



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



III Anno - n.^{os} 11-12

1918



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

ÓRGÃO DA
SOCIEDADE QUÍMICA PORTUGUEZA

E DA
SECÇÃO DE FÍSICA

PUBLICAÇÃO MENSAL

FUNDADA EM 1905 PELOS PROFESSORES

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

EDITOR:
PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

N.ºs 11-12
(Novembro e Dezembro de 1918)

II SÉRIE. III ANO

COMPOSTA E IMPRESSA NA
Tip. a vapor da «Enciclopédia Portuguesa Ilustrada»
Rua Cândido dos Reis, 47 e 49

PÓRTO

SUMÁRIO DOS N.ºS 11-12

Comunicações e memórias científicas:

ACHILLES MACHADO — Hidrotimetria	315
Dr. HUGO MASTBAUM — Sur la présence d'hydrocarbures dans les huiles de foies de poissons	323
A. J. FERREIRA DA SILVA — Os gases venenosos e lacrimogénios usados na guerra (Relatório químico)	340
JOSÉ AROZO — Sobre os gases asfixiantes na guerra (Relatório médico).	351
ALVARO BASTO — Classificação das reacções iónicas	366
A. J. FERREIRA DA SILVA — Comemoração de Wurtz no 101.º aniversário do seu nascimento (Perante a Sociedade química portuguesa)	368

Bibliografia:

Revista de Semiótica Laboratorial. — ALVARO BASTO (Dr.) — Curso de análise química qualitativa inorgânica — Introdução ao estudo da análise química. — CASARES GIL (José). — Tratado de Química elemental y nociones de análisis cualitativo mineral. — CASARES GIL (D. JOSÉ) Y CARRACIDO (D. JOSÉ RODRIGUEZ) — Relaciones entre los progresos de la química y la medicina	p. 372 a 374
--	--------------

Necrologia:

SIDONIO PAIS (Dr.) (Chefe da nação portuguesa)	375
ICILIO GUARESCHI (Prof.)	376
TOMÁS CABREIRA (Prof.)	377

Literatura científica:

VIRGILIO MACHADO — João Jacinto Magalhães	379
---	-----

Hidrotimetria

PELO PROF.

ACHILLES MACHADO

Da Faculdade de Ciências de Lisboa

Como se sabe, a *hidrotimetria* é um método de análise volumétrica, que permite avaliar, rápida e aproximadamente, a quantidade de sais calcáreos e magnesianos existentes numa água.

Aproveita-se neste método de análise uma reacção de *precipitação*: um soluto de sabão alcalino precipita os sais de cálcio e de magnésio, formando-se um sabão calcáreo ou magnésiano.

Emprega-se como *reagente titulado* um soluto alcoólico de sabão. O *fim da reacção* reconhece-se por se formar, vascolejando o líquido, espuma espessa e persistente, logo que esteja presente um pequeno excesso de sabão.

BOUSTRON e BOUDET, quando propuseram êste método rápido de análise, utilizaram um soluto de sabão de título *empírico*; o volume do soluto gasto para a precipitação dos sais alcalino-terrosos da água era medido, por meio duma galheta com uma graduação especial.

Pela maneira por que foi fixado o título do soluto de sabão, um *grau hidrotimétrico* corresponde a 1,03 centig. de carbonato de cálcio por litro de água.

Hoje considera-se, em geral, o *grau hidrotimétrico francês*, correspondendo a 1 centig. de carbonato de cálcio por litro da água considerada. Os dois valores são tão próximos que pode dizer-se que a sua diferença está dentro dos limites dos erros experimentais, num método aproximado de análise, como é aquele de que estamos tratando.

A experiência mostra-nos que êste método de análise volumétrica se torna de difícil compreensão e fastidioso para os estudantes, pela forma empírica com que o revestiram BOUTRON

e BOUDET; o método ganha muito em claresa e simplicidade, logo que se lhe dê uma forma sistemática, como vamos ver.

Podemos considerar o *grau hidrotimétrico francês* como correspondendo à *décima-milésima parte duma molécula-grama de qualquer sal alcalino-terroso ou de magnésio, por litro de água*.

Feita esta convenção, que equivale a admitir, como geralmente se admite hoje, que o *grau francês* corresponde a 1 centig. de carbonato de cálcio por litro ($\frac{\text{CO}_3\text{Ca}}{10000} = 0.01$), todos os cálculos, utilizados no método de análise de que se trata, se tornam muito simples.

Preparação do soluto de sabão. — Como o soluto de sabão empregado por BOUTRON e BOUDET é muito concentrado, preferimos empregar um soluto mais diluído (cêrca de duas vezes); dissolvemos (a quente) dois gramas de sabão amigdalimo (exsicado à temperatura ordinária, em presença de ácido sulfúrico) em alcool a 70 graus centesimais e completamos o volume de 100^{cm}³; filtra-se, se o líquido não estiver bem límpido.

Êste soluto é muito fácil de preparar e conserva-se muito bem em frasco bem rolhado.

Determinação do título do soluto de sabão. — Começa-se por preparar um *soluto tipo* de um sal alcalino-terroso, soluto que corresponde a *um determinado número de gráus hidrotimétricos*.

Um sal muito conveniente para êste fim é, como se sabe, o cloreto de bário cristalizado; querendo preparar um soluto tipo, com dez gráus hidrotimétricos, por exemplo, basta dissolver em água destilada o pêsó $10 \times \frac{\text{Cl}^2\text{Ba}, 20\text{H}^2}{10000} = 0^g, 244$ daquele sal e completar o volume de um litro.

Preparado êste soluto tipo, introduz-se um certo volume dêle, 40^{cm}³, por exemplo (como empregavam BOUTRON e BOUDET), num pequeno frasco com rôlha esmerilada, no qual existe um traço circular para marcar aquele volume (figura 1). Numa gáilheta, que pode ser a de MOHR ou a que empregavam BOUTRON e BOUDET (figura 2), introduz-se o soluto de sabão.

Vai-se juntando pouco a pouco ao soluto tipo o soluto de sabão, vascolejando o frasco, depois de cada adição, até se obter espuma espessa (de mais de meio centímetro de espessura) e que se não apaga totalmente, dentro de uns 5 minutos.

Suponhamos que o volume de sabão empregado corresponde a n divisões da galheta (décimos de centímetro cúbico, no caso da galheta de MOHR).

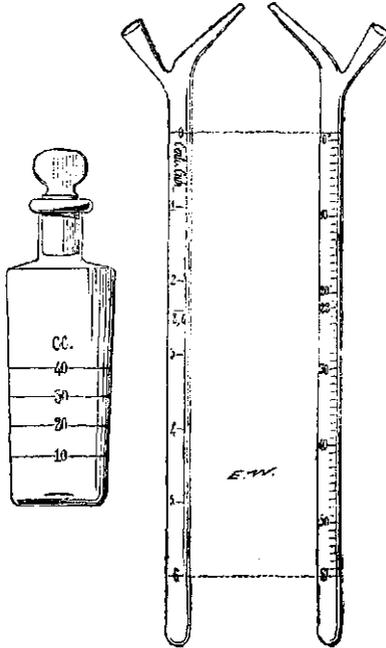


Fig. 1

Frasco hidrotimétrico

Fig. 2

Bureta hidrotimétrica

Repete-se a operação, substituindo por $40^{\text{cm.}^3}$ de água destilada o soluto tipo de cloreto de bário; seja o volume de sabão empregado para obter espuma persistente representado por n divisões da galheta; ficamos sabendo que o volume n - n do soluto de sabão corresponde a 10 graus hidrotimétricos; cada divisão corresponde pois a $\frac{10}{n-n}$ graus; cada grau corresponde aproximadamente a duas divisões ($0,^{\text{cm.}^3}2$), quando se emprega um soluto de sabão a 2 ‰; o valor de n também se aproxima de 2.

Determinação do grau hidrotimétrico duma água. — Introduz-se a água a analisar no frasco até ao traço (que corresponde a 40^{cm.}); junta-se o sabão, até obter, por agitação, espuma espessa e persistente. Se fôr necessário um volume de sabão, correspondendo a n' divisões da galheta, a água submetida a ensaio tem $(n' - n) \times \frac{10}{n - n'} = N$ graus hidrotimétricos.

Os sais de cálcio e de magnésio que essa água contém por litro, precipitam tanto sabão como seria precipitado se ela tivesse $N \times \frac{\text{CO}^3\text{Ca}}{10000}$ (N centigr. de carbonato de cálcio) ou $N \times \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{10000}$ ($N \times 0,0136$ de sulfato de cálcio) ou $N \times \frac{\text{SO}^4\text{Mg}}{10000}$ ($N \times 0,012$ de sulfato de magnésio), etc.

Dureza total; dureza persistente; dureza temporária. — Se, pelo modo indicado, se determina o grau hidrotimétrico duma água, o número obtido indica a *dureza total* (correspondendo à totalidade dos sais de cálcio e de magnésio dissolvidos na água).

Num pequeno balão ferva-se, durante alguns minutos, um determinado volume da água (100^{cm.}), para determinar a precipitação (sob a forma de carbonato neutro) do bicarbonato de cálcio que nessa água esteja dissolvido; filtre-se para um balão marcado, de 100^{cm.}, deixe-se arrefecer o líquido, e complete-se, com água destilada, o volume primitivo; obteremos um novo soluto em que pode existir carbonato de cálcio, na proporção, de 3 centig. apenas, por litro, por ser esta a solubilidade dêste sal.

Determinando, pelo modo indicado, o grau hidrotimétrico do novo líquido, o valor obtido representa a *dureza persistente*; a diferença entre a dureza total e a dureza persistente, tem o nome de *dureza temporária*.

Conhecidos os dois graus, dureza total e dureza persistente, podemos calcular separadamente as quantidades de carbonato de cálcio (dissolvido sob a forma de bicarbonato) e de sulfato de cálcio, contidos na água, admitindo que ela tenha apenas estes dois sais alcalino-terrosos.

Notemos que, sendo $\text{CO}^3\text{Ca} = 100$, cada grau hidrotimé-

trico corresponde a 1 centig. de carbonato de cálcio por litro ($\frac{\text{CO}^3\text{Ca}}{10000} = 0^{\text{g}},01$). Daqui se deduz que o pêso de carbonato de cálcio que fica dissolvido na água, depois da ebulição (3 centig. por litro), corresponde a 3 gráus.

Como cada gráu corresponde a $\frac{M}{10000}$ por litro, sendo M o pêso molecular do sal de cálcio ou de magnésio dissolvido, é claro que cada molécula-grama dissolvida, por litro, corresponderia a 10000 graus. Seja D a dureza total e x e y os pêsos de carbonato e sulfato de cálcio, por litro; o número de moléculas-gramas de carbonato e de sulfato, por litro, é $\frac{x}{\text{CO}^3\text{Ca}}$ e $\frac{y}{\text{SO}^4\text{Ca}}$; o número de gráus correspondentes será $\frac{x}{\text{CO}^3\text{Ca}} \times 10000$ e $\frac{y}{\text{SO}^4\text{Ca}} \times 10000$; poderemos portanto escrever a equação:

$$D = \frac{x}{\text{CO}^3\text{Ca}} \times 10000 + \frac{y}{\text{SO}^4\text{Ca}} \times 10000 \quad (1)$$

Como a *dureza persistente* D' corresponde a 3 centig. (ou 3 graus) de carbonato de cálcio (que fica dissolvido depois da ebulição da água) e à totalidade do sulfato de cálcio, teremos:

$$D' = 3 + \frac{y}{\text{SO}^4\text{Ca}} \times 10000 \quad (2)$$

Das equações (1) e (2) tira-se:

$$y = (D' - 3) \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{10000} = (D' - 3) \times 0^{\text{g}},0136$$

$$x = [D - (D' - 3)] \frac{\text{CO}^3\text{Ca}}{10000} = [D - (D' - 3)] \times 0^{\text{g}},01$$

Se, por exemplo, uma água tem a dureza total representada por 12 graus hidrométricos e a dureza persistente representada por 7 gráus, calculamos facilmente a proporção de carbonato de cálcio e de sulfato de cálcio, por litro (admitindo que são os únicos sais não alcalinos que existem na água): Sulfato de cálcio: $y = (7 - 3) \times \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{10000} = 4 \times 0^{\text{g}},0136 = 0^{\text{g}},0544$; carbonato de cálcio: $x = (12 - 4) \times \frac{\text{CO}^3\text{Ca}}{10000} = 8 \times 0^{\text{g}},01 = 0^{\text{g}},08$.

Determinação, em separado, do carbonato de cálcio, do sulfato de cálcio, do sulfato de magnésio e do anidrido carbónico livre, por litro duma água em que (além dos sais alcalinos) existem em solução este gás e aqueles três sais.

Determina-se a *dureza total D* e a *dureza persistente D'*, pelo modo indicado.

A 50^{cm.³} da água juntam-se uns 2^{cm.³} dum soluto concentrado de oxalato de amónio; agita-se e, passadas algumas horas, filtra-se; determina-se, pelo modo indicado, o grau hidrotimétrico *D''* do líquido filtrado, que está isento de sais de cálcio.

A 50^{cm.³} da água fervida e filtrada, de que já se utilizaram 40^{cm.³} para a determinação da dureza persistente, juntam-se uns 2^{cm.³} do soluto concentrado de oxalato de amónio; agita-se e, passadas algumas horas, filtra-se; determina-se, pelo modo indicado, o grau hidrotimétrico, *D'''*, do líquido filtrado, isento de sais de cálcio e de anidrido carbónico.

Sejam respectivamente *x, y, z, t*, os pesos, em gramas, do carbonato de cálcio, do sulfato de cálcio, do sulfato de magnésio e do anidrido carbónico, por litro de água; poderemos estabelecer as seguintes equações:

$$D = \frac{x}{\text{CO}^2\text{Ca}} \times 10000 + \frac{y}{\text{SO}^4\text{Ca}} \times 10000 + \frac{z}{\text{SO}^4\text{Mg}} \times 10000 + \frac{t}{\text{CO}^2} \times 10000$$

$$D' = 3 + \frac{y}{\text{SO}^4\text{Ca}} \times 10000 + \frac{z}{\text{SO}^4\text{Mg}} \times 10000$$

$$D'' = \frac{z}{\text{SO}^4\text{Mg}} \times 10000 + \frac{t}{\text{CO}^2} \times 10000$$

$$D''' = \frac{z}{\text{SO}^4\text{Mg}} \times 10000$$

Destas quatro equações tiram-se facilmente os valores das incógnitas:

$$z = D''' \frac{\text{SO}^4\text{Mg}}{10000}; \quad t = \left(D'' - D''' \right) \frac{\text{CO}^2}{10000}$$

$$y = \left(D' - 3 - D''' \right) \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{10000}$$

$$x = \frac{D - (D' - 3) - (D'' - D''')}{10000} \text{CO}^2\text{Ca}$$

Sendo, por exemplo, $D = 20$, $D' = 12$, $D'' = 7$, $D''' = 5$ teremos :

$$\begin{aligned} \text{SO}^4\text{Mg} & \dots \dots \dots z = 5 \times \frac{\text{SO}^4\text{Mg}}{10000} = 5 \times 0\text{g},012 = 0,5\text{r}060 \\ \text{CO}^2 & \dots \dots \dots x = 2 \times \frac{\text{CO}^2}{10000} = 2 \times 0\text{g},0044 = 0,5\text{r}088 \\ \text{SO}^4\text{Ca} & \dots \dots \dots y = 4 \times \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{10000} = 4 \times 0\text{g},0136 = 0,5\text{r}0544 \\ \text{CO}^2\text{Ca} & \dots \dots \dots z = 9 \times \frac{\text{CO}^2\text{Ca}}{10000} = 9 \times 0\text{g},01 = 0,5\text{r}09 \end{aligned}$$

Isto é, dos 20 graus de dureza total, correspondem 5 graus aos sais de magnésio (que avaliámos em SO^4Mg), 2 graus ao anidrido carbónico, 9 graus ao carbonato de cálcio e 4 graus aos restantes sais de cálcio (que fôram avaliados em SO^4Ca).

Esta determinação, em separado, do anidrido carbónico, do carbonato de cálcio, dos restantes sais de cálcio e de magnésio é mais interessante sob o ponto de vista teórico do que sob o ponto de vista prático, em que só vale a pena determinar a *dureza total* e a *dureza persistente*.

Gráu hidrotimétrico alemão. — O gráu alemão indica o número de centigramas de óxido de cálcio, correspondentes aos sais de cálcio e de magnésio, existentes em 1 litro de água.

Sendo N o gráu hidrotimétrico francês, concluimos logo que o número de gramas de óxido de cálcio por litro, que correspondem àquele gráu, é $N \times \frac{\text{OCa}}{10000} = N \times 0,0056$; o número de centig. de óxido de cálcio, por litro, será $N \times 0,56$.

Portanto, para passar do gráu francês para o gráu alemão, basta multiplicar o primeiro por 0,56; assim, por exemplo, 20 graus hidrotimétricos franceses correspondem a 11,2 graus alemães.

Peso do sabão decomposto por cada metro cúbico de água.

— Conhecendo o gráu hidrotimétrico duma água, pode avaliar-se aproximadamente a quantidade de sabão decomposto, antes de poder produzir espuma e ser utilizável na lavagem da roupa.

Empregando, como reagente titulado, um soluto a 2% de sabão, cada gráu hidrotimétrico corresponde aproximadamente a 2 décimos de centímetro cúbico do soluto de sabão, gasto em precipitar os sais de 40^{cc} de água.

Para precipitar os sais de 1^{m.} da água gastaríamos, por cada grau hidrotimétrico, $25 \times 1000 \times 0,02$ ou 5000^{cm.³} do soluto de sabão; nestes 5000^{cm.³} existem $5000 \times \frac{2}{100} = 100^g$ de sabão; se uma água tem uma dureza total representada por 10 graus, a quantidade de sabão decomposto por metro cúbico dessa água é, pois, aproximadamente $10 \times 100^g = 1^{kg}$.

Evidentemente trata-se duma avaliação aproximada, visto que o sabão não tem uma composição definida, sendo sobretudo variável a proporção de água.

Águas muito ricas em sais de cálcio ou de magnésio. — Se a água a analisar contém grande quantidade de sais de cálcio ou de magnésio, o precipitado de sabão calcáreo ou magnésiano torna-se abundante e dificulta a formação de espuma; o fim da precipitação torna-se pouco preciso

Em tal caso, convém começar por diluir a água a analisar com um certo volume de água destilada; determina-se o gráu hidrotimétrico da água assim diluída e o resultado multiplica-se pelo factor conveniente para se atender à diluição.

