ácido sulfuroso, fervemos e filtramos. Reduzimos o líquido filtrado a pequeno volume, acidulamos com ácido clorídrico e doseamos volumetricamente o bromo com água de cloro aproximadamente $\frac{1}{5}$ saturada. Nesta ocasião é determinado o título exacto desta água de cloro fazendo um ensaio como uma solução de brometo de potássio, previamente seco, a $\frac{1}{100}$.

Seguindo este caminho faz-se uma dosagem rapidamente e o erro cometido é sempre inferior a 2 ‰.

Damos os números correspondentes a uma das dosagens feitas, a duma água-mãe com 28° Baumé a 32°,5 centígrados. No balão deitamos 30 cc. de água-mãe e 80 cc. de água de cloro saturada. O bromo e cloro foram absorvidos pela soda de 20 cc. duma solução normal. Juntamos anidrido sulfuroso e depois cloreto de bário, fervemos e filtramos. Reduzimos a pequeno volume e acidulamos com ácido clorídrico. Para deslocar o bromo existente gastamos 21,5 cc. de água de cloro diluida. Num ensaio com 5 cc. duma solução de brometo de potássio a $\frac{1}{100}$ gastamos 15,4 cc. desta água de cloro. Na água-mãe de que partimos haverá 1,56 ‰ de bromo.

No quadro seguinte (II) estão resumidas as determinações que fizemos.

Quadro II. — Bromo existente nas águas-mães

Água-mãe		Bromo por litro
Densidade	Temperatura	
17° B.	27° C.	0,36
26°	30°	0,65
28°	32°,5	1,56
32°	31°,5	2,30
34°,5	30°	2,82
36°,5	34°	3,80

As cinco primeiras águas-mães foram tiradas de vários compartimentos, que funcionaram normalmente, da salina onde trabalhamos. A última, com 36°,5 B., foi tirada do taboleiro onde fizemos as observações e já a ela nos referimos. A temperatura indicada é aquela a que as águas-mães estavam nos taboleiros e a que foi medida a densidade.

Desde já fazemos notar, confirmando o que dissemos, que nos *meios de baixo* a densidade sobe algumas vezes a 34°,5 B., densidade a que começam a vêr-se os prismas grandes de sulfato de magnésio.

Com os resultados obtidos traçamos uma das curvas da

fig. 4. Outra curva (vol.) foi traçada com os dados de USIGLIO (*loc. cit.*) e representa o modo como o volume das águas-mães varia com a densidade. A terceira curva, que acompanha de perto a primeira, indica o modo

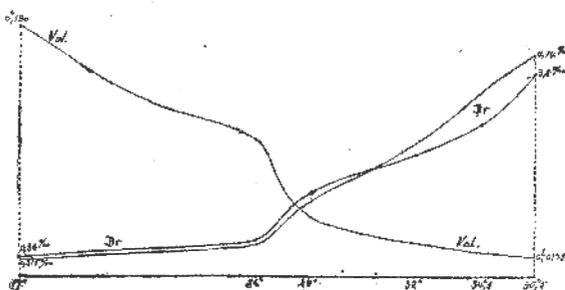


Fig. 4 — Águas-mães de diferentes densidades: a curva «Vol.» representa a variação de volume com a densidade; as curvas «Br.» representam as quantidades de bromo que encontramos e as que calculamos com auxílio da curva «Vol.»

como varia a concentração do bromo com a densidade, deduzida da segunda curva e atendendo a que na água do Atlantico há 0,5^{ta}.060 de bromo por litro (CHALLENGER).

*

As duas curvas que nos dão a concentração do bromo coincidem sensivelmente excepto na região correspondente às maiores densidades. Aquí a curva deduzida passa acima da que obtivemos directamente. Êste resultado compreende-se visto que na região considerada o bromo, como é sabido, aparece nos depósitos.

Apesar de não podermos tirar com rigor conclusões da comparação das duas curvas visto que USIGLIO mediu a densidade das águas-mães à temperatura ordinária e nós à temperatura

a que as tiramos dos taboleiros da salina e a composição das águas-mães de grande densidade depende da sua história anterior, podemos contudo concluir que a quantidade de bromo precipitado nos depósitos que obtivemos é muito pequena.

Por êste motivo não fazemos menção especial do bromo no estudo destes depósitos.

Estudo dos depósitos

No quadro das observações feitas estão indicados os dias em que os depósitos foram retirados do taboleiro e as quantidades obtidas.

A sua análise foi feita pelos métodos ordinariamente seguidos, em que não insistimos. Um determinado pêso de cada depósito foi dissolvido num certo volume de água. Tomando volumes convenientes destas soluções doseamos: o cloro, volumetricamente, com uma solução deci-normal de azotato de prata, o ácido sulfúrico por meio do cloreto de bário, o magnésio com o fosfato de sódio, o potássio com o ácido perclórico depois de eliminar o sulfúrico, e o sódio directamente, com o mesmo resultado, separando o magnésio pelo método de SCHAFFGOTT e transformando os cloretos em sulfatos com o ácido sulfúrico. Apenas nos primeiros depósitos encontramos vestígios de cálcio. Foi determinada a perda de pêso dos depósitos em estufa de água a uma temperatura pouco inferior a 100°.

Resumimos no quadro seguinte (III) o resultado das análises feitas.

Quadro III. — Composição dos depósitos

Depósitos	Perda de pêso em estufa de água %	Composição dos depósitos sêcos em estufa de água					
		Cl	SO ₄	Mg	K	Na	H ₂ O, etc.
I	14,6	53,7	2,89	1,99	0,56	32,3	8,56
II	21,5	44,7	15,3	5,04	0,45	26,14	8,37
III	23,2	27,2	28,9	8,37	0,59	16,3	18,64
IV	26,5	27,3	28,1	9,63	1,91	12,7	20,36
V	28,7	28,4	27,7	9,67	3,96	11,7	18,57

Compreendem-se melhor os resultados obtidos pelo exame da fig. 5 onde as composições dos depósitos estão representados graficamente.

A figura mostra que no depósito I já aparece sulfato de magnésio e, nitidamente, que a percentagem d'êste sal vai aumentando até ao depósito III enquanto a do cloreto de sódio vai diminuindo. No depósito IV começa a aumentar a percentagem do potássio. Os depósitos I, II, III e IV tinham, como já dissemos, o mesmo aspecto, sobresaindo neles a cristalização do sulfato de magnésio. Êstes depósitos são constituídos por misturas de cloreto de sódio e sulfato de magnésio, misturas a que nas salinas do Mediterrâneo dão o nome de *sal mixto*¹.

Êste sal é lá aproveitado para o fabrico do sulfato de sódio. Ê dissolvido e a solução levada a uma temperatura baixa por meio de máquinas frigoríficas. Como a solubilidade do

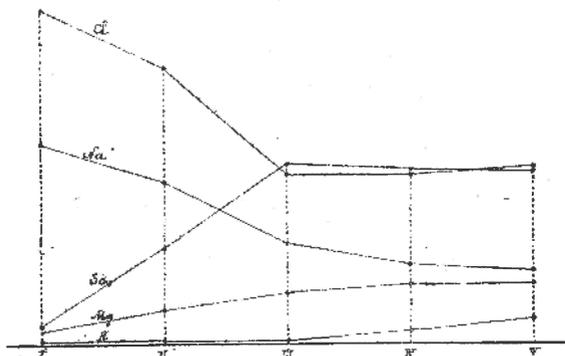


Fig. 5 — Linhas representando a percentagem dos principais componentes nos diferentes depósitos.

sulfato de sódio diminui muito com o abaixamento de temperatura, dá-se a sua precipitação. O sulfato de sódio assim obtido é muito puro.

O depósito V tinha, como dissemos, um aspecto inteiramente diferente do dos anteriores. A figura porém apenas nos mostra que neste depósito começa a ter valor importante a percentagem do potássio. Além do cloreto de sódio e sulfato de magnésio haverá um ou mais sais mixtos com potássio, que ainda não estudamos, e cloreto de magnésio.

No dia 17, às 2 ¹/₄ horas da tarde, quando pela primeira vez começamos a observar um depósito com o aspecto do depósito V,

¹ FREMY, *Encyclopédie chimique*. Troisième partie. Sel marin, pág. 415 e seguintes.

tiramos dum ponto do taboleiro uma amostra cuja composição determinamos.

A composição desta amostra, depois de sêca em estufa de água (onde perdeu 21,1 0/0 do seu pêsso), é a seguinte:

Cl.	22,6 0/0
SO ₄	27,6
Mg	10,7
K	9,5
Na	1,8
H ₂ O, etc.	27,8

A percentagem do potássio baixou portanto muito dêste dia para o immediato, em que foi retirado do taboleiro todo o depósito V. Naquele depósito a quantidade de sais mixtos com potássio é maior e a quantidade de sulfato de magnésio e cloreto de sódio menor do que no depósito V. Como a noite de 17 para 18 esteve mais fria do que a anterior, a quantidade de sulfato de magnésio depositado deve ter sido maior e êste facto é com certeza a principal causa da diferença de composição dos dois depósitos.

No dia 14 ás 3 1/2 horas da tarde tirámos do taboleiro uma amostra das águas-mães, nessa ocasião a 36° B. e à temperatura de 34° C. A composição de 100 cc. desta água-mãe é a seguinte:

Cl	23,70
SO ₄	9,36
Mg	9,06
K	2,05
Na	2,19

O resíduo da evaporação de 100 cc., sêco em estufa de água, pesou 79,3 gramas. Quando foi tirada a amostra desta água-mãe, o seu volume no taboleiro era aproximadamente de 1^{mc},498. A quantidade de potássio que continha seria aproximadamente 30,709 quilos. A quantidade de potássio existente nos depósitos IV e V é inferior a 4 quilos e portanto a maior parte do potássio não precipitou.

