



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



III Anno - n.º 2

1928



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:
A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE—III ANO

N.º 2 — ABRIL A JUNHO — 1928

COMISSÃO DA REDACÇÃO:

Prof.s.: Aquiles Machado, Alberto Aguiar, Egas Pinto Basto, José Pereira Salgado,
A. A. de Sousa Pinto, D. António Forjáz, Abílio Barreiro, Álvaro Machado
Eng.s-assists.: Henrique Serrano, José Joaquim Ferreira da Silva
e Dr. Freitas Veloso.

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Prof. ABÍLIO BARREIRO

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUESA, LIM.^a
R. Cândido dos Reis, 47 e 49
PÓRTO

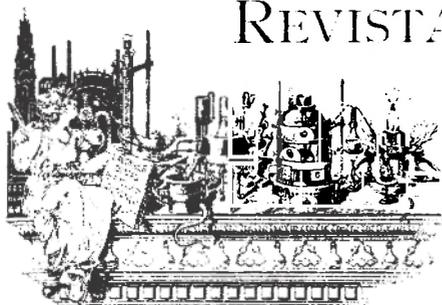
SUMÁRIO DO N.º 2

(ABRIL A MARÇO DE 1928)

A. CARDOSO PEREIRA (Prof.) — A vida e a obra de M. Berthelot, (notas ao discurso publicado a págs. 9 e seguintes dêste volume)	65
GIOVANNI COSTANZO (Dr.) — O Rádio nos granitos de Portugal	68
ANTÓNIO PEREIRA FORJAZ (Prof.) — Hidrologia portuguesa	72
ANTÓNIO PEREIRA FORJAZ (Prof.) — A água do Gerez e a sua mineralização secundária (A ríscá 6103,8 do lítio, e as dúvidas que ela suscitou)	79
ELÍSIO MILHEIRO (Dr.) — O azoto aminado do sangue humano (Determinação quantitativa do azoto aminado do sangue)	85
ARMANDO LAROZE (Dr.) — O doseamento da glucose urinária pelo processo de Causse-Bonnans	101
ÁLVARO R. MACHADO (Prof.) — Unificação da nomenclatura físico-química (proposta apresentada à Sociedade de Química e Física (Núcleo do Pôrto em sessão de 15 de Março de 1927)	110

REVISTA DAS REVISTAS:

JEAN MASCART — Le prévision du temps	119
M. G. FARREL — Verification des liqueurs normales ou décinormales alcalines ou acides	120
LOUIS DESVERGNES — Solubilité de la diéthylidiphénylurée dans l'eau, dans l'alcool et dans les autres solvants organiques	120
Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar	125



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

III SÉRIE — III ANO — 1928
(VOL. XVIII DA COLEÇÃO).

A vida e a obra de M. Berthelot

Notas ao discurso publicado a págs. 9 e seguintes dêste volume

PELO

Prof. A. Cardoso Pereira

Ao Senhor Prof. C. Matignon, membro do Instituto, Prof. no Colégio de França, devo a fineza de ter obtido por minha solicitação, duma das netas de M. Berthelot, M.^{me} Blaringhem, esposa do Sr. Blaringhem, membro do Instituto, Prof. na Sorbonne, algumas informações que me parecem interessantes sôbre pontos que toquei na minha Conferência. Foi também a mesma Senhora que conseguiu autorização da família para que eu pudesse publicar o retrato que acompanha estas notas. Por todos estes obséquios me confesso muito reconhecido.

O Sr. René Berthelot (um dos filhos de Berthelot. Prof. de Filosofia, julgo eu, na Universidade de Bruxelas) comunica à sobrinha, M.^{me} Blaringhem, que a Necrologia de Ramsay (vej. pág. 16 dêste volume) contém algumas inexactidões. Uma dessas inexactidões tornou-se-me bem desagradavelmente palpável para mim: não é em Saint-Etienne-du Mont, mas em S. Germain-des-Prés, que existe a pintura representando Santa Helena. Sôbre êste ponto eis aqui o que escreve M.^{me} Blaringhem: «Ma Mère [a Mãe é uma das filhas de Berthelot, a que me referi na minha Conferência, casada com o Dr. Langlois, Director dos Arquivos e Prof. Honorário da Sorbonne] se trouve actuellement avec mon père à Le-

ningrad, sans quoi elle eût pu mieux que personne vous narrer que le portrait de ma grand mère est en un coin de l'église St. Germain des Prés — pas très bien éclairé. — Elle m'a souvent raconté que ma grand mère, avec ses enfants était à la Gare Montparnasse, prête à prendre le train pour Bellevue, lorsqu'elle leva les yeux vers le vitrage, à ce moment s'approcha d'elle un Monsieur qui lui dit: «Oh Madame, permettez-moi de vous demander de faire de vous un dessin, vous aviez en cet instant l'expression parfaite que je cherche pour ma Sainte-Hélène». (Carta que me dirigiu o Sr. Prof. Matignon, em 17 de Maio dêste ano).

O *Monsieur* a que se refere M.^{me} Blaringhem era o pintor Sebastião Melchior Cornu, nascido em Lyon, discípulo de Ingres, em Paris (1804 — 1870 ou 1871) e continuador de Flandrin, depois da morte dêste, na decoração da Igreja de St. Germain-des-Prés. Tentei obter uma fotografia do fresco de Cornu, que representa S.^{ta} Helena encontrando o lenho da Santa Cruz, mas o fotógrafo, Sr. Lemaire, diz-me ser impossível obter uma tal reprodução.

As cartas inéditas de M.^{me} Didier, a que me referi na minha Conferência (pág. 16 dêste volume) citadas pelo Sr. Prof. Boutaric no seu livro recente sobre Berthelot (Paris, Payot, 1927, pg. 212), foram publicadas no *Censeur Politique et Littéraire* de 30 de Março de 1907. As cartas foram oferecidas pela destinatária à Biblioteca Nacional de Paris em 1890 e há 2 anos que estão à disposição do público (Inform. do mesmo Sr. René Berthelot à sobrinha, M.^{me} Blaringhem, em carta que o Sr. Prof. Matignon me dirigiu em 31 de Maio dêste ano). O Sr. Monin (cit. por Boutaric) apenas publicou algumas dessas cartas (na totalidade, perto de 200 e, na maior parte, *de belle longueur*, diz o Sr. Monin, segundo informa o Sr. R. Berthelot).

É muito possível, mesmo certo, que os homens de letras conheçam muito bem esta M.^{me} Didier. Pela minha parte, confesso que pouco sei a respeito dela. Em todo o caso alguma coisa sei, graças a um artigo publicado pela Sr.^a Baronesa de Brimmont na *Revue des Provinces de France* (II ano, jan.-fev., 1928, n.º 5) e para o qual remeto o leitor que porventura algum interêsse tenha em conhecer a simpática dama que tão bem acolheu Berthelot, a não ser saiba mais (o que é bem possível) que eu e M.^{me} la Baronne.

A foto que serviu para a reprodução do retrato de M.^{me} M. Berthelot, que acompanha estas notas, é do Sr. Crevaux, Paris, 201, Rue Vaugirard. O original está em poder do Sr. Filipe Berthelot, (inform. de M.^{me} Blaringhem), filho de M. Berthelot e, como toda a gente sabe, Director Geral dos Negócios Estrangeiros. É a primeira vez, julgo eu, que vem a público um retrato de M.^{me} M. Berthelot,



tão celebrada pela sua beleza, como pela influência que exerceu na vida intelectual do marido. Por ocasião dos funerais dos dois, vendeu-se uma estampilha, mas só com o retrato dele (Vej. esta *Revista*, pág. 358 do vol. VI, 1910). Agora, depois do Centenário, a França emitiu selos com a effigie de Berthelot, mas os franceses ainda se não lembraram de imitar os Estados Unidos que têm selos postais com o retrato de Marta Washington, a Mãe do 1.^o Presidente americano, fazendo uma emissão com o retrato de M.^{me} Berthelot.

O Rádío nos granitos de Portugal

POR

Dr. Giovanni Costanzo

A determinação do Rádío das rochas constituiu objecto de aturados e interessantíssimos estudos por parte de muitos autores e visou principalmente a resolver, ou a dar elementos para isso, problemas que se ligam directamente com a origem e conservação do calor terrestre e com a idade da terra. Nunca porém foram estudadas sob êste ponto de vista as rochas de Portugal, que, dada a existência de bem conhecidos filões radíferos no território, merecem, a meu ver, uma especial consideração.

As determinações experimentais de que eu dou conta nesta minha nota, constituindo mesmo um elemento aproveitável para a solução dos problemas geológicos supra mencionados, têm por fim a solução dum problema que toca mais de perto a Mineralogia. Eu de facto estudando a distribuição do rádío nos granitos de Portugal, tive em vista tentar uma explicação da origem dos minérios uraníferos secundários ou de enchimento (Autunite e Torbernite) que constituem a maior parte dos filões radíferos portugueses.

Afrontei êste problema há muitos anos, quando, durante a minha freqüente permanência nas minas radíferas do país, tive a oportunidade de observar que, uma vez ou outra, nos filões cortados por trincheiras, superfícies que se apresentavam primitivamente isentas de vestígios visíveis de minério, apareciam, depois de períodos de chuvas, cobertas por uma delgada eflorescência constituída essencialmente de miúdos cristais de recentíssima formação de fosfato de cálcio e urânio (Autunite).

As determinações, que eu tive oportunidade de fazer, da relação de Bolwood ($Ra : U$) deram-me mais freqüentemente um valor inferior ao normal para a autunite e para a torbernite de Portugal, não podendo atribuir essas diferenças à inexactidão da solução padrão, por ter feito a comparação com uma solução de pecheblenda de S. Joachimstahl. Êste facto pode explicar-se quer pela recente formação dos dois minérios, quer por uma lixiviação que êles tenham sofrido pela circulação das águas que teriam arrastado uma parte do seu rádío.

Em presença destes factos, admitindo a formação recente dos dois minérios secundários, propus-me contribuir com este trabalho para a explicação da origem da Autunite (e Torbernite) de Portugal: concorre para a sua formação a desagregação dos granitos, ou depende ela apenas da dissolução do urânio dos minérios mais antigos?

Como está demonstrado que, na determinação das quantidades de rádio existente nas rochas, o método da simples dissolução dá resultados muito baixos, empreguei o da fusão nos carbonatos alcalinos e a sucessiva dissolução no ácido clorídrico.

Da solução ácida foi expulsa a emanação pela ebulição, e, depois de deixada acumular durante pelo menos três semanas, foi determinado o rádio empregando as soluções em equilíbrio radioactivo.

É evidente que esta maneira de experimentar elimina muitas causas de erros, a-pesar-de ser a mais demorada.

Empreguei nas medidas o electrómetro de Schmidt e uma solução padrão que eu preparei doseando, pelos raios gama, o cloreto de rádio dum delgado tubo de vidro, por comparação com o padrão internacional N.º 9.

As amostras dos granitos que eu submeti ao exame foram todas colhidas por mim. Tive sempre o cuidado em as colher à maior profundidade que me era possível, para evitar bocados de rochas já lavadas pelas águas meteóricas.

Estas amostras podem ser classificadas em duas categorias:

A) Amostras colhidas nas regiões conhecidas como radíferas, pela presença de filões radíferos muito próximos; B) Amostras colhidas em regiões onde não há notícia da existência de filões radíferos.

Referindo os resultados adopto a unidade de costume, isto é, 10⁻¹² gramas de rádio elemento por grama da rocha. (*Vêr tabela dos resultados*).

Pela análise destes resultados observa-se imediatamente que, ao passo que nas regiões não radíferas as quantidades de rádio dos granitos se mantêm mais ou menos concordantes com os valores obtidos por outros experimentadores para granitos doutras localidades, os granitos das regiões uraníferas de Portugal se apresentam quasi três vezes mais ricos em rádio.

TABELA DOS RESULTADOS

Categoria A)

N.º da Amostra	Localidade	N.º das dosagens	Média
1	Canas (Mina da Santa)	5	10,01
2	» (Mina da Urgeriça)	2	12,60
3	Nelas (Mina do Mõcho)	1	8,75
4	» (Mina do Picoto)	1	6,14
5	Tondela (Mina Val do Salgueiro)	3	7,88
6	Sabugal (Mina da Quarta Feira)	1	11,09
7	Trancoso (Mina de Palhais)	1	7,48
8	Casteleiro (Mina de S. Domingos)	1	6,18
9	Bendada (Mina de Coitos)	3	10,00
10	» (Mina da Rosmaneira)	2	11,07
11	» (Mina de Cortes)	1	8,23
12	» (Mina da Tapada Eira)	3	9,18
Média ==			9,04

Categoria B)

N.º da Amostra	Localidade	N.º das dosagens	Média
13	Buçaco	2	4,07
14	Serra da Estrêla	2	3,78
15	Pôrto	1	2,19
16	Marvão	1	5,09
17	Sintra	2	2,71
Média ==			3,57

Esta riqueza relativa pode ser explicada de três maneiras:

1) Ou provém do *rádío* transportado pela circulação subterrânea das águas à custa dos minérios primários.

2) Ou provém do *rádío* proveniente da lixiviação dos minérios secundários.

3) Ou provém da lixiviação dos minérios primários ou secundários, operada pelas águas subterrâneas carregadas de ácido carbónico que dissolvendo o *urânio* o vão depositando à medida que

elas perdem o ácido carbónico. Este urânio daria então origem ao rádio observado.

Em apoio desta terceira hipótese vem o facto de ter encontrado frequentemente vestígios de urânio nos granitos decompostos de Portugal.

Provém o urânio das Autunites e Torbenites do urânio dos granitos, concentrado nas suas fendas, pela circulação das águas?

Provém directamente dos minérios primários?

Estou com a primeira hipótese em face do quanto sobre o assunto tenho exposto.

Fazendo uma cubagem aproximada, por menos, dos granitos existentes em Portugal, e dando-lhes uma riqueza em rádio igual à média dos granitos da categoria B), podemos chegar a resultados surpreendentes.

De facto, admitindo que só haja em Portugal granitos sobre um quadrado com o lado de 40.000 m., e até uma profundidade de 200 m. (estes números são evidentemente pequenos), temos

$$16 \times 10^{10} \text{ m. c. de granitos}$$

ou, dando ao granito a densidade mínima de 2,6,

$$416 \times 10^{16} \text{ gr. de granito}$$

e

$$416 \times 10^{16} \times 3,57 \times 10^{12} = 1485,12 \times 10^4 \text{ gr. de rádio,}$$

isto é, cerca de *15 toneladas de rádio*.

Como cada grama de rádio produz 137,7 calorias gramas por hora, a essa quantidade de rádio corresponde uma produção horária de calor igual a cerca de dois milhões de grandes calorias.

Estudei também alguns schistos sob o ponto de vista do seu conteúdo em rádio. Encontrei quantidades muito diferentes: alguns schistos eram demasiado pobres, ao passo que outros se apresentaram relativamente ricos. Como porém as determinações foram muito limitadas em número, não as exponho, pois não seria possível tirar conclusões legítimas.

Hidrologia portuguesa

PELO

Dr. António Pereira Forjaz

I

A nossa rede hidromineral, vista em conjunto

A nossa rede hidromineral é extremamente densa e variada em relação ao território da Nação, a mais densa e variada da Europa e talvez do mundo. O primeiro e único trabalho de conjunto, oficialmente elaborado, deve-se ao professor da Escola Politécnica, hoje Faculdade de Ciências de Lisboa, Agostinho Vicente Lourenço. Com mais dois colaboradores, o ilustre químico português apresentou nessa memória ⁽¹⁾ (1867) o resultado das análises feitas em 50 nascentes portuguesas.

Lançando os olhos para o nosso *mapa hidrológico* verificaremos que é sobretudo ao norte que essa rede se adensa. As nossas principais nascentes eram aproveitadas pelos romanos e árabes como o demonstra numerosos achados arqueológicos.

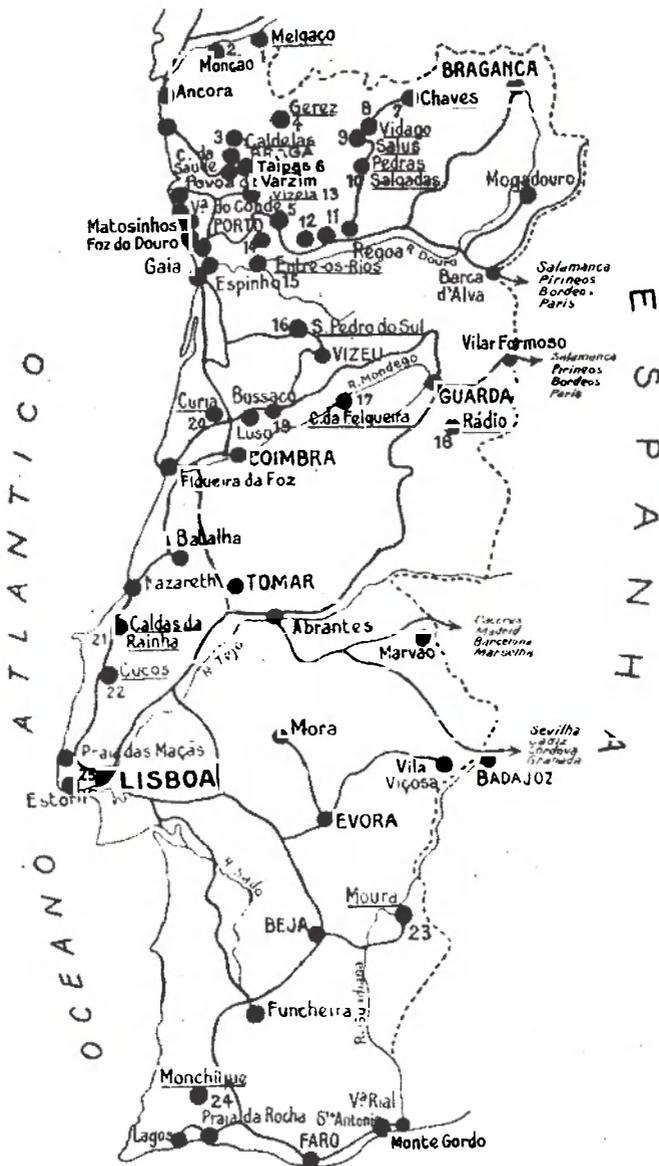
As primeiras análises

A primeira análise química, embora rudimentar, que se fêz em Portugal é devida a Domingos Vandeli (1778). Foi realizada na água das Caldas da Rainha, efectuando o ilustre italiano os seus ensaios na Universidade de Coimbra, onde então preleccionava, transferido para lá do Colégio dos Nobres. Mas o fundador da hidro-análise nacional foi o professor de química da Politécnica, Júlio Máximo de Oliveira Pimentel, Visconde de Vila Maior.