Para facilitar a operação, o frasco em que se faz a precipitação dos sais pelo sabão, tem, além do traço correspondente ao volume 40^{cm.³}, outros traços correspondentes aos volumes 30^{cm.³}, 20^{cm.³} e 10^{cm.³}. Se, por exemplo, se deitou a água a analisar, até ao traço 30^{cm.³}, completa-se com água destilada o volume 40^{cm.³}; o gráu hidrotimétrico *N* do líquido obtido será multiplicado por $\frac{4}{3}$.

Sur la présence d'hydrocarbures dans les huiles de foies de poissons

PAR LE

DR. HUGO MASTBAUM

(Madrid)

I

Dans le fascicule n.º 1-3, II Serie, III ano (Janvier à Mars 1918) de cette "*Revista*„ mon ami M. DIOGO OLIVEIRA JARDIM, chimiste au laboratoire de la douane à Lisbonne, a publié une note en français (1), sur la "Présence de grandes quantités d'hydrocarbures dans les foies de deux variétés de poissons, pêchés dans les côtes d'Algarve (Portugal) jusqu'à Marrocos„. Comme l'histoire de cette découverte est assez intéressante, je me permets d'en donner un petit résumé, en complétant les informations que j'ai publiées sur le même sujet dans la "*Chemiker-Zeitung*„ 1915, n.º 139-140, p. 889.

Au printemps de 1915 la raison sociale O. Herold & C.^{ie} de Lisbonne, vendit à une maison de Londres quelques barrils d'huile de foie de poisson, produite dans la province d'Algarve. La marchandise avait déjà passé plusieurs fois d'une main à l'autre, lorsqu'elle fut analysée à Londres au laboratoire bien connu de M. A. CHASTON CHAPMAN, qui trouva qu'elle contenait une forte quantité d'huile minérale. Un échantillon de la même marchandise, envoyé de Londres et sommairement analysé par moi à Lisbonne, me donna :

Densité $^{15}_{15}$	0,860
Indice d'acidité	1,46
Indice de saponification	24,15

Comme l'indice de saponification des huiles de foies de poissons est vers 185, j'estimais le pourcentage d'huile minérale

(1) C'est pour ce motif que je me sers de la même langue.

à peu près à 87; le dosage directe de la matière insaponifiable me donna 83 %.

Quelque temps après, une nouvelle partie d'huile de foie de poisson, fabriquée cette fois à Lisbonne même, était prête à être embarquée pour l'Angleterre. Pour se garantir contre des surprises désagréables, un échantillon de la marchandise fut tiré et analysé. Je trouvai :

Densité $^{25}_{15}$	0,863
Indice de saponification	18,1

Il semblait donc que cette huile était encore plus fortement falsifiée que la marchandise antérieure. Comme le vendeur et le fabricant de l'huile soutenaient avec toute assurance qu'une falsification était absolument hors de discussion, je demandai un foie des poissons qui servaient de matière première. On m'envoya dans un flacon des débris de foie qui nageaient dans un liquide huileux. L'analyse du liquide séparé spontanément donna :

Densité $^{24}_{15}$	0,856
Indice de saponification	18,6

tandis que l'huile obtenue par pression des morceaux de foie montra :

Densité $^{24}_{15}$	0,857
Indice de saponification	19,0

N'étant pas encore tout à fait convaincu, je me rendis, en compagnie de M. Charles Schunck, chef de section à la maison O. Herold & C.^{ie}, au marché de poissons de Lisbonne, où je fis ouvrir quelques poissons des espèces qui avaient servi pour la fabrication des huiles en question. Il ne s'agit guère que de deux espèces: le *Barroso*, dont les exemplaires jeunes s'appellent *Quelme*, et le *Carocho*, dont la femelle porte le nom de *Pailona*. Suivant le "Diccionario Contemporaneo," de CALDAS AULETE et SANTOS VALENTE, le "Barroso," serait le *Centrophorus*

granulosus et le "Carocho,, le *Scymnus lichia*. Ces poissons se pêchent surtout sur les côtes du Maroc et sont transportés par les "Trawlers,, en Algarve et à Lisbonne, où ils sont traités. La peau est employée après séchage dans la menuiserie, la viande conservée en saumure constitue le "Pichelim,, consommé par les classes pauvres du Portugal; le foie fournit l'huile. Les exemplaires de "Barroso,, et "Carocho,, que je fis ouvrir, avaient plus d'un mètre de longueur; ils étaient parfaitement frais. Le foie en occupait presque toute la cavité abdominale et ne constituait qu'une masse huileuse renfermée dans des membranes assez tendres.

Ma visite au marché de poissons fut faite au mois d'août de 1915. À cette époque je n'avais plus de laboratoire à ma disposition, parce que, en conséquence de la guerre européenne, le gouvernement portugais, malgré la bonne disposition de plusieurs ministres et de la Direction générale d'Agriculture, n'avait pu renouveler mon contrat de service, comme cela s'était régulièrement passé depuis 1888 ⁽¹⁾ J'eus donc à demander, pour mes travaux, l'hospitalité chimique aux collègues, et pour le cas des huiles de foie j'obtins le bienveillant accueil de notre regretté collègue KARL VON BONHORST et l'aimable collaboration de M. DIOGO OLIVEIRA JARDIM. Peu d'heures après que j'avais transporté les deux foies au laboratoire du Terreiro do Trigo, les organes piqués avec un couteau s'étaient transformés en une huile bien liquide, presque incolore, d'odeur fraîche agréable, rappelant en même temps celles d'essence de résine et de citron.

L'analyse des huiles filtrées donna les résultats suivants ⁽²⁾:

⁽¹⁾ Conf. Carta ao Sr. JULIO GAMA, na *Gazeta das Aldeias*, 1915, n.º 1025.

⁽²⁾ Ces résultats se trouvent reproduits, sauf des altérations insignifiantes, dans la communication de M. JARDIM. Ils y sont complétés par les indices d'iode, qui ont donné 329,7 pour l'huile du Barroso et 313,4 pour celle du Carocho, ainsi que par des informations très intéressantes sur la distillation fractionnée des matières insaponifiables et ses qualités siccatives. La plupart de ces informations m'avaient été aimablement communiquées par M. JARDIM dans une lettre en date du 15 janvier de 1917.

	Barroso	Carocho
Densité $^{15}_{15}$	0,8637	0,8711
Butyroréfractomètre à 25°. . .	102	93
Polarisation au tube de 200 ^{mm} . . .	— 0°,3	— 2°,33
Point de congélation . . . liquide à — 7°	commence à troubler à — 7°	
Indice de saponification	15,4	36,7
Acidité calculée comme acide oléique.	0,097	0,165

Mon rapport à MM. O. Herold & C.^{ie} avec les résultats de l'analyse des huiles authentiques fut communiqué aux intéressés à Londres, et en même temps j'en fis publier une note dans la "*Chemiker-Zeitung*," (1. c.). J'accompagnai les analyses des remarques suivantes: "Il ne peut donc y avoir le moindre doute que les foies de certains poissons fournissent des huiles qui contiennent 80 à 90 % d'huile insaponifiable de la nature d'huiles minérales,."

"À ce qu'il semble, ce fait n'est pas connu jusqu'à présent; dans l'ouvrage classique de LEWKOWITSCH, dans le chapitre sur les huiles de foies de poissons, il n'est question que d'huiles avec 15 % de matière insaponifiable au maximum, et ces matières sont de nature cholestérique." (1)

"Il est étrange que la présence occasionnelle de si fortes quantités d'huiles insaponifiables dans de vraies huiles de foie de poisson n'ait pas été observée ou décrite." (2)

(1) Cela se référait à l'édition que j'avais à la main à Lisbonne. Dans l'édition française, traduction de BONTROUX (*Huiles, graisses et cires*, 1909), tom. II, il y a des analyses d'huiles de requin, par BULL, qui donnent pour le *Scyrnus borealis* (requin arctique) 20,8-21,8 %, et pour celui du Japon 14,4-21,5 % de matières insaponifiables (p. 979 bis). À la p. 951 LEWKOWITSCH remarque: «les huiles de foie contiennent de notables quantités de cholestérine et d'autres matières insaponifiables. Ces corps doivent être regardés comme les substances chromogènes, qui produisent les réactions colorées, autrefois considérées comme caractéristiques des huiles de foies.»

(2) Dans mon manuscrit, adressé à la *Chemiker-Zeitung* le 8 Septembre 1915, j'avais ajouté: «Dans les cas où l'on a trouvé de fortes quantités d'huile insaponifiable on a peut-être supposé qu'il s'agissait sans doute d'une falsification et on n'a pas approfondi les recherches.» La réduction de la «*Chemiker-Zeitung*» a supprimé ce passage comme superflu. Tout de même il n'était pas sans fondement. Selon TSUNIMOTO (*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1916,

“En tout cas le fait est d'importance considérable sous les points de vue analytique et industriel ; il est en outre d'intérêt scientifique, parce qu'il constitue, à ce qu'il semble, un fort appui pour l'hypothèse de l'origine des huiles minérales de débris de poissons.”

À la fin de ma publication dans la “*Chemiker-Zeitung*,” je n'ai pas laissé de remercier M. JARDIM pour son aimable concours dans l'analyse des huiles de poisson.

II

Quelques mois après l'expulsion des allemands du Portugal, ayant trouvé un asyle chimique chez M. JOSÉ CASARES GIL, professeur à la faculté de pharmacie de Madrid et directeur du Laboratoire Central des Douanes, j'ai pensé à reprendre l'étude des huiles du “*Centrophorus*,” et du “*Scymnus*.” Pour obtenir des échantillons d'huiles authentiques je me mis en communication avec M. ENRIQUE LOZANO REY, professeur à l'Université Centrale et chef de la section d'Ichthyologie au Musée National des Sciences Naturelles à Madrid, lequel me donna avec la plus grande amabilité des informations très intéressantes sur les

p. 890) il se trouve dans la “*Commercial Organic Analysis* de ALLEN, Vol. II., Part. I (1899), p. 201, la note suivante: «L'auteur a examiné quatre échantillons d'huiles de foie de requin, probablement falsifiés (densité 0,8661-0,8764 à 15°5), et a trouvé 69,9-83 pour cent de matière insaponifiable, de couleur jaune claire comme l'huile originale. Elle était exempte d'azote et presque d'oxygène, et développait, quand elle était chauffée, une odeur impossible à méconnaître, de résine de pin». ALLEN le prit, probablement par erreur, pour un mélange d'huile de résine avec des huiles de schiste ou pétrole, lesquelles auraient été ajoutées à l'huile de poisson pour la falsifier. Selon TSUJIMOTO les substances doivent avoir été des hydrocarbures de présence normale.

Dans la quatrième édition de l'ouvrage de ALLEN, rédigée par LEFFMAN et DAVIS, cette note ne se trouve plus. Les auteurs disent dans l'introduction au chapitre des huiles de requin: «Owing to frequent adulteration, the physical and chemical characters of shark-oil have been misstated by many authorities. Thus it has been alleged to be of very low sp. gr. a character in all probability really due to the presence of a large proportion of mineral oil or similar adulterant. Whether or not these oils of low sp. gr. were uniformly adulterated is no longer of practical interest, as oil of such character is not now met with.»

Comme on voit, le préjugé de trouver des falsifications où ils s'agissait, non pas probablement, mais sûrement d'anomalies ou plutôt de faits naturels, a une fois de plus retardé le progrès de la science, en conduisant en même temps à des condamnations injustes.

espèces de poissons en question, et me promet de me céder les foies des exemplaires qu'il espérait obtenir dans une expédition ichthyologique à Melilla, projectée pour le mois de Juillet. Malheureusement l'expédition de M. LOZANO REY, n'ayant pu disposer du bateau à vapeur promis et ne pouvant pour cela pêcher qu'à des profondeurs modestes, ne fournit qu'un seul exemplaire, assez jeune, de *Scymnus Lychnia* (en espagnol "Negrita", à cause de la couleur noire du dos). L'arrivée du caisson de tôle dans lequel cet exemplaire se trouvait conservé en eau formolée avec beaucoup de poissons d'autres genres se retarda jusqu'en hiver. Le foie du "Scymnus," était assez solide, plutôt grumeleux. Il pesait 180 g. et fournit, après chauffage au bain-marie et pression, 55 g. de huile claire, d'odeur légèrement poissonneuse. L'analyse de l'huile filtrée donna les résultats suivants :

Huile du "Scymnus," pêché par M. LOZANO REY :

Densité $^{15}/_{15}$	0,8647
Indice de réfraction à 20°.	1,488
Polarisation au tube de 200 mm, app. Laurent . . .	— 7°,6
Indice d'acidité	8,9
Indice de saponification.	23,7
Indice d'iode (WUS).	332,3
Glycérine	0,45 %
Matière insaponifiable	88,2 %
Densité $^{15}/_{15}$	0,8622
Indice de réfraction à 20°.	1,494
Polarisation.	nulle
Indice d'iode (WUS).	375,5

Comme on voit, les chiffres de cette analyse sont très semblables à ceux obtenus pour le "Scymnus," analysé à Lisbonne. Pour une étude plus approfondie la quantité d'huile dont je disposais était trop faible.

III

En Octobre de la même année, encore avant l'arrivée du "Scymnus," pêché par M. LOZANO REY, je reçus une lettre de M.

CHASTON CHAPMAN, en date du 2 du même mois. Son texte était comme suit :

Dear Sir and Colleague.

Some time ago a sample presumed to be Cod Liver Oil came into my hands and was found on examination to give very abnormal numbers. It had a specific gravity of 0,866 and a saponification value of 22,5. I reported that the results were consistent with its being a mixture of 89 per cent of hydrocarbon oil and 11 per cent of fish oil.

Since then, I have seen a copy of a report by you in which you state that specimens of oil which you have yourself expressed from the fish liver have given very similar results; and more than this, that you have actually seen the livers taken from two fish and that the oil obtained from those livers was precisely similar to the above in its analytical characters. As the matter is of some interest to me, I am venturing to ask you whether you would be good enough to give me a little further information.

I should be glad to know, in the first place, if the fish which you saw opened were cod-fish or some other kind of fish, and whether you can offer any explanation of the extraordinary circumstance that a consignment of oil of nearly 5000 litres and which must, of course, have represented a very considerable number of fish, should have had such an abnormal character. Is it your view that the fish in question represented one or more shoals and that all were suffering from the same disease, for that appears to me to be the only possible explanation of the abnormal character of this oil.

I have only seen a copy of your report, but I gather from that that you are absolutely satisfied as to the genuineness of the oil in question, and that the two fish were actually opened up in your presence. It is evident from your statement that the livers were soft and oily and quite different in their texture from healthy liver. Perhaps also you would be good enough to tell me if this oil was obtained from the fish in Lisbon or was imported by Messrs. Herold from some other place.

As I have submitted this oil to a detailed chemical examination, I am naturally very much concerned as to its authenticity and origin,

and I am desirous with your permission of referring to your results in my communication to the Chemical Society.

With an expression of my high esteem believe me yours very truly,

(ass.) A. CHASTON CHAPMAN.

Ma réponse à Mr. CHAPMAN, datée du 10 Octobre, fut la suivante: (1)

« Sur l'étude des huiles de foies de poissons occasionnée par le fournissement de MM. O. Herold & C.^{ie} j'ai publié une note dans la «*Chemiker-Zeitung*», 1915, n.^{os} 139-140. Je regrette de ne pouvoir vous envoyer un tiré-à-part de cette communication, puis qu'ils sont restés avec la plupart de mes livres à Lisbonne. Toutefois, si vous aviez des difficultés pour vous procurer les numéros de la «*Chemiker-Zeitung*», je vous en ferai volontiers parvenir une copie faite à la main.

Vous verrez d'abord qu'il ne s'agit pas de cod-liver oil, c'est à dire de l'huile de foie de morue (*Gadus morrhua*), mais qu'elle provient essentiellement de deux espèces qui s'appellent en portugais «*Barroso*» et «*Carocho*»; les noms scientifiques de ces poissons seraient, selon un dictionnaire portugais, «*Centrophorus granulosus*» et «*Scymnus Lichia*». Ces poissons se pêchent à de plus grandes profondeurs que la morue et ils ne sont guère apparus sur les marchés que depuis la généralisation de la pêche à vapeur. Voilà probablement la raison que l'huile de foie de ces poissons n'ait pas déjà été examinée.

J'ai poursuivi à Lisbonne l'étude des huiles que j'ai préparées moi-même et je pense à reprendre le travail au moyen de l'appui que j'ai trouvé ici à la Faculté de Pharmacie et au Musée des Sciences Naturelles avec des poissons que j'espère de me procurer de Cadix ou Malaga. En ce qui concerne le fait qu'il y a de vraies huiles de foies de poissons avec un indice de saponification de 15 à 18 et une densité de 0,863, aucun doute n'est possible; je ne crois pas du reste qu'il

(1) L'original de cette lettre est en allemand. Pour en faciliter la compréhension aux lecteurs habituels de cette *Revista*, j'en donne la traduction en français, en omettant les phrases habituelles de politesse épistolaire.

s'agisse d'un phénomène pathologique, c'est plutôt un fait physiologique qu'on n'a pas remarqué antérieurement, comme je l'ai déjà dit, parce que les poissons en question n'ont pas été pêchés et traités en quantités considérables.

Je suppose qu'en conséquence de votre étude plus approfondie de la question vous avez vous même abandonné l'opinion qu'il puisse s'agir d'une falsification avec de l'huile minérale. La partie insaponifiable de ces huiles est absolument différente des huiles minérales qui puissent avoir été employées pour une falsification. En outre à cette époque là les huiles minérales étaient beaucoup plus chères au Portugal que les huiles de poissons. Certainement vous avez déjà remarqué l'indice d'iode extraordinairement élevé de la matière insaponifiable; je crois qu'elle est constituée essentiellement d'hydrocarbures non saturés. Il est vrai que j'ai remarqué un tout petit dégagement d'hydrogène en traitant l'huile soigneusement séchée avec du sodium. A mon regret il ne m'a pas encore été possible d'en faire une analyse élémentaire.

Il va sans dire que je suis tout à fait d'accord que dans votre communication à la Chemical Society vous fassiez référence à mes informations.

Autant que je me rappelle, l'huile fournie par Mess. Herold & Co.^{ie} provenait de la province d'Algarve; cependant, ainsi que je l'ai vu moi-même, les mêmes huiles sont aussi fabriquées à Lisbonne. Si vous avez besoin de plus de renseignements je suis volontiers à votre disposition ».