Tivemos pena de abandonar as observações no dia 20 e não termos portanto feito o estudo completo da precipitação do potássio. Porém a chuva de 19 à tarde e 20 de madrugada impediu-nos de proseguir, a não ser que quizessemos prolongar

durante bastantes dias mais as nossas experiências. Apesar do taboleiro em que trabalhamos nos ter sido gentilmente cedido pelo proprietário, com o compromisso nosso de pagar os prejuizos, tivemos escrúpulos de continuar alterando, embora em pouco, o andamento regular duma indústria que ultimamente tem sido tão lucrativa.

Ao depósito V e aos que obteríamos a seguir, ricos em potássio, chamam no Mediterrâneo *Sel d'été*. Êste sal é lá aproveitado para o fabrico de sais de potássio, de tão grande e útil consumo na agricultura.

*

Não temos dados para estabelecer uma comparação rigorosa entre as observações que fizemos e o que se passa nas salinas do Mediterrâneo. Julgamos porém que em Aveiro as condições são menos favoráveis. USIGLIO diz que a temperatura das águas-mães nos últimos taboleiros de evaporação das salinas é em média de 40° C. e nos taboleiros especiais onde se obtêm os depósitos considerados, com águas-mães de grande densidade, a temperatura pôde chegar a 50° C. As temperaturas que observamos são muito mais baixas e portanto muito menor a velocidade de evaporação. Se a altura da camada de água-mãe no nosso taboleiro fosse menor, a temperatura subiria mas nunca atingindo o valor citado por USIGLIO. Aveiro é muito ventoso, o que aumenta a velocidade de evaporação, mas frio e humido.

Custa vêr voltar para o mar toda a riqueza das águas-mães. Ê curioso porém observar que apenas no Mediterrâneo a *Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue* as explora completamente. Na Itália, com clima tão favorável, embora se tenha pensado na extracção do potássio das águas-mães¹, até hoje esta indústria não foi criada.

Ê possível que entre nós se pense nisso um dia. A extensão da área ocupada pelas nossas salinas é enorme. Ê pena não se ter ainda feito o seu estudo completo. Ê um estudo interessante e que pode vir a ser no futuro de grande utilidade.

¹ MOLINARI, *Trattato di chimica generale ed applicata all'industria*, vol. I, pág. 716.

A obra de Proust em Espanha ¹

POR

JOSÉ RODRIGUEZ MOURELO

Professor de Química na Escola Industrial
Membro da Academia de Ciências de Madrid

A obra do químico francês LOUIS PROUST, durante a sua estada em Espanha, foi muito diversamente julgada, sob o ponto de vista duplo de professor e de investigador. Ninguém pôs em dúvida o seu grande mérito científico, de resto indiscutível; mas, para êle a crítica foi, em geral, muito severa, e quasi sempre injusta. Veem-se os defeitos, censura-se a PROUST o não ter formado uma Escola de químicos, e o não ter feito um Curso sufficiente, e mesmo o ter desprezado os seus deveres na alta direcção dos estudos e dos trabalhos, as análises em particular, que lhe tinham sido confiados. Admite-se em geral que PROUST, preocupado sobretudo com as suas discussões com BERTHOLLET, enganou as esperanças fundadas no valor da sua personalidade científica, e não correspondeu, pelo seu trabalho, à magnífica situação que lhe tinha feito o Rei de Espanha. Teve, com efeito, em Segóvia, depois em Madrid, laboratórios montados ao seu gosto, o último sobretudo célebre pela riqueza em aparelhos e instrumentos de platina, dos quais alguns se conservam ainda. A crítica viu que os vencimentos de PROUST foram certamente esplendidos, e as obrigações a desempenhar muito limitadas: tinha à sua disposição os mais aperfeiçoados e mesmo os mais luxuosos meios de trabalho, para a época. Nada lhe foi poupado, e quando se pergunta se os resultados obtidos corresponderam aos gastos, a questão é decidida, sem outro exame, contra o químico francês.

A meu ver, para se julgar bem sobre a conduta de PROUST

¹ Da *Revue Scientifique*, 54^e année, 1916, pág. 257 a 266, trasladamos este belo estudo do sábio professor espanhol (*Nota da Red.*).

em Espanha, é preciso, em primeiro lugar, conhecer o meio em que devia irradiar a actividade do sábio, o que se esperava d'êlo, e os meios que tinha; convém considerá-lo na sua dupla qualidade de professor e de investigador, pondo em relevo os seus trabalhos em Espanha, a influência que êle exerceu sôbre o movimento científico de então, e o valor das suas produções. Tal é o fim a que quero chegar, tentando completar a biografia dum dos fundadores da química moderna.

É bastante vulgar esquecer os serviços, por vezes bem grandes que foram prestados por certos homens d'*élite*, e, no balanço da crítica, não fazer figurar senão os defeitos.

Condena-se a ambição, sem se dar ao trabalho de lhe verificar a legitimidade.

Representam-se certos homens de grande mérito como possuindo um enorme egoismo, surdos a todas as súplicas, frios, incapazes de sentimentos de piedade e vivendo só para receber o culto, a admiração e as honras devidas às suas qualidades, que ninguém ultrapassou. E contudo as mais das vezes, essa crítica engana-se e confunde a superioridade com o orgulho, a nobre e legítima ambição com a avareza, e julga sem procurar o motivo de certas acções. É um erro; não se medem os valores científicos com a mesma unidade que os valores comerciais.

Não direi que os críticos de PROUST seguiram êste sistema; mas, a falar verdade, êles insistiram por muitas vezes sôbre o dinheiro que êle tinha recebido do Rei de Espanha, sem nos dizerem uma palavra sôbre os trabalhos científicos de PROUST, nem das suas lições, nem das suas publicações. PROUST fracassou em Espanha, como todos os professores estrangeiros que vieram nesta época, e é bem singular que ninguém fale, por exemplo, de HERRGEN, tão estrangeiro como PROUST, seu colega e por vezes mesmo seu colaborador. Creio encontrar a razão disto no carácter de PROUST e na natureza dos seus trabalhos, os quais foram, por assim dizer, mais populares e mais próprios para excitar a cobiça, em particular as pesquisas que se referem à platina.

Há ainda uma outra razão que explica a severidade das opiniões sôbre o químico francês. PROUST conservou-se sempre estrangeiro em Espanha, apesar do seu perfeito conhecimento da língua, que

veio a escrever com uma certa elegância. Não quis, ou não soube acomodar-se ao meio, e, contudo, cultivou amizades com sábios e professores espanhóis. Longe de ser insensível, tinha bons amigos, e testemunhava-lhes uma amizade sincera; encontraremos provas disso na fervorosa defesa que sustentou, por várias, vezes a favor dos químicos espanhóis.

É verdade que PROUST escreveu muito, sempre em espanhol, sôbre assuntos scientificos variados referentes à química e às suas applicações; que foi o fundador, e quasi único redactor, dos excellentes *Anales del Real Laboratorio de Química de Segóvia*, publicados de 1791 a 1795; que foi também um dos redactores, nomeados pelo Rei, dos *Anales de Ciencias Naturales*, cuja publicação data de 1799; mas, apesar de tudo, PROUST nunca chegou a acomodar-se à sua pátria adoptiva. De todos os estrangeiros que vieram a Espanha, neste tempo, foi elle, talvez o que se conservou mais afastado do meio onde viveu durante longos anos. É isto, segundo penso, a causa principal da severidade dos julgamentos feitos em relação a este sábio.

Podemos ainda acrescentar uma outra consideração. PROUST tinha vencimentos consideráveis para a época; o Rei tinha-lhe feito magnificas propostas, que elle aceitára; e havia o direito a esperar, da parte dêle, em virtude da nomeada do sábio e das vantagens que lhe tinham sido feitas, uma acção mais eficaz. Desde 1785, data da segunda estada de PROUST em Espanha, só a soma dos seus vencimentos pessoais eleva-se à quantia de mais de 10.000 francos por ano, excluindo comissões, muito frequentes e muito bem retribuídas. Eis a principal rasão, e a bem dizer a única justificada, das severidades da crítica. Não se trata de discutir o valor scientifico e a qualidade dos trabalhos de PROUST, discute-se somente se a sua conduta e a sua produção scientifica representam um juro sufficiente do capital que o Rei lhe dava. Em todos os escritos espanhóis em que se tratava do sábio francês, o dinheiro que elle ganhava era cuidadosamente apurado, mas a sua influencia em Espanha, na ordem scientifica, ninguém a discute, e mesmo nem sequer com isso se preocupa: contudo não é este o principal ponto da questão a elucidar?

*

* *

PROUST, nascido em 1755, veio duas vezes a Espanha: a primeira, em 1777, chamado pela Sociedade Vascongada, para professar a química no seminário de Vergara, onde tinha feito dois cursos, e a segunda, em 1785, chamado pelo rei Carlos III. Ficou primeiro em Madrid, no tão nomeado Laboratório da Calle del Turco, onde foi isolada a platina; depois em 1788, como professor na Escola de Artilharia de Segóvia. Tornando a Madrid, tomou parte em várias comissões e ficou em Espanha até aos primeiros anos do século XIX.