Localização das nascentes — Mapa hidromineral

No mapa junto, encontram-se assinaladas as 25 principais nascentes portuguesas continentais, não devendo esquecer-se as nascentes do Portugal Insular, principalmente as de S. Miguel (Furnas, Lombadas).

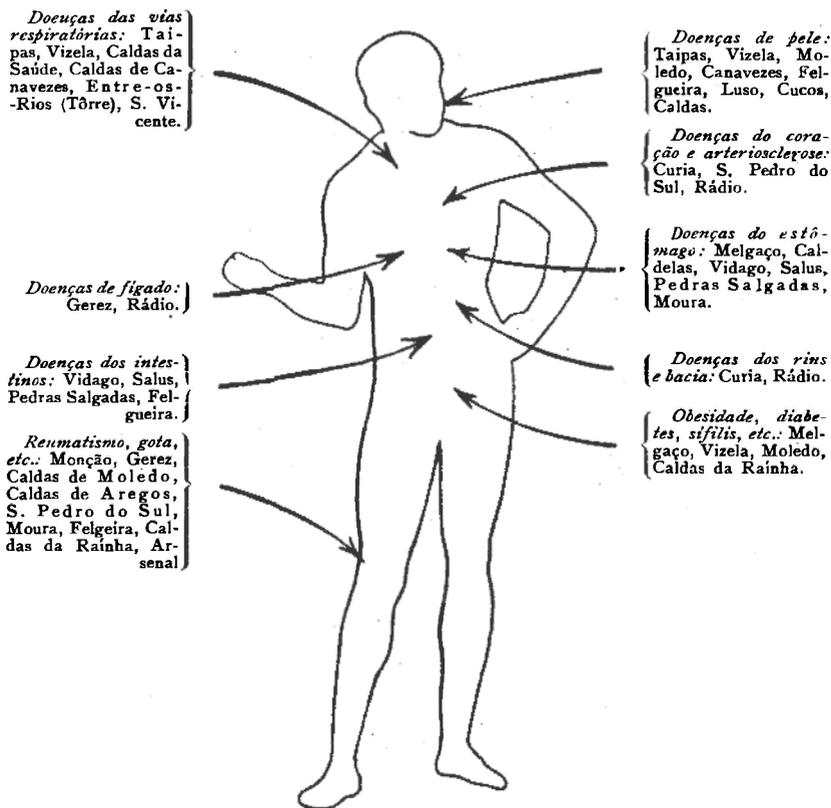
(1) Trabalhos preparatórios acerca das águas minerais do Reino, pela comissão composta dos srs. Tomáz de Carvalho, Agostinho Vicente Lourenço e J. B. Schiápa de Azevedo. Lisboa.



- 1 — Melgaço; 2 — Monção; 3 — Caldelas; 4 — Gerez; 5 — Canavezes; 6 — Taipas; 7 — Chaves; 8 — Vidago; 9 — Salus; 10 — Pedras Salgadas; 11 — Moledo; 12 — Aregos; 13 — Vizela; 14 — S. Vicente; 15 — Entre-os-Rios; 16 — S. Pedro do Sul; 17 — Felgueira; 18 — Rádium; 19 — Luso; 20 — Curia; 21 — Caldas; 22 — Cucos; 23 — Moura; 24 — Monchique; 25 — Arsenal (Lisboa).

Crenoterapia

O *polícrenatismo* da rica e densa hidrologia nacional permite uma diferenciação terapêutica profunda das nossas nascentes entre si. A especificidade de cada unidade hidromineralógica é, tanto quanto possível, determinável e sê-lo há cada vez mais pelo progresso que se está realizando na técnica físico-química.



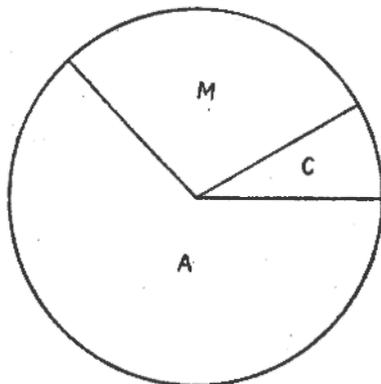
Para cada doença a sua cura de águas

Efectivamente a consideração da actividade e da fugacidade dos iões; das constantes dieléctricas; da acidez actual, P_H ; dos iões, *iões espectroquímicos*, que formam o cortejo da mineralização

secundária, verdadeiros catalizadores no metabolismo orgânico; dos núcleos radioactivos de constituição; dos gases raros, etc., etc., tende a fazer da hidroquímica um dos mais importantes ramos da farmacologia moderna

Geoquímica

O maior número das nascentes portuguesas de água mineral encontram-se nos chamados *terrenos antigos*, ou seja, no conjunto das rochas eruptivas do norte do país e das formações paleozóicas que aquelas atravessavam. A proporção das nascentes cenozóicas, mesozóicas e paleozóicas, é, aproximadamente, representada pelos números 1, 4 e 10:



C — Nascentes nos terrenos cenozóicos
 M — » » » mesozóicos
 A — » » » antigos

Brotam muitas das nossas águas minerais em diaclases graníticas (Pedras, Salus, Vidago, Gerez, Caldelas, Alardo, Entre-os-Rios, Vizela, etc.), sendo estas, geralmente, águas *profundas, juvenis*; outras ocorrem em terrenos sedimentares constituindo no cretácico, no jurássico e no triásico lençóis freáticos (Caldas da Rainha, Curia, Cucos, Santa Marta, etc.). Há nascentes no manto basáltico de Lisboa (São Marçal, em Oeiras) e até nos terrenos de aluvião (Arsenal, Monte Real, em Leiria, Amieira).

Radio-actividade e sulfuração

Baseando-se principalmente nos estudos feitos em Luchon, no *império do enxôfre*, o conhecido hidrólogo francês Lepape emite a hipótese de que a radio-actividade das nascentes varia na razão in-

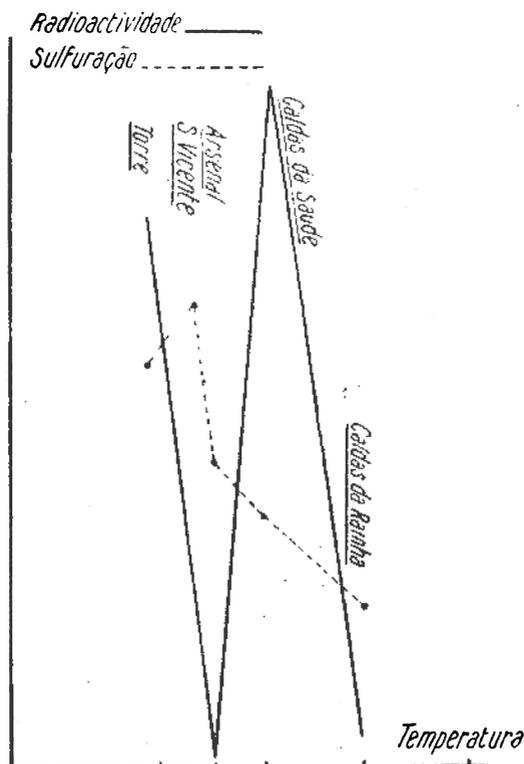
Quadro fisico-químico das 50 principais nascentes portuguesas

NASCENTES		Radon (milmicrocuries por litro)	Rádium de constituição (gr. por l.)	Resistividade (1 cm. ² 18°, ohms)	Índice cinoscópico	Índice de refracção (18°)	Temperatura	Resíduo seco (gr. por l.)	Características iónicas
Aia do	15,56	—	20647	0,005	1,3333	14°	0,026	(CO ³ H) ⁺ (Cl) ⁻ (SO ⁴) ⁻	
Ale fache	10,57	—	2461	0,025	1,3332	49°0,8	0,320	(SH) ⁺ (Na) ⁺	
Alcinhões	0,51	—	282	0,130	1,3337	14°	3,069	(Cl) ⁻ (CO ³ H) ⁺	
Alcobaça	2,93	—	2827	0,135	1,3338	25°	—	(Cl) ⁻ (CO ³ H) ⁺	
Alp-drinha	5,14	—	3121	0,015	1,3335	13°0,2	0,236	(SH) ⁺ (Na) ⁺	
Aneira	—	—	—	—	—	—	0,792	(Cl) ⁻ (CO ³ H) ⁺	
Arsenal	0,22	—	3117	1,240	1,3378	18°0,6	26,158	(S) ²⁻ (Cl) ⁻ (Na) ⁺	
Celhas da Rainha	0,66	—	2515	0,155	1,3345	33°0,3	2,901	(S) ²⁻ (Cl) ⁻ (Ca) ²⁺	
Cellas da Saúde	13,4	—	1300	0,030	1,3337	26°0,5	0,573	(SH) ⁺ (Na) ⁺	
Caldas Santas	—	—	4762	0,010	1,3333	22°	0,203	(CO ³ H) ⁺ (F) ⁻ (SiO ²) ⁻	
Caldelas	15,7	—	8713	0,010	1,3334	30°0,9	0,091	(CO ³ H) ⁺ (Cl) ⁻ (SO ⁴) ⁻ (Fe) ²⁺	
Cassis	1,36	—	—	—	—	—	—	(Cl) ⁻ (CO ³ H) ⁺	
Castelo de Vide	0,66	—	—	0,160	1,3339	—	1,421	(Cl) ⁻ (SO ⁴) ⁻	
Charnike	—	—	341	0,150	1,3340	—	2,225	(Cl) ⁻ (SO ⁴) ⁻	
Corredoura (Cambres).	7,78	2,6 × 10 ⁻⁸	13007	0,005	1,3334	15°	0,021	(CO ³ H) ⁺ (Cl) ⁻ (SHO) ⁻	
Cacos	10,42	—	—	—	—	39°	3,180	(Cl) ⁻ (CO ³ H) ⁺	
Curtia (Pr.al).	2,35	—	520	0,070	1,3337	19°	2,194	(SO ⁴) ⁻ (Si) ⁻	
Doçãos	—	—	—	—	—	—	0,647	(CO ³ H) ⁺	
Entre-os-Rios (Tôrre).	10,85	—	1782	0,130	1,3333	15°	0,439	(SH) ⁺ (Na) ⁺	
Estoril	10,05	—	140	0,280	1,3339	32°0,4	5,022	(Cl) ⁻ (CO ³ H) ⁺	
Faial	13,78	—	40275	0,010	1,3333	14°	0,039	(CO ³ H) ⁺ (SiO ²) ⁻	

<i>Esigueira</i>	27,44	—	—
Furnas (Cald. as Gr.de)	—	—	403
Gerez (Bica)	14,96	—	27322
Grichões.	16,27	—	3541
Lombadas	—	—	—
Luso .	22,3	—	—
Marco de Canavezes (L. 28)	1,76	—	2976
Moledo	2,05	—	3469
Monchique (S. João)	0,86	—	—
Monfortinho	5,87	—	—
Monte Jesus	3,08	—	—
Monte Real.	2,56	—	403
Moura	0,25	—	—
Pedras Salgadas	14,05	—	363
Pedrogãos	1,24	—	—
Pôça .	8,36	—	—
Rádio (Chão da Pena)	69,48	$1,2 \times 10^{-8}$	37136
Salir .	0,88	—	—
Salus .	22,17	—	485
Santa Marta.	8,19	—	196
São Marçal .	6,75	—	2112
São Martinho do Pôrto .	0,8	—	—
São Pedro do Sul .	—	—	—
São Vicente.	3,43	—	1636
Serra do Bouro.	8,07	—	306
Surraipas	0,66	—	7600
Verride .	2,42	—	1938
Vidago (I)	12,77	—	191
Vila Verde .	2,94	—	—
Vizela (Médico)	—	—	2692

—	—	30°	0,332	(CO ³ H) ['] (SiO ³) [']
0,145	1,3336	98° ₁	2,013	(SH) ['] (CO ³ H) [']
0,008	1,3333	42° ₇	0,276	(CO ³ H) ['] (F) [']
0,030	1,3333	—	0,042	(CO ³ H) ['] (F) [']
—	—	—	0,225	(CO ³ H) ['] (SiO ³) [']
0,002	1,3333	27° ₂	0,042	(CO ³ H) ['] (Cl) ['] (SiO ³) [']
0,030	1,3332	35° ₃	0,300	(SH) ['] (Na) [']
0,020	1,3333	37°	0,250	(SH) ['] (Na) [']
—	—	31° ₆	—	(SH) ['] (CO ³ H) ['] (Na) [']
0,035	1,3333	20°	0,332	(SH) ['] (Na) [']
0,015	1,3333	17° ₆	0,474	(CO ³ H) [']
0,040	1,3336	19° ₂	2,520	(SO ⁴) ['] (SH) [']
—	—	20° ₅	0,520	(Cl) ['] (Mg) [']
0,220	1,3348	14°	2,330	(CO ³ H) [']
—	—	17° ₅	0,416	(CO ³ H) [']
0,202	—	27°	3,865	(CO ³ H) ['] (Cl) [']
0,010	1,3333	18°	0,055	(CO ³ H) ['] (SiO ³) [']
0,105	—	20° ₄	1,887	(CO ³ H) ['] (Cl) [']
0,156	1,3345	15° ₄	3,228	(CO ³ H) [']
0,200	1,3334	17° ₂	3,644	(Cl) ['] (NO ³) [']
0,030	1,3334	18°	0,364	(CO ³ H) [']
—	—	—	—	(Cl) ['] (CO ³ H) [']
—	—	69°	0,329	(SH) ['] (Cl) ['] (Na) [']
0,025	1,3336	18°	0,456	(SH) ['] (Na) [']
0,095	1,3340	—	3,516	(SO ⁴) ['] (Mg) [']
0,010	1,3332	18°	0,124	(CO ³ H) ['] (SiO ³) [']
0,025	1,3333	14° ₈	0,430	(CO ³ H) [']
0,330	1,3343	16° ₅	4,592	(CO ³ H) ['] (Na) [']
0,020	1,3329	14° ₈	0,336	(CO ³ H) [']
0,050	1,3335	31° ₄	0,340	(SH) ['] (Na) [']

versa da respectiva sulfuração. Considerando as variações destas duas características hidroquímicas nalgumas das mais importantes nascentes portuguesas, Entre-os-Rios (Tôrre), S. Vicente, Arsenal, Caldas da Saúde e Caldas da Rainha, traduzimos no gráfico seguinte os resultados a que se chega :



Da inspecção dêste gráfico resulta que entre a Tôrre e S. Vicente o princípio de Lepape se confirma (ambas as nascentes são no granito). Considerando S. Vicente e o Arsenal (esta nascente nas aluviões do Tejo) nota-se um *abaixamento paralelo* nas duas curvas características.

Dum modo geral, para nascentes *nas mesmas condições geológicas*, e, particularmente, *no mesmo perímetro*, o princípio de Lepape aplica-se; *em caso contrário, não.*

A água do Gerez e a sua mineralização secundária

A risca 6103,8 do lítio, e as dúvidas que ela suscitou

PELO

Dr. António Pereira Forjaz

Só a espectrografia pode elucidar o hidrólogo sôbre a existência de certos iões terapêuticos, a que se atribui grande influência, embora as suas percentagens sejam muito pequenas; como, praticamente, só por êste método de análise os podemos caracterizar e dosear, tais iões podiam bem ser denominados, *iões espectroquímicos*. A fisionomia duma água mineral e a sua actividade farmacológica dependem, em grande parte, da presença de componentes que só os exames espectrográficos e radioquímicos são capazes de revelar; ao passo que nas pesagens com as microbalanças atingimos determinações com a aproximação de 10^{-6} do grama, com estes dois métodos de análise conseguimos ir até às aproximações de 10^{-10} e 10^{-13} do grama. Como é conhecido do estudo dos catalisadores bioquímicos, são muitas vezes estes iões que se encontram em quantidades mínimas que determinam a especificidade duma água e regulam a sua dinâmica no metabolismo orgânico. A mineralização secundária é porventura muito mais importante que a mineralização principal.

Trabalhámos segundo a técnica já descrita em muitos trabalhos, um dos quais publicado no jornal da Academia das Ciências de Lisboa e outros insertos nos C. R. da Academia das Ciências de Paris. Simplesmente modificámos consideravelmente a parte instrumental. Ao passo que aqueles trabalhos tinham sido realizados com um espectrógrafo de Pulfrich-Zeiss aqueles que vamos d'óra àvante efectuar serão feitos, especialmente, com um grande espectrógrafo de Cornu. Êste aparelho foi feito pela Casa Pellin, sob as nossas indicações, principiando a ser construído ainda em vida do grande Mestre, de Gramont, que se interessou pelo seu fabrico. Ê a seguinte a sua composição óptica: sistema dispersor realizado com dois prismas de quartzo, de 30° , um dextrógiro, outro levógiro; objectiva do colimador em quartzo, cortado perpendicularmente

ao eixo óptico, levógiro, com o diâmetro de 40^{mm} e a distância focal de 324^{mm}; objectiva da câmara fotográfica constituída por duas lentes talhadas em quartzo, cortado perpendicularmente ao eixo óptico, dextrógiro, com raio de curvatura compensado, de diâmetro igual a 45^{mm} e distância focal igual a 620^{mm}.

Na parte visível do espectro, que este magnífico instrumento também abrange, confirmámos as determinações fotográficas pelo exame directo feito em dois aparelhos de Hilger de grande dispersão: um com quatro prismas e outro de prisma móvel e tambor graduado em comprimentos de onda.

A medição dos clichés foi feita num comparador especial para esse fim construído na casa Pellin.

Fizemos uso de chapas especiais, pancromáticas, anti-halo, que dessensibilizávamos, antes da revelação.

Para o estudo das águas minerais, muito concentradas, utilizou-se, particularmente, um aparelho de quartzo que mandámos construir em Paris e que é muito semelhante ao fulgurador de Gramont, com janela elíptica, tubo capilar e condensador esférico. Quando condensámos feixes luminosos empregámos óptica de quartzo. Fizemos uso duma bateria alemã de jarras de Leyde, especialmente construída, podendo-nos dar, aproximadamente, 0,04 de microfarad. A oscilação da fâisca e conseqüente eliminação de parte do espectro do ar foi obtida, simplesmente, com uma self de uns 4 micro-henrys.

Parece-nos a nossa instalação superior à que possui na Sorbonne o Laboratório de Química Mineral, cujo espectrógrafo, também de Cornu, foi construído por Werlein sob as indicações de Urbain, permitindo a focagem duma grande região do espectro, que se fotografa com perfeita nitidez. Trabalhámos quasi sempre com o índice do prisma na divisão 0 da respectiva escala, a câmara fotográfica com o índice correspondente na divisão 25, o *châssis* indicando 1 divisão à esquerda do observador e a tiragem da objectiva colimatória sendo de 54^{mm}.

Como espectro de comparação utilizámos a liga de Edder. Continuámos a fazer uso da fórmula de interpolação de Hartmann.