Monsieur CHAPMAN, en me remerciant le 24 Octobre de ma réponse, me promit de m'envoyer sa communication à la Chemical Society; en date du 27 août de 1917 il me fit part, cependant, qu'à son regret les restrictions imposées dans son pays pour l'envoi d'imprimés ne lui permettaient pas de m'envoyer son travail, qui avait paru dans le "*Journal of the Chemical Society*", 1917, pag. 56-69.

IV

Quelque temps après que Mr. CHAPMAN m'avait annoncé son étude et quand j'étais encore occupé à analyser l'huile du

"Scymnus,, de Mr. LOZANO REY avec l'aimable assistance de M. ENRIQUE FERREYRO PONDAL, analyste au laboratoire des douanes à Madrid, j'eus connaissance d'un travail de M. MITSUMARU TSUJIMOTO, professeur à l'Imperial Industrial Laboratory Yetchiu-Shima, Tokio (Japon), publié sous le titre "A highly unsaturated hydrocarbon in shark-liver oil,, dans *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1916, pag. 889. Le travail est daté Février 1916 et fut reçu à la rédaction du journal le 21 Mars 1916. M. TSUJIMOTO a étudié l'huile de foie de deux espèces de requin japonaises, Ai-Zamé ⁽¹⁾, *Squalus mitsukurii* (Squalidae) (JORDAN et SNYDER) et Heratsuno-Zamé. *Deania eglantina* (JORDAN et SNYDER), dont il donne la description et des gravures. À ce qu'il semble, le Ai-Zamé est assez pareil au *Scymnus lichia*. De l'huile de l'Ai-Zamé, TSUJIMOTO a analysé deux échantillons, un (I) qu'il a préparé lui-même au laboratoire en se servant d'un poisson de 8,5 kilos de poids, et un autre (II) provenant d'une fabrique d'huiles de poissons à Yui-chô, Suruga (préfecture de Shizuoka). L'huile du Heratsuno-Zamé (III) avait été préparée au laboratoire en partant d'un exemplaire de 1,88 kilos de poids.

Les résultats des analyses furent les suivants :

	Ai-Zamé		Heratsuno-Zamé
	I	II	III
Densité ¹⁵ / ₄	0,8644	0,8662	0,8721
Point de solidification au dessous de	-20°	-20°	-20°
Indice de réfraction à 20°	1,4930	1,4925	1,4850
Indice d'acidité	0,00	0,13	0,49
Indice de saponifica- tion	22,98	28,15	52,46
Indice d'iode (WHS).	344,63	330,35	261,72

(1) Zamé, requin en japonais.

Indice d'iode (Hübl)	352,00	333,45	259,16
Acides gras	10,62 %	—	26,59 %
Indice de neutralisation	168,52	—	168,39
Indice d'iode (WIS).	119,25	—	73,35
Glycérine	0,52 %	—	0,39 %
Matière insaponifiable	90,17 %	87,32 %	72,88 %
Indice d'iode (WIS).	370,80	378,17	360,82
Cholestérine libre .	0,09 %	—	0,61 %
» combinée	0,46 %	—	0,63 %
» totale .	0,55 %	—	1,24 %
Hydrocarbures (Mat. insap., moins cholestérine)	89,62 %	—	71,64 %

L'étude ultérieure de la matière insaponifiable montra qu'elle était constituée essentiellement d'un hydrocarbure non saturé de la formule $C_{30}H_{50}$ (1), avec les propriétés suivantes :

Point d'ébullition à 10 mm. de pression: 262°-264°; à 5 mm. de pression: 252°-254°. À la pression ordinaire l'hydrocarbure ne peut être distillé sans décomposition.

Point de solidification: à -75°; il se solidifie en forme d'une masse blanche semblable à la cire. Densité $^{15/4}$: 0,8587.

Indice d'iode 388,12 (WIS), 398,70 (HÜBL). La théorie demande pour $C_{30}H_{50}I_{12}$ un indice d'iode de 371,10.

Indice de réfraction à 20°: 1,4965.

Rotation: nulle.

Chaleur de combustion au calorimètre de HEMPEL: 10773 Cal par gramme.

Réaction de LIEBERMANN (Solution dans l'anhydride acétique et addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré): l'hydrocarbure frais ne donne qu'une légère teinte rose dans la couche inférieure.

(1) La matière insaponifiable du Heratsuno-Zamé contient encore un autre hydrocarbure de point d'ébullition plus bas, probablement de la formule $C_{20}H_{38}$.

Propriété siccativ: la substance sèche comme une huile siccativ végétale.

Action des acides: l'acide sulfurique concentré l'attaque violemment en transformant l'huile en une masse brun-rougâtre.

L'acide nitrique concentré actionne moins énergiquement.

Le mélange des deux acides provoque une réaction très violente.

Action des alcalis: nulle même à 100°.

Action du chlorure de soufre: production d'une masse jaune solide.

Acide picrique: on n'a pu obtenir un composé défini.

Action du brome: production d'une poudre blanche amorphe, noircissant à 170°, et se décomposant à 176-177°, de la formule $C_{30}H_{50}Br_{12}$.

Action de l'hydrogène: sous l'influence catalytique du platine de LOEW l'hydrocarbure additionne 12 atomes d'hydrogène formant l'hydrocarbure saturé $C_{30}H_{62}$ (de la série C_nH_{2n+2}); $d^{15/4} = 0,8125$; point d'ébullition à 10 mm. de pression 274°, point de solidification vers -80°; indice de réfraction 1,4525.

Dans les notes préliminaires de son étude, qui est un beau travail exécuté avec toutes les ressources de littérature et d'outillage d'un laboratoire moderne, TSUJIMOTO remarque que la première fois qu'il a observé la présence d'hydrocarbures dans des huiles de foies de requin a été en 1906, à l'occasion d'une étude sur l'huile de foie du Huroko-Zamé, requin pas encore classifié, pêché dans la mer Sagami.

L'huile avait $d^{15,5/15,5} = 0,8806$, indice de saponification 66,85, indice d'iode (WIJS) 281,47 et contenait 56,13 % de matière insaponifiable en forme d'une huile jaune claire, avec l'indice d'iode 381. Celle-ci donnait un produit bromé avec la formule $C_{10}H_{18}Br_2$, d'où l'auteur conclua alors que l'hydrocarbure devait avoir la formule $C_{10}H_{18}$ ou $(C_5H_9)_n$. (1)

(1) Actuellement, après avoir fixé la formule $C_{30}H_{50}$ pour l'hydrocarbure de l'Ai-Zamé et du Heratsuno-Zamé et ayant reconnu que leur composé bromé est identique au bromure obtenu en 1906 du Kuroko-Zamé, l'auteur est convaincu que l'hydrocarbure du Kuroko-Zamé doit avoir aussi la formule $C_{30}H_{50}$.

Comme ce travail n'avait été publié qu'en langue japonaise dans la revue "*Kôgyô-Kwagaku Zasshi*," (J. of Chem. Ind.) à Tokyo, la découverte n'a pas été connue dans le monde scientifique.

Après des remarques très intéressantes sous les points de vue de la technologie et de la chimie physiologique sur les hydrocarbures, qui paraissent remplacer dans les foies des poissons vivant à de grandes profondeurs les acides non saturés, M. TSUJIMOTO se réfère dans une note additionnelle à ma publication dans la "*Chemiker-Zeitung*," dont il a eu connaissance, après avoir écrit son travail, par les "*Chemical Abstracts*, 10, (1916), n.° 2. Comme le *Centrophorus*, mentionné dans cette note, appartient à la famille des *Squalidae*, dont les membres, à ce qu'il semble, sont de préférence les poissons qui contiennent des hydrocarbures dans leurs foies, M. TSUJIMOTO propose pour l'hydrocarbure $C_{30}H_{50}$ le nom de *squalène*.

V

L'étude de M. CHASTON CHAPMAN sur l'huile commerciale originaire de l'Algarve se trouve dans le *Journal of the Chemical Society*, n.° 652, de Février 1917, pag. 57-68. Elle a été reçue à la rédaction le 25 Novembre 1917, et porte le titre "Spinacene: A new hydrocarbon from certain fish-liver-oils,". Dans l'introduction de son travail, qui est imprégné d'un bel esprit scientifique, M. CHAPMAN donne l'histoire de l'huile qui lui a servi pour son étude d'après mon rapport dans la "*Chemiker-Zeitung*," et les informations que je lui ai fournies par la lettre reproduite plus haut. En conséquence de ces informations M. CHAPMAN abandonne l'idée qu'il puisse s'agir d'une falsification ou d'une anomalie. Comme le *Centrophorus Granulosus* et le *Scymnus Lichia* appartiennent aux *Spinacidae* ou *Squalidae*, famille des Selachioidei, ou requins, il propose pour l'hydrocarbure qu'il a isolé de l'huile par distillation au vide le nom de *spinacène*. Les chiffres des analyses élémentaires correspondent à la formule $C_{30}H_{50}$, qui est adoptée, bien que la dépression du point de congélation en solution benzénique, la-

quelle donne un poids moléculaire de 375, concorde mieux avec $C_{27}H_{44}$ ou $C_{28}H_{46}$ qu'avec la formule $C_{30}H_{50}$, qui demande 410. (1)

Les propriétés de nouvel hydrocarbure, qui possède une odeur agréable pareille à celle des terpènes de citron, sont les suivantes :

$$D_{4,15}^{20} = 0,8641, D_{20,20}^{20} = 0,8616.$$

Ne solidifie pas encore à -20° .

Inactif à la lumière polarisée.

Indices de réfraction à 20° : $n_{Na} = 1,4932$; $n_D = 1,4967$; $n_{H\beta} = 1,5054$; $n_{H\gamma} = 1,5130$; indice de réfraction n_D à $15^{\circ} = 1,4987$; d'où la réfraction spécifique calculée par la formule $\frac{n^2-1}{(n^2+2) \times d} = 0,3394$ et la réfraction moléculaire = 139,1.

La formule $C_{30}H_{50}$ avec six enchainements éthéniques demande 137,7. L'indice de dispersion spécifique $r_{\gamma} - r_{\alpha}$ est de 0,114 et la dispersion moléculaire $(r_{\gamma} - r_{\alpha}) \times M$ est de 4,67.

Calculant cette dispersion avec les chiffres de EISENLHOR pour les dispersions atomiques des raies α et γ de l'hydrogène, on obtient 4,33. On voit donc que la réfraction ainsi que la dispersion observées sont un peu supérieures aux chiffres calculés pour la formule $C_{30}H_{50}$.

Viscosité. 50 cm^3 de spinacène coulaient à 21° en 78" d'un viscosimètre Redwood, qui donnait une moyenne de 370" pour l'huile de colza à la même température.

Absorption d'oxygène. 1,662 g. de spinacène absorbaient à la température ordinaire en deux mois dans une atmosphère d'oxygène 0,397 g. de cet élément (24 %), en se transformant en une masse visqueuse.

M. CHAPMAN réussit à obtenir les dérivés suivants du spinacène :

Un *hexahydrochlorure* $C_{30}H_{50}, 6HCl$, cristallisant en aiguilles et tablettes incolores, point de fusion 110° ;

(1) TSUJIMOTO a trouvé, également en solution benzénique, le poids moléculaire 408.

Un *trihydrochlorure* $C_{30}H_{50}3HCl$, huile jaune pâle, $d^{18}_{18} : 1,0137$;

Un *dodécabromure* $C_{30}H_{50}Br_{12}$, cristallisant de la solution en tétrachlorure de carbone en aiguilles, tablettes et nodules; et des bromures dont la composition correspond approximativement à des produits d'addition avec six et neuf atomes de brome;

Un *trinitrosochlorure* $C_{30}H_{50}(NOCl)_3$ substance cristalline de couleur chamois pâle, donnaut à son tour: un *dinitrosochlorure-mononitrolpipéridide* $C_{30}H_{50}(NOCl)_2, NOC_5NH_{10}$, un *trinitrolpipéridide* $C_{30}H_{50}(NOC_5NH_{10})_3$;

Un *dinitrosochlorure-mononitrolbenzylamide* $C_{30}H_{50}(NOCl)_2NO.NH.CH_2.C_6H_5$; un *trinitrolbenzamide* $C_{30}H_{50}(NO.NH.CH_2C_6H_5)_3$.

En outre on obtient du spinacène un *nitrosate* $C_{30}H_{50}(NO.NO_3)_3$ et une fois un *hexanitrosochlorure* $C_{30}H_{50}(NOCl)_6$.

L'hydrogénation en présence du noir de platine conduisit à un hydrocarbure paraffinique, dont l'analyse, ainsi que la réfraction et la dispersion concordaient parfaitement avec les valeurs calculées pour la formule $C_{30}H_{62}$. C'est une huile incolore et inodore, ne solidifiant pas à -20° et distillant sous 18 mm. de pression à $274-275^\circ$.

M. CHAPMAN conclut de ses études que le spinacène est relationné avec les terpènes et qu'il contient probablement un système d'anneaux avec trois chaînons éthéniques et une chaîne latérale également avec trois enchainements éthéniques. Il espère obtenir des lumières plus précises par l'étude des produits d'oxydation, notamment par l'action de l'ozone (1).

La continuation des travaux de M. CHAPMAN sur le Spinacène se trouve dans le "*Journal of the Chemical Society*," n.° 667, de Mai de 1918, pag. 458-466, sous le titre "*Spinacene and some of its derivatives*,". M. CHAPMAN s'efforça d'abord de préparer l'hydrocarbure en état de pureté parfaite, réussissant par

(1) A la fin de son travail M. CHAPMAN signale qu'après avoir remis la communication à la Chemical Society il a eu connaissance de la publication de M. TSUJIMOTO, dont le Squalène est très pareil, sinon identique, avec le Spinacène.

des distillations fractionnées à des pressions inférieures à 10^{mm} . à l'obtenir en forme d'une huile bouillante à 9^{mm} . de pression à 260° (corr.), d^{15}_{15} : 0,8610; indice de réfraction à 20° : 1,4956; indice d'iode (WIJS) 367,9; poids moléculaire en solution benzénique 394, 391. L'étude de cet hydrocarbure et notamment de son hexahydrochlorure soigneusement purifié conduisent l'auteur à la conviction qu'il faut adopter pour le spinacène la formule $C_{20}H_{18}$, laquelle concorde mieux avec les observations réfractométriques ainsi qu'avec les analyses des dérivés décrites dans la communication antérieure et avec celle d'un hexahydrobromure, obtenu en forme d'une masse blanche cristalline, amollissant à 126° , fondant à 132° et se décomposant à une température plus élevée, avec dégagement de bromure d'hydrogène.

L'hexahydrochlorure tout pur qui bout à 126° , étant chauffé à des températures plus élevées, se décompose en perdant la plus grande partie de l'acide chlorhydrique. L'huile restante ne contenait que 5,2 % de chlore; elle avait un indice d'iode de 255,5 et le poids moléculaire de 479. Il semble donc qu'il se forme un composé moins saturé et au même temps polymérisé.

L'action de l'acide nitrique sur le spinacène, laquelle est très énergique, conduit à la formation d'au moins deux nitrodérivés, solubles dans la soude caustique, mais insolubles dans le carbonate de soude. On n'a pas réussi à les obtenir suffisamment purs pour l'analyse.

En essayant, pour l'épuration de l'hydrocarbure, la distillation en présence de sodium, M. CHAPMAN constata que ce procédé conduit à la décomposition partielle du spinacène, donnant origine à un hydrocarbure $C_{10}H_{18}$, point d'ébullition $170-175$, $d^{15}_{15}=0,8149$, d^{20}_{20} 0,8125, indice de réfraction à 20° : 1,4565, très semblable ou identique avec le *cyclo*-dihydromyrcène ou le *cyclo*-linaloolène, avec lesquels l'hydrocarbure dérivé du spinacène partage la propriété d'ajouter deux atomes de brome. La supposition que M. CHAPMAN avait exprimée dans sa première communication, que le spinacène serait relationné avec les terpènes, s'est donc confirmée. Dans cet ordre d'idées M. CHAPMAN fait remarquer encore que la

cholestérine, dont le poids moléculaire est pareil à celui du spinacène, et laquelle se trouve également dans les huiles de foies de poissons, appartient elle aussi au groupe des terpènes.

M. TSUJIMOTO, en continuant ses études sur les huiles de foie de requin, a dernièrement trouvé des hydrocarbures saturés dans l'huile de l'Uba-Zamé, *Cetorhinus maximus*, GUNNER (1) (en anglais Basking-Shark), le plus grand des requins et probablement de tous les poissons vivants, puisqu'il a jusqu'à 14 mètres de longueur. Son foie atteint une tonne de poids, donnant 250 kilos de huile. L'auteur a analysé trois échantillons de cette huile, dont la couleur variait du jaune pâle à l'orangé-jaunâtre, trouvant 41,93 à 55,51 % de substance insaponifiable, qui contenait du squalène. Un des échantillons, provenant de la province de Hidashi, donna à l'analyse :

Densité d_{4}^{15}	0,8839
Indice de réfraction à 20°	1,4773
Butyro-réfractomètre à 20°	78,2
Indice d'acidité	1,09
Indice de saponification	102,45
Indice d'iode (WUS)	178,30
Matière insaponifiable	41,92 %

En distillant celle-ci sous cinq millimètres de pression on obtient une fraction jaune pâle passant entre 175° et 190° et du squalène passant à 244°-260°. Après purification de la première fraction par un traitement à la soude caustique et redistillation (160°-166°) l'huile montra $d_{15}^{15} = 0,7868$; indice de réfraction à 20°: 1,4398; elle était soluble à l'alcool, ne donna presque pas de réaction avec l'acide sulfurique concentré et n'avait que 4,4 d'indice d'iode; c'était donc un hydrocarbure saturé, dont l'analyse, ainsi que la détermination du poids moléculaire, correspondaient à la formule $C_{18}H_{38}$. Comme l'octodécane est

(1) Saturated hydrocarbons in Basking Shark. *Journal of Ind. Eng. Chem.*, 9. 1917. 1098-99.

solide à la température ordinaire, M. TSUJIMOTO considère le nouvel hydrocarbure paraffinique comme un iso-octodécane.

La présence d'un hydrocarbure saturé dans une huile de foie de poisson n'était pas connue jusqu'à présent; tout de même il faut remarquer que l'iso-octodécane ne semble pas être un des constituants essentiels de l'huile de l'Uba-Zamé, car les deux autres échantillons de la même huile n'en contenaient pas.

Il semble que cette question doit être soumise à de nouvelles recherches expérimentelles, ainsi que la question de l'identité ou non-identité du squalène et du spinacène, celle de la vraie formule de cet hydrocarbure et beaucoup d'autres.