Vê-se como uma grande parte da vida de PROUST, e certamente os seus melhores anos, se passou em Espanha, ao serviço do Rei, que acabava de fundar várias Instituições científicas, entre as quais é preciso citar o Museu de História Natural, onde foi instalado o Laboratório de PROUST, com o maior cuidado, e sem se cuidar de economias. Conservam-se ainda salvos da pilhagem dum tumulto de então, alguns objectos de platina e aparelhos de vidro, muito pouco fusíveis, e que tinham sido fabricados perto de Madrid, provavelmente sob a direcção do próprio PROUST. Foi muito conhecido, muito respeitado, e o seu nome sobretudo, principalmente nos documentos oficiais, dizia-se à espanhola, D. LUIS PROUST, o que deixa supor uma certa familiaridade e simpatia.

Para se julgar bem sôbre o que PROUST fêz em Espanha, é preciso conhecer a fundo o meio científico e social onde se devia desenvolver a actividade do grande químico, e ver se êle tinha compreendido verdadeiramente as aspirações e a psicologia do povo espanhol.

Em 1777, data da primeira viagem de PROUST à Espanha, a Sociedade Vascongada, que o tinha chamado, estava no seu apogeu. Não tinha um carácter oficial bem definido. Da mesma forma que as Sociedades Económicas de Amigos do País, fundadas nesta época por Carlos III, ela compunha-se duma *elite*, dedicada às Sciências e às Artes, compreendendo patriotas sinceros, sem distinção de classe. Pela sua situação entre duas das províncias

vascongadas, a antiga Vila de Vergara foi designada como sede dum organismo muito activo, destinado a provocar o avanço e o progresso do país vascongado, em particular no que se relaciona com a indústria do ferro, tradicional em todo o país, principalmente na Biscaia. Para conhecer bem toda a importância e o trabalho emérito da Sociedade Vascongada, é preciso ler o discurso pronunciado na Academia de Ciências de Madrid, sobre *Os Químicos de Vergara*¹ pelo meu saudoso amigo, o falecido professor de química analítica da universidade de Madrid, D. JUAN FAGES. Por consequência, PROUST devia encontrar, quando veio a primeira vez à Espanha, uma convivência científica bem digna de si. MUNIBE e sobretudo os irmãos ELHUYAR são químicos de Vergara.

Parece-me muito importante fazer observar que a cultura científica de Espanha não era rudimentar no tempo de PROUST. O próprio facto de chamar a si um sábio tão nomeado é a prova disso. Naquele tempo a ciência, nada vulgarizada, não era cultivada senão por pessoas da *élite*. Precisamente o papel das instituições do género da Sociedade Vascongada, e das Sociedades Económicas de Amigos del Pais, que acabavam de ser fundadas, visava tanto ao desenvolvimento dos interesses materiais como ao desenvolvimento das ciências e das artes. Existem ainda hoje algumas destas magnificas instituições, que, agrupadas por regiões, têm o direito, para cada grupo, de eleger um senador. Na sua origem desempenharam uma missão muito considerável.

PROUST encontrou no Seminário de Vergara um excelente meio científico, e homens capazes de o compreenderem bem e de se tornarem seus dignos colaboradores. Ele não foi o único sábio francês que veio à Espanha nesta época; foram para lá chamados ainda mais, CHABANEAU entre outros.

A Sociedade Vascongada tinha formado, em Vergara, um verdadeiro e muito importante centro de cultura científica, sobre-

¹ A *Revista de Chimica pura e applicada* publicou já, no tomo X, 1914, pág. 205 a 208, um resumo do trabalho de FAGES Y VERGILI sobre — Os químicos de Vergara e suas obras. Também inseriu no tomo III, 2.^a série, 1918, pág. 98, uma nota sobre a descoberta de Wolframio e o Seminário de Vergara. (*Nota da Red.*)

tudo no que se relacionava com a química e com as suas applicações às minas e à metalurgia, sem contudo esquecer o ensino dos princípios. Nas sessões da Sociedade, podem ver-se tratados, com a maior competência, ao lado dos interesses materiais, os problemas científicos de grande actualidade. No órgão especial da Sociedade: *Extractos de las Juntas Generales de la Sociedad Bascongada*, que compreende vários volumes, pode encontrar-se a prova da existência d'este meio científico, talvez limitado, mas próprio para exercer as faculdades superiores dum jovem e já célebre químico, tal como era PROUST, a primeira vez que veio à Espanha. Mais ou menos pela mesma época, a Academia de Dijon admitia entre os seus membros o espanhol ANGULO, que se tinha consagrado à química e à geologia.

Naturalmente os primeiros trabalhos de PROUST em Espanha apareceram no órgão da Sociedade que o tinha chamado, e importa notar que era dois anos depois de ter começado os seus cursos. De resto, os *Extractos* continuaram a aparecer regularmente depois, publicando numerosos trabalhos originaes, se bem que estivessem privados da preciosa colaboração de PROUST.

Vê-se que tudo foi favorável a PROUST. Encontrou em Vergara um excelente meio, uma convivência cultivada de todos os lados e facilidades para cumprir a sua tarefa; os seus colegas, bem ao corrente dos progressos da ciência, estavam em comunicação directa com a França. Um tal conjunto de circunstâncias favoráveis ao trabalho fizeram nascer a esperança dum período de grande actividade e de incessante produção científica. Veremos mais tarde a falencia completa d'estes belos projectos, cujas causas não são imputáveis a PROUST. A bem dizer, os seus trabalhos de então não são nem numerosos nem importantes, em Espanha bem entendido. Todo o tempo é absorvido para a preparação do seu ensino, de que não conhecemos senão uma lição, a primeira, que é magnífica e digna do autor da lei das proporções definidas, tanto pela elevação das ideas, como pelas vias novas que ela abre ao desenvolvimento da nossa ciência.

Mas uma lição, ainda que tam admirável, ou mesmo um curso todo, feito na perfeição, acompanhado de algumas análises de minerais, é bem pouco para um químico tal como PROUST.

Com menos facilidade de trabalho, o seu amigo ELHUYAR (no-

meado também LUYAR, nos *Extratos de la Sociedad Bascongada*) isolou, mesmo em Vergara, o tungsteno ou wolfram. A sua *memoria*, que é verdadeiramente um modelo, foi publicada em francês, em 1784, em Toulouse.

É meu dever fazer sobressair toda a importância da Sociedade científica em que PROUST foi professor de química, porque este período de progresso científico em Espanha é desconhecido, ou muito mal julgado no estrangeiro. É preciso reconhecer que foi efêmero, e sem conseqüências bem aparentes; mas deve reconhecer-se a sua existência e a sua importância. PROUST foi convidado por duas vezes, como outros sábios tam nomeados como êle, a contribuir para a renascença das sciências, há muito tempo já quasi esquecidas em Espanha, e para nos relatar as novidades do mundo inteiro. Nós possuíamos boas tradições sobretudo para a botânica, minas e metalurgia. Tratava-se de as alargar, modernisar e engrandecer.

Com o fim de se determinar este movimento, reclamou-se a colaboração estrangeira, mas este nobre esforço ficou estéril, porque não se tinha pensado na dificuldade de aclimatar os novos vindos ao nosso meio, e tínhamo-nos descuidado de fazer entre nós um estudo preambular para favorecer entre nós uma evolução rápida. O mau resultado destas tentativas, a meu vêr, não teve outra causa que não fôsse a falta de preparação geral.

Em suma, pode dizer-se que a influência de PROUST em Vergara, sem ser completamente estéril, foi pouco eficaz, quer como professor, quer como investigador; uma das causas principais provém, sem dúvida, das longas ferias que êle tomava, terminando os seus cursos no primeiro do ano. Em Vergara, como em Segovia e Madrid, a preparação das suas lições demorara-se habitualmente em duração, e por vezes passava-se uma temporada bastante longa antes da primeira. De sorte que PROUST dispunha de pouco tempo para formar discípulos e trabalhar no laboratório. Tinha oito meses de ferias cada ano, com a liberdade de se ausentar; o seu vencimento foi de quarenta mil réales (mais de dez mil francos) com um bom alojamento. Concebe-se a sua pouca actividade, explica-se porque êle se conservou estrangeiro e não se assimilou ao meio em que vivia. Devemos attribuir, em grande parte, a esta attitude os êrros que cometeu.

*
* *

Para se compreender bem a situação de PROUST em Segóvia e em Madrid, seja-me permitido tratar da situação científica de Espanha no último terço do século XVIII. PROUST ficou em Vergara até 1779 ou 1780. Nos *Extractos de las Juntas de la Sociedad Bascongada* dêste ano, encontra-se um dos seus trabalhos. Em 1785 volta êle à Espanha, chamado pelo rei Carlos III, que o colocou no esplendido laboratório de Madrid, dependente do Real Gabinete, convertido depois em Museu de História Natural.

Em 1788 foi PROUST nomeado professor de química da escola de artilharia de Segovia; começou a ensinar lá em 1789. Um ano antes, em 1787, tinha sido encarregado de estudar as minas de Linares, em 1800 foi também encarregado de estudar as minas de mercúrio de Collado de la Plata em Teruel e de Creu em Castellon. Vi o original duma comunicação oficial de PROUST datada de 6 de Novembro de 1802; há também publicações de 1800 e de 1804. Logo, deve fixar-se a data da sua saída definitiva de Espanha depois dêste último ano.

Voltando a França, conservou PROUST uma boa parte dos rendimentos, que lhe tinham sido atribuídos como vencimento. Ele tinha o cuidado de os reclamar se às vezes o pagamento se fazia esperar.

Apesar de tudo isto, pouco depois de ter abandonado Madrid e o seu magnífico laboratório, caíu numa situação bem triste. Ele lastima-se, nas suas cartas, da miséria, do abandono, e da falta absoluta de recursos, para suprir às primeiras necessidades da vida. Depois de ter ocupado uma situação tam alta, foi reduzido à extremidade de vender tudo, as suas ricas colecções em primeiro lugar. Cita-se muita vez, para mostrar o estado de alma e o desespero de PROUST, a seguinte frase duma carta dirigida a um dos seus amigos de Espanha, pedindo-lhe para vender certos minerais, «*fac ut lapides isti in panem fiant*».