* * *

A primeira água mineral portuguesa sobre que fizemos incidir o nosso estudo foi a *água do Gerez*, nascente da Bica, cuja composição química oferece um interesse particular.

Assim, em 1926, depois duma conversa com o falecido Prof. Virgílio Machado e em parte suggestionados pelo convite do Sr. Emílio Dias, feito dois anos antes aos químicos portugueses, pedimos à Empresa das Águas do Gerez para nos enviar 50 litros da sua água, (nascente da Bica); esta amostra foi concentrada, com as necessárias precauções, no Laboratório Químico da Universidade do Porto pelo Prof. Pereira Salgado, que amavelmente a isso se prestou.

Uma parte alíquota da nossa amostra, muito concentrada, foi empregada para o estudo do espectro de fâisca, condensada e oscilante; outra parte sofreu a separação prévia dos elementos alcalino-terrosos e da maior quantidade do sódio e do potássio; efectivamente estes metais, encontrando-se em grande proporção, mascararam os elementos que constituem a mineralização secundária da água, de primordial importância. Para efectuarmos aquela separação evaporámos a água à secura, tratámos o resíduo com ácido clorídrico; evaporámos de novo à secura, e exaurimos pelo álcool ebuliente a 97 graus; evaporámos o soluto alcoólico e aproveitámos o respectivo resíduo levemente clorídrico; utilizámos no exame deste resíduo o espectro de chama.

Ao cabo de várias sessões de trabalho, consagradas à afinação experimental, conseguimos obter espectrogramas perfeitamente satisfatórios, principalmente na região 4000-2500 angstroms.

Inserimos, anexo, um desses espectrogramas, guardando numerosos *clichés* originais que o documentam e comprovam.

Pela sua inspecção e após os cálculos laboriosos de interpolação numérica que executámos, a fim de calcularmos com rigor os comprimentos de onda das principais riscas de que se obteve registo, conclui-se o seguinte, fazendo incidir a nossa atenção sobre as riscas *últimas* dos elementos, que são as de maior sensibilidade:

- 1.º) Na região vermelha do espectro o *lítio* caracterizou-se, com exuberância, pela conhecida risca última 6708,2 e pela

risca, ligeiramente difusa 6103,8, já em pleno alaraz.
Voltámos a encontrá-lo na risca 4132,4;

- 2.º) No amarelo, como sempre, as riscas 5890,2 e 5896,2 do *sódio*;
- 3.º) No verde, as riscas difusas do *potássio* 5340,1 e 5359,9, elemento que se vai adiante ainda evidenciar, no roxo, pela 4047,3, risca célebre por ser a última das últimas, ligeiramente difusa, intensa, e presente no espectro de chama;
- 4.º) No roxo, o *alumínio* forneceu-nos o duplete fundamental 3944,2 e 3961,7, constituído pelas duas riscas últimas dêste metal, acompanhadas às vezes pelas 3933,8 e 3968,6; do cálcio, também riscas últimas;
- 5.º) Entrados no ultra-violete, registámos logo no seu início, as duas riscas últimas do *chumbo*, 3639,7 e 3683,6; em seguida, a meio do espectrograma encontrámos a risca, última das últimas, correspondente à *prata*, 3280,8; a seu lado, a risca mais sensível do *germânio*, 3269,7; após a risca do lítio 3232,8 só longe, em 2852,9 e 2852,2 se nos deparam riscas férteis, estas duas, do *sódio* e do *magnésio*, respectivamente; a seu lado uma risca parasita, da platina do fulgurador e mais duas também provenientes do *sódio* e do *magnésio*.

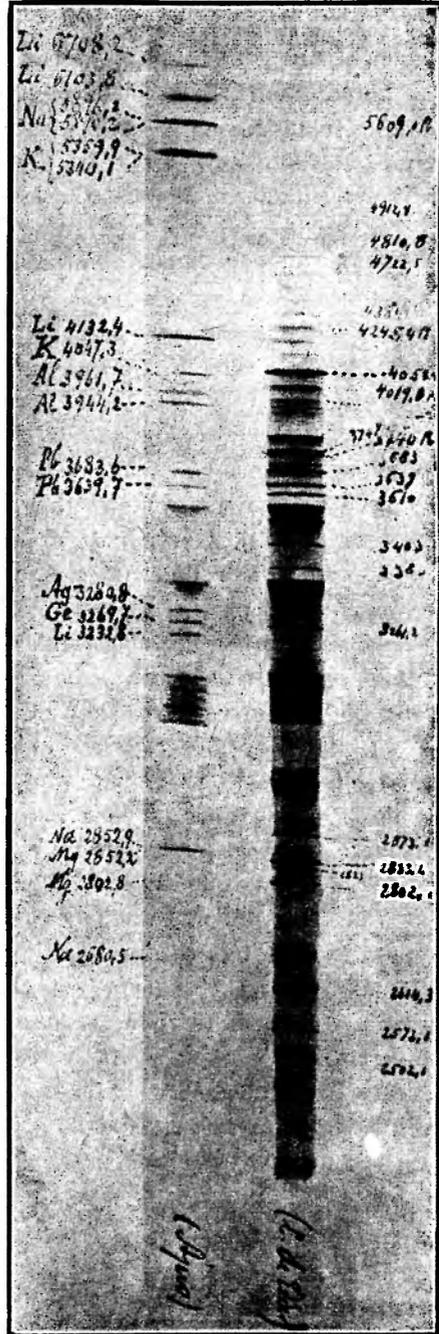
Terminada a leitura do espectrograma completámos o nosso exame espectroquímico com a observação visual directa, método precário que só a título secundário se adopta hoje; o nosso objectivo era o seguinte: a experiência e o conhecimento do grande espectrógrafo Cornu tinham-nos demonstrado que a região mais fecunda é sempre a parte invisível do espectro que vai de 4000 a 2500 angstroms, mas que ela é diferente na caracterização do bário, boro, cézio, cálcio, crómio, lítio, rubídio, estrôncio, urânio e zircónio, não esquecendo que o flúor, o cloro, o brómio, o iodo, o enxôfre e o selénio não se definem em nenhuma região, empregando esta técnica. Eis o resultado da observação directa: No extremo vermelho podem observar-se as duas riscas do potássio 7665,6 e 7699,3, (que não impressionaram a chapa, como é justificável). O azul onde os clichés não fizeram registo da risca última 4602,4, do

lítio, proporcionou-nos, em algumas observações apenas e sempre pouco persistente, a constatação da risca última, 4555,4, do céσιο.

Do exposto se conclui que registámos, espectroquimicamente, a existência na amostra da água do Gerez (Nascente da Bica) que nos foi enviada, a presença dos seguintes elementos: Sódio, potássio, lítio, alumínio, magnésio, germânio (vestígios), chumbo (vestígios), prata (vestígios), céσιο (vestígios).

Os resultados que mencionamos, podendo dar lugar a erradas interpretações, urge saber interpretá-los no seu justo significado.

A espectroquímica das águas minerais veio revelar nesses medicamentos naturais um número de constituintes muito superior ao conhecido. O chumbo tem sido encontrado pela espectrografia, em muitas delas (Chatel Guyon, Luchon, Cauterets, Vichy, etc.); a prata, igualmente. É a primeira vez que se regista a presença do germânio numa água portuguesa, mas os trabalhos de Urbain, de Launay, de Bardet mostram que esse metal considerado tão raro, se en-



contra mais freqüentemente do que se supunha, principalmente nas nascentes que ocorrem nas rochas eruptivas e cristalofilianas (La Bourboule, Vichy, Luxeuil, Santenay) alimentadas por águas profundas. No momento actual há já mesmo hidrólogos que falam do germânio como *indicador*, capaz de revelar se uma água é superficial ou profunda; a constatação que deixamos indicada, feita pela espectrografia, de que é *germanífera* a água do Gerez apoia o modo de ver dos citados hidroquímicos, pois as nascentes gerezianas se encontram nos terrenos antigos, de granito porfiróide.

Estes resultados são bastante interessantes, tanto mais sendo alcançados na primeira vez que se faz a espectrografia hidrológica em Portugal.

Antes de terminar convém salientarmos, que reputamos muito vantajosa a separação química dalguns dos elementos que caracterizámos na água do Gerez, partindo de quantidades consideráveis de depósitos naturais e de extractos aquosos. Na separação química do germânio, a partir das águas de Vichy, empregaram-se 100 kgrs. de resíduos, estando calculado que para obter 1 kgr. dêste depósito eram necessários 2500 litros de água; chegou-se assim a separar, destes 250.000 litros, cêrca de 6 centigramas de óxido de germânio.

Por fim devemos referir o modo como interpretámos as dúvidas suscitadas pelo Sr. Emílio Dias, em sua análise da água do Gerez de 1884, dúvidas que se repetiram em outros ensaios químicos e fizeram objecto dum apêlo à Academia das Ciências de Lisboa, em 1924, agora repetido em 1928. Por informações directas, constantes de carta do Sr. Emílio Dias, confirma êste senhor a nossa suposição de que a risca observada por êle era no alaranjado, na região da risca 6103,8, do lítio (bem distinta da famosa risca vermelha do lítio, 6708,2). Essa risca, no alaranjado, impressionou acentuadamente os nossos clichés, apresentando-se mesmo difusa, como um feixe de riscas, em virtude do pequeno poder separador do aparelho, na região que se considera; nas riscas que aí concorrem devem figurar, embora fugazes, a 6021 do germânio e a 6213,4 do céσιο. Foi, pois, esta região que decerto suscitou a atenção dos observadores.

O azoto aminado do sangue humano

I — A Determinação quantitativa do azoto aminado no sangue ⁽¹⁾

POR

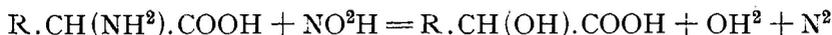
Elisio Milheiro

1.º Assistente da Faculdade de Medicina do Pôrto

A — IDEA GERAL SÔBRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO AZOTO AMINADO

O azoto aminado pode determinar-se por dois métodos fundamentais, os quais têm diversas variantes, conforme a natureza do líquido a analisar: são êles o método de Van Slyke e o de Sorensen.

O método de Van Slyke ⁽²⁾ funda-se na acção do ácido azotoso sôbre os compostos aminados. O ácido azotoso, reagindo com a função amina, põe em liberdade o seu azoto segundo a equação:



em que $R.CH(NH^2).COOH$ representa duma maneira geral um ácido aminado e $R.CH(OH).COOH$ o ácido-alcool correspondente.

O volume de azoto libertado, depois de corrigido à temperatura e pressão normais, diz-nos a quantidade de azoto aminado que entrou em reacção. Como se vê na equação, esta quantidade é igual a metade do azoto que aparece no estado gasoso.

Van Slyke construiu para esta operação um aparelho especial; à falta dele pode empregar-se um ureómetro de grande capacidade.

A sua técnica consiste, em resumo, no seguinte: Introduce-se no aparelho de Van Slyke ou num ureómetro apropriado uma quantidade determinada do líquido a analisar; introduz-se depois uma

(¹) Comunicação feita à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto) em 7 de Julho 1927.

(²) Van Slyke — A method for quantitative determination of aliphatic amino-groups. — *J. Biol. Chem.* t. 9 (1911) pág. 185 a 204. The quantitative determination of aliphatic amino-groups. — *J. Biol. Chem.* t. 12 (1912) pág. 275 a 284.

solução dum azotito e em seguida um ácido que liberta o ácido azotoso; faz-se absorver o bióxido de azoto formado por uma solução alcalina de permanganato de potássio; toma-se nota do volume de azoto e fazem-se as necessárias correcções de temperatura e pressão. Mais adiante diremos quais os pormenores da técnica que temos aplicado no caso especial do sangue.

Este método tem como inconvenientes libertar o azoto amoniacal e parte do da ureia. Contudo, como adiante veremos, a libertação de azoto do amoníaco não tem importância para o caso especial do sangue. Quanto ao azoto ureico do sangue, diz o autor do método que, nas condições da técnica empregada por êle, só é libertado na proporção de 3 0/0, sendo a sua libertação proporcional ao tempo que dura a operação. Este facto obriga a duas determinações sucessivas, depois de períodos iguais de reacção: a primeira para determinar o azoto aminado e a parte do da ureia que se liberta nas condições da experiência e a segunda para vêr a quantidade de azoto ureico libertado, quantidade que servirá de correcção à primeira determinação.

Segundo Van Slyke, o azoto aminado em posição α reage quantitativamente em 5 minutos à temperatura de 20°, ao passo que em outras posições (por exemplo, a segunda posição aminada da lisina) precisa de meia hora à mesma temperatura.

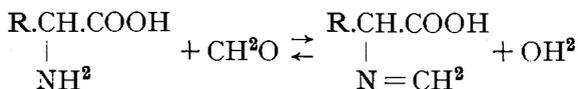
O amoníaco e a metil-amina só atingem a reacção quantitativa ao fim de uma hora e meia a duas horas; a ureia precisa de oito horas (em uma hora dá cerca de 50 0/0 do seu azoto); as aminò-purinas e aminò-pirimidinas precisam de duas a cinco horas.

Todos os ácidos aminados provenientes da hidrólise dos proteicos reagem quantitativamente por todo o seu azoto, excepto: o triptofano, que reage por metade; a histidina, que reage por um têtço; a arginina, que reage por um quarto; a prolina e a oxiprolina, que não reagem.

O método de Sørensen ⁽¹⁾ empregado primeiramente por Ronchèse ⁽²⁾ na determinação do amoníaco, funda-se na acção do formol sobre a função amina, segundo a seguinte equação:

⁽¹⁾ Sørensen — Études enzymatiques — *C. R. Lab. Carisberg* — t. 7 (1907) — pág. 1 a 57.

⁽²⁾ Ronchèse — Nouveau procédé de dosage de l'ammoniaque. *Bul. Soc. Chim. de France* — 1907 — t. 1.º — pág. 900 a 905.



Esta reacção é reversível, o que obriga a empregar uma quantidade de formol muito superior à teórica para que a transformação seja completa.

A função amina tem reacção alcalina, mas depois da acção do formol o seu hidrogénio é substituído pelo radical =CH² que tem reacção neutra. Há, portanto, uma diminuição de alcalinidade, correspondente à quantidade do azoto aminado que entrou em reacção, diminuição essa que se traduz por um aumento de acidez se o líquido tiver sido previamente neutralizado, o que se costuma fazer na prática corrente.

Este método, de que mais adiante mostraremos pormenorizadamente a técnica que aconselhamos para o sangue, applica-se dum modo geral da seguinte maneira: Toma-se uma quantidade determinada do líquido a analisar e neutraliza-se em presença da fenolftaleína; lança-se em seguida formol previamente neutralizado à fenolftaleína em quantidade suficiente para fazer reagir todo o azoto aminado; neutraliza-se com um soluto alcalino titulado. A quantidade de solução alcalina empregada nesta última neutralização corresponde à quantidade de azoto aminado, tendo em vista os equivalentes (um equivalente-grama de álcali corresponde a 14 gramas de azoto).

O método de Sorensen tem um dos inconvenientes do de Van Slyke: a reacção também se dá com o amoníaco, e neste caso tão rapidamente como com o azoto aminado. Por esse motivo, num líquido em que haja os dois grupos de compostos azotados o resultado obtido corresponde à sua soma e não ao azoto aminado só. Este inconveniente, porém, como já dissemos a propósito do método de Van Slyke e como veremos mais adiante, não tem importância no caso do sangue. Quanto ao azoto da ureia, que é em parte libertado pelo método do ácido azotoso, esse não reage com o formol, o que representa uma vantagem para o último método no caso do sangue ou doutro líquido em que a ureia exista.

Mas tem outro inconveniente que não tem o método de Van Slyke: Nem sempre o grau de acidez resultante da adição de for-

mol corresponde rigorosamente à quantidade de azoto aminado. Se nuns casos é igual, noutros casos a quantidade obtida por êste método é inferior à verdadeira. As diferenças observadas dependem da natureza dos ácidos aminados e da sua concentração no líquido sujeito à análise; duma maneira geral as duas quantidades, verdadeira e observada, são tanto mais diferentes quanto menor fôr a concentração do azoto aminado. Quanto à natureza das substâncias que entram em reacção, a glicocola dá sempre uma quantidade aproximada da teórica, mas os outros ácidos aminados afastam-se mais ou menos dessa quantidade se não tomarmos as precauções necessárias para evitar que êsse facto se dê.

Há ainda os métodos colorimétricos de Harding e Mac Lean (1), e de Folin (2) que supomos não terem ainda sido empregados por ninguém, a não ser pelos seus autores.

O primeiro funda-se na reacção da ninidrina. Para efectuar a determinação, trata-se o líquido a analisar por hidrato de tricetó-hidrindeno, que dá com os ácidos aminados uma coloração azul, e compara-se a intensidade dessa coloração com um padrão em que se fêz a mesma reacção com uma quantidade conhecida dum ácido aminado. O ácido aminado mais próprio para padrão, segundo os autores do método, é a alanina, que empregam a 1 0/10. Convém juntar ao padrão um pouco de piridina pura, acabada de destilar.

O de Folin funda-se em fazer actuar o ácido β -naftoquinonó-sulfónico sobre o líquido a analisar. Os ácidos aminados dão com êste reagente uma coloração vermelha, cuja intensidade varia com a concentração do azoto aminado.

Faz-se a determinação comparando a intensidade obtida com a dum padrão de título conhecido, como no método de Mac-Lean. O ácido aminado empregado no soluto-padrão é a glicocola.

B— APLICAÇÃO IMEDIATA DÊSTES MÉTODOS AO SANGUE OU AO SÔRO

Os métodos de determinação do azoto aminado não podem ser applicados imediatamente ao sangue ou ao sôro. O sangue e o sôro são muito ricos em albuminóides e estes são constituídos, pelo menos na sua grande maior parte, por ácidos aminados, como é do conhecimento de todos. Portanto, é lógico supor que a applicação

(1) Harding e Mac Lean — A colorimetric method for the estimation of amino-acid α -nitrogen, *J. Biol. Chem.* t. 20 (1915) pág. 217 a 230 e 24 (1916) pág. 503 a 517.

(2) Folin — A new colorimetric method for the determination of the amino-acid nitrogen in blood — *J. Biol. Chem.* t. 51 (1922) pág. 377 a 391.

imediate dos métodos nos dará números superiores aos verdadeiros, em virtude da possibilidade de os reagentes actuarem também sobre o azoto proteico. E' o que se verifica.

Já em 1913 Labbé e Debré ⁽¹⁾ tinham notado que o azoto titulado pelo formol no sôro sanguíneo, tanto do homem como do coelho, era sempre em quantidades bastante elevadas (0,3 a 0,5 gr, por litro). Essas quantidades não estavam em harmonia com as quantidades prováveis de azoto aminado do sangue, porque, embora este azoto ainda não tivesse sido determinado duma maneira precisa (Delaunay nessa altura ainda não tinha publicado os resultados dos seus trabalhos nesse sentido), supunha-se que existiria em quantidades muito menores que essas.