VI

A la fin de sa dernière publication M. CHAPMAN exprime l'espoir de pouvoir résoudre les doutes qui lui sont restés, lorsqu'il pourra reprendre ses travaux dans des circonstances plus normales que les actuelles.

Qu'il me soit permis d'ajouter l'espoir de voir alors les chimistes du Portugal prendre part, eux aussi, aux travaux de chimie appliquée à l'ichthyologie. La pêche est une des industries naturelles du Portugal. Les problèmes sont nombreux, la matière première ne fait pas défaut et l'on est sûr d'obtenir des résultats non seulement intéressants pour les sciences biologiques, mais aussi importants sous le point de vue de l'économie nationale.

Os gases venenosos e lacrimogénios usados na guerra

(Relatório químico)

PELO

Prof. A. J. FERREIRA DA SILVA

A conferência realizada em 14 de Junho de 1915 na Associação química e industrial de Turim pelo prof. I. GUARESCHI dá informações sobre a química dos gases venenosos e la-

crimogénios que poderiam ser empregados na guerra. A tradução dessa conferência foi publicada nesta revista (1), e é muito útil para quem desejar ter um conhecimento geral sôbre a química dos gases tóxicos.

Posteriormente a êste trabalho foi publicado um estudo do dr. A. CEVIDALLI sôbre as asfixias pelos gases, e meios de as remediar, que se pode lêr na tradução francesa (2).

O importante periódico inglês "Nature", de 16 de Maio de 1918, insere uma notícia mais actualisada, embora bastante resumida, sôbre o mesmo assunto (3).

A ligeira notícia que vai seguir-se destina-se especialmente a servir de introdução ás informações que *de visu* colheu o sr. dr. JOSÉ ARÓSO no *front*, sôbre tratamento dos militares atingidos pelos gases mais usados pelos alemães, dos *gaseados*, como se costuma dizer entre nós em linguagem corrente.

I

O primeiro ataque com gases foi feito pelos alemães em Abril de 1915, e obrigou os aliados a modificar os processos de ataque, utilizando outros semelhantes. Naquela data foi uma inteira surpresa para estês, que se achavam completamente desprevenidos. Foi aberta uma larga brecha nas linhas, que só foi fechada pelo esforço dos canadianos, lançando-se intrepidamente, em parte, atravez dos gases.

Os alemães usaram neste primeiro ataque de um sistema simples, mas que exigia uma larga preparação e condições meteorológicas bem estudadas: era o sistema das *nuvens de gás*, confiado a regimentos especiais, e dirigido por tecnicos altamente experimentados—engenheiros, meteorologistas e químicos. Das trincheiras os gases comprimidos, e contidos em cilindros de aço a uma alta pressão, eram, no momento proprio, e abertas as

(1) *Rev. de chim. pura e appl.*, II série, ano 1, 1916. Dessa conferência se publicou uma *separata*, que se cita diversas vezes neste artigo.

(2) CEVIDALLI (dr. A.).—*Asphyxies et gaz asphyxiants—moyens d'y remédier*; Paris, 1916, 1 op. de iv—71 p.

(3) O titulo do artigo é "*Methods of gas warfare*", p. 215-217 e resume a memória do Prof. S. J. M. AULD, apresentada á Academia de Sciencias de Washington em 4 de Fevereiro do corrente ano.

valvulas, projectados em grande massa, por meio de tubos ligados aos cilindros e que passavam por cima dos parapeitos, contra as trincheiras inimigas. Era preciso contar com uma direcção e velocidade favoraveis dos ventos, por fórma a que os gases não revertessem em prejuizo de quem os usava.

Os gases utilizados neste sistema de ataque foram limitados em numero, porque deviam poder ser preparados em larga escala, ser mais pesados que o ar, muito toxicos, facilmente compressiveis, para poderem ser acondicionados em grande quantidade, em estado liquido ou fortemente comprimidos a muitas atmosphéras, em obuses ou cilindros de aço, e de uma actividade química relativamente moderada, para não perderem a sua toxicidade por meio de qualquer neutralisante vulgar.

O primeiro gas usado pelos alemães foi o *cloro*; era em realidade um gas corrosivo e irritante, que se obtêm em larguissima quantidade como sub-produto, nas fábricas onde se tratam por electrolise os cloretos alcalinos com o fim de obter os alcalis causticos; produz uma acção energica sôbre as mucosas e particularmente sôbre os pulmões, determinando tosse convulsa violenta, espasmos da glote, cianose, expectoração sanguinolenta, e, se o indivíduo não é subtraído à acção do gas, o colapso e a morte por asfixia. Mas o cloro deixa a desejar por ser facilmente absorvido por diferentes substancias, como são o iposulfito de sodio só ou associado em partes iguaes ao carbonato de sódio (1).

Por isso, depois de algum tempo, foi substituido pelo fosgenio ou *oxicloreto de carbono* COCl_2 (2). É este um gas facilmente condensável, também tóxico, que provoca as lagrimas. Forma-se na oxidação do cloroformio pelo ácido crómico, e fabrica-se comodamente aquecendo o tetracloroeto de carbono com *oleum* (ácido sulfurico fumante).

A cal sodada é já um neutralisante dêste corpo; mas vale muito mais como absorvente a urotropina ou exametilenetetramina $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, associada ao fenato de sódio.

(1) Veja-se a *Separata* da conferência de GUARESCHI, p. 30, e o estudo de CIVIDALLI, p. 54.

(2) GUARESCHI, *Separata* citada, p. 28.

A acção irritante dêste gas sôbre a mucosa ocular obrigou ao emprego de mascaras especiais, que protegem também os olhos, e são munidas de uma caixa com os ingredientes empregados para a neutralização e de valvula para a saída do ar expirado (1).

O carvão vegetal associado ao permanganato de potassio alcalino permitiria lutar não só contra o cloro e o fosgénio, como também contra o ácido cianídrico e os gases lacrimogénios, mesmo em forte concentração.

III

Depois dos primeiros ataques por meio de nuvens de gas, os alemães usaram no *front* ocidental o sistema de projecteis com gas — *granadas de mão de gás*, e *granadas de gás, bombas de morteiros de trincheira* — em que uma parte da carga explosiva é substituída por um líquido que, pela explosão, se transfôrma em vapor.

Os vapores irritantes, como os do cloro, dos seus anidridos e ácidos correspondentes, o fosgenio, o bromo, etc. produzem a irritação das glandulas lacrimais e são *lacrimogénias*. A lacrimação deve ser considerada como um fenomeno de defeza do organismo, que tende, diluindo a substância irritante, a proteger os tecidos do olho contra as consequências perigosas das substâncias causticas (CEVIDALLI).

Os alemães conseguiram encontrar, entre os compostos da química orgânica, substâncias que, sem se denunciarem pelo cheiro desagradavel e acção irritante geral pronunciada, têm uma acção especifica sôbre as glandulas oculares, produzindo lacrimação abundante, mesmo em pequenas doses. Foram elas o *brometo de benzilo* e o *brometo de xililo*, corpos obtidos pela acção

(1) Refere-se CEVIDALLI aos diferentes tipos de mascaras (p. 53-55) e allude às descrições e figuras da *Riforma Médica* (1915) n.º 31, e da *Gazette des Hopitaux* (1915, n.º 50).

A mascara I. P., a mais usada pelas nossas tropas em campanha, é designada algumas vezes pelo nome pouco proprio de *caixa respiratória*; tem dois oculos de vidro e ajusta-se ao rosto. O ar aspirado entra por uma valvula que existe no fundo de uma caixa que tem reagentes proprios para a neutralização dos gases tóxicos.

do bromo sôbre as fracções mais elevadas de distillação do alcatrão do gas, sob a acção da luz solar directa ou à temperatura da ebulição.

O brometo de xililo apresenta-se, como é sabido, sob três modificações isomericas, *orto*, *meta* e *para*; o que predomina na preparação industrial é a variedade *meta*, que é liquida.

Com êstes produtos eram carregadas as granadas e bombas lacrimogénias.

Nem sempre êstes produtos eram fabricados com o devido cuidado, tende-se reconhecido que alguns continham até 20 % de dibrometos, que faziam com que o liquido de carga fosse pastoso e inactivo.

Depois utilisaram-se projecteys com substâncias *muito venenosas*, e a mais usada foi o *difosgénio* ou *superpalite* $C^2O^4Cl^4$, que é o tricolorometilcloroformiato. (1) E' um corpo liquido, oleoso, de cheiro forte, que se prepara pela acção do cloro sôbre o ether metilico do ácido cloroformico, e produz uma irritação pulmonar intensa (dr. ARÔSO).

Também foi usado com lacrimogénio e irritante pulmonar a *cloropicrina* ou formeno tricoloromitrado $CCl^3(NO^2)$.

IV

Durante os últimos meses de 1917, o material e a tática usados pelos alemães nesta especialidade sofreram uma modificação radical. Começou então a ser empregada na luta uma substância liquida à temperatura ordinária, muito tóxica, que se denominou *gas-mostarda*, por ter cheiro especial, que lembra o da mostarda, mas que parece mais semelhante ao do alho. Esta substância era o *sulfureto de dicloroetilo* ou *dicloroetilsulfide* $(CH^2Cl.CH^2)^2S$.

Uma outra surpresa da parte dos alemães foi o uso de bombas com *cloreto de fenilcarbílamina* $C^6H^5NC.Cl^2$, substancia lacrimogénia, de cheiro horrivel, cujos vapores provocam,

(1) O *ácido cloroformico*, também denominado *ácido clorocarbonico* é $Cl.CO^2OH$; o seu ether metilico, o cloroformiato de metilo, é $Cl.CO^2O.CH^2$; e o derivado tricolorado desse éter é $ClCOO.CC.l^3$ ou $C^2O^4Cl^4$, que é a formula dupla da do fosgénio.

Gases asfixiantes e substâncias tóxicas na guerra

QUADRO I

Nome	Sinonímia	Fórmula bruta e peso molecular	Fórmula de constituição	Propriedades
Cloro		$\text{Cl}^2 = 71$	$\text{Cl} - \text{Cl}$	Gás amar. esverd.; $d = 2,449$ (marcado nas granadas com D. Stoff)
Fósgénio	<ul style="list-style-type: none"> Oxícloreto de carbono Cloreto de carbonilo Cloreto formico clorado 	$\text{COCl}^2 = 99$	$\text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases}$	Gás inc.; $d = 3,5$; P. E. = $-80,2$ (1)
Brometo de benzilo	Bromotolul	$\text{C}^7\text{H}^7\text{Br} = 171$	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{Br}$	Líquido; $d = 1,438$; P. E. = $-198-199$; fortemente lacrimogénio; tem cheiro aromático agradável a frio. (?)
Brometo de xililo	<ul style="list-style-type: none"> Bromoxilol 1-Metil-2-bromometilbenzol 1-Metil-3-bromometilbenzol 	$\text{C}^8\text{H}^9\text{Br} = 185$	$\begin{cases} \text{C}^6\text{H}^4 & \begin{cases} \text{CH}^3(1) \\ \text{CH}^2\text{Br}(2) \end{cases} \\ \text{C}^6\text{H}^4 & \begin{cases} \text{CH}^3(1) \\ \text{CH}^2\text{Br}(3) \end{cases} \end{cases}$	Sólido em prismas, P. F. = -21 ; P. E. = $-216-217$. Líquido P. E. = $-212-215$; $d = 1,3711$; é lacrimogénio, como o corpo anterior. (3)
Difósgénio	<ul style="list-style-type: none"> Superpalite Triclorometilcloroformiato Cloroformiato de triclorometilo Ester triclorometílico do ácido cloroformico Ester perclorometílico do ácido cloroformico 	$\text{C}^2\text{O}^2\text{Cl}^3 = 198$	$\text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{O.CCl}^3 \end{cases}$	Líquido oleoso; P. E. = $-127,5-128$; $d = 1,652$ (4) (granadas marcadas com C. Stoff)
Cloropicrina	<ul style="list-style-type: none"> Tricloronitrometano Formeno tricloronitrato Nitrocloroformio 	$\text{CCl}^3\text{NCl}^2 = 164,5$	$\text{C} \begin{cases} \text{Cl}^3 \\ \text{NO}^2 \end{cases}$	Oleo incolor de cheiro irritante; $d = 1,692$; P. E. = -112 ; lacrimogénio e irritante pulmonar. (2)
Dicloroetilsulfide	<ul style="list-style-type: none"> Gás mostarda, ou gás de Armentières. Ester β-cloroetilico do β-cloro-α-mercaptoetano 2,2' dicloro-etilsulfide 	$\text{C}^4\text{H}^8\text{Cl}^2\text{S} = 159$	$\text{S} \begin{cases} \text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl} \end{cases}$	Líquido oleoso; P. E. = -217 ; muito venenoso. (5) (granadas marcadas com cruz amarela)
Cloreto de fenilcarbimamina	Cloreto de isocianeto de fenilo	$\text{C}^6\text{H}^5\text{NCl}^2 = 174$	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{NC}.\text{Cl}^2$	Líquido irritante e de cheiro muito desagradavel; P. E. = $-209-210$. (1)
Difenilclorarsina	Gás dos espirros	$\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{ClAs} = 264,5$	$\text{As} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{Cl} \end{cases}$	Líquido oleoso, amarelo; $d = 1,4223$; P. E. = -333 (6) (granadas marcadas com cruz azul)

QUADRO II

Nomes	Sinonimos	Fórmula bruta e peso molecular	Fórmula de constituição	Propriedades
Clorosulfonato de metilo	Cloreto de ácido metilsulfurico	$\text{CH}^3\text{O}^3\text{ClS}=130,5$	$\text{SO}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 132° a 133° ⁽⁹⁾
Cloroacetona	Monocloroacetona; α -cloro- β -ketopropano	$\text{C}^2\text{H}^3\text{OCl}=92,5$	$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{H}^3 \\ \text{C} \cdot \text{H}^2\text{Cl} \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 119°, 1; $d_{20} = 1,162$ ⁽¹⁰⁾
Bromoacetona	Monobromoacetona; α -bromo- β -ketopropano	$\text{C}^2\text{H}^3\text{OBr}=137$	$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{H}^3 \\ \text{C} \cdot \text{H}^2\text{Br} \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 136°, 5; $d_{20} = 1,99$ ⁽¹¹⁾
Palite	Clorometilcloroformiato	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Cl}^2=129$	$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{H}^2\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	
Eter diclorometilico	s-diclorodimetileter	$\text{C}^2\text{H}^4\text{OCl}^2=115$	$\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 105°; $d_{20} = 1,315$ ⁽¹²⁾
Sulfato de dimetilo	s-ester dimetilico do acido sulfurico	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^4\text{S}=126$	$\text{SO}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}^3 \end{array} \right.$	Liquido oleoso; P. E. = 188°, 3; $d_{20} = 1,33$ ⁽¹³⁾
Bromometiletilacetona	Metiletilketona bromada	$\text{C}^4\text{H}^6\text{OBr}=151$	$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 133°-134° ⁽¹⁴⁾
			$\left. \begin{array}{l} \text{ou} \\ \text{CH}^2\text{Br} \end{array} \right\} \text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 145°-146°
Dibromoetilmetilacetona	Metiletilketona bromada	$\text{C}^4\text{H}^6\text{OBr}^2=230$	$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$	Liquido; P. E. = 145°-146° ⁽¹⁵⁾
			$\left. \begin{array}{l} \text{ou} \\ \text{CHBr} \cdot \text{CH}^2\text{Br} \end{array} \right\} \text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right.$	
Isosulfocianeto de alilo	Alilsenevol; essencia de mostarda	$\text{C}^4\text{H}^6\text{NS}=99$	$\text{S} = \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}^3\text{H}^3$	Liquido; P. E. = 150°, 4; $d_{20} = 1,020$ ⁽¹⁶⁾
Anidrido sulfurico		$\text{SO}^3=80$	—	Apresenta-se em 2 formas isomericas ⁽¹⁷⁾
Cloridrina sulfurica	Acido clorosulfurico. Acido cloridrosulfuroso	$\text{SO}^2\text{HCl}=116,5$	$\text{SO}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	Liquido incolor; P. E. = 158°, 4; $d_{20} = 1,716$ ⁽¹⁸⁾

em doses fracas, salivação e dôres de cabeça, e a acção prolongada, náuseas e vômitos.

Ainda se empregou em bombas a *difnildicloroarsina* ou *gaz dos espirros*. Esta substância, que é líquida, era misturada nas granadas com substâncias altamente explosivas ou com gases.

Como se vê, as substâncias usadas na guerra não foram exclusivamente gases, mas também substâncias líquidas que se transformam pela explosão em vapores ou pequenas gotas, devendo haver uma relação conveniente entre a carga explosiva e a substância venenosa.

O ideal seria encontrar um gás incolor, inodoro, altamente venenoso, invisível e mais pesado que o ar. Êste problema não pode ser assim completamente resolvido pelos químicos alemães na guerra que findou.

Os gases e compostos tóxicos mais comuns constam do quadro I, onde estão consignados os dados de maior valia que lhes dizem respeito, nomeadamente a sua fórmula de constituição, e em notas as informações bibliográficas para o seu estudo.

Além das substâncias que até agora temos mencionado, outras ainda foram empregadas, embora em menor proporção, e que constam do quadro II.

Os compostos da *série de cianogénio* teriam sido utilizados de preferência pelos aliados, na luta contra a arma traiçoeira posta em prática pelo inimigo.

O *cianogénio* e o *ácido cianhidrico* são duas substâncias muito venenosas de cheiro particular. O *cloreto de cianogénio* e o *brometo de cianogénio* são muito tóxicos, tem cheiro forte e sufocante e são lacrimogénios. (1)

Diz-se ainda terem sido usados como arma de guerra o *brumo*, o *gás clorídrico*, o *gás bromídrico* em granadas de mão, todos venenos irritantes e corrosivos; os *vapores nitrosos*,

(1) GUARESCHI, *Separata*, já citada p. 28 (referencia aos vapores de brometo de cianogénio; CEVIDALLI, obra citada, p. 42). O ácido cianhidrico é líquido e ferve já a 26,°1. É um veneno do sistema nervoso e actua especialmente sobre a matéria corante do sangue.

que são venenos do sangue actuando sôbre o seu plasma, e também corrosivos, porque pela reacção da água dão origem a ácido azotoso e azótico; o *óxido de carbono*, veneno do sangue; *gases arsenicais*, tais como o hidrogénio arseniado, que actuam também como venenos hemáticos e globulares; e ainda o *anidrido sulfuroso* e o *ácido sulfídrico* (1).