Pelo mês de Maio de 1788, precisamente no mesmo ano da sua nomeação para a escola de Artilharia, os sábios franceses encarregados de estabelecer a nomenclatura química, cujas bases

persistem ainda, coroaram a sua obra. No mês de Outubro do mesmo ano, D. PEDRO GUTTIERREZ BUENO, professor de química no laboratório real, mandou imprimir em Madrid um volume intitulado: *Metodo de la nueva nomenclatura química, propuesto por MM. de MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLLET y de FOURCROY a la Academia de Ciencias de Paris*, traduzido por D. PEDRO GUTTIERREZ, professor de química em el Real Laboratório de Madrid, seguido de *Diccionario para la nueva nomenclatura química*. Madrid, MDCCLXXXVIII.

No mesmo ano, e também em Madrid, publicou-se uma brochura intitulada *Reflexiones sobre la nueva nomenclatura química, dirigidas a los químicos espanoles*, por D. JOÃO MANUEL DE ARAJULA. Êste M. ARAJULA tinha estado em antes em Paris, pensionado pelo Rei.

O dicionário, encerrado no fim do livro do professor GUTTIERREZ BUENO, é uma lista, muito longa e muito completa, de todos os nomes espanhóis attribuídos, até então, às substâncias minerais e orgânicas, e os nomes correspondentes, segundo a nova nomenclatura. Em consequência, foi em Espanha, e numa cadeira de Madrid, que ela foi adotada duma maneira official.

Quiz citar estes factos para mostrar que existia, em Espanha, um meio scientifico, é verdade que restricto, mas muito avançado, que devia cercar a personalidade illustre de PROUST, quando veio a Madrid. Seja-me permitido contar a história dêste primeiro esforço, efêmero, destinado a perecer em flor e completamente estéril.

Afora os curiosos, que seguiram com interêsse o movimento scientifico de Espanha no fim do século XVIII, ninguém sabia os esforços realizados por alguns homens instruídos, cheios de boa vontade e de verdadeiro patriotismo, para fazer progredir o seu país e o colocar ao nível dos mais avançados em todas as ordens de ideas.

O arrôjo dêste movimento scientifico começa, em verdade, no reinado de Carlos III. Era um homem instruído, e sobretudo dotado de rara qualidade de saber escolher os seus conselheiros; grande patriota, quis transformar e ao mesmo tempo aperfeiçoar o seu país em todos os domínios. Fez muito, melhorou grandemente a nação, dotando-a com muito boas instituições. Mas,

apesar das suas excelentes intenções, não foi feliz nos meios postos em prática para realizar uma verdadeira revolução na ordem da cultura científica, e, sôb êste ponto de vista, podemos considerar como quási perdidos todos os esforços feitos então. Estes chegaram ou muitíssimo tarde, ou antes do tempo. Muito tarde, com efeito, porque as tradições da sciência em Espanha tinham sido abandonadas há mais dum século, e era impossível restabelecê-las bruscamente; prematuramente, por falta duma preparação suficiente e de fôrça necessária de assimilação para adoptar os novos sistemas e acomodar-se a êles. Eis porque, a quási totalidade das novidades, apesar da sua utilidade imediata, foram recebidas com a mais absoluta indiferença. Sômente persistiram as coisas que tinham uma tradição viva, pelo menos durante um certo tempo; deu-se tal caso com a botânica, as minas e a metalurgia.

Assim, por exemplo, nenhum dos seus contemporâneos fala das descobertas dos irmãos ELHUYAR, e só as suas tentativas sôbre a exploração das minas atraíram a atenção. Ainda um pouco mais tarde, não se liga importância senão às memórias originais de Don ANDRÉS DEL RIO sôbre os jazigos metalíferos, esquecendo, inteiramente, que êle tinha descoberto o vanadio no chumbo vermelho de Zimapan, no México. As próprias descobertas de PROUST, e as suas discussões com BERTHOLLET, eram quási que ignoradas; contudo, o progresso científico existia, e PROUST, que o conhecia, não se descuidava de o aproveitar.

O sistema adoptado por Carlos III parecia o melhor. Fazer uma selecção de sábios do país, aproveitando as suas capacidades; enviar aos principais centros científicos da Europa bastantes jovens eméritos, para estudar as grandes novidades científicas, aperfeiçoarem-se na arte de indagação, e trazerem-nos o método e o espírito novo; chamar e mandar vir à Espanha homens eminentes, PROUST em particular, para nos ensinar a sua sciência; eis os meios postos em prática durante muitos anos sem terem dado um resultado satisfatório. É preciso fazer algumas excepções, limitadas ao círculo dum pequeno número de pessoas d'*élite*, em certas Instituições, nas Universidades e Escolas, onde não nos faltavam nem professores nem investigadores. O que disse sôbre a nomenclatura química serve de prova a isto.

Em Segóvia, na Academia de artilharia, encontrou PROUST um meio scientifico excelentemente preparado, como êle próprio declarou. Ele devia sentir-se tam bem disposto para o trabalho que, na Introduçãõ dos *Anales* do seu laboratório, êle constata, com uma certa complacência, quanto trabalho teve para o pôr a seu gôsto. Em Segóvia, viveu em termos de amizade com o Capitão MUNARRIZ, químico, tradutor do *Tratado de Quimica de Lavoisier*, pouco tempo depois da sua publicação em França.

A actividade de PROUST começou a desenvolver-se. Nos *Anales del Real Laboratorio de Segóvia* (1791-1795), publicou Notas e Memórias para dar conta dos seus trabalhos e das suas experiências, principalmente a *Introduccion sobre la emseñanza de la Quimica* e o estudo do meteorito de Sigena, em Aragão. É de notar que já nesta época PROUST se tinha tornado um bom escritor espanhol, e mesmo elegante; por vezes o seu estilo é bem à moda do tempo, um pouco afectado e arcaico, mas claro e expressivo.

Contudo, êle não é um estrangeiro assimilado, conserva-se sempre estrangeiro, sem querer perder, nem mesmo transformar em nada o seu antigo carácter. Nunca falou das suas ideas, da lei que tem o seu nome, nem das suas divergências com BERTHOLLET; não escreveu uma só palavra disto em espanhol, e não se lhe encontra nas suas publicações a mínima alusão.

PROUST instalou-se em Madrid, no seu laboratório, que fazia parte do Museu de História Natural, creado havia pouco. De todas as colónias da Espanha, e sobretudo da América, chegavam todos os dias encomendas magnificas e amostras preciosas de minerais, que existem ainda hoje. HERRGEN, professor de Mineralogia, e PROUST, professor de Quimica, estavam encarregados de os examinar e classificar. Neste trabalho, mostrou-se nos PROUST um analista de primeira ordem, e, além disso, elucidou várias questões relativas ao conhecimento dos minerais da Espanha. A sua tarefa foi bem desempenhada, e ninguém pôs em dúvida as suas análises. Mas êste trabalho, no começo da sua estada em Madrid, não deixou ao professor tempo livre bastante para fazer indagações, nem mesmo cursos. Com efeito, não temos nenhum detalhe sôbre o que foi o seu ensino nesta época, e há o direito de supôr que êle não deu nem uma lição no seu labo-

ratório, enquanto que as outras cadeiras da cidade estavam em plena actividade. A título de demonstração, citarei um exemplo. A 15 de Julho de 1788, no Laboratório Real de Madrid, o professor D. PEDRO GUTIERREZ BUENO organizou uma sessão pública de experiências executadas por quatro dos seus alunos; o programa tinha sido publicado com antecipação. Por outro lado, os pensionistas do Rei no estrangeiro tinham feito publicações; citarei entre outras a Memória sobre «a decomposição do ar atmosférico pelo chumbo» por LUXURIAGA, os trabalhos «sobre o salitre» de GARCIA FERNANDEZ, e muitas notas inseridas nas revistas das sociedades espanholas, francesas e alemãs de Física, Química e História Natural.

De resto, nesta época havia em Espanha jornais científicos oficiais, sustentados pelo governo. Um dos jornais de mais nomeada foi, sem dúvida, os *Anales de Historia Natural* compreendendo a Mineralogia, a Química e a Botânica, publicados por ordem do Rei (Carlos IV). Os redactores, designados por decreto real, foram: Don CRISTIANO HERRGEN, Don LUIS PROUST, Don DOMINGO GARCIA FERNANDEZ e Don ANTONIO JOSÉ CAVANILLES. O primeiro número destes *Anales* apareceu no dia 30 de Setembro de 1799. Foram publicados sete volumes até Maio de 1804; no número do mês de Fevereiro encontra-se um trabalho de PROUST.

É nos *Anales de Historia Natural*, que foram chamados depois *Anales de Ciencias Naturales*, que PROUST fazia aparecer os seus trabalhos, principalmente nos anos da sua maior actividade.