Continuando a trabalhar nesse assunto, verificaram os mesmos investigadores ⁽²⁾ que, se os albuminóides fôsem precipitados, o líquido de filtração apresentava um índice de formol muito mais pequeno que o sôro, podendo em alguns casos chegar mesmo a desaparecer. Fizeram para isso a coagulação pelo calor em presença de ácido acético ou tricloracético e o tratamento a frio por este último reagente e pelo metafosfato de sódio e alcool e empregaram ainda o alcool-éter e o reagente de Esbach; pelos primeiros processos ficava ainda no líquido uma pequena quantidade de azoto que reagia com o formol, ao passo que pelos dois últimos (alcool-éter e reagente de Esbach) o líquido filtrado apresentava um índice de formol nulo. Em compensação, operando nos precipitados obtidos, encontravam uma quantidade de azoto sensivelmente igual à que tinha desaparecido.

Estes resultados podiam ser interpretados de duas maneiras: ou os ácidos aminados existem no sôro nas quantidades encontradas por Labbé e Debré e são arrastados no precipitado albuminóide por precipitação ou adsorção, ou os albuminóides do sôro também reagem com o formol. Vamos ver que é esta última interpretação que corresponde à realidade dos factos.

⁽¹⁾ Labbé e Debré — Formol-titration du sérum et des humeurs — *C. R. Soc. Biol.* t. 74 (1913 — 1.º) pág. 199 a 200.

⁽²⁾ Labbé e Debré — Causes de la formol-titration du sérum sanguin — *C. R. Soc. Biol.* t. 74 (1913 — 1.º) pág. 289 a 291. Facteurs influençant la formol-titration du sérum sanguin — *C. R. Soc. Biol.* t. 74 (1913 — 1.º) pág. 563 a 565.

Obermayer e Willheim ⁽¹⁾ verificaram que alguns albuminóides reagem com o formol, mesmo fora da presença de amoníaco ou ácidos aminados livres aos quais pudesse ser atribuída a reacção.

Chegaram mesmo a determinar a relação $\frac{N \text{ total}}{N \text{ do formol}}$, que é variável dum albuminóide para outro; na soroalbumina é de 12, ao passo que na soroglobulina é de 21,5. Ora estes números estão mais ou menos em harmonia com a relação que existe entre o índice de formol do sôro e o seu azoto total.

Por outro lado Kossel e Gawrilow ⁽²⁾, tendo tratado pelo formol diversos albuminóides cujos produtos de hidrólise se conheciam já completamente ou pelo menos em grande parte, notaram que a reacção é positiva em todos aqueles que contêm lisina e negativa nos que não têm êste ácido aminado, mesmo que tenham o núcleo da guanidina.

Os resultados obtidos por Obermayer e Willheim estão em harmonia com os destes últimos autores. Já dissemos mais atrás que o índice $\frac{N \text{ total}}{N \text{ do formol}}$ na albumina é de 12, ao passo que na globulina é de 21,5. Na verdade, era de esperar que assim fôsse, porque a quantidade de lisina até hoje encontrada na primeira é quasi o dôbro da que foi encontrada na segunda. (Na soroalbumina do cavalo encontrou-se uma percentagem de lisina de 11,08 por cento, ao passo que na soroglobulina a percentagem encontrada é de 6,75).

O resultado positivo do índice de formol nos albuminóides na constituição dos quais entra a lisina, supomos que será devido ao facto de esta substância ser um ácido diaminado.

Segundo a hipótese hoje admitida, os ácidos aminados, para formarem a molécula proteica, combinam-se entre si por ligação da função *ácido* de um à função *amina* do immediato, nas condições seguintes:

⁽¹⁾ Obermayer e Willheim — Ueber formoltitrimetrische Untersuchungen an Eiweisskörpern — *Bioch. Zeitsch.* 38 (1912), pág. 331 a 343; in *Journ. Phys. Path. Gén.* 14 (1912), pág. 850. *Bioch. Zeitsch.* 50 (1913), pág. 369 a 385; in *Journ. Phys. Path. Gén.* 15 (1913), pág. 1.201.

⁽²⁾ Kossel e Gawrilow — Weitere Untersuchungen über die freien Amidogruppen der Proteinstoffe. *Zeitsch. f. phys. Chem.* 81 (1912), pág. 274 a 279; in *Journ. Phys. Path. Gén.* 15 (1913), pág. 693 a 694.

(A técnica empregada no método de Sørensen foi a que apresentaremos no trabalho próximo).

Como se vê, a quantidade de azoto doseado por qualquer dos métodos no sôro intacto é 8 a 9 vezes maior que a existente no mesmo sôro privado dos seus albuminóides.

Em vista disto, só podemos aplicar os métodos de dosagem ao sangue depois de êste estar desalbuminado.

C — A DESALBUMINAÇÃO DO SANGUE E DO SORO

Os autores que têm trabalhado sôbre os ácidos aminados do sangue têm empregado geralmente, como processo de desalbuminação, a precipitação pelo metafosfato de sódio em meio ácido, algumas vezes o ácido tricloracético e raras vezes alguns outros reagentes.

Nas nossas experiências fizemos também a coagulação pelo calor em meio neutro ⁽¹⁾, em presença de grandes quantidades de sulfato de sódio, processo êsse que supomos não ter sido utilizado até agora por ninguém no que respeita à determinação do azoto aminado. Não encontrámos diferenças sensíveis nos resultados numéricos obtidos, do que concluimos que êste processo pode ser utilizado quando se não puder lançar mão doutro. Se o não adoptamos nas nossas determinações é unicamente porque é mais demorado que os processos de precipitação a frio, que são, a bem dizer, instantâneos.

Operávamos da seguinte maneira : Deitávamos 20^{cc} de sangue fluido (acabado de colher ou oxalatado) num copo de filtração onde previamente tínhamos lançado uns 20 gramas de sulfato de sódio cristalizado. Púnhamos o copo a banho-maria fervente. Quando a coagulação dos proteicos era completa, o que se conhecia pela falta de coloração do líquido que sobrenadava, retirávamo-lo do banho-maria, deixávamos arrefecer, lançávamos o conteúdo numa proveta de 50^{cc}, tendo o cuidado de lavar bem o copo e aproveitar a água de lavagem, e juntávamos água até ao traço. Depois filtrávamos e operávamos em 25^{cc} do filtrado, correspondentes a 10 ^{cc} de sangue.

(1) Escusado será dizer que a coagulação a quente, a ser empregada, tem de ser em meio neutro ou muito levemente ácido, porque em meio francamente ácido pode dar origem a um aumento do azoto aminado livre, em virtude duma possível hidrólise dos proteicos.

O processo que temos empregado para a desalbuminação tem sido a precipitação pelo ácido tricloracético.

Este reagente satisfaz a tôdas as condições necessárias: precipita totalmente os albuminóides; o líquido fica perfeitamente incolor, o que é de grande vantagem para a aplicação do método do formol; os ácidos aminados não são precipitados por êle nem arrastados no precipitado albuminóide por adsorção. Esta última condição, que é absolutamente necessária, já foi verificada por Greenwald (1), por Bock (2), por Slosse (3), e nós também tivemos ocasião de a verificar juntando a diversas amostras de sangue e de sôro quantidades conhecidas de glicocola, que depois da precipitação apareciam no filtrado em percentagens que correspondiam sensivelmente às quantidades adicionadas. Apresentamos os resultados de duas dessas experiências, a primeira feita com sangue de boi e a segunda com sôro humano.

1.ª	
Azoto aminado no sangue	61,6
Azoto aminado no sangue adicionado de glicocola.	126
Percentagem de glicocola encontrada, em azoto.	64,4
Percentagem de glicocola adicionada, em azoto.	63
2.ª	
Azoto aminado no sôro	72,8
Azoto aminado no sôro adicionado de glicocola	142,8
Percentagem de glicocola encontrada, em azoto	70
Percentagem de glicocola adicionada, em azoto.	70

Os números representam miligramas de azoto aminado por litro. As determinações foram feitas pelo método do formol, segundo a técnica que descreveremos no trabalho seguinte.

Como se vê pelos resultados, as diferenças encontradas são nulas ou muito pequenas e quando existem podem muito bem ser tomadas à conta de erros experimentais, tanto mais tratando-se de substâncias que aparecem em percentagens tam diminutas.

(1) Greenwald — The estimation of non-protein nitrogen in blood — *J. Biol. Chem.* 21 (1915), pág. 61 a 68.

(2) Bock — The estimation of amino-acid nitrogen in blood — *J. Biol. Chem.* 28 (1916), pág. 357 a 368.

(3) Slosse — Considérations sur la présence des amino-acides dans le sang — *Arch. Int. Phys.* 18 (1921), pág. 242 a 249.

Dos outros precipitantes, o mais empregado tem sido, como já dissemos, o metafosfato de sódio em meio ácido. Dizem Hiller e Van Slyke ⁽¹⁾ que êste reagente em geral não retém os ácidos aminados no precipitado, mas que nos produtos da hidrólise da caseína, por exemplo, retém cêrca de 11 %.

Quanto ao alcool que, como já vimos mais atrás, deixa passar no filtrado algum azoto aminado, diz Bock ⁽²⁾ que o não deixa passar todo. Segundo Hiller e Van Slyke, retém cêrca de 30 %.

D — A DETERMINAÇÃO DO AZOTO AMINADO NO SANGUE DESALBUMINADO.

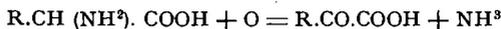
1.º — *A existência de amoniaco.*

Depois de desalbuminado o sangue pode-se-lhe aplicar qualquer dos dois métodos de que já falámos.

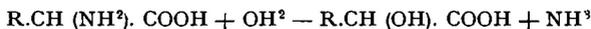
Todos aqueles que até hoje têm efectuado trabalhos sôbre os ácidos aminados do sangue têm feito a separação entre o azoto aminado e o amoniacal antes da aplicação dos métodos de dosagem. Na realidade, assim tem de ser num líquido que contenha azoto sob essas duas formas, porque os métodos empregados não nos dão só o azoto aminado, mas também o azoto amoniacal em totalidade (formol) ou parcialmente (ácido azotoso).

Ora o sangue tem sido considerado como um líquido contendo amoniaco e ácidos aminados, sendo o amoniaco o predecessor da ureia e o intermediário entre esta substância e os ácidos aminados.

Com efeito, a formação da ureia é explicada da seguinte maneira: Os ácidos aminados do sangue, provenientes da digestão dos albuminóides no tubo digestivo ou da desintegração dos do organismo, são desaminados por oxidação ou por hidrólise, libertando amoniaco e transformando-se num ácido-acetona ou num ácido-alcool, segundo as seguintes equações :



ou



⁽¹⁾ Hiller e Van Slyke — A study of certain protein precipitants. — *J. Biol. Chem.* 53 (1922), pág. 253 a 267.

⁽²⁾ Bock — *Loc. cit.*

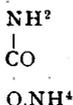
O amoníaco formado combina-se com ácido carbónico de sangue :



transformando-se em carbonato de amónio, o qual, por desidratação, se transforma em ureia :



transformação esta que se faz ou por uma só vez, ou passando pelo produto intermédio, o carbamato de amónio :



O amoníaco não seria todo ureificado; uma parte subsistiria e seria destinada a neutralizar os produtos ácidos do sangue, provenientes da desassimilação ou da absorção intestinal. Estas ideas estavam apoiadas no facto de o amoníaco da urina aumentar paralelamente à acidez do mesmo líquido.

Mas, à medida que se têm feito mais trabalhos sôbre o amoníaco do sangue, empregando métodos de determinação mais rápidos e mais perfectos, as quantidades encontradas têm sido cada vez menores, desde Delaunay (1), para não irmos a trabalhos mais antigos, que encontrou 8 a 12^{mgr} por litro, até às investigações mais recentes, que mostram que no sangue acabado de colher a percentagem de amoníaco é apenas de alguns décimos de miligrama por litro. Se se têm encontrado maiores percentagens, é isso devido à sua formação fora dos vasos. Não se sabe qual é a substância que o gera, mas sabe-se que a sua quantidade é pequeníssima e que vai aumentando com o tempo que medeia entre a colheita do sangue e o seu tratamento pelos reagentes.

Vários autores tinham já notado que o amoníaco do sangue se apresenta em quantidades tanto maiores quanto maior fôr o espaço de tempo que leva a fazer a análise. Contudo, a quantidade que lhe attribuíam era sempre de alguns miligramas por litro, geralmente mais de 10.

(1) Delaunay — Sur l'azote restant du plasma de quelques vertébrés — *C. R. Soc. Biol.*, t 74 (1913), pág. 641 a 642.

Barnett ⁽¹⁾, porém, libertando o amoníaco rapidamente e logo após a colheita do sangue, verificou que sua percentagem máxima era 0,5 mgr. por litro, passando a cerca de 1 mgr. meia hora depois. Este autor e Addis ⁽²⁾ atribuem ao amoníaco sanguíneo uma origem intestinal, pelo menos em parte, porque a sua quantidade aumenta por administração de ureia e porque o aumento é menos pronunciado no caso de estarem laqueados os vasos do intestino.

Parnas ⁽³⁾, nas suas experiências e nas que fez com Klisiecki, verificou que um minuto depois da colheita a quantidade de amoníaco do sangue é de 0,3 mgr. por litro (a operação fazia-se em cinco minutos), sendo 4 horas depois de 1,5 mgr. e aumentando sempre até cerca de 20 mgr.

Fontès e Yovanovitch ⁽⁴⁾ chegaram mesmo a admitir a hipótese de não existir amoníaco no sangue, tão pequena é a sua quantidade à análise imediata e tão rápido é o seu aumento. Estes autores, fundando-se nas experiências de Parnas e Heller, que viram que o amoníaco vai aumentando no sangue até que este atinge um pH de 9,3 ⁽⁵⁾, fizeram a sua determinação deslocando-o pelo carbonato de lítio a $\frac{1}{20}$ da saturação, concentração esta que eleva o pH do sangue a 9,2 isto é, a uma reacção próxima daquela à qual a formação do amoníaco atinge o mínimo. Nestas condições, verificaram: que a quantidade de amoníaco é de cerca de 0,1 mgr. por litro no sangue arterial e ainda menor no sangue venoso; que se se demorar o tratamento a quantidade aumenta, mais no sangue venoso do que no arterial, sendo ao fim de uma hora de cerca de 1 mgr. no último e de mais de 2 mgr. no primeiro.

Sendo tão pequena a quantidade do amoníaco no sangue, temos de admitir para o amoníaco da urina uma origem diferente daquela que até agora lhe temos atribuído — o metabolismo incompleto dos azotados, com o fim de neutralizar os produtos ácidos da desassimilação — e ainda um novo local de formação — o rim.

Já em 1921 Nash e Benedict ⁽⁶⁾ admitiram a hipótese da formação do

⁽¹⁾ Barnett — The micro-titration of ammonia, with some observations on normal human blood. *J. Biol. Chem.* t. 29 (1917), pág. 459 a 462.

⁽²⁾ Barnett e Addis — Urea as source of blood ammonia. *J. Biol. Chem.*, t. 30 (1917), pág. 41 a 46.

⁽³⁾ Parnas — Uber Ammoniakgehalt und Ammoniakbildung im Blute. *Bioch. Zeitsch.* 169 (1926), pág. 255 a 265. Existe-t-il des sels ammoniacaux dans le sang circulant? *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 9 (1927), pág. 76 a 90.

⁽⁴⁾ Fontès e Yovanovitch — Sur l'absence probable d'ammoniaque dans le sang artériel circulant. *C. R. Soc. Biol.*, t. 92 (1925), pág. 1406 a 1408. Sur l'absence probable d'ammoniaque dans le sang veineux circulant. *C. R. Soc. Biol.*, t. 93 (1925), pág. 271 a 272. Existe-t-il des sels ammoniacaux dans le sang? *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 7 (1925), pág. 1044 a 1055; t. 8 pág. 497 a 500.

⁽⁵⁾ Parnas e Heller verificaram que no sangue fora dos vasos se vai formando amoníaco, lentamente a principio, depois com mais intensidade, atinge um máximo quando o pH é de 8,1 e em seguida afrouxa lentamente até que o pH atinge 9,3, a partir do que o aumento é mínimo. É interessante este facto, que mostra que a formação do amoníaco deve ser de origem diastásica.

⁽⁶⁾ Nash e Benedict — The ammonia content of blood, and its bearing on the mechanism of acid neutralization in the animal organism. *J. Biol. Chem.*, t. 48 (1921), pág. 463 a 488. Note on the ammonia content of blood. *J. Biol. Chem.*, t. 51 (1922), pág. 183 a 185.

amoniaco urinário no rim, pelo menos daquela parte que o organismo produz com o fim de neutralizar os produtos ácidos. Apoiavam-se êles, ao apresentar esta hipótese, nos factos seguintes :

1.º — O amoniaco do sangue não aumenta pela laqueação dos ureteres ou pela extirpação dos dois rins.

2.º — Não aumenta pela injecção de ácidos (Bliss ⁽¹⁾), repetindo e comentando essas experiências, diz que aumenta, embora pouco).

3.º — O sangue da veia renal é mais rico em amoniaco do que o da artéria correspondente, ao contrário do que succede nos vasos dos outros órgãos e ao contrário do que seria de esperar se no rim houvesse excreção sem elaboração. Êste facto foi confirmado por Loeb e seus colaboradores ⁽²⁾ e por Bliss.

4.º — Nos casos de lesão renal simples (sem perturbação do figado ou de qualquer outro órgão) há diminuição do amoniaco urinário, com diminuição paralela da reserva alcalina do sangue.

Segundo a sua opinião, isto só pode ser explicado attribuindo ao amoniaco urinário uma origem renal.

Ambard e Schmid ⁽³⁾, embora afirmando que o amoniaco existe sempre no sangue, são também de opinião que a quasi totalidade do que aparece na urina é de elaboração renal, sendo a ureia o seu precursor. Dão como causa próxima da sua formação ⁽⁴⁾ o aumento da concentração dos iões H, que provoca por um lado a formação de amoniaco e por outro o abaixamento do limiar dos iões Na e K : se a quantidade de amoniaco formado provocar um abaixamento sufficiente de cH, os limiares de Na e K ficam normais ; se o amoniaco fôr insufficiente, êsses limiares descem e os ácidos são então neutralizados pelos iões respectivos, que são eliminados.