Além das nuvens de gases, dos projecteis de gás, quer em granadas lacrimogénias quer em granadas com substâncias tóxicas, usou algumas vezes o inimigo, para disfarçar os seus ataques de gás, o *fumo* sob a fórma de nuvens, em granadas e bombas especiais.

V

Se atentarmos agora na composição destes gases ou productos tóxicos mais preconizados pela sciência química alemã como venenos respiratórios, notaremos que são o cloro e o bromo que desempenham o papel mais importante, nomeadamente o cloro. Pondo de parte os brometos de benzilo e de xililo, todas as outras substâncias orgânicas, gasosas ou líquidas, são *derivados clorados*. É natural attribuir a este cloro em combinação orgânica as propriedades irritantes desses compostos.

A condensação do cloro é a mesma no cloro livre, no fôsgénio, no gás mostarda e no cloreto de fenilcarbilamina.

Na difenilcloroarsina a porção de cloro existente na molécula é metade menor que no cloro livre e nos corpos citados anteriormente; este corpo tem a sua acção especifica e irritante sôbre a mucosa nasal, provocando espirros (2).

A condensação do cloro é mais elevada, quer na cloropirina, quer principalmente no difôsgénio.

Nomeadamente neste ultimo a condensação molécular do cloro é dupla da do cloro livre; podemos, pois, dizer que o di-

(1) GUARESCHI, *Separata* citada, p. 18, 26, 27 etc.; CEVIDALLI, p. 33, 34, 35, 36, 39, 41 e 42.

(2) De entre os alcaloides conhecidos, a veratrina produz efeitos analogos, é um esternutatório energico.

fosgénio é um grande condensador de cloro, não admirando, portanto, que tenha sobre a respiração e a pele a acção irritante, energica e especial, que se lhe conhece.

Na cloropicrina, em que a condensação do cloro é $1\frac{1}{2}$ vez a do cloro livre, a acção deste componente associa-se a do radical azotilo NO^2 , que deve concorrer para os seus efeitos tóxicos e modifica-los.

No cloreto de fenilcarbilamina estão associados por uma afinidade, não muito intensa, os seus componentes, que ambos existem no estado livre, o cloro, corrosivo irritante, e a fenilcarbilamina, de cheiro muito desagradavel como é sabido, e produzindo vômitos e nauseas.

Notas aos quadros I e II

(¹) *Fosgénio*. — RICHTER, *Lex.*, I, pag. 35; BEILSTEIN, I, pag. 546; BERTHELOT e JUNGFLAISCH, II, pag. 26.

Foi descoberto por JOHN DAVY, expondo à luz solar uma mistura de volumes iguaes de oxido de carbono e de cloro. A industria prepara-o hoje, fazendo passar uma corrente de cloro e de oxido de carbono sobre carvão, ou aquecendo ao rubro no forno electrico cal e cal clorada com coke. Tem grande emprego nas fabricas de materias corantes e de medicamentos sintéticos. Tem cheiro sufocante e é lacrimogénio. Inhalado produz enfiema agudo, dispnéa, bronquite e bronco-pneumonia; pôde determinar trombozes em diferentes regiões — cerebro, pulmões, vazos mesentéricos. Em caso favoravel a cura faz-se em duas até quatro semanas.

(²) *Brometo de benzilo*. — RICHTER, I, pag. 353; BEILSTEIN, II, pag. 60.

Obtem-se deixando cair gota a gota o bromo sobre o tolueno sob a acção da luz solar directa. Eram conhecidas as suas propriedades fortemente lacrimogénias (BEILSTEIN; (WURTZ, *Dict.*, I, pag. 590).

(³) *Brometo de xililo*. — RICHTER, I, pag. 496; BEILSTEIN, II, pag. 63 e 64.

Obtem-se fazendo passar o bromo sobre o xileno à temperatura de ebulição ou exposto à luz solar directa. O que predomina no produto assim obtido é o derivado *meta*.

(⁴) *Difosgénio*. — RICHTER, I, pag. 46; BEILSTEIN, I, pag. 465.

É derivado do acido cloroformico Cl.COO.H . (denominado também acido clorocarbónico), que não existe em liberdade; existe, porém, o seu ester clorometílico que se obtem pela acção do fosgénio sobre o alcool metílico: $\text{COCl}^2 + \text{CH}^3\text{OH} = \text{CO}^2\text{Cl.CH}^3 + \text{HCl}$; clorando este corpo ao sol obtem-se a substituição total de hidrogénio pelo cloro, e assim resulta o difosgénio, de cheiro muito irritante. Produz irritação pulmonar intensa (informação do dr. AROZO).

(⁵) *Cloropicrina*. — RICHTER, I, pag. 39; BEILSTEIN, I, pag. 203-204; BERTH. e JUNGFL., I, pag. 99.

Obtem-se aquecendo brandamente o cloroformio com uma mistura de acido azotico fumante e acido sulfurico concentrado, e mais facilmente pela acção da cal clorada sobre o acido picrico e outras substâncias nitradas. Faz explosão quando bruscamente aquecido.

(⁶) *Dicloroetilsulfide* — RICHTER, I, pag. 137; BEILSTEIN, I, pag. 358.

É o éter etílico clorado do mercaptan etílico clorado. Era conhecido como

muito venenoso. Os seus efeitos manifestam-se passadas 6 horas depois da inalação. Foi empregado contra o sector portuguez na frente occidental em 1 de Janeiro d'este ano (sobre os regimentos de infantaria 1 e artilharia 2 e 8).

(7) *Cloreto de fenilcarbamina*. — RICHTER, I, pag. 395; BEILSTEIN, II, pag. 360; BERTH. e JUNGF., II, pag. 1047.

É obtido pela acção do cloro gazoso sobre a mistura de sulfocianeto de fenilo com igual volume de cloroformio. Tem cheiro terrivel.

(8) *Difenilclorarsina*. — RICHTER, I, pag. 1192; BEILSTEIN, IV, pag. 1687.

Prepara-se tratando o mercurio-dietilo a 320° com excesso de fenildicloroarsina $C^6H^5AsCl^2$. Este corpo é descrito no 1.º suppl. ao *Diction. de Chim. de WURTZ*, sob o nome de *cloreto de arsedifentilo ou de cacodilo fenilico* (tomo I, pag. 243).

(9) *Clorosulfonato de metilo*. — O ponto de ebulição indicado no quadro é à pressão de 722.^{mm} (RICHTER, *Lex.*, I, pag. 40; BEILSTEIN, I, pag. 331). Usado em granadas de mão. Tem cheiro picante. Obtido na acção de SO^2Cl^2 sobre o espirito de madeira ou dirigindo SO^2 sobre hipoclorito de metilo.

(10) *Bromoacetona*. — Os vapores d'este corpo irritam violentamente os olhos (GUARESCHI, *Separata*, pag. 21 e 31; RICHTER, I, pag. 80; BEILSTEIN, I, pag. 986; BERTH. e JUNGF., I, pag. 514). Obtem-se facilmente fazendo passar Cl (2 átomos) sobre a acetona (1 mol.) bem resfriada. Foi usado em granadas de mão.

(11) *Bromoacetona*. — Como o anterior, irrita muito violentamente os olhos. (GUARESCHI, *Sep. cit.* pag. 21; RICHTER, I, pag. 81; BEILSTEIN, I, pag. 989). Obtem-se por um processo semelhante ao do corpo anterior.

(12) *Pulite*. — Obtem-se pela acção moderada do cloro sobre o éter metilico, à luz diffusa. (RICHTER, *Lex.*, I, pag. 51; BEILSTEIN, I, pag. 292).

(13) *Ether diclorometilico*. — Prepara-se por destillação do espirito de madeira (1 p.) com H^2SO^4 (cerca 8 a 10 p.). (RICHTER, *Lex.*, I, pag. 56; BEILSTEIN, I, pag. 331; BERTH. e JUNGF., pag. 293). Citado na conf. de GUARESCHI, pag. 21, nota, e em CEVIDALLI; produz dum lado efeitos irritantes por contacto, e por outro lado efeitos gerais, como convulsão e cõma.

(14) *Sulfato de dimetilo*. — Os 2 isómeros são pouco estaveis, e irritam fortemente a mucosa pituitaria. O primeiro composto é muito mais desagradavel de manipular do que o segundo. Obtem-se ambos na acção do bromo sobre a metiletiketona. (RICHTER, *Lex.*, Supl. II, pag. 13; *Chemiker Central-Blatt*, 1901. I, pag. 95). Usados em granadas de artilharia.

(15) *Bromometiletacetona*. — Usado em granadas de artilharia.

(16) *Isosulfocianeto de alilo*. — Tem cheiro extremamente forte e picante, e ataca energicamente as vias respiratorias. Actua sobre a pele de um modo fortemente irritante, produzindo flictenas. (RICHTER, *Lex.*, I, pag. 124; BEILSEEIN, I, pag. 1283; BERTH. e JUNGF., II, pag. 1085). GUARESCHI cita (ob. citada, pag. 21) os isosulfocianetes como liquidos irritantes, que determinam a lacrimação de um modo extraordinario.

(17) *Anidrido sulfurico*. — GUARESCHI refere-se na sua conferência aos fumos produzidos pelo anidrido sulfurico em presença da humidade, fenomeno bem conhecido (ob. cit., pag. 15, 22 e 23). Teria sido usado em granadas de artilharia e de mão.

(18) *Cloridrina sulfurica*. — Incolor, de cheiro picante. Fumêga ao ar. Teria sido usado na guerra para granadas de mão e para produzir fumos (Veja-se MOISSAN, *Chim. minéras*, I, pag. 403).

Sôbre os gases asfixiantes na guerra

(Relatório médico)

POR

JOSÉ AROZO

SENHOR PRESIDENTE

MEUS SENHORES:

Tratada a questão dos gases na guerra no ponto de vista químico pelo nosso Ex.^{mo} Presidente, que acaba de nos dar uma interessante lição sôbre a matéria, eu apenas poderei referir pequenos pormenores, que a permanência nas linhas de fogo me proporcionou observar durante os ataques de gás.

De entrada permitam V. Ex.^{as} que muito sinceramente lastime que tal meio de luta, que é formalmente proscrito pela Convenção de Haia, entrasse na prática de guerra.

Os alemães tinham um fim único nesta guerra: esmagar rapidamente *os aliados*, quaisquer que fossem os meios empregados. Ora é para notar que o artigo 1.º da Convenção de Haia diz que "o território dos paizes neutrais é inviolável"; o artigo 22.º diz: "os beligerantes não teem um direito ilimitado quanto à escolha de prejudicar o inimigo, portanto restrições foram feitas quanto ao emprêgo da força: são proibidos o emprêgo das balas dum-dum, os projecteis tendo por fim espalhar gases asfixiantes ou deletérios, venenos ou armas envenenadas".

Arma de guerra que o inimigo impôs, tornou-se um agente de luta da prática corrente; por isso o papel que os gases venenosos desempenham na guerra deve ser conhecido pelos que directamente tomam parte nela na frente do combate e ainda pelos que se occupam de assuntos militares na rectguarda.

I

Foi a 22 de Abril de 1915 que os alemães, com o pretexto de represálias, lançaram a primeira vaga nas trincheiras da Flandres.

O emprêgo dos gases faz-se sob duas formas: pretende-se atingir um inimigo em massa num "front," extenso dalguns quilómetros, o emprêgo do *gás em névem* está indicado; pelo contrário, se se pretende desalojar o inimigo duma trincheira ou dum abrigo, entrincheiramento, etc., recorre-se às *granadas de gás*. Pode dizer-se que os gases fazem sempre parte dos meios de combater; desde alguns meses apareceram os morteiros de gás e dum modo geral a própria granada explosiva contem, embora em menor proporção, gases deletérios.

Mas há mais: os alemães, que a princípio provocavam as névens com numerosos cilindros de gás dispostos em baterias nas suas trincheiras, aproveitando a direcção do vento e as condições atmosféricas, abandonaram em breve êsse processo e utilisaram as granadas e bombas de gás, para em Dezembro lançarem mesmo sôbre as nossas linhas os próprios cilindros de gás, actuando assim immediatamente sôbre as tropas combatentes. No entanto o termo habitual nos combates desde 1917 é o obus de gás.

II

Vamos intentar uma classificação pela acção fisiológica, e destacaremos por último a sintomatologia dos intoxicados e a terapêutica respectiva.

O agrupamento que fazemos nada tem de absoluto, participando alguns tipos de propriedades dum e doutro grupo.

1.º grupo -- Gases que actuam por irritação bronco-pulmonar

Tipo I — Cloro

É um gás bastante perigoso; numa concentração de 1 por 200000 pode ser respirado durante bastante tempo, posto que já possa ocasionar lesões de bronquite. Numa concentração de $\frac{1}{10000}$ é difficilmente respirável. Produz irritação nos olhos, espasmo da glote, tosse e sensação de sufocação iminente; o edema pulmonar pode aparecer em poucas horas. Como é ávido de água, os seus efeitos acentuam-se em presença de certo grau de humidade; por isso os ataques de gás quando entra o cloro

são feitos durante uma chuva muito leve e sobretudo no nevoeiro.

Tipo II — Vapores nitrosos

O bióxido de azoto transforma-se rapidamente em peróxido. O bióxido de azoto é muito tóxico; quando absorvido tende a combinar-se com a hemoglobina para dar a hemoglobina nítrosa. A sensação de irritação ocular e das vias respiratórias é em regra pequena e desaparece em certo espaço de tempo, se o indivíduo abandona a atmosfera perigosa. Algum tempo depois disto o homem pode sentir-se perfeitamente bem, e isso é a regra, e até seguir para as suas occupaões habituais; mas, passadas horas, surgem subitamente sintomas agudos de edema pulmonar, que progride com rapidez.

Ao contrário da intoxicação pelo cloro, em que há um verdadeiro acesso de dispneia antes do começo do edema pulmonar, neste a pequena gravidade dos sintomas manifestados enquanto o indivíduo permanece na atmosfera perigosa não levaria a julgar os efeitos desastrosos que se desenrolam mais tarde.

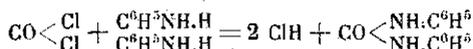
Tipo III — Fosgénio

É um gás incolor, de cheiro sufocante, provocando activamente as lágrimas. Não emite fumes no ar e é muito tóxico. Por certos caracteres de ordem fisiológica conserva uma situação intermédia entre o cloro e os vapores nitrosos. Posto que a irritação lacrimal seja mais intensa que a do cloro, não é tão rapidamente irritante para as vias respiratórias superiores e provoca alguns sintomas antes de se declarar o edema pulmonar. A depressão circulatória é a regra, acompanhada de lipotimias, e raramente o colapso. A acção do cloreto de carbonilo manifesta-se, pois, mais lentamente que a do cloro, mas deve tomar-se como mais séria.

O inimigo empregou frequentemente o fosgénio de mistura com o cloro.

O modo como é feita a pesquisa rápida na frente do combate é a seguinte, servindo para isso uma pequena provêta (provêta de ensaio), que é tapada com uma rolha de dois ori-

fícios: num dêles passa um tubo a que está ligado pela parte superior uma pera de cautchú para aspiração; dentro da provêta, o mesmo tubo tem um alargamento em que está contido iodeto de potassio, e por último o tubo mergulha numa porção de anilina incolor, que há no fundo da provêta; se o ar contem cloro, faz-se a decomposição do iodeto de potassio; se existe fosgênio, a anilina precipita, com formação de agulhas cristalinas, sedosas, de difenilureia:



As colheitas de gás a enviar para os laboratórios fazem-se em balões especiais.

**2.º grupo — Gases que actuam por irritação ocular
(gases lacrimogénios)**

O carácter principal dos gases dêste grupo é produzirem em concentrações mínimas irritação acentuada das conjuntivas, provocando por vezes um fluxo tão profuso de lágrimas e muitas vezes uma dôr tão violenta que a visão torna-se impossível; em grande concentração poderão actuar sôbre o aparelho respiratório.

Tipo — Bromobenzilo $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Br}$

Como o brometo de benzilo, o cloreto de benzilo e o brometo de xililo são líquidos aromáticos, que irritam fortemente os olhos.

**3.º grupo — Gases que actuam como venenos directos
do sistema nervoso**

Os gases dêste grupo, em dada concentração, actuam rapidamente sôbre o sistema nervoso, provocando a diminuição e abolição das suas funções. Em alguns casos, em que os atacados não succumbem rapidamente devido à acção tóxica sôbre o sistema nervoso, sobreveem perturbações respiratórias.

Tipo — Ácido cianídrico

É um líquido volátil, fervendo a 26°, de densidade 0,94,

emitindo vapores que se espalham rapidamente no ar atmosférico. É muito venenoso em alta concentração, causa perda de consciência e até a morte às vezes em poucos segundos. Os animais, sendo afastados da atmosfera deletéria imediatamente após caírem em cômá, podem reanimar-se às vezes em pouco tempo.

4.º grupo — Gases que actuam sobre a respiração por acção química directa no sangue

Nêste grupo devem considerar-se os gases que actuam directamente sobre o sangue, produzindo—ou destruição de glóbulos rubros por alteração de hemoglobina ou combinando-se com ela e obstando ao poder que tem de fixar o oxigénio. Alguns deles produzem degradação de glóbulos (hemolise), acompanhada de hemoglobinuria, ictericia, etc. Os vapores nitrosos em grande concentração poderiam determinar a transformação da hemoglobina em metemoglobina.

Tipo — Óxido de carbono

Êste gás deve a sua acção tóxica ao facto de se combinar com a hemoglobina do sangue, formando um composto dissociável, mas que não fixa o oxigénio. O oxido de carbono tem 300 vezes mais afinidade para a hemoglobina que o oxigenio. Se, portanto, uma pequena quantidade de oxido de carbono inquina a atmosfera, a hemoglobina dividir-se-há pelos dois gases, oxido de carbono e oxigénio, resultando duas combinações diferentes, (oxihemoglobina e carboxihemoglobina), em proporções determinadas pela concentração.

III

Escolha do gás. Condições e modo de emprêgo

A classificação que deixámos anteriormente apontada, baseada na acção fisiológica, é apenas esquemática. Alguns tipos indicados não possuem condições para ser usados como agentes de ataque. Por exemplo, os vapores nitrosos, apesar da acentuada irritação pulmonar, parecendo um poderoso agente de destruição, não se prestam ao uso em alta escala, porque perdem a sua toxi-

cidade em presença da humidade. Outro tanto se pode dizer do óxido de carbono, cujas propriedades justificam a nossa asserção; esse gás produz-se no entanto nas operações de mina e terá causado numerosos accidentes.