A sua primeira obra (*Anales del Real Laboratorio de Segovia* 1791-1795) teve um sucesso tam grande, que se se acreditar o autor, já se tornara raro o primeiro volume, em 1799, e só por acaso se podia encontrar um exemplar. É por isso que as Memórias publicadas primeiro em Segóvia tiveram, todas ou quasi todas, de reaparecer nos *Anales*, acompanhadas de publicações inéditas e de numerosos trabalhos devidos a sábios espanhóis. Entre os químicos colaboradores dos *Anales* podem citar-se: Don DOMINGO GARCIA FERNANDEZ, que fez estudos, que se tornaram clássicos, sobre o salitre e os seus jazigos em Espanha; Don ANDRÉS DEL RIO, que descobriu mais tarde o vanadio (ver GILBERT, *Annalen*, t. XVIII, pág. 122), autor dos dois discursos

sobre os veios metálicos, pronunciados na Escola de Minas no México; Don FRANCISCO CARBONELL, que trabalhou muito sobre o alcali volátil; ANGULO, os irmãos ELHUYAR, LUZURIAGA ARAXULA, e muitos outros encontravam-se no estrangeiro, especialmente em Paris e em Freyberg d'Alemanha, na qualidade de pensionistas do Rei de Espanha.

PROUST não tinha rivais. Vivia em perfeita paz, em boa harmonia com os seus colegas e confrades, pelo menos durante este tempo de actividade e de trabalho. Quero citar dois casos para frisar o espírito de fraternidade que reinava entre PROUST e os seus colegas espanhóis. Nos *Anales do Real Laboratório de Segóvia* (t. I, pág. 267), PROUST publicou um artigo intitulado: *Extracto de los descubrimientos de Don Fausto Elhyar*, que é uma espécie de homenagem ao ilustre químico espanhol, e acaba por estas palavras: «Não duvido que ELHUYAR, com os conhecimentos que adquiriu, comparando os trabalhos da Hungria com os da América, não venha a publicar um livro que marcará uma época na história da metalurgia». Tal era a opinião de PROUST sobre aquele que pela primeira vez, e bem antes de BOUSSINGNAULT, tinha dado a teoria do método espanhol do *patio*, no tratamento dos minerais de prata.

Numa outra ocasião PROUST mostrou a sua solidariedade para com os seus colegas de Espanha. GARCIA FERNANDEZ tinha publicado uma das suas memórias sobre o salitre nos *Anales de Historia Natural* (t. I, pág. 46, Outubro de 1799). Era uma espécie de relatório sobre uma certa mina de salitre natural, que tinha aparecido nas Asturias. Descontente, um francês, dizendo-se químico, quiz contradizer GARCIA FERNANDEZ duma maneira bastante inconveniente; PROUST tomou calorosamente a defesa do seu colega, demonstrando ao seu compatriota a sua ignorância da Química e da Mineralogia.

Julguei do meu dever consignar aqui estes factos, que todos fazem honra a PROUST.

*

* *

Eis aqui, agora, uma lista dos trabalhos de PROUST, feitos e publicados em Espanha. Para a dar, utilizei em grande parte

a excelente biografia dos engenheiros de minas Srs. RUA FIGUEROA e MAFFEI. Segui, tanto quanto possível, a ordem cronológica, acrescentando notas sobre as memórias que achei mais importantes:

1779 — *Introduccion del Curso de Química. — Extractos de las Juntas de la Sociedad Bascongada* do mesmo ano.

1780 — *Analisis del espato pesado de Anzuola e del cobalto del Valle de Gistán — Extractos de las Juntas de la Sociedade Bascongada*, pág. 19-29.

São, durante a sua primeira estada em Espanha, as duas únicas publicações de que achei vestígios.

1791-1795 — *Anales del Real Laboratorio de Química de Segóvia*.

Esta revista, impressa em Segóvia, e que se tornou muito rara, contém várias memórias de PROUST a uma Introdução ao ensino da Química, que constitue um resumo das suas ideias sobre o assunto.

1799 — *Experimentos hechos en la platina — Anales de História Natural* (t. I, pág. 51-84).

1799 — *Sobre la piedra fosfórica de Extremadura*, carta escrita a M. DARCEY de la Academia de Paris. *Anales de História Natural*, t. I, pág. 127-135.

No fim desta carta, que é muito interessante, lê-se: «A primeira notícia e as amostras que empreguei para as minhas experiências, provêm de Don PEDRO GUTTIERREZ BUENO, farmaceutico muito hábil desta cidade, o primeiro que estabeleceu, em grande, os trabalhos de Química prática, com um successo bem digno de elogio». É mais uma prova das boas relações de PROUST com os seus colegas de Espanha.

1799 — Encontram-se também, no mesmo tomo dos *Anales*, as seguintes notas: *Sobre el salitre de Madrid*, pág. 136. *Sobre el vitriolo de magnesia*, pág. 137. *Continuación sobre la piedra de Extremadura*, pág. 138. *Sobre el salitre; continuación de la carta al Sr. DARCEY*, pág. 140. *Experimentos sobre la urina*, pág. 275.

1804 — *Análisis de la plata roxo arsenical y de la antimonial*, — *Anales de Ciencias Naturales*, t. VII, pág. 3.

Observaciones sobre el Sistema de conocimientos quimicos de FOURCROY. Memorial Literário o Biblioteca periódica de Ciencias y Artes, (Madrid, 1801).

Indagaciones sobre el estanado del cobre, la vajilla de estaño y el vidriado. Madrid, Imprenta Real, 1803.

Carta sobre los salitres, Madrid. Imprenta Real, 1807.

Esta carta, reproduzida no *Hebdomadaire de l'Agriculture et des Arts*, contém a defesa de GARCIA FERNANDEZ.

Análisis de una piedra meteórica caída en las inmediaciones de Sixena d'Aragon el 17 de Noviembre de 1755. Folheto de 33 páginas, Madrid, 1804.

Memoria sobre la Mina de hierro, vulgarmente llamada pirita. Memorias del Real Academia Médica de Madrid, t. I, Separata num folheto de 8 páginas, Madrid, Imprenta Real, 1795.

Resultado de las experiencias hechas con el alcanfor de Murcia. Folheto de 30 páginas. Segovia, 1798.

Memoria sobre el azul de Prusia, extraída do tomo I das Memorias de la Real Academia Médica de Madrid. Imprenta Real, 1795.

Informe sobre la fabricación del jabón en frio. Variedades de Ciências, Literatura y Artes, t. XII, pág. 9-16, Madrid, 1802.

Sobre el aguardiente de algarobo. Variedades de Ciências, Literatura y Artes, t. IV, pág. 215, Madrid, 1803.

*Ensayo sobre el azúcar de uva. Folheto de 20 páginas. Madrid, Imprenta Real, 1806. Este trabalho foi também publicado no *Hebdomadaire de l'Agriculture*, t. XX, p. 192 et 233.*

Esta memória, a última que PROUST publicou em Espanha, pode ser considerada como a precursora da descoberta da levulose, realizada pelo mesmo autor alguns anos mais tarde.

Para completar a biografia de PROUST em Espanha é preciso citar outros trabalhos a que êle prestou a sua colaboração, ordinariamente para a parte analítica. Nesta especialidade, a mais estimada talvez do químico francês, devia êle ter tido intervenção em vários negócios, sobretudo para os minerais e seu tratamento. Ele ocupou-se muitas vezes em reunir coleções de minerais que êle vendeu depois, quando lhe chegaram os tempos difíceis.

Segundo as minhas informações, os trabalhos mais notáveis em que PROUST colaborou são os seguintes :

Memoria de una Mina de carbóns de piedra en las Puentes de Garcia Rodriguez, por Don JOSEF LORENZO CORNIDE.

As análises são de PROUST. Pode assegurar-se isto, segundo o relatório correspondente, no *Espíritu de los mejores diários literários que se publican en Europa*, por Don CRISTOBAL CLADERA, t. IX, n.º 243, 26 de Julho de 1790.

Descripcion de la blenda carbonosa del Puerto de Pajares, por Don BERNABÉ CANGA-ARGUELLES. *Anales de Ciencias Naturales*, t. v, pág. 19-22, Madrid, 1802. As análises são de PROUST.

A tradução do *Système des connaissances chimiques*, de FOURCROY, feita por Don PEDRO MARIA OLIVE. (Madrid, Imprensa Real, 1803-1809) foi aumentada com excelentes notas por PROUST.

É preciso considerar principalmente duas coisas no conjunto dos trabalhos de PROUST, cuja lista completa demos. A primeira é o seu carácter exclusivamente analítico; comtudo é preciso exceptuar-se a lição de química, única que foi publicada dos seus cursos, e que está quasi reproduzida na *Introdução sobre o ensino da química*. A segunda é a ausencia total de opiniões teóricas e desse espirito scientifico, de que PROUST deu tantas provas na sua famosa polémica com BERTHOLLET. Por outro lado deve também dizer-se que a actividade do grande químico, durante o tempo que esteve em Espanha, não foi considerável, e que parece dirigir-se para um único fim, a análise, em que PROUST se mostra extremamente hábil e original. Entre os seus trabalhos analíticos deve notar-se a memória intitulada: *Experimentos hechos en la platina*, que não hesito em classificar como uma verdadeira obra prima, bem sufficiente, só por si, não só para estabelecer a reputação dum químico, mas também para o tornar afamada.

É preciso sublinhar o facto de que PROUST nunca fez alusão à lei fundamental que tem o seu nome, nem tam pouco às polémicas com BERTHOLLET, tam frutuosas para a química. Esta memorável discussão, sustentou-a PROUST em grande parte, na Espanha; e a própria lei das proporções definidas foi enunciada, ou pelo menos preparada, e estudada, em Espanha. De 1801 a

1806, período da lei e da controversia, o químico francês encontrava-se em Espanha: a sua última publicação espanhola data precisamente de 1806.