Os resultados dêstes trabalhos não vêm, como à primeira vista se poderia supor, abalar as ideas até hoje seguidas sôbre a desassimilação azotada, no que diz respeito à formação de ureia. Admitido como está que o figado tem o papel principal tanto na desaminação como na ureificação do amoniaco formado, o que temos de concluir dos resultados acima é que essas duas transformações se realizam logo uma após outra, não dando tempo a que o amoniaco possa ser lançado na circulação. As pequenas quantidades de amoniaco do sangue, a ser verdadeira a sua existência, podem ser explicadas por pequenas fracções provenientes quer do figado, mas que escapassem à ureificação, quer dos outros órgãos, que nós sabemos terem também, embora em menor grau que o figado, as funções desaminante e ureiogénica.

(1) Bliss — The site of ammonia formation and the prominent rôle of vomiting in ammonia elimination. *J. Biol. Chem.* t. 67 (1926), pág. 109 a 140.

(2) Loeb, Atchley e Ethel Benedict — Observations on the origin of urinary ammonia. *J. Biol. Chem.*, t. 60 (1924), pág. 491 a 495.

(3) Ambard e Schmid — Formation de l'ammoniaque par le rein. *C. R. Soc. Biol.*, t. 86 (1922), pág. 604 a 606.

(4) Ambard e Schmid — Du mécanisme de la neutralisation des acides sécrétés par les reins. *C. R. Soc. Biol.*, t. 86 (1922), pág. 864 a 866.

Em vista disto, a quantidade de azoto obtida pelos métodos de determinação do azoto aminado sem libertação prévia do amoníaco pode ser praticamente considerada como azoto aminado, porque uma diferença de alguns décimos de miligrama representa um erro relativamente muito pequeno em quantidades que andam por dezenas de miligramas; o que é preciso é operar imediatamente, para não dar tempo a que se forme grande quantidade de amoníaco.

2.º — Escolha do método de dosagem.

Qualquer dos dois métodos citados se pode empregar com resultados satisfatórios.

Nas nossas determinações temos empregado o método de Sorensen, com os cuidados de técnica que mencionaremos no trabalho seguinte e que são indispensáveis para se obter um resultado exacto. Quanto ao método de Van Slyke, que é duma técnica mais complicada, temo-lo empregado só a título de confronto.

Método de Van Slyke ⁽¹⁾ — Dêste método não temos técnica pessoal. Limitámo-nos a aplicar ao sangue a técnica aconselhada por Bierry e Feuillie ⁽²⁾. Operamos da seguinte maneira:

Tomamos 20 c. c. de sangue e tratamo-lo por igual volume de ácido tricloracético a 25 0/0. Filtramos por filtro sêco. Num ureómetro de grande capacidade ⁽³⁾, cheio e invertido sôbre uma tina de mercúrio, introduzimos 20 c. c. do filtrado (correspondentes a 10 c. c. de sangue) previamente neutralizado em presença da fenoltaleína. Introduzimos em seguida e cada reagente por sua vez, 15 c. c. de azotito de sódio a 30 0/0 em água destilada e fervida e 4 c. c. de ácido acético cristalizável. Agitamos durante 5 minutos. Expulsamos os reagentes por uma lavagem prolongada com água e fazemos absorver o bióxido de azoto formado por uma solução alcalina

⁽¹⁾ Para o método original de Van Slyke aplicado ao sangue, vêr Van Slyke e Meyer — The amino-acid nitrogen of the blood. Preliminary experiments on protein assimilation — *J. Biol. Chem.*, t. 12 (1912), pág. 399 a 410.

⁽²⁾ Bierry, Feuillie, Hazard e Ranc — Dosage des acides aminés. *C. R. Soc. Biol.*, t. 75 (1913), pág. 129 a 131.

⁽³⁾ Temos empregado o ureómetro do Prof. Aguiar, modelo grande, próprio para as determinações em grandes quantidades de líquidos.

de permanganato de potássio (permanganato de potássio — 30 gr.; potassa cáustica — 23 gr.; água destilada — um litro). Passamos o ureómetro para uma tina com água, lemos o volume de azoto e fazemos as necessárias correcções. A cada centímetro cúbico de azoto, depois da correcção de volume, correspondem 62,5 mgr. de azoto aminado por litro de sangue ⁽¹⁾.

Antes da operação ensaiamos sempre os reagentes nas condições da técnica seguida, para ver se eles libertam azoto. Quando este facto se dá, fazemos a correcção devida.

Método do formol — Já mostramos em que consiste. Vamos agora mostrar quais as regras a que é preciso obedecer para o caso do sangue.

Já dissemos que o método do formol dá resultados inferiores aos verdadeiros quando a concentração dos ácidos aminados fôr pequena. Com a glicocola as diferenças de concentração têm pouca importância; mas no sangue há muitos ácidos aminados além deste.

Sørensen ⁽²⁾ já notou este inconveniente, que depois foi confirmado por Maillard ⁽³⁾. Estes investigadores aconselham a dosagem ou em líquidos concentrados, ou levando a operação até uma alcalinidade franca.

Segundo Sørensen, deve operar-se em soluções concentradas ou fazendo as titulações até pH = 9,7. Mas esta reacção corresponde a uma coloração muito intensa da fenolfaleína, de modo que não se pode precisar bem o termo de reacção; quanto à timolfaleína, que vira a um pH um pouco mais elevado que a fenolfaleína, o seu emprego não é prático em virtude da sua quasi insolubilidade no alcool diluído, o que dificulta a comparação das cores.

No sangue, em que a concentração já é pequena e além disso tem ainda de ser diminuída no acto da desalbuminação, só podemos

(1) Como já dissemos, o azoto libertado corresponde ao dôbro do azoto aminado que entra em reacção. Ora um litro de azoto pesa 28:22,4 gr., ou seja 1,25 gr.; um centímetro cúbico pesará, portanto, 0,00125 gr. ou 1,25 mgr. Como só metade do azoto libertado provém do azoto aminado, a cada centímetro cúbico corresponderão 0,625 mgr. deste último, no liquido sujeito a análise. Tendo operado em 10 c. c. de sangue, o azoto aminado correspondente a um litro de sangue será 62,5 mgr. por cada centímetro de azoto do ureómetro.

(2) Sørensen — Études enzymatiques — *C. R. Lab. Carlsberg.*, t. 7 (1907), pág. 1 a 57.

(3) Maillard — Sur le virage de la phénolphthaléine dans le dosage des acides aminés par la méthode au formol — *C. R. Biol.*, t. 76 (1914), pág. 809 a 812.

obter uma solução concentrada por evaporação do líquido, o que se torna fastidioso. Em vista disso, resolvemos operar com uma coloração muito forte da fenolftaleína, isto é, a um pH mais elevado do que o obtido com a coloração rósea leve a que é costume levar o líquido nas aplicações do método do formol e nas aplicações vulgares de acidimetria.

CONCLUSÕES

- 1.^a — Os métodos de determinação do azoto aminado não podem ser aplicados directamente ao sangue, porque os reagentes actuam também sobre o azoto proteico.
- 2.^a — O ácido trichloracético é dum emprêgo cómodo e satisfaz a todas as condições necessárias à desalbuminação do sangue para a determinação do azoto aminado.
- 3.^a — Nas determinações do azoto aminado do sangue não é preciso fazer correcção para o azoto amoniacal, desde que se opere imediatamente depois da colheita do sangue.
- 4.^a — Na aplicação do método do formol à determinação do azoto aminado do sangue convém levar o líquido até uma coloração intensa da fenolftaleína.

L'AZOTE AMINÉ DU SANG HUMAIN

I — *Le dosage de l'azote aminé du sang*

A — Description des méthodes de Van Slyke et de Sørensen et leurs sources d'erreur. Description plus sommaire des méthodes colorimétriques de Harding et de Folin.

B — Les méthodes de dosage ne peuvent être appliquées directement au sang ou au sérum à cause de l'erreur due aux protéiques. Il nous semble que la réaction avec les protéiques est due à la lysine, parce qu'elle est un diaminé; les diaminés à noyau guanidine ne réagiraient pas, puisque la guanidine, à notre avis, est plutôt une amide, à côté de l'urée.

En appliquant les méthodes directement au sang ou au sérum, on a 8 à 9 fois plus d'azote qu'après désalbumination.

C — Nous désapprouvons la désalbumination à chaud en milieu acide, parce qu'on risque d'hydrolyser les protéiques. Nous la conseillons à chaud *sans addition d'acide*, avec un poids égal de sulfate de sodium, ou bien à *froid* par un volume égal d'acide trichloracétique à 25 %; dans ces conditions, on élimine par filtration les protéiques, ceux-ci ne retenant pas l'azote aminé.

D — D'après quelques investigateurs, qui sont cités, il y a dans le sang circulant

très peu d'ammoniaque, celle-ci augmentant dans le sang hors des vaisseaux (donc, l'ammoniaque urinaire est d'origine rénale). Partant, nous pouvons faire le dosage sans la correction d'ammoniaque, en opérant immédiatement après la prise du sang; l'erreur sera inférieure à 0,5 mgr. de N par litre. Avec le formol, qui ne réagit pas sur l'urée, aucune correction n'est nécessaire.

Conclusions — Les méthodes de dosage de l'azote aminé ne peuvent être appliquées directement au sang, car les réactifs agissent aussi sur l'azote protéique. L'acide trichloracétique possède les conditions nécessaires pour la désalbumination du sang dans le but d'un dosage de l'azote aminé. Pour le dosage de l'azote aminé du sang il n'est pas nécessaire de faire la correction d'ammoniaque, pourvu qu'on opère aussitôt après la prise du sang. Pour le dosage de l'azote aminé du sang par la méthode au formol, il est nécessaire d'amener le liquide jusqu'à une coloration intense de la phénolphthaléine (Sørensen).

O doseamento da glucose urinária pelo processo de Causse-Bonnans

POR

Dr. Armando Laroze

Assistente da Faculdade de Farmácia do Porto

Para o doseamento clínico da glucose urinária tem-se usado bastante o processo preconizado por Causse, com a pequena modificação proposta por Bonnans. Em nossa opinião, êste método, merece rialmente a honra dessa larga aceitação; não tendo o rigor de outros métodos, como por exemplo o de Bertrand, o qual preferimos para o doseamento da glucose sanguínia, êle alía a um rigor suficiente, a vantagem de ser eminentemente prático e rápido.

As suas causas de erro são em parte conhecidas de todos os analistas: são os defeitos inerentes ao método donde deriva, — o de Fehling: seja-me permitido, aqui, recordá-los sumariamente e passar em revista as numerosas tentativas que se têm feito para modificar e melhorar a técnica do doseamento da glucose com o emprego do chamado «licor de Fehling», pondo portanto de parte todos os demais processos que se não baseiem no emprego dêste licôr.

Há porém, no processo de Causse-Bonnans, um outro pequeno inconveniente, que sendo talvez pouco conhecido nunca se procurou evitar. Tendo procedido, com cuidado, ao estudo dêste método e tendo podido por um meio muito simples debelar êsse pequeno defeito, é sobretudo sobre êste método que recairá a nossa atenção.

*

* * *

A glucose, que segundo o critério estabelecido no Congresso de Genebra em 1892, se deve designar hexana-pentol-al, é, como todos os hidratos de carbono, um composto não ionizado, mas, contudo, susceptível de se combinar com os metais, formando glucosatos ou com diversos compostos (sais e ácidos minerais por exemplo) formando complexos, e é igualmente redutível com formação de manita ou de dulcite. Mas a propriedade química que nos interessa aqui (pois que nenhuma dessas propriedades apontadas se prestam para um doseamento) é a fácil oxidabilidade dêste composto. Assim, (e para não falar em outros oxidantes mais enérgicos) os óxidos de ouro, de prata, de mercúrio, de platina, de cobre, de bismuto, de ferro, de chumbo e de manganésio, o ferrociano de potássio, o ácido pícrico, o azul de metileno, etc., oxidam, sobretudo a quente e em meio alcalino, a glucose, dando produtos diferentes conforme o oxidante empregado.

Com o hidróxido de cobre diz-nos Habermann e Hönig que se forma, anidrido carbónico e ácido fórmico; mas Claus afirma formar-se além do ácido fórmico, o oxálico e o acético. Com o licôr de Fehling, enquanto o composto cúprico é reduzido a óxido cuproso, a glucose sofre uma série complicada de transformações, pois que, não só êsse composto reage directamente com a glucose, como reage também com os produtos resultantes da acção do álcali, contido no licôr, sobre êsse hidrato de carbono.

Sobre os produtos que resultam destas reacções, não reina entre as opiniões emitidas pelos que se têm ocupado dêste estudo, uma grande concordância, naturalmente devido à variabilidade do decorrer da reacção segundo as condições em que se opera. Reichardt, Felko e Beyer, dizem formar-se além dos ácidos acima apontados, ainda um outro, de fórmula $C^3H^2O^5$ a que chamaram gúmico. Nef afirma que 87 a 88 % dos produtos formados são constituídos por alcoois ácidos, como sejam os ácidos: glucólico, glucónico, glicérico, trioxibutírico etc., e Albin e Gand encontraram por sua vez os ácidos: lactico, oxifenil e dioxifenil-propiónico, glúcido e tartrónico e ainda pirocatequina.

Em vista desta complicação de produtos formados nestas reacções, era lógico concluir que o licôr de Fehling não se prestaria a

um doseamento da glucose; e se teoricamente não se trata duma reacção quantitativa, a prática veio demonstrar a possibilidade dêsse doseamento.

O poder redutor da glucose para com os compostos cúpricos, especialmente o que se obtém com o sulfato em meio alcalino, isto é, o seu hidrato, foi observado primeiramente por Bequerel e mais tarde detalhadamente estudado por Leegen, Neubauer, Barreswill e sobretudo por Trommer. A sensibilidade dessa reacção é notável. Wormüller obteve uma reacção positiva com 0^{gr},00000833 de glucose dissolvidos em 1^{cc} de água.

Muitos solutos cúpricos foram experimentados e propostos para a pesquisa da glucose: sulfato de cobre em meio fortemente alcalino (Jcery), acetato de cobre misturado com acetato de chumbo (Campani), acetato de cobre acetico (Barfoëd), tartarato cúprico amoniacal etc., mas o que ficou na prática corrente foi o soluto aquoso, fortemente alcalino, de tartarato de potássio e sódio adicionado de sulfato de cobre e que é conhecido por «licór de Fehling».

Não foi contudo Fehling quem indicou a fórmula que hoje se usa geralmente para obter êsse licór, pois que empregava o tartarato neutro de potássio que só mais tarde Bødeker substituiu pelo sal de Seignette. As pequenas modificações propostas para a sua preparação tem sido em número muito notável. Podíamos indicar para cima de 30 fórmulas diferentes tendo todas por base o tartarato e o cobre, e sem falarmos portanto naquelas em que o ácido tartárico é substituído pela gliceerina, o ácido cítrico, a manita. etc.

Mas mesmo a fórmula, hoje mais adotada e que é a proposta por Soxhlet, vem indicada nos livros de análise com umas pequenas diferenças nas percentagens dos seus componentes.

Fehling, a quem cabe a honra de ter estabelecido, em 1849, as bases do doseamento químico da glucose pelo cobre, supoz haver uma proporcionalidade certa entre o sulfato de cobre reduzido e a glucose que o reduzia — uma molécula de glucose para cinco moléculas de óxido de cobre formado.

Infelizmente porém, para a utilidade dêste processo de análise, esta proporcionalidade não foi confirmada absolutamente; Mulder, Claus, Neubauer e outros mostraram que essa equivalência variava com a concentração em álcali do soluto cúprico e que só operando

exactamente nas mesmas circunstâncias em que operou Fehling, se chegava a êsse resultado.

O próprio licôr de Fehling aquecido à ebulição e diluído, é susceptível duma alteração que o oxigénio de ar auxilia, podendo depositar carbonato e tartarato cúpricos. O seu título pode ainda variar pela acção prolongada dum álcali, sem que haja mesmo qualquer deposição; Kjeldahl, Loew e outros apontaram como causa a oxidação do ácido tartárico pelo oxigénio absorvido.

O vidro, o próprio pó da atmosfera, são causas de alteração dêste licôr. Foi, para obviar a esta espontânea alteração que Staedler, Graeger e Soxhlet tiveram a feliz lembrança da preparação em separado, dos dois solutos que pela mistura dão o licôr de Fehling.

É também a Soxhlet que devemos um estudo aprofundado do modo de comportamento dêste licôr no doseamento da glucose. Em 1880, mostrou êste autor, que o poder redutor da glucose aumentava com a concentração dêsse licôr. Assim, uma molécula de glucose anidra, num soluto a 1 % reduz 5,26 moléculas de óxido de cobre e 5,055 se diluirmos o licôr de Fehling com quatro vezes o seu volume de água.

Soxhlet indicou, então, quais as condições em que se pode obter o máximo de rigor num doseamento desta natureza, as quais, em última análise, consistem em operar a redução do licôr exactamente nas mesmas condições de diluição e de tempo de fervura como aquelas em que se determina o seu título. O seu processo é porém pouco prático; demanda uma série de ensaios e a verificação do final de reacção, pela pesquisa do cobre que resta por reduzir, complica êsses ensaios.

Seria longo narrar aqui detalhadamente as numerosíssimas modificações que êste método sofreu. Consistem, dum modo geral, no seguinte: misturar uma porção certa do licôr de Fehling, com um volume, também sempre igual, da solução açucarada, levar à ebulição durante um tempo determinado e que deve ser pelo menos de 2 minutos, — tempo considerado suficiente e necessário para a redução se dar integralmente no caso da glucose, (certos autores fazem o aquecimento a banho-maria o que demanda mais tempo, 20 ou 30 minutos). Em seguida faz-se um doseamento. Assim, Carlos Conti (*Boll. Chim. Farm.*, 1907) doseia o cobre que resta em solução pelo cianeto de potássio; Litterscheid e Bornemann (*Zeitschr.*

f. Ang. Chem., 1909), medem por meio do anidrido arsenioso, o iodo que esse cobre liberta do iodeto de potássio; Bertrand (*Bull. de la Soc. chim.*, 35, pág. 1285 — 1906) doseia o óxido cuproso formado, medindo por meio do permanganato de potássio a quantidade de sulfato férrico que, actuando sobre este óxido, passa a sal ferroso; Goiffon e Nepreux (*C. R. Soc. Biol.*, 1919) fazem passar este óxido cuproso a ferrocianeto de cobre coloidal, que doseiam colorimetricamente; Mackenzie, Wallis e Gallagher tratam o licor de Fehling após a redução, pelo ácido fosfo-molíbico e, enquanto a cor azul do sal cúprico desaparece, forma-se pela acção deste ácido sobre o óxido cuproso uma nova coloração azul que se doseia colorimetricamente; Folin e Wu procedem idênticamente, usando o óxido fosfo-tungsto-molíbico, num processo micro-químico; Bruhns (*Zeitr. bl. f. Zukerind.*, 1919) faz actuar sobre o licor, ácido sulfúrico e iodeto de potássio e mede o iodo libertado pelo sulfato cúprico por meio do hipossulfito de sódio; Ageo Angiolani (*Giorn. Farm. Chim.*, 1921) mede simplesmente por colorimetria o cobre que resta em solução; Siedersky (*Zeitschr. der Ver. der Deutsch. Zukerind.*, 32, 779) dissolve o óxido cuproso em ácido clorídrico titulado, faz passar o cloreto cuproso formado a cloreto cúprico por meio do cloreto de potássio e verifica a perda de título desse ácido; Radlberger e Siegmund (*Osterr. Ung. Zeitschr. f. Zukerind.*, 1913 pág. 16) doseiam o cobre que resta em solução, fazendo actuar sobre ele cloreto titanoso titulado que passa a titânico, sendo o termo de reacção dado por uma pequena porção de sulfocianeto férrico, que cora o líquido de vermelho e descora quando o cloreto estanoso, em excesso, o reduz; Geduldt (*Monit. scient.*, 2, 62, 1890) faz passar o oxidulo de cobre a cloreto cúprico, por meio do cloreto de prata amoniacal e doseia esse cloreto pelo nitrato de prata; etc.