A classificação que apresentamos permite destacar os seguintes grupos: 1.º gases clorados; 2.º gases lacrimogénios; 3.º gases cianogenados; e 4.º gases produzidos sem fim deliberadamente offensivo (óxido de carbono, gás de iluminação etc.). Mais adiante estudaremos a acção dos diferentes gases usados pelo inimigo, a bem dizer todos do tipo clorado.

A escolha do gás para a utilização na guerra obedece aos dois grandes princípios: 1.º ter um poder tóxico elevado, mesmo quando misturado com o ar; 2.º ser bastante estável em presença de água.

Para se poder realisar um ataque de gás em *nuvem* é necessário ter em conta a direcção e intensidade do vento e o grau de humidade da atmosphera. Convem dizer como axioma que a velocidade e intensidade da nuvem de gás lançada sobre as trincheiras inimigas depende inteiramente da velocidade do vento e da quantidade do gás. Com ventos de velocidade de 5:000 metros, 15:000 metros e 25:000 metros por hora ter-se-ha, com condições atmosféricas favoráveis, velocidades de 90^m, 260^m e 420 metros por minuto; portanto com vento de 15:000 metros por hora a profundidade de 100^m seria coberta em 27 segundos. Estes numeros mostram a evidência o tempo aproveitavel pelos especialistas de gás de vigilia na frente, de modo a darem immediatamente o alarme.

A difficuldade está em averiguar do começo do ataque; os indicios mais vulgares são: silvo da descarga do cilindro (não é seguro, porque póde ser coberto pelo fogo ou disposição de valvulas especiais); foguetes lançados pelo inimigo para avisar as suas tropas; o cheiro do gás (é um indicio seguro, mas dá pouco tempo para a preparação da defesa — às vezes a nuvem é precedida doutra mais tenue). Em quasi todos os ataques de gás em nuvem o elemento sufocante preponderante era o cloro em 1915 e em 1916 e a mistura de cloro e foscénio, associado provavelmente ao bromo, ao anidrido sulfurôso, ao anidrido sulfúrico, etc.

As *granadas, morteiros e bombas* de gás resultam do emprego da substância no estado líquido, transformando-se em gás após a explosão. Em regra as granadas de gás são utilizadas a fim de produzir um efeito tóxico numa área limitada, como seja para desalojar o inimigo dum entrenchamento contra as posições de artilharia ou contra as tropas de 1.^a linha, para facilitar vantagens militares.

O tipo ordinário de granada alemã contem os lacrimogénios, como o brometo de benzilo; mas presentemente empregam-se antes outras substâncias que provocam irritações pulmonares agudas; as principais são: o fosgénio, o cloroformiato de metilo triclorado, o dicloroetilsulfide, o cloreto de fenilcarbílamina, a cloropícrina.

Em circunstâncias especiais gases venenosos podem produzir-se sem fim deliberadamente ofensivo. Estes resultam da detonação com combustão incompleta de substâncias explosivas empregadas na carga das minas. As galerias das minas podem ser inundadas depois da explosão dum forninho de mina, por exemplo; no caso de contra-mina as nossas galerias podem igualmente ser inundadas. Do mesmo modo se explicam os accidentes causados pelos fumos de granadas explosivas, fumos de metralhadoras, se estão num abrigo bastante fechado.

IV

Protecção anti-gás; conducta e aparelhos

O estudo das propriedades físicas e químicas dos gases é necessário para se poderem fixar as bases de sua neutralisação.

A primeira substância que lembra para a absorção dos gases é o carvão, especialmente o carvão de nozes de côco, que absorve muito bem os gases e ainda melhor os gases venenosos. Os alcalis cáusticos, potassa e soda ou os carbonatos e bicarbonatos alcalinos são também neutralisantes. Melhor que êstes é a cal sodada, que se emprega em pequenos grãos e que retém um grande número de gases. O permanganato de potássio absorve o anidrido sulfuroso.

Os neutralisantes utilizados na nossa máscara estão dispostos em camadas, e são sobretudo o carvão e a cal sodada em grãos, impregnada de permanganato de potassio, e provavelmente a urotropina (hexametilentetramina).

Os aparelhos de protecção individuais são a máscara, o capuz, ultimamente abandonado, e o respirador para as operações de mina, contendo uma disposição para a alimentação de oxigênio.

Os abrigos na frente de combate e os postos de socorros são defendidos contra os gases pelo emprêgo de mantas impregnadas da mistura de hiposulfito de sódio e soda cáustica.

Os tipos de máscara usados pelos diferentes beligerantes são variáveis. Aqui lhes apresento o nosso modelo e o modelo usado pelo inimigo.

A nós interessa-nos particularmente o que usamos, que é, sem dúvida, mais perfeito. A nossa máscara é trazida a tiracolo à rectaguarda das linhas e, quando nestas, geralmente sustentada na posição de *alerta*. Quando os estrombos, as sine-tas ou os chocalhos se fazem ouvir, a máscara passa sem perda de tempo da posição *alerta* para a posição de *alarme*, ou seja de aplicação da máscara em posição de defeza contra o agente mortífero.

A emoção causada por um dêstes alarmes de gás está bem traduzida nos versos seguintes:

« Cloches et gonds de proche en proche se répondent,
Et des masques hideux passent et se confondent;
« Voici les gaz issus d'un genie infernal. »

« Fantomes évoquant un carnaval épique,
Nous attendons la vague invisible et tragique;
À nos ceintures pend la boîte de métal. »

V

Síntomas do envenenamento pelos gases inimigos

(Notas oficiais)

Os *gases de base de cloro* são irritantes pulmonares, muito tóxicos, provocando edema pulmonar agudo. A sua acção irritante localisa-se principalmente nos alvéolos pulmonares. Êstes gases teem uma acção lacrimogénia muito intensa.

Os sintomas provocados pelo *fosgénio* e o *triclorometilcloroformiato* são análogos.

Adeante estudaremos a progressão dos sintomas nos intoxicados, sobretudo os dêste tipo, porque são a maioria dos intoxicados portugueses.

A *cloropicrina* é um lacrimogénio poderoso e um irritante pulmonar quasi tão tóxico como o fosgénio; causa mais irritação na traqueia e brônquios do que os outros gases clorados; raras vezes dá dôres no peito e no epigastro, tosse, mal-estar abdominal ou ataques violentos de vômito. A morte é causada por edema pulmonar agudo.

Homens que teem estado frequentemente expostos a êste gás adquirem uma susceptibilidade especial, todas as vezes que haja vestígios de cloropicrina no ar. Esta susceptibilidade revela-se por ataques de *asma*. Êstes ataques, que geralmente são nocturnos, e cuja duração pode ser de duas horas, são caracterizados pelos sintomas seguintes: sensação súbita de asfixia, opressão no peito e dispneia semelhante á dispneia nocturna que aparece durante o período de convalescença no caso de envenenamento pelo fosgénio.

O *dicloroetilsulfide* (gás de Armentières) tem uma acção muito irritante sôbre os olhos e as mucosas das vias respiratórias e provoca flictenas na pele. Os sintomas produzidos foram apontados num artigo da "*Medicina Moderna*," (Julho 1918). A morte é geralmente devida ás lesões pulmonares.

A convalescença dos atacados nunca é inferior a 2 meses. Os sintomas que retardam a cura completa são: a conjuntivite com fotofobia, bronquite e astenia, e um pouco de acção sôbre o coração. As lesões da pele ás vezes curam-se rapidamente com um tratamento apropriado, a não ser que haja infecção.

A *difenilclorarsina* (gás dos espirros) em fraca concentração causa irritação nasal e provoca espirros com uma acentuada sensação de ardência no nariz e garganta, dôres oculares e dôres de cabeça, um corrimento nasal e ocular, opressão e ardência no peito por irritação da traqueia, salivação e náuseas. Os alemães introduziram esta substância, julgando que, provocando espirros e irritação nasal, não seria possível aos nossos homens utilizar as máscaras. Felizmente este não é o caso, e a máscara oferece sufficiente protecção. A morte, que não é frequente, é geralmente devida ao edema pulmonar e pneumonia, acompanhados de uma destruição inflamatória intensa. Tem havido baixas devidas ao uso da água para lavagens ou para beber, tirada de buracos feitos pelas granadas (cruz azul), contendo este gaz de efeitos completamente diferentes da arsina ou do hidrogénio arseniado, cuja acção se manifesta pela destruição dos glóbulos rubros, juntamente com anemia, ictericia e, em alguns casos, nefrite e uremia.

O *cloridrato de fenilcarbilamina* tem um cheiro bastante forte, semelhante a mostarda; é um lacrimogénio e irritante pulmonar, de intensidade média. Produz náuseas e vômitos.

VI

Lesões provocadas e evolução dos sintomas nos atacados de gás

Os efeitos dos *gases* de núbem, no verão de 1915 de *predomínio cloro* podem ser analisados na triade seguinte: *Irritação e inflamação do aparelho respiratório, perturbações circulatórias e acção tóxica geral.*

Irritação e inflamação do aparelho respiratório. O cloro é muito irritante para a mucosa traqueo-bronco-pulmonar. A inervação sensitiva é directamente influenciada, e daí a tosse espasmódica e a dôr retro-esternal, ocasionando perturbações respiratórias. Provoca imediatamente lacrimogénia, mas não muito acentuada. A tosse espasmódica segue-se uma reacção inflamatória.

Nós vimos um homem, intoxicado por acidentalmente estar mergulhado numa atmosfera densa de cloro, passados alguns

instantes ter tosse violentíssima, cianosar-se, a dispneia aumentar-lhe, e em 8 horas morrer com o edema agudo do pulmão. O edema inflamatório começa na garganta; a laringe, devido à resistência particular do seu epitelio, defende-se melhor, mas a seguir as lesões aumentam à medida que o gás atinge a traqueia, brônquios e bronquíolos, com o máximo de gravidade nos alvéolos pulmonares.

Em resumo: no começo parece produzir-se uma notável contracção espasmódica dos aneis musculares dos brônquios (músculos de Reisseissen) que impede o acesso de ar inquinado; não tardará que os músculos de Reisseissen se relaxem e os vapores irritantes penetrem nos alvéolos, que se enchem rapidamente dum exsudato. A irritação é por vezes de tal modo accentuada que os alvéolos chegam a romper-se na pleura com irrupção de sangue na cavidade pleural (hemotórax ou hemopneumotórax). A tosse é por vezes tão violenta e os esforços inspiratórios que resultam podem ser de tal modo fortes que as paredes interalveolares sejam destruídas e o ar possa escapar-se para o tecido areolar, e, seguindo ao longo do hilo do pulmão, ir até ao tecido sub-cutâneo do pescoço, produzindo enfisema sub-cutâneo.

Em resumo: ao espasmo brônquico segue-se o enfisema destrutivo, e por último a obstrução brônquica, por inundação alveolar de efusão serosa. O doente tosse por acessos e tem um facies cianótico, como se compreende.

Perturbações circulatórias.—As perturbações circulatórias são de origem mecânica e o mecanismo de asfixia: a pressão sanguínea aumenta, o coração direito dilata-se pelas lesões pulmonares provocadas. O cloro é pois um irritante pulmonar enérgico.

Acção tóxica geral.—A experiência demonstrou que o cloro não é absorvido ao nível da mucosa bronco-pulmonar e os accidentes gerais devem imputar-se à acção mecânica secundária, resultante da inflamação local ou ainda devida a um reflexo nervoso, partido do ponto lesado.

As perturbações nervosas, digestivas e urinárias, são antes devidas à asfixia que à acção directa do gás. As náuseas e vómitos que surgem geralmente nos primeiros momentos devem ser devidos à irritação directa da faringe, esófago e estó-

mago ou consecutivos aos acessos de tosse. A diarreia, uma das perturbações iniciais, é geralmente emotiva.

As lesões dos gases de predomínio de oxiclureto de carbono, que são a grande maioria nos intoxicados portugueses, distinguem-se das lesões produzidas pelo cloro por três principais pormenores: 1.º a irritação respiratória subjectiva é menos notada e a tosse não é tão violenta; 2.º as perturbações circulatórias são a regra, as lipotimias e o colapso frequentemente observados; 3.º os efeitos tóxicos gerais são mais tardios, mas mais graves.

Muitas vezes um homem pode achar-se capaz de marchar, porque os sintomas são banais; entretanto peora, vem procurar o médico; a taquicardia e o estado de pulso indicam a gravidade do caso.

As formas clinicas podem classificar-se em: muito graves, graves, médias e leves.

A forma muito grave caracteriza-se por pulso rápido e tenso, cianose e edema agúdo do pulmão em algumas horas.

Na forma grave o edema é menos intenso e há sinais de bronquite.

Os *casos médios e leves*, que são de bom prognostico, apresentam os seguintes tipos: 1.º *tipo pulmonar*, com tosse, alguns sibilos, pulso quasi normal e bom estado geral; 2.º *tipo gastro-intestinal*, que se apresenta com dores abdominaes, lingua saburrosa, constipação e náuseas; 3.º *tipo nervoso*, com cefaleias, raquialgia, astenia muscular e às vezes astenia psiquica. A associação dos três sindromas é a regra, com predomínio dum dêles. Às vezes os doentes não se apresentam imediatamente à visita médica; algumas horas depois vêem queixar-se de fadiga fácil, notando-se-lhes geralmente taquicardia, pulso fraco, facies especial e às vezes sinais leves de bronquite. Por vezes é difícil saber se o homem tomou ou não gás; na dúvida, se fôr possível, mantenha-se em observação 24 a 48 horas.

Quatro quintos dos casos fataes dão-se nas primeiras 24 horas e são considerados excepções os casos que succumbem no 3.º dia; no entanto podem sobrevir complicações infeciosas graves. Após o 3.º dia ainda alguns sintomas se mantem; mas ao fim de uma semana em geral o doente entra francamente em con-

valescença. Um pouco de tosse, pontada, dôres gastricas, astenia, etc., persistem ainda um certo tempo.

Presume-se não haver perigo depois de tratado o doente; mas o homem que tenha sido gravemente atacado requer um longo repouso. O coração e, em geral, a circulação são notavelmente perturbados (aritmias, ruidos mal batidos, etc.). Os accidentes gástricos, como verdadeiras gastrites, permanecem às vezes longo tempo e os gases agravam notavelmente os padecimentos pulmonares cardiacos e renais.

VII

Resultados de autopsia

Fizemos autópsias de 3 gaseados e outros colegas fizeram registos das suas observações, sendo todos concordantes em que na maior parte os atacados morrem por complicações infecciosas. Geralmente encontram-se focos de bronco-pneumonia e até de pneumonia macissa.

Daqui se conclue que, após o ataque de gás, os doentes devem ser mantidos o mais possivel em repouso e só evacuados para os hospitais da base, depois de passado o periodo agudo; é assim que se pratica nos serviços ingleses e assim se praticou nos nossos serviços até Abril último.

VIII

Tratamento

Desde o principio recomenda-se o repouso mais completo possivel e persuadir o doente de que o seu estado não é grave, poupando-o às mais leves comoções.

O transporte deve ser feito nas melhores condições.

Se o doente tem tendencia a dormir, o sono é útil; nos casos muito agitados pode recorrer-se à morfina, mas com muita prudencia.

O doente deve ser reauecido, sobretudo nos casos severos com tendência ao colapso.

Convêm nas enfermarias separar os casos graves dos médios e leves.

O doente deve permanecer numa atmosphera bem arejada, de temperatura pouco variável.

O regime *dietetico* deve ser muito reduzido até à convalescença; o regime lacteo associado aos alcalinos é o que mais convêm; na convalescença, um regime reparador.

O tratamento medicamentoso é, como dissemos, sintomático. Conquanto o amoniaco seja a primeira droga empregada, o uso do oxigénio é muito de recomendar; convenientemente administrado, diminue a cianose e produz ao doente um grande alívio; em alguns casos deve ser dado em forte concentração. A oxidermia seria tambem adjuvante em casos graves.

O amoniaco foi a principio considerado como actuando pelo antagonismo químico com o cloro; mas a acção estimulante é seguramente a que prevalece. As empolas de amoniaco são distribuidas em abundancia aos officiais graduados e ao pessoal de saúde, e representam o primeiro agente terapeutico a que se recorre nas linhas de fogo; deve-se suspende-lo em alguns casos em que parece aumentar a cianose.

Os cardiotónicos e os cardiaes alcoolicos estão indicados, como se comprehende. Os casos de tendência ao colapso reagem mal aos estimulantes; recorre-se então à pituitrina em injeccões hipodermicas na dose de $\frac{1}{2}$ cm.³ de 3 em 3 horas; ela aumenta a tensão arterial e a energia do miocardio. A acção da digitalina, esparteina e estricnina é mais duvidosa; esta última dá bem nas convalescenças. A ipeca e a sangria teem numerosas indicações.

O gomenol em injeccões intra-traquiais parece ser o melhor antiséptico pulmonar para os gaseados.

As inalações, pulverisações da garganta, fricções e injeccões hipodérmicas são também indicadas.

O carbonato de amónio é estimulante e expectoraute; deve começar a ser usado no 2.º dia; poderia associar-se à ipeca.

A teobromina dá resultados favoráveis. A morfina deve ser geralmente proscrita.

O tratamento resumido, segundo os *escalões sanitários* onde passa o doente, é como segue.

O indivíduo é atingido pelos gases nas trincheiras, nas posições ou nos reductos, etc.; os maqueiros acodem-lhe, distribuem cápsulas de amoníaco a todos os indivíduos que sentem dificuldade de respirar e fazem-nos transportar para os *postos de socorros avançados* mais próximos. Aí o médico regimental presta-lhe os primeiros socorros. O equipamento e roupas são retirados, procura-se fazer vomitar o doente com água tépida salgada, titilações da úvula ou pela ipeca. Podem-lhe aí ser feitas injecções de óleo canforado, cafeína, etc. O doente nunca deve marchar a pé, se está seriamente atacado, e é embrulhado em cobertores aquecidos.

Do posto de socorros avançado é evacuado para outra formação à *rectaguarda* ou directamente para a *ambulância divisionária*, segundo o local onde se encontra.

Os casos leves podem ser enviados para a *rectaguarda* das linhas, e aí, são mantidos em repouso com boas condições de arejamento, devendo ser enviados para a ambulância mais próxima, caso surjam sintomas sérios.

A respiração artificial e tracções rítmicas da língua recorre-se nos sincopados ou de respiração difícil.