A grande lei das proporções definidas é o termo duma evolução de ideas do nosso PROUST, e a sua interpretação dos fenómenos químicos oposta às ideas de BERTHOLLET, são a prova disso. Ele tinha preparado em segredo esta grande descoberta, trabalhando longos anos, esforçando-se por fazer análises múltiplas e variadas, estudando misturas naturais e produtos artificiais, procurando isolar espécies químicas verdadeiras, de composição constante, porque a lei de PROUST pôde definitivamente, ser formulada como resultado das suas análises. PROUST revelou-se em Espanha principalmente como um grande analista, chegado ao maior grau de perfeição em 1799, nas suas experiências sôbre a platina, coincidindo esta data, pouco mais ou menos, com aquela em que êle expôs as suas teorias e a sua lei geral.

Notemos também que, de 1799 a 1804, PROUST, nomeado pelo Rei redactor dos *Anales de Ciencias Naturales*, conservou-se em silêncio, e não publicando nada, ficando em Madrid e continuando a trabalhar no seu laboratório. Durante estes anos, sem dúvida, concentrou-se na solidão, e efectuou as análises que o conduziram ao enunciado preciso da lei das proporções definidas, e lhe forneceram argumentos para sustentar todas as suas teorias. Não quis publicá-las em Espanha, se bem que as tinha concebido e elaborado nos laboratórios de Segóvia e Madrid: foi da sua parte uma falta imputável a um patriotismo muito excessivo, que é a sua única desculpa.

Durante a sua estada em Espanha, mostrou-se analista, sobretudo de minerais e, apesar da sua importância, êste aspecto da sua obra não foi, na minha opinião, devidamente trazido à luz. É por ter praticado, a seu modo, numerosas análises, que PROUST pôde enunciar a sua lei sob uma forma tam precisa, e acumular argumentos tam decisivos contra o seu eminente rival.

Penso eu que durante os longos anos da sua estada em Espanha, PROUST tirou grandes vantagens da sua situação, para preparar, por experiências contínuas, as suas geniais concepções. Nesta preparação mostrou-se êle analista e por vezes professor emérito. Não poderei afirmar que o seu trabalho correspondeu

completamente às esperanças que se fundaram sôbre êle e a situação que lhe tinha sido feita. A seu favor há o trabalho sôbre a platina, que é de primeiríssima ordem, mas talvez se tivesse o direito de esperar ainda mais da sua assiduidade, e da sua gratidão para o país que tam bem o recebera.

*
* *

Do conjunto dos trabalhos que PROUST publicou em espanhol, convém, com toda a justiça, destacar duas publicações, para as examinar com mais atenção. Cada uma tem o seu carácter especial; não se assemelham, e, contudo, servem para sublinhar as mais notáveis características do químico. Quero falar da *Introdução ao ensino da Química* e das suas *Experiências sôbre a platina*, trabalho importante, que nunca foi, creio eu, publicado senão em espanhol, e deve ser considerado como clássico.

Basta ler a *Introdução* para considerar PROUST como um grande professor e como um mestre. Neste sentido foi PROUST um dos primeiros revolucionários. As suas ideas foram expostas, pela primeira vez, na sua lição da Sociedade Vascongada em 1779, com todo o calor e audácia da mocidade, depois reproduzidas, na sua essência, alguns anos mais tarde no laboratório de Segóvia.

Vou traduzir as frases mais notáveis, que derão uma idea exacta das tam largas vistas de PROUST a respeito do método a seguir para bem ensinar a Química, e que pareciam muito modernas e mesmo muito avançadas para a época.

«Vê-se pois fâcilmente que isto supõe, da parte do professor, uma série de experiências, constituindo uma cadeia tanto mais longa a verificar, quanto mais numerosos são os seus elos, e quanto mais longo for o trabalho exigido por cada um. Infelizmente êste trabalho é penoso e fastidioso: não é preciso menos do que anos, para conseguir chegar a bom termo. São estes resultados que constituem os verdadeiros instrumentos da Química, e êles não se compram como uma mercadoria vulgar: não são objectos de comércio, nem em Londres, nem em Paris. Nem

tão pouco são uma obra que se possa obter de aluguel. Ou bem Minerva sai completamente armada da cabeça de Júpiter, ou bem Minerva não existe».

Eis aqui verdades que se não podem negar, creio eu; quem quer que se proponha a ensinar não pode prescindir delas, a menos que despreze os seus deveres.

«O professor que quer, por exemplo, mostrar a acção dum corpo sobre o outro, a do ácido azotoso sobre o arsénico, compromete-se a três obrigações diferentes. A primeira é explicar os fenómenos que devem resultar da acção recíproca dos dois corpos. A segunda é torná-las inteligíveis ao seu auditório, fazendo-lhe ver estes fenómenos ao mesmo tempo que elles se effectuam isto é, o ácido azotoso actuando sobre o arsénico. E a terceira fazer-lhe tocar com os dedos os produtos da acção recíproca, quer dizer, o gás azotoso e o ácido arsenical».

Num outro lugar acrescenta êle: «Um professor qualquer que trate de substituir à parte experimental da Química um excesso de discurso, longe dê influenciar o seu auditório sobre a inutilidade desta parte do ensino, estabeleceria, tácitamente no seu espirito, a dúvida terrível da sua falta de capacidade sobre esse ponto. Ele não comprehende que semeia, na filosofia natural, o mesmo escandalo que, na filosofia moral, semearam os antigos filósofos; e da mesma maneira que lhes imputavam de não saberem praticar as virtudes que ensinavam, poderiam também criticá-lo por não praticar nunca as experiências de que fala». E mais adiante continúa: «Para dar aos alunos ideas exactas, e próprias para se applicarem nos diversos usos úteis à Sociedade, é preciso analisar, na sua presença, os corpos naturais, mostrar os seus princípios no seu estado de simplicidade e de combinação, fazê-los considerar passivamente, quer dizer como partes constituintes dos corpos, e activamente, como próprios para nos fornecerem instrumentos capazes de penetrar nos corpos e de os modificar, o que a análise não era capaz de fazer. É preciso fazer conceber aos seus auditores, por experiências apropriadas, que o objecto da análise é penetrar na estrutura dos corpos naturais, para lhes extrair o que a natureza encerra na sua composição, afim de que estes primeiros corpos deixem aparecer outros novos, suprimindo assim o véu que as escondia da nossa

vista, e nos teria impedido de supôr a sua existência pelo simples exame do seu aspecto exterior».

Estas palavras exprimem claramente o pensamento de PROUST, e conformam-se muito bem com o seu carácter de analista; mas, ao mesmo tempo, servem também para dar uma opinião bem alta das suas vistas teóricas sôbre o conjunto da Química da época, neste período de transformação, quando se acumulavam os materiais sôbre os quais foi fundada a Química moderna. Na introdução aos seus *Anales del Real Laboratorio de Segóvia*, vemos PROUST mostrando-se o homem da lei das proporções definidas e o digno adversário de BERTHOLLET.

É completamente diferente a memória sôbre a platina. Toda a gente e sobretudo os químicos sabem que êste metal foi importado da América, em 1735, pelos officiais da marinha espanhola, DON JORGE JUAN e DON ANTONIO DE ULLOA. Êste dá conta da sua descoberta na narração da sua viagem, impressa em Madrid em 1748. Chama êle *platina* ao mineral que trouxe da nova Granada, por causa da sua semelhança exterior com a *plata*, nome espanhol da prata e mandou-a estudar em Madrid. Químicos espanhóis e estrangeiros ocupam-se do novo mineral. Apareceu em 1749 nas *Philosophica Transations*, t. XLIV, 1749-1750, uma memória de WOOD e uma outra de LEWIS em 1754. WOOD assegura ter descoberto a platina nativa, nas Indias Ocidentais, em 1741.

A grande memória de PROUST é completamente diferente da dêstes dois sábios citados. Primeiramente PROUST sabia bem que a substância que tinha entre mãos não era um metal nativo, e preocupou-se, primeiro que tudo, com o isolá-lo completamente, primeiro mecânicamente, depois por dissolventes. Vê-se que êle empregou o sistema que o devia levar mais tarde à lei das proporções definidas. Nos seus ensaios preliminares, encontrou êle, entre outras coisas, que chegavam da América, várias espécies de platina, e definiu bem as suas diferenças. Descreveu em seguida a separação do ouro, sempre associado à platina; emfim, considerou o enxofre, que chama o mineralizador da platina, e tenta saber a que corpo está êle unido, sabendo que não existe o sulfureto de platina nativo. Submete o mineral à oxidação e aos dissolventes, separando as partes insolúveis e faz cristalizar as soluções, demonstrando a existência da grafite em certas pla-

tinhas, e, após longos tratamentos, chega a descobrir que é a água régia o líquido mais próprio para dissolver a platina. Quasi todas as suas análises são quantitativas, e a memória contém numerosas tabelas. Em tudo se observa a habilidade e sagacidade do analista, e pode-se perfeitamente dizer que na memória da platina, PROUST se mostra verdadeiramente inventor de raça. É impossível fazer um extracto da memória de PROUST sobre a platina del Choco y Barbacoas (nomes provenientes das províncias americanas), por causa da profusão de detalhes, da repetição das operações analíticas e da abundância das minuciosas descrições do manual operatório, que ocupam vários capítulos.

Creio ter posto em evidência a idea essencial d'êste trabalho considerável e puramente analítico, e acrescentarei apenas que para bem o apreciar e compreender, em todo o seu valor, seria preciso voltar-se ao tempo de PROUST, e considerar que as leis da Química se ignoravam. O reino das ideas alquimicas, prestes a acabar, não tinha ainda terminado, e um homem que, nesse tempo, sabe elevar a análise e as experiências a um tal grau de perfeição, e as faz servir de base à lei que tem o seu nome, é verdadeiramente um grande homem.