Outros autores apelam para os métodos da análise ponderal e doseiam o óxido cuproso formado, tal qual, no estado de óxido cúprico ou no de cobre metálico (Maerker, Allihn, Plüger), ou o fazem passar a sulfureto cuproso (Reale).

Feitos estes doseamentos, calcula-se, como seria óbvio dizer, a quantidade de glucose existente no soluto ensaiado, desde que conheçamos a correspondência, entre a quantidade de glucose e os valores encontrados nesses ensaios.

Estes diversos processos, alguns deles mais rigorosos que o de Fehling, permitindo operar a redução do licor nas melhores condi-

ções, têm todos eles o inconveniente de serem mais demorados, mais trabalhosos, precisando um maior número de reagentes, alguns difíceis de conservar, e têm ainda o inconveniente de, para serem aplicados à urina com o rigor que lhes é próprio, obrigarem a uma defecação mais completa, pelo mercúrio, o que complica ainda mais o ensaio. Uma das razões dessa obrigação, é a de que os sais amoniacais da urina, que só com êsse defecante se eliminam, dissolvem óxido cuproso que se torna dêste modo fâcilmente oxidável pelo oxigénio do ar.

Temos ainda a considerar que o êrro derivado do facto de não operarmos a redução do licôr, num tempo certo e numa diluição sempre a mesma, sendo geralmente pequeno, pode considerar-se desprezível nas análises clínicas da urina. Por tôdas estas razões, o processo primitivo e muito conhecido de Fehling em que o termo de reacção é dado pelo desaparecimento da côr azul do licôr, é ainda um método a aproveitar.

Tem porém um defeito de outra ordem — o seu termo de reacção é difícil de observar, devido ao óxido cuproso que fica em suspensão; e, embora êste óxido se aglomere melhor nas proximidades dêsse termo, é sempre preciso, após cada fervura do líquido, uns segundos de repouso para a observação, o que avoluma as causas de êrro apontadas. Por outro lado, a defecação da urina, torna-se necessário fazer, em certos casos, pelo mercúrio, visto que a creatinina dificulta a formação do óxido cuproso.

A verificação do termo de reacção por meio do ferrocianeto de potássio, além de pouco prática, necessita, por razões já apontadas, igualmente uma defecação mais completa.

Alguns investigadores lembraram-se de provocar mais rapidamente a deposição do óxido cuproso, pela adição ao licôr de sulfato de alumínio, ou de cloreto de zinco, ou ainda de cloreto de cálcio, mas melhor lembrança foi a de outros autores, que propozeram evitar a formação dêsse óxido, combinando-o à medida que se forma, com outros compostos de modo a dissolvê-lo. W. Pavy (*Chem. Centralbl.*, 1879, 406) propôs, para êsse fim, o amoníaco, e o seu processo é hoje usado segundo as modificações de Kinoshita, Kumagava e Suto, de Vernon e de Sahli que o applicou ao doseamento da glucose sanguínea. Êste método tem vários inconvenientes que seria longo descrever aqui (Veja-se Deniges, *Ch. Anal.*, pág. 535). Gerrard (*Journ. Ph. et Chim.*, T. III, pág. 250, 1896) em-

pregou o cianeto de potássio, mas êste processo torna-se mais complicado, visto que êste composto também actua sobre o cobre existente no licôr de Fehling. Por sua vez Causse (*Bull. de la Soc. Chim. de France*, 50, 625, 1888) usou o ferrocianeto de potássio que, como êste autor observou, tem a vantagem, sobre o cianeto, de não reagir com o licôr de Fehling, enquanto que, com o oxidulo de cobre, forma ferrocianeto cuproso solúvel.

O modo porque procedia era o seguinte: tomava 10 c.c. do licôr a que adicionava 20 c.c. de água e 4 c.c. de ferrocianeto em soluto a 1/20. A adição de soluto açucarado, a esta mistura levada à ebulição, era continuada, como no processo de Pavy, até ao desaparecimento da côr azul, ficando o líquido de côr amarelo-clara.

Como, porém, a passagem da côr azul para êsse amarelo, se dá lentamente, passando por todos os tons intermediários, Bonnans propôs para final de reacção o aparecimento brusco duma coloração acastanhada, que se obtém levando um pouco mais longe a adição do soluto de glucose.

A técnica indicada por Bonnans, e que Deniges modificou ligeiramente, vem descrita em numerosos livros de análise; não há, contudo, uma grande concordância a respeito do fenómeno que nos deve indicar o termo de reacção. Repiton diz que é o aparecimento duma coloração amarelo-dourada; para Deniges é pardo-escura; outros falam em turvação escura.

Desejando contribuir para um melhor conhecimento dêste processo de doseamento fizemos os ensaios e observações que seguem, utilizando para a preparação do licôr de Fehling-Causse, da fórmula indicada nos livros de análise química de Denigès e de Ferreira da Silva e que é a seguinte:

.Soluto A	{ Sulfato de cobre.....	35 gr.
	{ Acido sulfúrico.....	5 c.c.
	{ Agua dest. q. s. para.....	1000 c.c.
.Soluto B	{ Sal de Seignette.....	150 gr.
	{ Soda cáustica D=1,33.....	300 c.c.
	{ Agua dest. q. s. para.....	1000 c.c.
.Soluto C	{ Ferrocianeto de potássio...	50 gr.
	{ Agua dest. q. s. para.....	1000 c.c.

Observamos então o seguinte: operando nas condições indicadas nesses livros, isto é, não diluindo o licor e utilizando um soluto relativamente concentrado de glucose (cêrca de 0,25 a 1,0 %) e em que se podem gastar de 3 a 15 c.c. dêste soluto, o licor, depois de ter perdido a côr azul e ficar só levemente côrado de amarelo, turva instantâneamente com a adição duma gota, e essa turvação é dum pardo muito escuro, quási negra. Antes dessa turvação há, por vezes, o aparecimento duma ligeira côr avermelhada. Por filtração separamos êsse precipitado e notamos que êle era fâcilmente solúvel (ou para melhor dizer: dispersável) em água distilada, donde floculava pela adição de sais, sendo o seu caráter coloidal confirmado pelo exame ao ultramicroscópio. Depois de bem lavado com alcool, em que é insolúvel, a análise química revelou-nos ser constituído quási só por cobre e vestígios de ferro.

Concluimos, portanto, que se tratava de cobre coloidal (sendo o ferro apenas uma «impureza») resultante da redução, pela glucose, do ferrocianeto cuproso.

Inteiramente diverso, é o que se passa quando o licor de Causse é diluído pela adição de água (como mandava fazer Causse, e ainda num livro recente Gautrelet recomenda) ou quando se opera com uma solução fraca de glucose (menos de 0,2 %). Nestes casos o licor logo que chega ao tom esverdeado, por vezes sem chegar mesmo ao amarelo-claro, começa a avermelhar, côr que se intensifica continuando a adição do soluto açucarado ou mesmo pela simples fervura continuada, e que toma um aspecto cada vez mais acastanhado e opalescente até que por último, precipita em grandes flocos dessa côr.

Êste floculado, que também pode ser reversível com água, donde é reprecipitado pelos sais, não contém cobre, nem ferrocianetos e como metais apenas contém ferro. O ácido clorídrico N/10 que ao princípio o flocula, e redissolve quando em excesso, perde nesta acção um pouco do seu título.

O cobre, que fica em solução, é oxidado, retomando o líquido de filtração a côr azul. Provamos que esta oxidação era devida ao oxigénio do ar verificando que, cobrindo êsse líquido com uma camada de vaselina líquida ou de parafina, se evitava êsse fenómeno.

Neste caso deve passar-se e seguinte: o ferrocianeto cuproso num meio um pouco diluído, mas bastante alcalino, decompõe-se (como de resto aconteceria a muitos outros ferrocianetos) e dá por

hidrólise o hidróxido de ferro que se conserva durante algum tempo no estado de hidrosol, talvez devido à presença do ácido tartárico, mas que acaba por flocular devido à grande quantidade de sais que o licor encerra. Por sua vez o cobre transforma-se, talvez, em cupro-cianeto alcalino, forma solúvel de sal cuproso.

Na prática dum doseamento da glucose, e é isso o que nos interessa aqui mais particularmente, o que devemos aproveitar para nos indicar o final de reacção?

Na nossa opinião deve ser *unicamente* a turvação escura de cobre reduzido, que, nas numerosas experiências que fizemos, se manifestou sempre duma forma regular, não influenciando grandemente uma ebulição mais ou menos prolongada, sobre o volume de soluto de glucose gasto.

Os outros fenómenos que se observam com o licor diluído são incertos, as colorações vão-se formando gradualmente sendo portanto difícil de reconhecer uma viragem de côr ou um começo da floculação o que pode dar erros muito apreciáveis, quer tomemos para termo de reacção o aparecimento das côres avermelhadas (o que dá um êrro, por vezes considerável, para menos do volume gasto e portanto para mais nas percentagens de glucose) ou a floculação, o que pode aparecer tarde demais, ou um pouco cedo se prolongarmos excessivamente a fervura. O começo desta turvação é ainda mais difícil de observar que a viragem para a côr vermelha.

Creio que fica assim explicada a razão da discordância que notamos nos diversos autores, a respeito do fenómeno que nos indica o termo de reacção e o que se depreende também daqui é que, evitando essa hidrólise, melhoramos muito êste processo de análise, podendo torná-lo extensivo mesmo aos solutos fracos em glucose que, como diz Ronchese, tornam o ensaio inexacto e impossível.

O modo de a evitar foi-nos sugerido por umas outras experiências que fizemos sobre a hidrólise do cloreto férrico, em solução diluída e a quente e em que observamos que a adição dum sal neutro em doses massiças, estorva dum modo muito manifesto êsse fenómeno.

É o que acontece no licor de Causse. Pela adição dumas 7 gr. ou mais de cloreto de sódio, a hidrólise deixa inteiramente de se dar, mesmo que gastemos 50 c.c. de soluto açucarado e o termo

de reacção, de que falamos, aparece com tóda a nitidez, sem collocações intermediárias.

Essa adição, que só é verdadeiramente necessária para solutos pouco concentrados em glucose, deve ser feita antes do desaparecimento da côr azul, visto que depois de começada essa hidrolise não é possível, por êste meio, fazê-la retroceder. Devemos acrescentar que os resultados obtidos, operando dêste modo, foram sempre satisfatoriamente concordantes. Com solutos de glucose submetidos a uma série de diluições, os volumes gastos conservaram-se proporcionais, salvo umas pequenas diferenças, em alguns casos, que devemos attribuir à falibilidade própria de todos estes processos que têm por base o emprêgo do licor de Fehling, mas que nunca ultrapassaram o êrro de 0,3 c.c. no volume gasto de soluto de glucose quando êsse volume atingia cifras elevadas de 40 e 50 c.c.

Se acrescentarmos que, para o doseamento clínico da glucose urinária, por êste processo, é suficiente a defecação pele reagente de Courtonne, sem eliminação do excesso de chumbo, cremos ter confirmado o que no princípio dissemos sôbre as vantagens dêste processo nas análises urológicas.

Unificação da nomenclatura físico-química

Proposta apresentada à Sociedade de Química e Física (Núcleo do Pôrto)
em sessão de 16 de Março de 1927

PELO

Prof. Alvaro R. Machado

(CONTINUAÇÃO DO N.º 1)

Sôbre certos termos eléctricos e electromagnéticos a confusão é grande. Por ex., correspondente ao francês — *conductence* —, há quem diga — *conductância*, *conductência* e *conducência* —. Parece ser êste último o preferido pelos filólogos, já consultados particularmente, para se evitar a confusão da derivação do verbo *conductar* ou *condutar*, comer (pão) com qualquer conduto.

Analogamente se debatem os termos — *inductância*, *inductência*, *inducência*; *impedância*, *impedência*, *impediência*; *reactância*, *reactência*, *reagência*; etc.

São questões que cumpre apresentar aos filólogos, para as resolverem definitivamente, o que nos exemplos apontados lhes será relativamente fácil.

Sobre outras questões, os filólogos precisam ser mais particularmente elucidados pelos homens de ciência, porque se trata de termos novos, cuja significação não é do conhecimento vulgar.

Assim, se lhe apresentássemos escritas as palavras — *sol* e *adsorção* —, todos nos diriam que a primeira estava bem, espantando-se certamente, da nossa dúvida, por suporem tratar-se do astro do dia; emendariam a segunda para — *absorção* — por suporem existir na nossa escrita o simples engano da troca dum *b* por um *d*. Para sair coisa certa e proveitosa, torna-se necessário dizer a respeito do primeiro termo que se trata dum sinónimo das locuções — *pseudo-solução*, *solução coloidal* —, que os franceses e ingleses, etc., chamam — *sol* —, mas que nós talvez devamos chamar — *sole* — para evitar confusão com a nossa palavra Sol, que não tem igual grafia naquelas línguas. É preciso que atentem na formação do plural — *sols*, *soles* ou *sóis* (?) e nos derivados — *hidrossol*, *hidrossole*, *hidrossoles*, *alcoosol*, etc. A respeito do segundo termo é preciso dizer aos filólogos que êle corresponde ao francês e inglês — *adsorption* —, para designar uma classe de fenómenos de recente estudo, em que uma substância dissolvida, ou gasosa, se fixa sobre uma substância sólida, líquida ou gasosa, sem que haja reacção química, nem dissolução propriamente dita.

Muitos erros se evitarão, tanto entre os homens de ciência, como entre os que desta não curam, mas que se dizem ilustrados, desde que se estabeleça a colaboração que estou a apontar.

Por ex., traduzimos o termo francês — *orpiment* ou *orpin* —, aplicado ao sulfureto amarelo de arsénio (S_3As_2) ou — *arsénio amarelo* —, por — *oiropimento* —, quando nos parece haver a derivação latina mais correcta de — *auripigmentum*, ou *auripigmento*, ou *ouropigmento* —, pois que se trata dum mineral com a côr de ouro e não de ouro a saber a pimento. É certo que os italianos tanto dizem — *orpimento* — como — *auripigmentum*.

Nós temos o termo — *ouropel* ou *oiropel* —, já empregado por Filinto, para designar uma lâmina fina de latão, imitando o ouro em substituição do francês — *clinqant*.

Na nomenclatura de física uma das questões a resolver, mas

sôbre que já fizemos algumas consultas a filólogos competentes, fornecendo-lhes elementos que 'tínhamos, é a dos nomes de unidades e aparelhos escolhidos em homenagem a homens de ciência de diferentes nacionalidades. Devem escrever-se êsses nomes e pronunciar-se consoante a respectiva nacionalidade: ou devem apertuguesar-se? Assim, do físico inglês Joule deriva-se o nome duma unidade de energia, que os ingleses escrevem — *joule* — e pronunciam — *djaule*, os franceses escrevem — *joule* — e pronunciam — *jule*. Deve escrever-se êsse nome à inglesa e pronunciar-se à inglesa, ou apertuguesar a escrita para ficar a pronúncia, ou escrever à inglesa e apertuguesar a pronúncia? Parece-me que mais nenhuma hipótese há a pôr. Registe-se que há entre nós quem escreva e pronuncie — *jule* —, naturalmente por influência de predomínio de leitura de escritos franceses. Há quem escreva e pronuncie — *júlio*, estando neste caso o sr. dr. Cândido de Figueiredo ¹, naturalmente por errada informação da origem do físico, pois que a definição que êste literato dá da unidade mecânica também é pouco correcta. Os srs. prof. Adolfo Coelho e Gonçalves Guimarães, respondendo à consulta que lhes fiz, inclinam-se abertamente para — *joule* (pron. — *djaule*), pois que sendo o emprêgo dêste nome como apelativo feito na intenção de prestar homenagem a um homem de quem foi nome próprio, seria contraditório que se deturpasse, seja por que motivo fôsse, mas sobretudo desviar-lhe a nacionalidade para outra que não é nossa.

O mesmo, *mutatis mutandis*, se deve observar, segundo aquelas autoridades científica e filológica, a respeito das outras unidades. Assim diz-se um — *watt* (pron. — *uot*) do físico inglês Watt e não um — *vátio*, como se derivaria da mesma palavra Watt se fôsse alemã (pron. — *va't*) ou de Walt, como supõe o sr. dr. Cândido de Figueiredo ². A unidade prática de quantidade de electricidade é um — *coulomb* (pron. — *culon*), derivado do nome do físico francês Coulomb. Não se deve transformar em — *colombo*, *colômbio* ou *culômbio*, como faz o sr. dr. Cândido de Figueiredo, o que daria a perceber que se referia ao célebre navegador genovês (ou português), como observou o sr. prof. Gonçalves Guimarães.

¹ CÂNDIDO DE FIGUEIREDO — *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*, II vol. Lisboa, 1913, pág. 17.

² Ob. cit., pág. 829.

Do físico francês Ampère deriva a unidade prática de intensidade da corrente eléctrica — *ampère* (pron. — ampére). Aqui nem a correspondência com os espanhóis ou italianos justifica — *ampério*, como usa o sr. dr. Cândido de Figueiredo, porque todos entre nós usam dizer — *ampère*.

Do físico italiano Volta deriva a unidade prática da potencial, que os seus compatriotas chamam *volta*. Poderíamos usá-la assim mesmo em português, diz o sr. prof. Adolfo Coelho se não houvesse confusão com a palavra — volta —, do verbo voltar e se não tivéssemos o exemplo dos franceses e ingleses que, respeitando a origem, chamam — *volt*. Como escreve o sr. dr. Cândido de Figueiredo — *vóltio* —, à semelhança dos espanhóis, não tem justificação, segundo disseram os srs. prof. Adolfo Coelho e Gonçalves Guimarães.