O oxigénio poderia ser dado já no posto de socorros; mas geralmente o doente é evacuado para a ambulância avançada. Nesta formação pode conservar-se ao ar livre, se o tempo o permite, cobrindo-o convenientemente, mas deixando bem livres os movimentos respiratórios. Continue-se com as inalações de amoníaco.

Os casos de cianose acentuada requerem um tratamento contínuo pelo oxigénio em alta concentração. São o mais depressa possível, depois de algumas melhoras, evacuados para os *hospitais de sangue*.

Os casos mais raros, com tendência ao colapso, são mantidos também muito pouco tempo na ambulância. Levanta-se um pouco o doente com aquecimento, bebidas quentes, extracto pituitário, etc.

Os doentes devem ser evacuados geralmente na posição deitados, excepto nos casos leves.

Nos *hospitais de sangue* o tratamento inclue o anterior com o oxigénio, sangria se está indicada, dieta apropriada, purgante a título derivativo e começa-se com os expectorantes.

A evacuação para os *hospitais da base* só deve fazer-se depois de desaparecer a cianose ou os sintomas sérios. Em geral, a não ser por complicações tardias que o gás tenha despertado, não se fazem evacuações destes doentes para os *hospitais do interior*, ou da metrópole: ou são reformados, ou teem licenças de junta, depois de longa convalescença.

Classificação das reacções iónicas

PELO

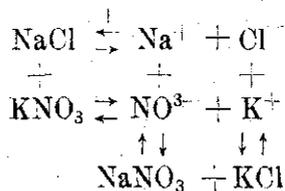
Prof. ALVARO BASTO

—Da Faculdade de Ciências de Coimbra

Quando se misturam as soluções aquosas diluidas de dois ionogénios, pôde prever-se, graças aos princípios expostos, o que sucederá em cada caso.

É claro que os novos pares de iões opostos, encontrando-se no mesmo meio, unem-se gradualmente até ser satisfeita a condição de equilibrio das novas moléculas neutras com os respectivos iões. E isso sucede quase instantaneamente, como é próprios dos equilibrios iónicos.

Eis um exemplo:



Como se vê, uma solução contém moléculas neutras de todos os compostos possíveis correspondentes aos diversos pares de iões opostos existentes. E, por conseguinte é bem pouco

scientifico o propósito, outrora muito em voga, de procurar saber quais os sais presentes numa água mineral, isto é, numa solução aquosa em que a análise nos revelou a presença de certos iões.

Mas as reacções iónicas, que abrangem, pôde dizer-se, a totalidade das reacções analíticas, não pertencem só ao tipo indicado. As reacções analíticas podem classificar-se em dois grupos bem distintos:

A) *União e desunião de iões.* — Estas reacções, que são as mais frequentes, reduzem-se a simples deslocamentos de *iões já existentes*, ás vezes virtualmente (reacções iónicas gerais).

B) *Formação e destruição de iões.* — Compreende a transformação dum ião neutro, diferente pela carga ou pela composição, e bem assim a formação dum ião a partir dum elemento neutro ou inversamente. São estas reacções que podem gerar *novos iões* (reacções iónicas especiais).

As reacções iónicas, como em princípio todas as reacções, são reversíveis. Ora sob o ponto de vista analítico, tanto de caracterização como de separação, as reacções reversíveis que mais importa considerar são as que se efectuam quase “completamente,” no sentido desejado, e em especial as seguintes:

A. *Das reacções iónicas gerais:*

- 1) As reacções em que se fórma uma substância “insolúvel,” sobretudo as reacções de *precipitação*.
- 2) As reacções em que intervêm uma substância “não ionizável,” sobretudo aquelas em que se fórma água (*neutralização*) e a reacção inversa (*hidrólise*).

B) *Das reacções iónicas especiais:*

- 3) As reacções em que se formam *iões complexos*.
- 4) As reacções de *oxidação-redução*.

No próximo capítulo, occupar-nos hemos das reacções de precipitação que, analiticamente, são as mais importantes de todas.

Só depois trataremos das reacções a que dá lugar a ionização da água e finalmente das reacções em que se produzem ou destroem iões.

(Do livro — *Introdução ao estudo da análise química*,
Coimbra, 1918, p. 30-32).

Comemoração de Wurtz no 101.º anniversario do seu nascimento

Perante a Sociedade química portuguesa

PELO

Prof. FERREIRA DA SILVA

A grande obra de WURTZ, desde a descoberta dos amoniacos compostos (1849), que lançou novo e brilhante fulgôr no dominio da quimica orgânica, até à dos glicos (1856), do aldol e dos seus numerosos derivados (1872), dão-lhe direito incontestavel à consagração universal. (1)

Para nós impõe-se o dever especial de render homenagens à sua memória, porque foi o mestre e amigo do dr. A. VICENTE LOURENÇO e de ROBERTO DUARTE DA SILVA, que contam entre os primeiros químicos portuguezes.

O primeiro dedicou-lhe a sua notavel tese de doutoramento sôbre os compostos poliatômicos (2); ambos se associaram à mensagem

(1) Os outros descobrimentos de WURTZ fôram: as ureias compostas (1851), o alcool butilico (1852), os radicaes mixtos (1855), as bases orgânicas oxigenadas artificiaes (1859), os pseudo-alcooes (1862), a syntese dos fenoes por meio dos hidrocarbonetos correspondentes (1867), a syntese da nevrina (1869), a papaína, fermento da Carica Papaia ou Mamoeiro (1879).

(2) Esta tese tem o titulo — *Recherches sur les composés polyatomiques*; Paris, 1862. É dedicada a DUMAS e WURTZ; aqui segue o texto da dedicatória a WURTZ.

« À Monsieur WURTZ, Professeur de Chimie à la Faculté de Médecine de Paris. Cher monsieur WURTZ. — En écrivant votre nom en tête de cette thèse

de congratulação que lhe foi dirigida em 1883, quando ele foi eleito senador inamovível.

Fôram os seus livros e os de NAQUET, seu discípulo, que propagaram no nosso ensino superior das Universidades e Escolas as doutrinas e notações da nova teoria atômica. Ufanava-se de ser o apóstolo e o chefe da escola atômica em França.



Adolphe Wurtz
(1817-1884)

A sua notável conferência proferida em 1874 no Congresso para o adiantamento das Ciências celebrado em Lille, sob o título «A teo-

après celui de votre illustre Maître, je ne fais que remplir un devoir. Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été méditées et exécutées dans votre laboratoire et sous vos yeux; si elles ont quelque mérite, il vous en revient une grande part. N'avez-vous pas par vos découvertes, aussi nombreuses qu'importantes, élucidé la question de l'atômicit  des combinaisons chimiques et de leurs condensations?

« Vos conseils éclairés ne m'ont jamais fait défaut dans la poursuite de ce travail, et votre accueil sympathique m'a rendu très-agréables les trois années que j'ai passées auprès de vous; acceptez donc le témoignage de la profonde reconnaissance de votre élève et ami dévoué. A.-V. LOURENÇO. »

ria atômica na concepção geral do mundo», já foi publicada em português, embora não completamente. (1)

A peroração brilhante dessa conferência revela-o um convicto espiritualista: «A medida, diz êle, que a sciência penetra mais na ordem da natureza, põe em evidência a um tempo, a simplicidade dos meios utilizados e a diversidade infinita dos resultados. Assim, através da ponta do veu que nos permite levantar, a sciência deixa-nos entrever não só a harmonia, como a profundeza do plano do Universo. As causas primeiras, essas ficam inacessíveis à nossa percepção. Aí começa um outro domínio, que o espirito humano tentará sempre invadir e percorrer. É assim feito, ninguém o poderá mudar. É em vão que a sciência lhe revela a estrutura do mundo e a ordem de todos os fenômenos; tenta sempre subir mais alto; e, na convicção instintiva de que as coisas não tem em si mesmo a sua razão de ser, o seu suporte, a sua origem, é levado irresistivelmente a subordina-las a uma causa primeira, única e universal — DEUS.»

«WURTZ (diz FRIEDEL), por ter visto grandes descobertas sair da sua retorta, não acreditava que tudo podia ser reduzido a operações químicas ou físicas e que não havia nada além daquilo que impressiona os nossos sentidos.»

Era também um ardente patriota. Nascido na Alsacia em 26 de Novembro de 1817, e formado na Faculdade de Strasburgo, foi com grande tristesa que viu passar esta ridente provincia para a Alemanha depois dos desastres de 1870, e guardou sempre lealdade e devoção perene à nação francesa. «Trabalhou sempre (é ainda FRIEDEL quem fala) para a grandeza do seu país; mas, como muitos outros, compreendeu melhor, depois das desgraças da França em 1870, que ela não era possível senão pela liberdade e pelo trabalho, pela instrucção em todos os grãos, pelo espirito sciéntifico espalhado até nos meios que lhes tinham sido fechados durante muito tempo pela ignorância ou por uma cultura literária exclusiva, emfim pelo desenvolvimento moral, que, no seu modo de ver, só o espiritualismo cristão era capaz de assegurar.»

Foi por isso bem escolhido o dia do seu aniversário natalício.

(1) É o volume III da «Biblioteca das ideias modernas», que saiu em Lisboa, editado pela Nova Livraria Internacional, em 1888.

nêste ano, quando a Alsacia já faz parte da França, para prestar consagração à sua obra e à sua memória.

Em Setembro de 1883, estando em Paris numa missão de estudo, tive ocasião de visitar WURTZ no seu laboratório da Faculdade de Medicina.

A impressão que me deixou êste laboratório foi uma desilusão; a sua instalação era modesta, sem luxo nem conforto, quasi direi imprópria; era um barracão de telha vã com as suas modestas mesas para trabalho químico, as chaminés e paredes defumadas, antecedido dum pátio para operações perigosas ou incomodas. O mestre veio ao encontro do nosso pensamento escondido: "*c'est une petite misère*," nos disse êle, acrescentando que para encontrar instalações laboratoriais magnificas era preciso visitar as Universidades alemãs.

E, contudo, quantos discípulos ali trabalharam e quantas descobertas se fizeram naquele recinto de tão modesta aparência!

Emquanto ao eminente químico, a sua personalidade impunha-se, e deixava nos que com êle tratavam uma impressão inolvidavel de respeito e simpatia; à mobilidade da sua fisionomia, como que nervôsa, associavam-se a franquesa completa de maneiras e a bonhomia e lhanêsa de trato, sem qualquer sobrançaria, que por vezes se encontra perante alguns homens de sciência, menos merecedores de prestígio.

Não deixou êle de me pedir na curta palestra que se seguiu noticias do seu amigo dr. LOURENÇO.

No dia immediato ao do falecimento de WURTZ, escrevia BERTHELOT, o grande mestre da química francesa, que fôra seu emulo durante trinta anos, as significativas palavras de justiça, que vão seguir-se: «WURTZ foi um dos representantes mais brilhantes do feliz consorcio entre o génio germânico e o génio francez, aliança três vezes fecunda, que a França tinha podido realisar plenamente na Alsacia durante o século XIX... E êle realisava a aliança moral das duas raças, não só porque tinha nascido na Alsacia, mas também pela educação, pelas tendências doutrinaes e até pelas descobertas. Discipulo de LIEBIG, que o dirigiu nos seus inícios, e depois de DUMAS, que o acolheu no seu laboratório, onde se acabava de formar HENRI SAINTE-

CLAIRE DEVILLE, não tardou por sua vez a enveredar por trilhos originaes... Trabalhos inumeraveis saíram das teorias ligadas ás suas descobertas primaciaes, as quais transformaram no decurso de trinta anos a química orgânica... E elle teve uma parte de primeira ordem nessa transformação... Nenhum dos nossos contemporâneos deixou um vinco mais profundo na sciência, como chefe de escola, do que elle. »

(Em sessão de 26 de Novembro de 1918 da Sociedade
Química portugueza, núcleo de Lisboa).

Bibliografia

54. Revista de Semiótica Laboratorial. — II Vol. — 1917-1918.
Fasc. I e II.

Continua o sr. prof. ALBERTO DE AGUIAR a nobre tarefa de arquivar nesta publicação os trabalhos realizados no seu laboratorio medico.

Este volume é dedicado ao emerito professor portuguez dr. VIRGILIO MACHADO, em tributo de muita consideração pela sua obra urológica e em homenagem á sua vasta cultura scientifica. É uma homenagem bem merecida, e a que esta *Revista* se associa com o maior prazer.

Este fasciculo da revista de semiótica laboratorial é um volume de 178 pag., onde são tratados assumptos do mais alto interesse para o diagnostico clinico. D'entre elles destacaremos a « cilindrúria aguda no tifo exantematico », o « esboço de semiótica do liquido cefalo-raquidiano », e a « bacteriologia das feridas de guerra », de que são respectivamente auctores os professores ALBERTO DE AGUIAR, ROCHA PEREIRA e dr. CARLOS RAMALHÃO.

Alem da homenagem prestada ao prof. VIRGILIO MACHADO, o director da Revista honra a memoria do grande medico, higienista e bacteriologista brasileiro dr. OSWALDO CRUZ.

Refere-se tambem em sentida homenagem ao prof. ROBERTO FRIAS e ao dr. ANTONIO DE ANDRADE JUNIOR, fallecidos este anno.

55. ALVARO BASTO (Dr.) — Curso de análise química qualitativa inorgânica. Vol. I. **Introdução ao estudo da análise química.** — Coimbra, 1918. 1 vol. de iv-107 pag.

Já aqui demos noticia do apparecimento do volume III d'este curso, que trata da marcha geral da análise (esta *Revista*, 1918, pag. 69). O volume que temos presente occupa-se especialmente do estudo da teoria da dissociação electrolitica das soluções, ou teoria dos iões, com a qual o auctor expõe as doutrinas de análise quimica ensinadas no seu curso. Estas noções theoricas, que o auctor, com OSTWALD e alguns professores modernos, julgam indispensaveis para o estudo racional da análise quimica, dispersas como se encontram nos livros de Quimica geral, mal poderiam ser aprendidas por alumnos que não seguiram este ensino.

O snr. dr. ALVARO BASTO preenche com o seu livro essa lacuna.

A exposição das materias é feita com muito metodo, clareza e simplicidade.

As noções sobre soluções colloidais, necessarias para o estudo da análise quimica, são expostas com notavel lucidez.

A classificação das reacções iônicas é feita sobre um criterio novo e guiou o auctor na escolha e exposição dos assumptos da doutrina dos iões, que interessam aos analistas. Inserimol-a n'este numero da *Revista*, pelo interesse que merece.

O livro termina por uma parte prática muito interessante, na qua se expõem, depois dos preliminares sobre operações analiticas, bico de BUNSEN, maçarico, e trabalho de vidro, as principais operações por via seca, por via humida e os reagentes usados nas analyses.

O livro é recommendavel para professores e alumnos dos nossos estabelecimentos superiores de ensino, e bem merece o seu auctor pelos esforços que empregou para o elaborar.

56. CASARES GIL (José). — **Tratado de Química elemental y nociones de análisis cualitativo mineral**; Madrid, 1917, 1 vol. de XII-699 pag. — O snr. dr. CASARES GIL, professor na Faculdade de Farmacia de Madrid, propoz-se expor em forma simples os factos mais fundamentais da quimica, fazendo realçar as suas inumeras applicações.

Obedecendo a este criterio, procurou, e conseguiu, redigir um tratado elemental, mas metodico, claro e perfeitamente didactico.

Em geral, estuda, sempre que é possivel, os factos antes de deduzir as theorias que os explicam e abrangem.

O livro tem duas grandes secções, a primeira de quimica inorganica e a segunda de quimica organica. Em cada uma d'ellas são con-

signadas as mais modernas aquisições da sciencia: a teoria da dissociação electrolitica, ou dos iões, a radioactividade, a lei das fazes; a estereoquimica, as materias corantes artificiais, alguns medicamentos novos, entre os quais o salvarsan, etc.

No fim da quimica mineral são indicados os processos da determinação dos pesos atomicos e explanado o systema periodico; e, como appendice á quimica organica, é exposta a nomenclatura do congresso de Genebra.

Uma ideia bem feliz do auctor foi completar o tratado com um resumo da analyse quimica qualitativa mineral. Este resumo parece-nos bem apropriado aos alumnos que seguem os cursos de quimica geral nas Faculdades de Sciencias.

Conclindo diremos que este trabalho do snr. dr. CASARES GIL merece ser lido e é recomendavel para o estudo nas nossas Universidades.

A edição é esmerada.

57. CASARES GIL (D. JOSÉ) Y CARRACIDO (D. JOSÉ RODRIGUEZ). — **Relaciones entre los progresos de la quimica y la medicina**; Madrid, 1918; 1 opusculo de 47 pag. — Esta publicação contém dois discursos: um do dr. CASARES GIL, catedrático da Faculdade de Farmacia de Madrid, pronunciado no primeiro de dezembro de 1918, por ocasião da sua recepção publica na Real Academia de Medicina; e outro, que é a resposta que lhe foi dada pelo snr. dr. CARRACIDO, sócio numerário da mesma Academia.

São dois documentos importantes, que é interessante lêr na integra.

No primeiro, o autor defende a sua these, mostrando com exemplos os LAVOISIER, LIEBIG, PASTEUR e BAYER o papel importante que tiveram as sciencias quimicas no desenvolvimento e progressos da medicina e a tendencia dos grandes mestres desta sciencia a penetrar nos dominios dos fenómenos da vida.

No segundo encontram-se narrados, com os habituais primores de linguagem e elegancia do estilo, a carreira sciéntifica do dr. CASARES GIL e o muito que há a esperar dos estudos da bio-química para a elucidação dos fenómenos vitaes.

Necrologia

Dr. SIDONIO PAIS

Chefe da nação portugêsa

O Senado Universitário do Pôrto votou por aclamação a seguinte

MOÇÃO

“Consumou-se um dos mais horrendos e nefandos crimes que maculam a nossa história contemporânea.

“Não merecem o nome de portugueses esses que assassinaram cobardemente o prestigioso chefe de Estado dr. SIDONIO PAIS.

“Está de luto a nossa Patria.

“Está também de luto o professorado superior português, do qual êle era um preclarissimo ornamento.

“Condenando indignadamente o monstruoso atentado, e sentindo com mágnua e compungimento a perda dolorosissima que a Nação e o Professorado acabam de sofrer, o Senado da Universidade do Pôrto resolve:

“1.º — Que uma comissão composta do Reitor, Directores e Secretários das Faculdades, da Escola Superior de Farmácia e dos professores que queiram agregar-se, vá a Lisboa assistir aos funerais.

“2.º — Que se expeçam imediatamente telegramas de condolência ao Chefe do Estado e à viuva e filhos do dr. SIDONIO PAIS.