Resumindo: ¿ a obra de PROUST em Espanha corresponde bem ao que a Espanha por êle fez? De certo que não. PROUST cometeu com uma sua segunda pátria uma grande falta de ingratidão; mas a Sciência é universal e devemos admitir as circunstâncias atenuantes, pensando que a lei de PROUST nasceu na Espanha e que temos algum direito à glória que sobre êle reflectiu... De resto a humanidade inteira foi por ela beneficiada.

Fórmulas para os dióptricos e para os reflectores de revolução

POR

GIOVANNI COSTANZO

Professor do Instituto Superior Técnico

O fim desta nota ¹ é apresentar uma fórmula pela qual, dada a posição dum ponto radiante sôbre o eixo de rotação duma superfície de revolução, fica determinada a posição dos raios refractos e reflexos correspondentes às diferentes incidências sôbre a mesma superfície.

Esta fórmula presta-se a numerosas applicações, entre as quais escolhi, para expôr, as duas mais simples que são também as mais interessantes: as applicações ao plano e à esfera.

1. — *Dióptrico de revolução.* — Consideremos um dióptrico

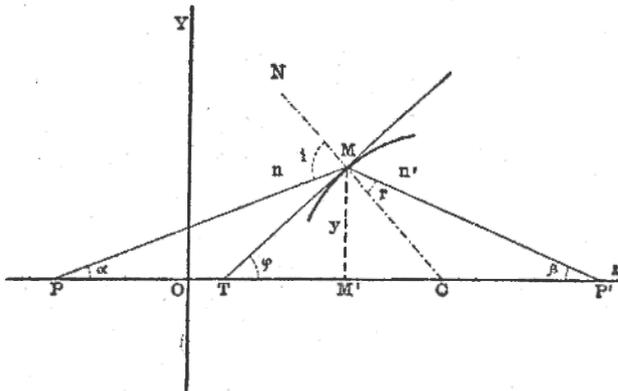


Fig. 1

limitado pela superfície gerada pela revolução duma curva plana qualquer, de equação:

$$y = F(x).$$

¹ Esta nota foi, salvo alguns aditamentos, publicada pela primeira vez no tomo XIII dos *Annaes da Academia Polytechnica do Porto*, do dr. GOMES TEIXEIRA.

Seja n o índice de refração do meio anterior, n' o do dióptrico, sendo, para fixar ideias $n' > n$, e suponhamos que o eixo de rotação coincide com o eixo das abcissas da curva considerada.

Dado o ponto radiante P colocado sôbre o eixo de rotação e o ponto M colocado sôbre a superfície, trata-se de determinar o raio refracto MP' que corresponde ao raio incidente PM. Chamemos α e β respectivamente aos ângulos que fazem o raio incidente e o raio refracto, com o eixo de rotação e chamemos φ ao ângulo que faz com o mesmo eixo, a tangente à curva no ponto de incidência M de coordenadas x, y .

Como o raio que incide segundo o eixo, por ser normal à superfície, não sofre desvio ao passar para o segundo meio, o ponto P', imagem do ponto P, estará colocado sobre o mesmo eixo e será portanto determinado pela intersecção da recta MP' , segundo a qual se refracta o raio PM, com o eixo.

Considerando os diferentes ângulos da figura, vê-se que:

$$(1) \quad i = \frac{\pi}{2} - (\varphi - \alpha)$$

sendo i o ângulo de incidência PMN.

Chamando r ao ângulo de refração CMP, teremos:

$$(2) \quad r = \frac{\pi}{2} - (\varphi + \beta).$$

Pelas leis da refração é:

$$n \operatorname{sen} i = n' \operatorname{sen} r$$

e substituindo i e r pelos seus valores dados pelas formulas (1) e (2), teremos:

$$\begin{aligned} n \cos(\varphi - \alpha) &= n' \cos(\varphi + \beta) \\ n(\cos \alpha + \operatorname{sen} \alpha \cdot \operatorname{tang} \varphi) &= n'(\cos \beta - \operatorname{sen} \beta \cdot \operatorname{tang} \varphi) \end{aligned}$$

e como MT é a tangente à curva no ponto M, poderá escrever-se:

$$\operatorname{tang} \varphi = \frac{dy}{dx}$$

e então a última fórmula passa a escrever-se:

$$(3) \quad n \left(\cos \alpha + \frac{dy}{dx} \operatorname{sen} \alpha \right) = n' \left(\cos \beta - \frac{dy}{dx} \operatorname{sen} \beta \right)$$

expressão que demonstra que, para determinados valores de n e n' , o ângulo β que o raio refracto faz com o eixo, e portanto a posição do ponto P' , além de depender da posição do ponto P , depende também do ângulo α e portanto *é função das coordenadas do ponto de incidência*.

Vê-se por esta mesma fórmula, que, depois de refractados, todos os raios que saindo dum ponto do eixo incidem sobre os pontos dum paralelo da superfície de revolução, convergem num único ponto.

Chamando p , p' respectivamente às distâncias OP , OP' e considerando os triângulos rectângulos $MM'P$, $MM'P'$, obtem-se:

$$(4) \quad \begin{cases} \cos \alpha = \frac{p+x}{\sqrt{(p+x)^2 + y^2}}, & \operatorname{sen} \alpha = \frac{y}{\sqrt{(p+x)^2 + y^2}} \\ \cos \beta = \frac{p'-x}{\sqrt{(p'-x)^2 + y^2}}, & \operatorname{sen} \beta = \frac{y}{\sqrt{(p'-x)^2 + y^2}}. \end{cases}$$

Estes valores substituídos na fórmula (3) dão:

$$(5) \quad n \frac{p+x + y \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(p+x)^2 + y^2}} = n' \frac{p'-x - y \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(p'-x)^2 + y^2}}$$

relação que liga as duas distancias p , p' num dióptrico qualquer de revolução.

Fazendo passar pela origem das coordenadas o meridiano gerador da superfície, não fica alterada a fórmula final, como é fácil verificar.

A cada ponto P do eixo corresponde pela fórmula (3) um determinado valor do ângulo β , em correspondência de cada paralelo. Chamamos *primeiro foco principal* correspondente a um determinado valor de α ao ponto F_0 ao qual corresponde um ângulo $\beta=0$. Neste caso o raio refracto será paralelo ao eixo e

o raio incidente fará com o mesmo eixo um ângulo α_0 , definido pela relação

$$(6) \quad n' - n \left(\cos \alpha_0 + \frac{dy}{dx} \operatorname{sen} \alpha_0 \right)$$

que se deduz da fórmula (3) nela fazendo $\beta = 0$.

Substituindo em (6) os valores de $\operatorname{sen} \alpha_0$ e $\cos \alpha_0$ dados pelas fórmulas (4) e indicando pela letra f_0 a distância do ponto F_0 à origem (*primeira distância focal principal*) obtêm-se:

$$(7) \quad \frac{n}{n'} \frac{f_0 + x + y \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(f_0 + x)^2 + y^2}} = 1.$$

Reciprocamente, considerando o caso em que o ponto radiante está no infinito, isto é, o caso de radiações incidentes paralelas ao eixo, será:

$$\alpha = 0, \quad \cos \alpha = 1, \quad \operatorname{sen} \alpha = 0$$

e chamando β_0 ao ângulo que o raio refracto faz com o eixo, pela equação (3) obtêm-se:

$$(8) \quad n - n' \left(\cos \beta_0 - \frac{dy}{dx} \operatorname{sen} \beta_0 \right).$$

O ponto F em que o raio refracto encontra o eixo é o ponto imagem de P_∞ e chama-se *segundo foco principal* correspondente a um determinado valor de α . Indicando por f a distância do ponto F à origem (*segunda distância focal principal*) e substituindo em (8) $\cos \beta_0$, $\operatorname{sen} \beta_0$ pelos seus valores dados pelas fórmulas (4) obtêm-se:

$$(9) \quad \frac{n'}{n} \frac{f - x - y \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(f - x)^2 + y^2}} = 1.$$

Vê-se pelas equações (7) e (9) que a cada valor de x , y , isto é, a cada paralelo da superfície corresponde um valor particular de f_0 e f .

2. — *Dióptrico plano.* — Para aplicar a fórmula (5) aos dióptricos planos, consideremos a superfície plana do dióptrico como gerada pela rotação do eixo das ordenadas em volta do eixo das abscissas; a equação do meridiano será:

$$x = 0$$

$$\frac{dy}{dx} = \infty.$$

Para estes valores, dividindo os dois membros por $y \frac{du}{u}$, a expressão (5) torna-se:

$$\frac{n}{\sqrt{p^2 + y^2}} = - \frac{n'}{\sqrt{p'^2 + y^2}}$$

ou

$$(10) \quad \frac{n}{n'} = - \frac{\sqrt{p'^2 + y^2}}{\sqrt{p^2 + y^2}}$$

e observando a figura, pelo teorema de PITÁGORAS:

$$\frac{n}{n'} = - \frac{PM}{P'M}$$

ou

$$(11) \quad P'M = - \frac{n'}{n} PM,$$

e como

$$y = p \operatorname{tang} i - p' \operatorname{tang} r$$

substituindo na fórmula (10) estes valores, obtém-se:

$$\frac{n}{p \sqrt{1 + \operatorname{tang}^2 i}} = - \frac{n'}{p' \sqrt{1 + \operatorname{tang}^2 r}}$$

ou

$$\frac{n}{p} \cos i = - \frac{n'}{p'} \cos r$$

e emfim

$$(12) \quad p' = - \frac{np}{n} \cdot \frac{\cos r}{\cos i}.$$

As fórmulas (11) e (12) são as que se costuma achar por via directa nos tratados de óptica.