Do físico e químico insigne inglês Faraday deriva a unidade prática da capacidade eléctrica, que os ingleses e franceses chamam — *farad*; os italianos, coerentes com o seu apelativo — volta —, empregam as letras tôdas, pondo — *faraday*. Nós, diz o sr. prof. Adolfo Coelho, podíamos seguir o exemplo destes, se não houvesse outra grandeza a que aplicar a palavra — *faraday* —, à quantidade 96540 coulombs; de modo que nos convém ficar com — *farad* para a capacidade. Diz ainda o sr. prof. Adolfo Coelho, podíamos usar — *faradayo*, mas não — *farado* ou *farádio*, como usam os espanhóis e o sr. dr. Cândido de Figueiredo ¹.

Do físico francês Henry se deriva a unidade electro-magnética de auto-indução, que em francês se escreve — *henry* e se pronuncia — anri, usando a mesma grafia os ingleses, italianos, espanhóis. Não devemos nós mudar — *henry*, pronunciando à francesa — anri — e não à inglesa — hê'nri —, ou de qualquer outro modo.

Dos físicos alemães Ohm, Weber e Gauss, dos ingleses Maxwell e Gilbert, do dinamarquês Oersted, do sueco Angström, etc. se tiram os nomes para as unidades de resistência eléctrica, electro-magnética da intensidade da corrente, intensidade e campo magnético, fluxo magnético, de força magneto-motriz, de relutância, de comprimento de onda ($1/10^{10}$ m.), etc. Sobre a grafia e pronúncia de alguns destes ainda se não pronunciaram, que eu saiba, as autoridades filológicas.

¹ Ob. cit., I vol., pág. 760.

A êste respeito, dizia o sr. prof. Adolfo Coelho, não se podem aplicar a tudo as estreitas regras gramaticais. Êle, com vários outros filólogos, pensava que o nome da pessoa homenageada devia ser conservado na sua grafia e o mais possível na pronúncia, salvo o caso de ignorância desculpável ou duma nacionalização já velha e persistente; mas, o furor de nacionalização não deve chegar até ferir os nomes próprios.

Com isto concordou o sr. prof. Gonçalves Guimarães, exemplificando: Suponhamos que queremos prestar homenagem ao inglês Brown, que corresponde ao alemão, Broun, ao italiano, espanhol, português Bruno: latim Brunus. Teríamos o apelativo português — bruno — e derivado — bruniano, o que não seria correcto, nem corrente.

Outra questão, ligada com esta, é a grafia e pronúncia dos nomes dos aparelhos que servem para medir as grandezas.

Deve dizer-se — *wattómetro*, *wattímetro*, *watt-metro*, *watómetro*, — *vatímetro*,...?

Deve dizer-se — *amperómetro*, *amperímetro*, *ampèrèmetro*, *amper-metro*,...?

Deve dizer-se — *voltómetro*, *voltímetro*, *volt-metro*,...?

— Não será atendível a analogia com — *galvanómetro*, ou antes com — *sacarímetro*?

É de notar que — *voltímetro* — já foi decretado no «Diário do Govêrno», para significar um contador de voltas. Porém, o sr. dr. Cândido de Figueiredo apresenta-o como sinónimo de voltómetro, para designar o «aparelho para medição das potências eléctricas» (sic) ¹.

Quando é assim que escrevem os mestres da língua, é evidente e imperiosa a necessidade dos scientists os elucidarem com as noções das suas especialidades e pedir-lhes em seguida que estudem filològicamente as palavras que aqueles devem empregar com precisão e propriedade.

A palavra — *voltâmetro* — emprega-se correntemente com duas significações diferentes: uma vezes applicámo-la a um aparelho de simples electrólise: outras applicamo-la a um aparelho de medida. Os

¹ Cf. ob. cit., pág. 859.

inglês usam neste caso, com propriedade — *coulombmeter* —, visto que fundamentalmente se mede uma quantidade de electricidade, cuja unidade prática é o coulomb; os espanhóis usam, com frequência, — *culombímetro*; nós, à semelhança destes, poderíamos dizer — *coulombómetro*, ou *coulombímetro*, etc.

Entre os aparelhos de medição de comprimentos, encontra-se um género de compassos com alguma semelhança com a craveira dos sapateiros, porque tem uma régua dividida em mm., por ex., numa de cujas extremidades está uma espera fixa e ao longo da qual se desloca um cursor. Serve êste aparelho para medir a distância entre as superfícies terminais dum sólido e, por isso, se chama entre nós — *compasso de espessura*, nome pouco expressivo, porque há outros compassos de espessura. Os italianos chamam-lhe, com a mesma significação — *compasso de spessori* ou *palmer*, os franceses — *compas d'épaisseur* ou *pied à bec* —, os inglês — *calliper* ou *callipers*. Êste aparelho também serve para medir os diâmetros duma cavidade cilíndrica ou prismática, a distância entre dois pontos dum corpo e a profundidade duma cavidade cilíndrica ou prismática, biselando os lados correspondentes da espera e do cursor, fazendo-os terminar em pontas e anexando ao cursor uma lingüeta do comprimento da régua, cujo extremo ajusta com o desta quando o compasso está fechado. O sr. prof. F. Ribeiro Nobre pretendeu crismar êste aparelho de — *paquímetro*, segundo consta em resultado duma consulta ao erudito prof. e filólogo sr. dr. J. Manuel Corrêa. Sòmente o físico não elucidou convenientemente o filólogo, pois que — *paquímetro* (do gr. *pakhus* = espessura + *metron* = medida), apenas se refere a uma das suas aplicações. Julgo preferível, enquanto se não descobrir nome mais próprio, conservar-lhe o nome de *compasso de corredeira*¹, *craveira*, *craveira milimétrica* ou *micrométrica*, visto que o cursor tem geralmente um nónio e, por isso, serve para medir pequenos comprimentos, portanto pertencente à classe dos *micrómetros* (do gr. *micro* = pequeno + *metron* = medida).

Outro aparelho da mesma classe é o proposto pelo alemão Schünnemann que nós chamamos — *cunha micrométrica*² —, correspondente ao francês — *coin micrométrique* —, ao inglês — *wedge* (canto,

¹ ALVARO R. MACHADO. *Elementos de Física Geral*, I, n. 23.

² Obr. cit., n. 21.

ângulo). Um colega a quem devo muita amizade e consideração, já me observou a impropriedade do termo — cunha —, por o seu uso como aparelho de medida não ter analogia de princípio com a máquina simples do mesmo nome. Sugeriu a designação simples de — *micrómetro*, como aliás também usam os ingleses — *micrometer*.

Concordando com a primeira parte da observação, a da impropriedade, não me parece melhor a segunda designação, pois chamar-lhe micrómetro seria tomar a parte pelo todo e confundir o género com a espécie. Mais completo seria chamar-lhe — *micrómetro triangular* ou *angular*.

Seria um nunca acabar, apontar termos duvidosos da linguagem científica, quer de fenómenos, funções, propriedades, grandezas, unidades, instrumentos e utensílios.

Após as denominações, vem a notação, o simbolismo, cuja importância é grande para a didáctica, mas de que só será oportuno tratar depois de se resolverem as questões da nomenclatura e grafia, pois que a notação depende destas.

Ao apresentar estas considerações à Sociedade de Química e Física Portuguesa, evidentemente não tenho a pretensão de dar lição a qualquer dos consócios. Apenas expus apontamentos das lições particulares que tenho recebido dos mestres, as dúvidas que me restam e me molestam. Chamando para elas a atenção, peço a todos os consócios que tentem dar-lhes uma solução comum que satisfaça. Por minha parte, confesso francamente a incompetência para resolver dificuldades na questão da linguagem; mas, presto-me a trabalhar para apresentar as dificuldades que encontrar e a aceitar as resoluções que os competentes tomem sobre o caso. Se os há dentro da Sociedade Portuguesa de Química e Física, êles que se pronunciem. Se não há quem tome essa responsabilidade, consultem-se as academias ou corporações literárias; consultem-se os filólogos consagrados. Estes que se pronunciem em última instância sobre as consultas elucidativas que se fizeram e depois peça-se ao Govêrno que decrete como lei o que êles resolverem.

Seria óptimo que passássemos da barafunda de linguagem em que temos vivido, para uma linguagem perfeitamente correcta. Mas, se isso não puder ser, também aceito de boa mente qualquer sacrifício: resolva-se alguma coisa que seja aceitável por todos, prevaleça a razão, o maior número, ou o uso; o que desejo é a uni-

ficação no modo de escrever e dizer, para me preocupar unicamente com a ciência e a técnica.

Não me parece viável que seja exclusivamente a Sociedade de Química e Física a ocupar-se dêste momentoso assunto. As reuniões que há anos a Secção de Física realizou com o fim de contribuir para a sua resolução não terão facilidade de se repetir agora, pois que, se então foram fracamente concorridas ou acompanhadas, agora pior; as condições de vida mudaram, as dificuldades aumentaram: uns desviaram a sua profissão; outros afastaram-se; outros estão de tal modo absorvidos que não se pode dispor de tempo certo para reuniões. Muitos, porém, podem trabalhar isoladamente, coligir termos em litígio que a sua leitura e reflexão diariamente lhes traga à memória, apresentá-los à Sociedade de Química e Física, para se discutirem e sobre eles se fazerem as competentes consultas.

Chamando o proponente a atenção para esta magna questão da unificação da nomenclatura físico-química e apresentando uma parte do trabalho já iniciado há algum tempo pela sub-comissão anterior da Secção de Física, usaram da palavra sobre êle e pronunciaram-se sobre a maneira de o resolver os srs. prof. Ilídio Alves, Eng. Carlos Braga e Couto dos Santos, etc. Consta da acta que «para êste fim foi nomeada pela Assembleia uma comissão composta pelos srs.: dr. Álvaro Machado, Eng. Luís Couto dos Santos e dr. Abílio Barreiro».

Foi depois resolvido, na sessão de 2 de Abril de 1927, o seguinte: os termos a discutir em cada sessão científica da Sociedade de Química e Física devem ser apresentados pela Comissão aós srs. associados no convite para essa sessão, sendo êste enviado com uma certa antecedência, de forma a permitir aos ilustres consócios obterem os elementos que julgarem úteis para a resolução da questão a tratar. Foi resolvido que a discussão em cada sessão incidisse sobre termos de física e química (metade dos termos de cada uma das sciências), de forma a poder interessar todos os associados. Na impossibilidade de concluir o trabalho antes do Congresso Luso-Espanhol de Cadiz, o proponente lembrou que o sr. Presidente da Sociedade de Química e Física (Núcleo do Pôrto) exprimissem na secção de Física-Química daquele congresso que esta Sociedade está tratando com o máximo interêsse do assunto, de modo a ser levado ao congresso seguinte.

A exigüidade do tempo que mediava entre a apresentação da proposta, constituição da Comissão angariadora de termos duvidosos da física e química e a proximidade da realização do Congresso luso-espanhol para o avanço das sciências de Cadiz, de 1 à 8 de Maio, não permitiu que êste trabalho se adiantasse suficientemente para lá ser apresentado. No entanto o estudo foi recommçado e está prosseguindo com cuidado, na esperança de alguma coisa se fazer definitivamente desta vez. O assunto tem merecido a atenção da Sociedade de Química e Física (Núcleo do Pôrto), que tem discutido os termos duvidosos da inicial *A* em tôdas as reuniões mensais. Com êste núcleo da Sociedade de Química e Física estão a colaborar seus consócios de Coimbra e Lisboa, como sejam os srs. profs. Teixeira Bastos, Egas Pinto Basto, Aquiles Machado, A. Forjaz, etc.

Em breve se reunirá o trabalho feito e sôbre êle se fará a consulta aos competentes da língua, para com o seu resultado orientar o prosseguimento do trabalho de investigação.

A publicação em separado desta nota tem por fim tornar conhecida a iniciativa, pedir o auxílio daqueles a quem interessa e também dar conhecimento das opiniões de filólogos eminentes, que infelizmente a morte roubou à resolução do importante assunto.

Laboratório de Física da Universidade do Pôrto.
Agosto — 1927.

Revista das Revistas

FÍSICA

JEAN MASCART — **La prévision du temps.**

Jean Mascart, do Observatório de Lyon, no seu artigo da «Scientia» sôbre — *La prévision du temps* — não se mostra daqueles que, olhando os estudos só pelo lado prático e utilitário e querendo apresentar apressadamente resultados sensacionais, fazem consistir o principal objectivo da Meteorologia moderna na previsão do tempo. Pelo contrário, entende que a Meteorologia deve ser estudada scientificamente para com ela se constituir a Climatologia, que por si prestaria serviços inestimáveis à agricultura, à higiene, à medicina, à engenharia, etc. Só depois de se colherem dados estatísticos bastantes e bem se conhecer em cada região o regime dos ventos e das chuvas, variação local das temperaturas, trajectórias habituais das trovoadas, etc., se terão bases racionais, para tirar outras aplicações de meteorologia, como a das previsões do tempo a curto praso, que se fazem hoje e para se tentarem as previsões a longo praso, mais ousadas e úteis.

Referindo-se a certos postulados com que actualmente se faz a previsão do tempo, nomeadamente a trajectória rectilínea e uniforme da depressão barométrica, considera-a com bases muito precárias para um trabalho científico e sério. O próprio uso do barómetro é defeituoso e os resultados são tomados illogicamente, pois que as suas variações, com erros de observações, tradução, transmissão e recepção, não podem ser conhecidas com aproximação superior a 1 mm. de mercúrio, quando se utilizam as pressões até 0,1 mm. no traçado das isóbaras das cartas.

E preciso juntar à pressão outros elementos meteorológicos locais para a previsão do tempo, sob pena de se fazerem previsões illusórias e se conservar estacionária a solução dêste problema, tam importante para a agricultura, para a navegação, etc.

Fica pois preconisado, segundo J. Mascart o caminho lógico a refazer para a previsão do tempo: É aperfeiçoar os estudos da climatologia local, estabelecendo em cada região uma rede sólida de estações em que as observações se façam continuamente e com rigor, para serem comparáveis nos Institutos Centrais, partindo do princípio que são mais valiosas pela qualidade do que pela quantidade.

Noutra obra sôbre a — *Variabilidade dos Climax*, J. Mascart menciona a idéa de Bernard Brunhes (La Géographie, t. 13 (1902, p. 133) de relacionar os elementos meteorológicos com a periodicidade das manchas solares. Se êste problema capital da actividade solar e a sua relação com a repetição de fenómenos meteorológicos fôsse resolvida definitivamente, poder-se-ia prevêr o tempo com a mesma antecipação com que se calculam as marés.

Numa nota do «Bulletin de l'Observatoire de Lyon, t. VIII, n.º 91-1926, J. Mascart cortige a indicação dada na obra anterior sôbre a periodicidade das manchas solares.

O período de mínima de 11,85 anos, dado segundo os cálculos de Duponchel, feitos com as tábuas dos ciclos das manchas solares publicados no Tratado de Astronomia Popular de C. Flammarion, está errado.

Wolf fez notar êsse erro na «Astronomische Mitteilungen, n. LVI-VI, 1882, mostrando que resultou de se considerar entre 1619,0 e 1856-2, 20 períodos de ondulações em vez de 21, pois que então daria 11,25 anos para período. Wolf servindo-se de intervalos de observações maiores, continua a afirmar que o período é de 11,11 anos somente.

Á. R. M.

QUÍMICA

M. G. FARREL — **Verification des liqueurs normales ou décinormales alcalines ou acides** — Annales de Chimie Analytique et de Chimie appliquée — Tomo 9 — N.º 6 — pág. 161.

O método apresentado para fixar o título das soluções alcalinas consiste no emprego do bitartarato de potássio puro e sêco, o qual é um sal anidro e que em virtude da sua pequena solubilidade na água fria, pode ser obtido em estado de grande pureza.

Com o fim de obter um bitartarato de confiança, isento de tartarato de cálcio que acompanha muitas vezes o bitartarato do comércio mesmo tendo a designação de puro, o autor aconselha fazer a sua preparação pela forma seguinte:

Numa cápsula de platina calcinar cremor tártaro bruto, obtendo-se uma mistura de carbonatos de potássio, de cálcio e de sódio (em pequena quantidade) acompanhados de carvão. Esta mistura depois de tratamento pela água fria fornece uma solução contendo o carbonato de sódio, a qual à ebulição e saturada por ácido clorídrico dá depois de concentrada cristais de cloreto de potássio que se purificam por uma segunda cristalização.

O cloreto de potássio puro obtido é dissolvido em água destilada e adicionado de ácido tartárico em excesso e também em solução. Concentrando a solução obtém-se o bitartarato em cristais que se purificam fazendo-os cristalizar de novo. Os cristais obtidos são esgotados, pulverizados e finalmente sêcos na estufa à temperatura de 700-800. Assim se obtém o bitartarato puro.

Para a fixação do título dos solutos alcalinos, pesam-se rigorosamente 0,188 gr. de bitartarato que se dissolvem em água destilada fervente; adiciona-se depois a solução alcalina a titular até saturação, operando em presença da fenoltaleína como indicador. O número de c.c. de solução alcalina necessários para obter a viragem do indicador, representa o volume dessa solução que corresponde a 10 c.c. de ácido sulfúrico N/10.

O bitartarato pode ser mantido sem se alterar desde que seja conservado em frascos bem rolhados. O método indicado é dum emprêgo rápido desde que se disponha do bitartarato convenientemente preparado.

LOUIS DESVERGNES — **Solubilité de la diéthylidiphénylurée dans l'eau, dans l'alcool et dans les autres solvants organiques** — Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée — Tomo 10 — N.º 8 — pág. 226.

O autor necessitando conhecer a solubilidade da dietildifenilureia em vários solventes e não encontrando êsses dados na literatura química, procedeu a ensaios tendo por fim a determinação dessa solubilidade.

Ensaiou a água a diferentes temperaturas, o álcool ordinário variando a concentração e a temperatura e finalmente vários solventes orgânicos às temperaturas de 00, 200 e 500.

Os resultados obtidos são os seguintes:

1.º) A dietildifenilureia é insolúvel na água fria e muito pouco solúvel na água quente.

2.º) É muito solúvel nos solventes orgânicos usuais.

3.º) O álcool diluído dá a quente com a dietildifenilureia, duas camadas constituídas por soluções alcoólicas de grau muito diferente.

QUÍMICA TOXICOLÓGICA

H. Kleinmann und F. Pangritz.— Eine nephelometrische Methode zur Bestimmung kleiner Arsenmengen.— I: Eine neues Truebungsreagens und das Verhalten der mit dem Reagens hergestellten Arsensaus-truebungen.— II: Die Bestimmung von Arsen in beliebigen 'Materialien' (*Biochem. Zeitschr.*, 1927, CLXXX, 14-43 e 46-62).

H. Kleinmann.— Eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Arsenmengen (*Deut. Zeitschr. f. ges. gerichtl. Med.*, 1928, XI, 61-71).

O reagente opacificante, proposto pelos AA. para a determinação nefelométrica de pequenas quantidades de arsénio, é uma modificação do reagente molibdico-quinínico anteriormente proposto por *P. Couchak* (*Ann. Chim. pure et appl.*, 1922, (2), IV, 138-142) para a determinação colorimétrica do arsénio. Prepara-se o reagente em questão adicionando a uma parte (em volume) de uma solução a 1 0/0 de molibdato de potássio duas partes (em volume) da solução normal de ácido clorídrico; agita-se; em seguida, agitando sempre, junta-se à mistura precedente uma parte (em volume) da solução a 1 0/0 de cloridrato de cocaína; filtra-se por filtro quantitativo. O reagente assim preparado é limpo, transparente, estável e sensível.

A matéria orgânica a analisar, finamente triturada, é levada à secura em banho-maria. O pó seco é tratado em balão de Kjeldhal com ácido nítrico fumante e o líquido límpido resultante é adicionado, após resfriamento, com ácido sulfúrico concentrado e algumas gotas de uma solução a 10 0/0 de sulfato de cobre. Moderada a violenta reacção que então se produz, aquece-se a pequena chama e deixa-se cair regularmente, gota a gota, ácido nítrico fumante até completa incineração; adiciona-se água destilada e leva-se à ebulição para expulsar o excesso de ácido nítrico e o sulfato de nitrosilo formado. Em seguida transvasa-se para um balão de destilação fraccionada, juntam-se dois gramas de sulfato de ferro, dois gramas de cloreto de potássio e 0,2 grs. de brometo de potássio; destila-se e recebe-se o destilado em uma solução titulada decinormal de hidróxido de sódio. Ao destilado, que deve ter ainda reacção alcalina, adicionam-se algumas gotas de per-hidrol *Merck*; aquece-se brandamente em banho-maria, neutraliza-se com ácido clorídrico, filtra-se por filtro de vidro e completa-se o filtrado a um volume certo. A uma parte aliquota do filtrado final (variável consoante se emprega o método macro ou micronefelométrico) junta-se igual volume do reagente opacificante molibdico-cocainico dos autores; após 20-30 minutos de contacto, determina-se o grau de opacificação com o nefelómetro de *Kleinmann*, comparando-o com o produzido nas mesmas condições por uma solução padrão de anidrido arsenioso.

(Para as minudências do método consultar as memórias originais).

P. Fraenckel und H. W. Nicolai.— Der Alkoholgehalt im Blut und in den Organen.— II: Die Methodik der Alkoholbestimmung. (*Deut. Zeitschr. f. ges. gerichtl. Med.*, 1928, XI, 134-144).

O sangue é desalbuminado segundo o método de *Rona e Michaelis*, (cons. *L. Michaelis*. Manuel de techniques de physico-chemie, etc, trad. *H. Chabanier et C. Lobo-Onell*; «Masson ed, Paris, 1925, 26-28), pelo hidróxido de ferro coloidal. O filtrado obtido é destilado sobre bissulfito, recebendo-se o destilado em balão coberto de fragmentos de gelo

redistila-se sobre hidróxido de bário ou cal. Uma porção aliquota do destilado, convenientemente diluído, é adicionada de 2-3 vezes o seu volume de ácido iodídrico (D 1,96) em balão munido de um refrigerante ascendente especial, em cuja manga circula água a 600 C. A destilação é feita em corrente de dióxido de carbono previamente purificado por passagem através de uma solução de carbonato de sódio. O iodeto de etilo formado passa através de uma suspensão de fósforo vermelho aquecida a 600 C e é, em seguida, recebido em um recipiente contendo uma solução alcoólica de nitrato de prata. Terminada a destilação, no recipiente contendo o sal de prata, lança-se 1 cc. de ácido nítrico; aquece-se durante cerca de quinze minutos em banho-maria a 800-900 C, filtra-se por um tubo-filtro, lava-se o precipitado três vezes com alcohol e três vezes com éter, seca-se no excicador de vácuo, pesa-se o iodeto de prata formado e do peso obtido deduz-se a quantidade de alcohol.

(Para o dispositivo empregado, reagentes necessários e minúcias de técnica consultar o original).

Timm.— Gerichtlich-chemische Mitteilungen. (*Deut. Zeitschr. f. ges. gerichtl. Med.*, 1928, XI, 185-188).

Reconhecimento de pequenas quantidades de chumbo pelo exame espectrográfico. Destruição da matéria orgânica pelo clorato de potássio e ácido clorídrico, filtração, eliminação do cloro, evaporação do excesso de ácido e precipitação pelo hidrogénio sulfurado sob pressão. Uma parte do sulfureto obtido é imediatamente seco no vácuo ou entre papel de filtro duro e em seguida colocado em um eléctrodo de carvão, no qual é volatilizado por meio de um aparelho de indução apropriado. A luz produzida é decomposta por um espectrógrafo de quartzo, fotografada e a chapa fixada. Comparação do espectrograma com o do óxido de chumbo.— Determinação quantitativa do chumbo sob a forma de sulfato.

H. Meerowitsch und L. Moissejew — Ueber akute Kupfervergiftung (*Deut. Zeitschr. f. ges. gerichtl. Med.*, 1928, XI, 189-192).

Sintomatologia e quadro anátomo-patológico de um caso de intoxicação aguda fatal pelo sulfato de cobre.

S. H. Katz and H. W. Frewet — Carbon Monoxide in two large Garages (*Ind. a. Eng. Chemistry*, 1928, XX, 31/36).

Determinação do óxido de carbono mediante um dispositivo especial fundado na equação termoquímica: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 67,960$ calorías-gramas* por molécula-grama de óxido de carbono. O calor libertado eleva a temperatura dos gases e das substâncias que com eles contactam; o potencial eléctrico produzido por pilhas termoeléctricas aumenta com a elevação da temperatura e, conseqüentemente, com a quantidade de óxido de carbono existente. Esses efeitos são registados por um potenciómetro inscricor calibrado em função de óxido de carbono. (Ver o original).

G. M. Edell—Determination of small Amounts of Carbon Monoxide in Air (*Industr. and Engineering Chemistry*, 1928, xx, 275).

Determinação mediante a oxidação do óxido de carbono pelo pentóxido de iodo puríssimo.

M. Vroblevski—Le laurier-rose (oléandre) en médecine légale (*Ann. méd. leg., Criminol et Pol. Scient.*, 1928, VIII, 210-216).

O loendro (*Nerium oleander*) é empregado como medicamento cardíaco e como abortivo. Tôda a planta é tóxica. Em um caso de envenenamento o autor extraiu das visceras o glucoside do loendro, caracterizando-o pelo método farmacológico, (acção sôbre o coração de *Rana esculenta*). Identidade de efeitos com os produzidos nas mesmas condições pelo infuso de folhas de loendro.

Et. Barral—Empoisonnement aigu par un sel de zinc (*Ann. méd. leg., Crimsnol. et Pol. Scient.*, 1928, VIII, 3-4).

Mineralização dos órgãos pelo método de *Denigès* e doseamento do zinco pelo método de *Bertrand e Javillier*.

Et. Barral—Empoisonnement aigu par l'anhydride arsenieux. (*Ann. méd. leg., Criminol. et Pol. Scient.*, 1928, VIII, 4-6).

Destruição da matéria orgânica pelo método de *Denigès* e doseamento do anidrido arsenioso pelo método clássico de *Marsh* e pelo método de *J. Cribier*. (Sôbre êste último método consultar: *Jour. Pharm. et Chimie*, 1921, XXIV (7), 241-246).

F. V.

QUÍMICA FARMACÊUTICA

P. Bretau.—Cocaïne et épreuve de Maclagan. (*Journ. Pharm. et Chimie*, 1928, VII (8), 329-331).

Para reconhecer no cloridrato de cocaína do comércio a presença acidental de truxilina (isatropilcocaína), veneno enérgico do coração, P. Bretau propõe o ensaio de Maclagan, executado da seguinte forma: Em 80 cc. de água dissolver 0,1 grama de cloridrato de cocaína, adicionar 2 cc. de amoníaco a 1 $\frac{0}{10}$ (D = 0,995) e misturar com uma vareta de madeira; a mistura, abandonada em repouso durante quinze minutos, deve ficar límpida. Fricciona-se então, de quando em quando, com uma vareta de vidro e não muito enérgicamente, as paredes do recipiente. Se o cloridrato de cocaína fôr puro, deposita-se um precipitado cristalino de cocaína e o liquido sobrenadante fica límpido; se, pelo contrário, contém truxilina, o liquido, que então sobrenada o-precipitado, é opalescente; decantando o liquido e adicionando-lhe ácido clorídrico a opalescência desaparece.

G. Rouliet et R. Dubreuil. — Sur la préparation de l'Emodine pure (*Bull. Trav. Soc. Pharm. Bord.* 1928, LXVII année, 145-152).

Tratar a casca de amieiro negro (*Rhamnus frangula*, L.) por cinco vezes o seu pêso de alcool a 97 % (prêviamente adicionado de 1 gr. de ácido clorídrico puro por cada 5 litros de alcool); aquecer a 75° durante meia hora, deixar resfriar, coar por expressão e filtrar por papel os licores alcoólicos. Distilar sem sobreaquecer e acabar a destilação na *estufa de vácuo*, sem aquecer, até concentração de extracto sêco. Pulverizar em almofariz o extracto sêco e resfriado; exgotar com benzina até que o solvente saia incolor; secar em corrente de ar e retomar o extracto sêco (sempre no almofariz) com amoniaco a 5 % até que as soluções alcalinas deixem de se corar em vermelho. Reunir e filtrar os licores alcalinos; precipitar por um excesso de ácido clorídrico em presença de éter e exgotar com éter em abundância, até êste sair incolor. Distilar o éter em banho-maria eléctrico e acabar a concentração em cápsula de porcelana de fundo redondo. Retomar o residuo com o mínimo possível de amoniaco a 5 %; filtrar e precipitar o filtrado por um ligeiro excesso de ácido clorídrico; separar o precipitado por centrifugação e lavar com água destilada. Redissolver o precipitado em amoniaco a 5 %; reprecipitar com ácido, centrifugar e secar o precipitado durante muitos dias numa atmosfera sulfúrica. Dissolver o pó sêco na quantidade suficiente de éter, filtrar, lavar a solução etérea com amoniaco a 5 %, decantar, eliminar todo o vestigio de éter em banho-maria fervente e, no líquido quente, precipitar a emodina por leve excesso de ácido clorídrico, adicionado gôta a gôta até turvação persistente; deixar resfriar muito lentamente, centrifugar, decantar, lavar o precipitado com água destilada e secar sôbre ácido sulfúrico. Dissolver o residuo sêco em um pouco de alcool a 97 % quente, filtrar, evaporar lentamente, retomar 2-3 vezes com alcool a 97 %, deixar evaporar lentamente. Obtém-se então um produto cristalizado com os caracteres da emodina pura.

E. Dufilho. — Extraction de la strychnine et de la brucine en vue de leur dosage ultérieur, (*Bull. Trav. Soc. Pharm. Bord.* 1928, LXVI année, 133-139).

Extracção do pó da estriçnácia pelo alcool acético no aparelho de Soxhlet-Barthe; purificação dos acetatos de alcaloides por lavagens com éter e decantação do éter. O líquido resfriado é alcalinizado com a quantidade suficiente de amoniaco e agitado com uma mistura de éter e clorofórmio; após repouso de uma hora, decantar a mistura etéreo-clorofórmica, medir rapidamente uma parte aliquota dela, evaporá-la em recipiente tarado, retomar o residuo por 10 cc, de éter, evaporar de novo e secar na estufa a 100° c. até pêso constante. (Sôbre o *modus operandi* pormenorizado, consultar o original).

Joel B. Peterson. — Standardisation of Ephredine and its Salts, (*Indust. a. Engen. Chemistry*, 1928, XX, 388-391).

Determinação dos caracteres cristalográficos e dos ensaios quimicos característicos da efredina pura e dos seus sais (cloridato e sulfato).

F. V.

Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar

(ANEXO À FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PÓRTO)

RESUMO DAS OBSERVAÇÕES METEOROLÓGICAS DOS MESES DE ABRIL — MAIO — JUNHO 1928

Situação geográfica do Observatório:

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

Horas das observações directas:

Para os serviços do Boletim Internacional: às 7^h, 13^h. e 18^h.

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

(Tempo médio de Greenwich)

Notas diversas:

As pressões estão expressas em milibares (1 mb = 0,75 m/m) e unicamente reduzidas a 00.

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

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

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

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

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

GAIA — (PÓRTO) — PORTUGAL.

Alvaro R. Machado
Director interino

Resumo dos elementos meteorológicos de ABRIL de 1928

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 998,9 — máx: 1012,2 nos dias 22 e 23 — mín: 982,5 no dia 9
desv. das norm.: — 6,9 — 4,8 — 8,9

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 12,8 — máx: 23,0 no dia 18 — mín: 3,9 no dia 3
desv. das norm.: — 0,4 — 0,9 — 0,9
 — term.^s de relva — máx: 42,2 no dia 19 — mín: — 2,8 no dia 2
 — term. ao sol — máx: 30,5 no dia 18
 — irrad. solar — máx: 56,1 no dia 29
desv. das norm.: + 1,4

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 72,1 — mín. às 15 h: 44 — méd. 79,8 — mín: 35 no dia 23

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 8,8 — mín. às 15 h: 6,8 — méd: 8,9 — mín: 5,0 no dia 23

VENTO, intensidade e direção:

— direções predominantes: S, 18,1 % de freqüência — WNW, 15 % de freq.
 — rajada máx: 109 Km/h no dia 9 — pressão corresp.: 66 Kg/m² — rumo S.
 — velocid. máx: 68 Km/h no dia 27 — velocid. méd: 23,0 Km/h
desv. das norm.: + 5,5 + 5,2
pred. normal — ESE. 11,1 %

NEBULOSIDADE, de I a 10:

— méd. às 15 h: 7,5 — méd. diurna: 7,7
desv. das norm.: + 2,5

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h: 160,6 — % do máx. possível: 40,3 — insol. máx: 14 h. no dia 23
desv. das norm.: — 84,6 — 20,4

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 126,2 — máx. em 24 horas: 8,5 de 23 a 24
desv. das norm.: — 47,3

CHUVA, em m/m:

— total: 237,0 — máx. em 24 horas: 40,5 de 9 a 10
desv. das norm.: + 150,5

ESTADO GERAL DO TEMPO — número de dias de:

— céu limpo: 1 — céu nublado: 11 — céu coberto: 18 — nevoeiro: 7 — chuva: 23
 — vento forte: 7 — vento tempest.: 6 — geada: 2 — saraiva: 1 — trovoada: 4

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de MAIO de 1928

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1001,3 — máx: 1013,0 no dia 23 — mín: 987,3 no dia 4
desv. das norm. — 4,4 — 1,7 — 4,4

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 13,6 — máx: 25,3 no dia 26 — mín: 5,0 no dia 23
desv. das norm. — 2,1 — 2,3 — 2,7
 — term.s de relva — máx: 42,0 no dia 1 e 13 — mín: 3,4 no dia 19
 — term. ao sol — máx: 33,8 no dia 26
 — irrad. solar — máx: 58,0 no dia 26
desv. das norm. + 0,5

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 66,5 — mín. às 15 h: 41 — méd: 77,1 — mín: 40 nos dias 26 e 27

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 9,0 — mín. às 15 h: 6,9 — méd: 9,4 — mín: 6,8 no dia 15

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predom.: WNW, 18,2 % de frequência — NW, 14,4 % de freq.
 — rajada máx: 78 Km/h. no dia 19 — pressão corresp.: 33,0 Kg/m² — rumo NW
 — velocid. máx: 50 Km/h. nos dias 17 e 19 — velocid. méd. 15,2 Km/h.
desv. das norm. — 7,3 — 0,3
predominância normal: — WNW. 11,5 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 6,1 — média diurna: 6,4
desv. das norm. + 1,1

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de horas: 225,4 — % do máx. possível: 50,6 — insol. máx. 13,3 h. no dia 19
desv. das norm. — 39,5 — 9,1

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 163,3 — máx. em 24 horas: 10,3 de 26 a 27
desv. das norm. — 30,1

CHUVA, em m/m:

— total: 162,5 — máx. em 24 horas: 45,0 de 3 a 4
desv. das norm. + 90,7

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 3 — céu nublado: 14 — céu coberto: 14 — nevoeiro: 9 — chuva: 15
 — vento forte: 3 — vento tempest.: 2 — geada: 0 — saraiva: 0 — trovoadas: 6

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de **JUNHO** de 1928**PRESSÃO ATMOSFÉRICA**, em mb :

— média: 1003,4 — máx, 1010,7 no dia 14 — min: 992,3 no dia 8
desv. das norm.: — 3,7 — 3,4 — 4,5

TEMPERATURA, em gr. c :

— média: 18,0 — máx: 31,4 no dia 21 — min: 10,7 no dia 22
desv. das norm.: + 0,1 + 0,9 + 0,4
 — term.s de relva — máx: 50,3 no dia 12 — min: 7,6 no dia 27
 — term. ao sol — máx: 41,0 no dia 21
 — irrad. solar — máx: 64,0 no dia 21
desv. das norm.: + 3,2

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em % :

— méd. às 15 h: 65,0 — min às 15 h: 32 — méd: 71,4 — min 28 nos dias 15 e 17

TENSÃO DO VAPOR, em m/m :

— méd. às 15 h: 11,7 — min. às 15 h: 8,2 — méd.: 11,6 — min.: 5,7 no dia 16

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: SSW. 15 % de freq. — WNW. 11,7 % de freq
 — rajada máx.: 110 km/h, no dia 7 — pressão corresp. 68 kg/m² — rumo SSW
 — velocid. máx.: 54 km/h, no dia 8 — veloc. méd. 17,9 km/h.
desv. das norm.: — 4,6 + 3,2
predominância normal: NW. 14,5 %

NEBULOSIDADE, de I a 10:

— méd. às 15 h.: 4,0 : média diurna: 4,9
desv. das norm.: + 0,3

SOL DESCOBERTO, em horas :

— n.º de horas: 278,8 — % do máx. possível: 62,5 — insol. máx: 14,9 h. nos dias 17 e 28.
desv. das norm.: — 10,6 — 2,5

EVAPORAÇÃO, em m/m :

— total: 220,0 — máx. em 24 horas: 14,9 de 16 a 17.
desv. das norm.: — 19,7

CHUVA, em m/m :

— total: 182,0 — máx. em 24 horas: 64,9 de 7 a 8.
desv. das norm.: + 121,4

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de :

— céu limpo: 10 — céu nublado 9 — céu coberto 11 — nevoeiro 8 — chuva 11
 — Vento forte: 6 — vento tempest.: 1 — geada: 0 — Saraiva: 0 — trovoada: 0