3. — *Dióptrico esférico*. — Para aplicar as fórmulas gerais ao dióptrico esférico basta considerar a superfície gerada pela rotação dum arco de circunferência, passando pela origem, em volta dum seu diâmetro que tomaremos como eixo das abscissas. Neste caso a equação da curva geradora da superfície será:

$$(13) \quad x^2 + y^2 = 2 R x,$$

sendo R o raio. Diferenciando, teremos

$$x dx + y dy = R dx$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{R - x}{y},$$

e substituindo na fórmula (5) este valor, teremos:

$$n \frac{p + R}{\sqrt{p^2 + x^2 + 2px + y^2}} = n' \frac{p' - R}{\sqrt{p'^2 + x^2 - 2p'x + y^2}},$$

e atendendo à fórmula (13) poderemos escrever:

$$(14) \quad n \frac{p + R}{\sqrt{2Rx + p(p + 2x)}} = n' \frac{p' - R}{\sqrt{2Rx + p'(p' - 2x)}}.$$

Fazendo igual substituição nas equações (7) e (9) teremos também:

$$(15) \quad \frac{n}{n'} \frac{f_0 + R}{\sqrt{2Rx + f_0(f_0 + 2x)}} = 1$$

$$(16) \quad \frac{n}{n'} \frac{f - R}{\sqrt{2Rx + f(f - 2x)}} = 1.$$

Se considerarmos apenas as radiações que incidem em pontos da superfície, bastante proximos do eixo de rotação para que

possamos desprezar a sua abscissa x , em relação a p , p' e R , a equação (14) torna-se:

$$\frac{n}{p} (p + R) = \frac{n'}{p'} (p' - R)$$

$$(17) \quad \frac{n}{p} + \frac{n'}{p'} = \frac{1}{R} (n' - n)$$

que é a conhecida fórmula do dióptico esférico de abertura bastante pequena.

Para valores de x desprezáveis, das fórmulas (15) e (16) deduzem-se os seguintes valores das distâncias focais principais:

$$f_0 = \frac{nR}{n' - n}$$

$$f = \frac{n'R}{n' - n}$$

Dividindo estas duas fórmulas membro a membro obtém-se

$$\frac{f_0}{f} = \frac{n}{n'}$$

Subtraindo-as membro a membro, resulta

$$f - f_0 = R.$$

Dividindo finalmente os dois membros de (17) pelo segundo membro, obtém-se

$$\frac{n}{p} \cdot \frac{R}{n' - n} + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{R}{n' - n} = d$$

ou

$$\frac{f}{p} + \frac{f}{p'} = 1,$$

todas fórmulas conhecidas.

4. — *Aplicação aos reflectores de revolução.* — Para passarmos das considerações relativas à refração, à reflexão, temos que, em todas as fórmulas, pôr :

$$(18) \quad n' = -n.$$

Logo, para aplicar a fórmula (5) aos reflectores de revolução basta nela introduzir a condição (18), o que dá :

$$\frac{p + x + y \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(p+x)^2 + y^2}} = - \frac{p' - x - y \frac{dy}{dx}}{\sqrt{(p'-x)^2 + y^2}}$$

Elevando ao quadrado ambos os membros, simplificando e passando todos os termos para o primeiro membro, teremos :

$$(p'^2 - p^2) \left[y^2 \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - y^2 + 2xy \frac{dy}{dx} \right] + \\ + (p+p') \left[2pp'y \frac{dy}{dx} + 2xy^2 + 2y^3 \frac{dy}{dx} - 2x^2y \frac{dy}{dx} - 2xy^2 \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] = 0$$

e dividindo por $y(p+p')$ teremos :

$$(p' - p) \left[y \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - y + 2x \frac{dy}{dx} \right] + \\ + 2pp' \frac{dy}{dx} + 2xy + 2y^2 \frac{dy}{dx} - 2x^2 \frac{dy}{dx} - 2xy \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 = 0$$

que pode escrever-se :

$$p' \left[y \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - y + 2x \frac{dy}{dx} + 2p \frac{dy}{dx} \right] = \\ = x \left[y \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - y + 2x \frac{dy}{dx} + 2p \frac{dy}{dx} \right] + \\ + y \left[x \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - x - 2y \frac{dy}{dx} + p \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - p \right],$$

ou finalmente:

$$(19) \quad p' = x - y \frac{(p+x) \left[1 - \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] + 2y \frac{dy}{dx}}{2(p+x) \frac{dy}{dx} - y \left[1 - \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]}$$

No caso de raios incidentes paralelos ao eixo de rotação, o ponto P estará no infinito e a distância p' correspondente é a *distância focal principal* f , cuja expressão se deduz de (9) tendo em atenção a condição (18):

$$(20) \quad f = x + \frac{y}{2} \left(\frac{dy}{dx} - \frac{1}{\frac{dy}{dx}} \right)$$

Ao mesmo resultado se chegava, como de resto é evidente, introduzindo na equação (19) a condição $p = \infty$.

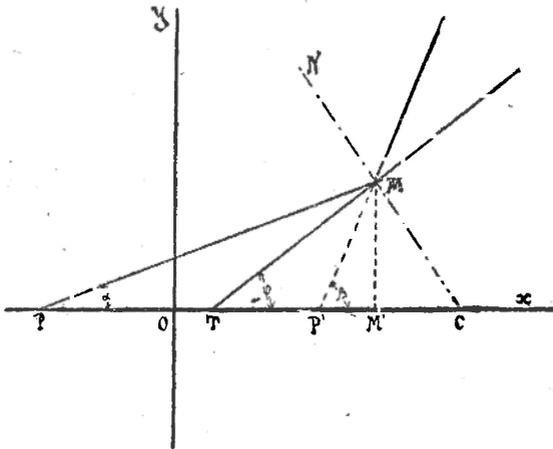


Fig. 2

A fórmula (19) pode ser deduzida directamente. De facto, observando a figura 2, vê-se que

$$p' = x - \frac{y}{\operatorname{tg} \beta},$$

e como é

$$\beta = 2\varphi - \alpha$$

será

$$p' = x - \frac{y}{\operatorname{tg}(2\varphi - \alpha)}$$

Aplicando agora as fórmulas da subtracção e da multiplicação dos arcos no caso da tangente e tendo presente que

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{dy}{dx}, \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{y}{p+x},$$

obtém-se a formula (19).

5. — *Reflector plano.* — Consideremos, análogamente ao que fizemos no parágrafo 2, a superfície gerada pela rotação do eixo das ordenadas em torno do das abscissas.

O reflector formado por tal superfície é, evidentemente, um espelho plano. A equação do meridiano gerador é

$$x = 0$$

e então

$$\frac{dy}{dx} = \infty$$

Substituindo estes valores na fórmula (19), teremos:

$$p' = -p$$

resultado que nos diz o que se sabe da Física elementar, que, num reflector plano, o ponto radiante e a sua imagem são simétricos em relação à superfície de reflexão.

6. — *Reflector esférico.* — No caso duma superfície especular esférica a equação do meridiano gerador, será, como já vimos no parágrafo 3:

$$(21) \quad x^2 + y^2 = 2Rx$$

e então

$$\frac{dy}{dx} = \frac{R-x}{y}$$

valores estes que substituídos na fórmula (19) dão:

$$p' = x - y \frac{\left[1 - \frac{(R-x)^2}{y^2} \right] (p+x) + 2(R-x)}{2 \frac{R-x}{y} (p+x) - y \left[1 - \frac{(R-x)^2}{y^2} \right]}$$

e atendendo ao valor de y^2 tirado da equação (21) teremos:

$$\begin{aligned} p' &= x + \frac{(4Rx - 2x^2 - R^2)(p+x) + 2(R-x)(2Rx - x^2)}{4Rx - 2x^2 - R^2 - 2(R-x)(p+x)} = \\ &= x + \frac{4Rpx - 2px^2 - R^2p + 3R^2x - 2Rx^2}{2Rx - 2Rp + 2px - R^2} \end{aligned}$$

e finalmente:

$$(21) \quad p' = \frac{2Rpx - R^2p + 2R^2x}{2Rx - 2(R-x)p - R^2}$$

fórmula esta que põe em evidência como a posição do foco conjugado dum ponto luminoso, nos espelhos esféricos, não é independente do valor de x .

Considerando porém raios incidentes muito próximos do eixo das abscissas, isto é, admitindo tratar-se de espelhos de pequena abertura, caso em que podemos desprezar o valor de x em relação a p , p' e R , a última fórmula passa a escrever-se:

$$(23) \quad p' = \frac{Rp}{2p + R}$$

que é a conhecida fórmula dos espelhos esféricos de pequena abertura.

A distância focal principal do reflector esférico pode obter-se, quer substituindo y e $\frac{dy}{dx}$ pelos seus valores na fórmula geral (20), quer pondo $p = \infty$ na fórmula (22), obtendo-se:

$$(24) \quad f = \frac{2Rx - R^2}{-2(R-x)}$$

fórmula que demonstra que a distância focal principal dum espelho esférico varia com os valores de x , e portanto é diferente para cada paralelo que se considere.

Quando porém se trata de espelhos de pequena abertura, nos quais possamos desprezar x em relação a R , a formula (23) ou (24) dão a conhecida relação:

$$f = \frac{R}{2}.$$

7. -- *Dióptricos e reflectores côncavos.* — As fórmulas apresentadas applicam-se directamente apenas aos dióptricos e reflectores de revolução que apresentam aos raios incidentes superfícies convexas, para as quais elas foram deduzidas.

Valem porém, como é evidente, também para os dióptricos e reflectores côncavos bastando nelas mudar o sinal de x e portanto

$$e \text{ de } \frac{dy}{dx}.$$