“3.º — Que igualmente se expeça um telegrama de sentimento e protesto ao illustre secretário de Estado de Instrução Pública, cuja obra progressiva em favor da instrução superior do país resultou da orientação superior e unidade de vistas do venerando extinto.

Pôrto, 18 de Dezembro de 1918.”

A comissão que, de acôrdo com esta moção, foi a Lisboa assistir aos funerais, compoz-se dos srs. CONS. MANUEL DA TERRA PEREIRA

VIANA, representando o Reitor; drs. AARÃO FERREIRA DE LACERDA, JOÃO EVANGELISTA GOMES RIBEIRO, secretário da Faculdade e JOSÉ PEREIRA SALGADO, o primeiro representando o Director e o ultimo os assistentes da Faculdade de Ciências; drs. JOSÉ DE OLIVÉIRA LIMA, e ALMEIDA GARRETT, pela Faculdade de Medicina; dr. TERRA VIANA pela Faculdade Técnica; GONÇALO SAMPAIO e ANÍBAL CUNHA, pela Escola Superior de Farmácia do Porto.

Prof. Icilio Guareschi

Tivemos tardio conhecimento da morte do Prof. ICILIO GUARESCHI, sócio honorário da Sociedade Química Portuguesa, vítima de um ataque violento de entero-colite, em 20 de Junho do corrente ano.

O desaparecimento do illustre professor, que, desde 1879 pertencia ao quadro da Universidade de Turim, onde regia o curso de química farmacêutica e toxicologica, representa uma perda muito sensivel para aquela Universidade e para a química italiana. GUARESCHI dirigia e redigia as publicações químicas mais importantes desse pais, entre elas o *Supplemento Annuale alla Enciclopedia di Chimica*, e a *Nuova Enciclopedia di Chimica scientifica, tecnologica e industriale*, ainda não concluida, que é uma das publicações, no seu género, mais importantes que existem.

Publicou importantes memórias sobre a naftalina, os alcaloides, a análise química das águas, etc. Sempre pugnou pela vantagem do estudo da história das sciências, particularmente da química; e, neste sentido traçou, em memórias muito extensas e documentadas, o perfil de físicos e químicos eminentes do seu pais e do estrangeiro. Pertencem a este grupo dos seus trabalhos as memórias sobre os dois BECHARIA, F. FONTANA, MELONI, BERZELIUS, AVOGADRO, SELMI, BERTHELOT, ROGÉRIO BACON, etc.

Desde o começo da grande guerra, que findou, realizou diversas conferências respeitantes aos gazes toxicos empregados na guerra, e fazia parte das comissões que estudavam esses assuntos, onde a sua longa experiência e muito saber foram aproveitados.

Nesta *Revista* inserimos por extenso a sua conferência feita em 1915 perante a Sociedade Química Industrial de Turim, sobre «a química dos gazes venenosos e a guerra».

O professor ICILIO GUARESCHI dedicou-se também por diferentes ocasiões a estudos sobre a alimentação; o seu ultimo trabalho nesta especialidade, publicado ainda este ano de 1918, tem por título "*Riso e Vitamine*", e é um estudo exhaustivo sobre o arroz e a sua importância na alimentação, que nos interessa a nós os portugueses, que dêsse alimento fazemos uso em larga escala, e de que por isso daremos nesta *Revista* os topicos mais importantes.

Seus filhos acabam de publicar os ultimos documentos da grande actividade sciéntifica do seu illustre ascendente, por elles revistos, em que se tratam assuntos de interesse químico sobre os temas seguintes: "*Ricerche sull'acqua di cristallizione; composti con 2H²O e con 3H²O*"; "*Gli anelli-vortici di Tait e el solfo colloidate, con esperienze di lezione*"; "*I leucoderivati sulfidici del triaminotrifetilmetano quali reattivi dell'alcalinità e della dissociazioni dei sali*"; "*Nuovi acidi $\beta\beta$ dialchilglutarici*."

Estas quatro memórias originaes fôram as ultimas por êle comunicadas nas sessões da primavera de 1918 à R. Academia de Ciências de Turim; mas a morte prostrou-o antes de as ver publicadas.

Enquanto não damos uma noticia pormenorizada do prodigioso labor do eminente químico, o que faremos logo que recolhâmos todos os elementos para esse estudo, endereçamos a sua familia, e nomeadamente a seus filhos professor dr. JACINTO GUARESCHI, capitão de artilharia, e engenheiro PEDRO GUARESCHI, a expressão maguada das nossas condolências.

Prof. Tomás Cabreira

Surpreendeu-nos dolorosamente a noticia do falecimento do Prof. TOMÁS CABREIRA, sócio da Sociedade Química Portuguesa e titular duma das cadeiras de química da Faculdade de Ciências de Lisboa.

Conhecêmo-lo em 1896, quando realisou as suas provas de concurso para professor de química na Escola Politecnica, concurso a que se apresentou a par de outros candidatos, hoje professores eminentes da Faculdade de Ciências, os srs. drs. ACHILES MACHADO, ALMEIDA LIMA e BALTAZAR OSORIO.

Foi para satisfazer as provas dêsse concurso que elle publicou os seus *Princípios de stereoquímica*, cuja defeza fez com muito talento e brilho.

No seguimento da sua carreira a sua actividade multiplicou-se: como estadista, versando de preferença assumptos financeiros; como economista; e como professor; e deixou publicadas diversas obras de grande ensinamento para o pais.

Nesta orientação do seu espirito são as obras seguintes: *O problema financeiro* (1912); *a contribuição predial* (1913); *o problema bancário português* (1915); *o problema tributário português* (2 vol., 1916); *a defesa económica de Portugal* (1917); e ainda outros estudos.

Ultimamente publicára TOMÁS CABREIRA o "*Algarve económico*", tendo deixado prontas a entrar no prelo ou em preparação outras obras importantes sobre: *A política agricola nacional; a política portugueza; o problema das despesas publicas; o problema da divida publica*, etc.

Foi ministro das finanças desde 9 de Fevereiro a 22 de Junho de 1914.

Os que o conheciam de perto atestam que o seu talento, a sua erudição e o seu patriotismo eram sobredoiados por uma imensa bondade comparável a dum justo, e uma profunda crença em Deus, que elle com tanta devoção invocava a cada instante.

O illustre extinto (comunica-nos um seu dedicado amigo) devia ser promovido ao posto de general, dentro de 2 anos.

A sua predilecção pelos estudos químicos e financeiros acentuou-se logo que frequentou as cadeiras de química e de economia politica da Escola Politecnica, em que foi premiado, sendo mais tarde nomeado arguente dos candidatos a lente das referidas cadeiras.

A sua morte comoveu profundamente todos os que o conheciam.

Fizeram manifestações à sua memória o Parlamento, a Camara Municipal de Lisboa, várias municipalidades da provincia e diversas colectividades scientificas e comerciais, além da imprensa de todos os partidos, sendo às centenas os telegramas, cartas e bilhetes de pazes que seu irmão recebeu pela perda de quem tanto honrou a Patria, no poder, na cátedra e no livro.

FERREIRA DA SILVA.

Literatura científica

João Jacinto Magalhães

PELO PROF.

VIRGILIO MACHADO

Da Academia de Ciências de Lisboa

Um curioso pormenor deve ser aqui citado: um dos maiores amigos de PRIESTLEY era — raros o sabem entre nós — o nosso compatriota JOÃO JACINTO MAGALHÃES, descendente do célebre navegador, com o mesmo apelido, que residia em Inglaterra e gozava de elevada consideração científica entre os sábios, seus contemporâneos, em toda a Europa, com os quais mantinha activa correspondência sobre os assuntos mais transcendentes e palpitantes da Química.

Referem-se frequentemente alguns dos melhores livros sobre esta ciência ao nosso MAGALHÃES.

Nas suas anotações ao célebre trabalho de SCHEELE (edição inglesa), intitulado *Chemical Observations and Experiments on Air and Fire*, acentua o notável RICARDO KIRWAN que MAGALHÃES aceitava as ideias de CRAWFORD, com relação ao calor libertado pela reacção que se dá entre o ar nitroso (óxido nítrico, bióxido de azoto) e o ar comum, ou entre o primeiro e o ar deflogisticado (oxigénio).

Mais adiante, diz ainda o ilustre promotor da Análise Química e da Ciência Mineralógica: "... outros, entre os quais o mais eminente é o grande BOERÁVIO, teem suposto que o calor é uma substância particular, diferente de todas as outras, com excepção da luz, que do calor representa uma simples modalidade.

"As muito curiosas e importantes descobertas do Dr. BLACK e ainda ultimamente as do Dr. CRAWFORD reflectem a mais alta probabilidade sobre esta opinião.

"Um excelente tratado sobre estas descobertas e sobre outras da própria lavra, com diversas engenhosas applicações de umas e de outras, foi ultimamente publicado, em francês, pelo Sr. MA-

GALHÃES, *que se tornou crédor da gratidão pública pela sua extraordinária atenção à difusão dos conhecimentos úteis* „.

Aos serviços prestados por MAGALHÃES à vulgarização das sciências se refere também o BARÃO DE DIETRICH, na edição francesa do livro de SCHEELE sôbre o *Ar* e o *Fogo*, publicado inicialmente em alemão.

Elogiam os livros portuguezes de Química que, entre nós, apareceram pelos fins do século XVIII, entre êles, os *Elementos* publicados por VICENTE COELHO DE SEABRA em 1788, a *Dissertação sôbre o calor ou o fogo elementar*, devida à pena do nosso abade (1) MAGALHÃES.

O notabilissimo médico portuguez, discípulo dilecto de BOERÁVIO e que encheu, com a fama dos seus méritos, o mundo sciéntifico, no século XVIII, RIBEIRO SANCHES, tinha pelo MAGALHÃES fraternal afeição, demonstrada exuberantemente em mil circunstâncias.

Era êste nosso compatriota quem, dia a dia, informava LAVOISIER, um dos seus melhores amigos, de todos os trabalhos realizados pelo dr. PRIESTLEY e simultaneamente ambos punha ao corrente de todas as novas aquisições scientificas realizadas pelos mais eminentes cultores da Sciência, naquela época, com os quais MAGALHÃES mantinha, como dissemos, intensiva correspondência.

De algum modo realizava assim, entre sábios, a vulgarização de importantes noções, a que faltava, naquela época, a fácil publicidade que mais tarde lhes proporcionaram as revistas, as memórias acadêmicas, as actas das sociedades scientificas, etc.

Lembraremos, incidentemente, que êste portuguez illustre era membro da Sociedade Real de Londres, onde os seus trabalhos sôbre mecânica, meteorologia, astronomia, física, mineralogia, etc., eram muito vantajosamente apreciados; sócio da nossa Academia das Sciências, da Academia das Sciências de Paris e de muitas outras corporações scientificas estrangeiras.

Entre os seus inventos, figuram um sextante e um eudiómetro.

(1) Assim o ficaram chamando desde o curto periodo em que professou, enquanto não obteve da Cúria romana o Breve de secularização.

“Estando em Paris, diz PRIESTLEY nas suas *Observations on different kinds of Air*, e sabendo que havia aí vários químicos, não quiz desprezar a oportunidade de obter, por intermédio do meu amigo MAGALHÃES, uma onça de *mercurius calcinatus* preparado por CADET e de cuja pureza não podia, por forma alguma, duvidar, etc.,”

Num outro seu trabalho, intitulado *Experiments and Observations relating to various branches of natural Philosophy*, etc., refere-se PRIESTLEY, com freqüência, aos valiosos serviços que, pelo nosso MAGALHÃES, lhe foram prestados, quando o auxiliou nas suas investigações experimentais, com relação à electricidade; à preparação do ar deflogisticado (oxigénio); às propriedades do ácido marinho (ácido clorídrico); ao poder antiséptico do ar nitroso (bióxido de azoto); à acção dêste gás sôbre o ar atmosférico, em cujo estudo o nosso compatriota teria empregado métodos seus, muito engenhosos e simples, etc.

Encontra-se ainda, no mesmo trabalho, uma carta do MAGALHÃES, em 27-2-1779, para PRIESTLEY, relatando-lhe as informações que do Príncipe Gallitzino, embaixador da Rússia, na Holanda, tinha recebido, sôbre a eficácia do ar fixo (anidrido carbónico) em bebidas ou em clisteres, no tratamento das febres putridas, como o tinha verificado um hábil médico holandês, Dr. JANSSENS, associando aquêlê gás ao cozimento de quina que, empregado isoladamente, se tinha mostrado inefficaz.

Quando LAVOISIER apresentou a sua doutrina da combustão e lhe contestaram a novidade, opondo-lhe as ideias de JOÃO MAYOW, de quem nunca tinha ouvido falar, encarregou êle o nosso MAGALHÃES, que vivia em Londres, como ficou dito, de lhe obter um exemplar do livro que o sábio inglês tinha escrito com o título — *De Sale Nitro et Spiritu nitro aereo*.

Em vão o procurou, em todos os livreiros ingleses, não tendo conseguido adquirir exemplar algum (1), o que por carta comunicou a MADAME LAVOISIER.

(Do livro — *Tempos gloriosos*; Lisboa, 1917; pag. 171 a 174).

(1) *Lavoisier — 1743-1794*, par E. GRIMAUX, 1888.

ÍNDICE ALFABETICO DAS MATÉRIAS

DO 13.º VOLUME (II SÉRIE, 3.º ANO — 1918)

DA

REVISTA DE QUIMICA PURA E APLICADA

A

Acidos dihidroxistearico, sativico, linusico, isolinusico e dihidroxistearico	97
Aguas do Luzo (vide Constantes).	
Aguas da Trindade (As) sob o ponto de vista higienico	22
Aguas da Trindade (As) sob o ponto de vista higienico (conclusão) — Agua das crêtas do Pôrto.	102
Aluminoterrias.	221
Anonas da Madeira (Estudo quimico das)	91
Aparelho Zozimo Verneck	302

B

Barroso — Veja-se Quelme

Bibliografia:

Academia das Ciências de Lisboa — <i>Actas das Assembleias Geras, vol. III (1911-1912)</i> . — <i>Boletim da segunda classe, vol. X, fasc. n.º 3.</i> — <i>Jornal das sciencias matemáticas, físicas e naturais; 3.ª serie, t. I, n.ºs 1 e 2.</i>	72
AGUIAR (PROF. ALBERTO DE) — <i>Revista de Semiotica Laboratorial, T. I, fasc. 5 e 6; T. II, fasc. I e II</i>	219, 372
ALVARO BASTO (DR.) — <i>Análise quimica qualitativa inorganica: Grupos analiticos.</i> — <i>Marcha geral de análise.</i>	69
ALVARO BASTO (DR.) — <i>Introdução ao estudo da analisa quimica</i>	373
ALVARO MACHADO — <i>Acústica (para estudantes de medicina)</i>	73
BATISTA COELHO (ARNALDO) — <i>Caldas da Saude (Santo Tirso). Eficácia das suas águas</i>	308
BENTO CARQUEJA — <i>Ensino (O) técnico e profissional em Portugal</i>	223
» » — <i>Guerra (A), seus antecedentes e seus consequentes</i>	223
» » — <i>Vida portugueza (A)</i>	223
BERNARDO LIMA (SILVESTRE) — <i>Zootechnia</i>	71
BESSA PINTO (A. DE) — <i>Nova zona carbonifera em Portugal</i>	74
<i>Boletim da Camara de Comercio, Industria e Arte de S. Paulo</i>	72
<i>Boletim da Direcção Geral da Agricultura</i>	72
<i>Boletim farmacologico</i>	309

K

Klein (Dr. Otto) — 91.

L

Lourenço (Dr. Agostinho V.) — 369.
Lhuyart (D. Fausto de, e D. João José de) — 98.
Lhuyar (Vide Lhuyart).
Luyart (Vide Lhuyart).

M

Machado (Achilles) — 219, 315.
Magalhães (Dr. Alfredo de) — 233.
Maia Alcoforado (M. da) — 214.
Marques Guedes (Armando) — 220.
Mastbaum (Dr. Hugo) — 323.
Morise (Prof. II.) — 307.

N

Nazareth (Prof. Francisco Martins de Souza) — 187.
Nogueras (R. Luna) — 221.

O

Oliveira Jardim — 325.

P

Pedro Nunes — 40, 41.
Pondal (Enrique Ferreyro) — 332.

R

Roberto Duarte Silva — 368.
Rey (Enrique Losano) — 327.
Ribeiro Gomes (Prof. Felismino) — 187.
Rodolfo Guimarães — 40.

S

Sampaio (Antonio Neves) — 225.
Saraiva (Mario) — 304, 310.
Street (John Phillips) — 222.

T

Tsujimoto (Mitsumaru) — 332, 334, 339.

V

Veiga (Alberto) — 223.
Virgilio Machado — 379.
Vitali (Dioscoride) — 222.
Vitoria (P. Eduardo) — 186.

W

Wagner (Dr. Mario Basto) — 63.

Centrophorus granulosus		20
Cloratos (reações dos)		10
Cloreto de fenilcarbílamina	344, 345, 350,	360
Cloretos (reações dos)		8
Cloropicrina	344, 345, 349,	359
Colloides et état colloidal		251
Comemoração de WURTZ na Sociedade Química Portuguesa em 1918		368
Comissão italiana das ptomainas		134
Comissão técnica dos métodos químico-analíticos		185
Comissão técnica dos métodos químico-analíticos (Constituição e instalação da)		239
Conferência do Prof. JACQUES CAVALIER no Porto		184
Constantes fisico-químicas das Águas do Luzo		187
Cloro livre (Caracteres e reações)		5
Cyaneto de mercúrio (Sobre a identificação do)		60
Cyaneto de mercúrio (Observação sobre o artigo « A identificação do)		199

D

DELUVART (Vide LHUYART)		
DENIGÈS (G.)		3
Depoimento (O) no tribunal do perito FERREIRA DA SILVA, no processo URBINO DE FREITAS		132
Dicloroetilsulfide	344, 345,	349
Difenilclorarsina	345, 347, 350,	360
Dicloroetilsulfide		359
Difosgénio	344, 345,	349

E

Ensino teórico nas Faculdades portuguesas e o regimen dos cursos livres (O)		226
Estudo geral do nonio: Sua origem — Teoria — Construção e Usos práticos		40

F

Formigueiros (Destruição dos)		302
Fosgénio	343, 345, 349,	353

G

Gas de Armentières — Vid Gas mostarda		
Gazes asfixiantes na guerra (Sobre os)		351
Gas dos espirros — Veja-se Difenilclorarsina		
Gas mostarda — Vide Dicloroetilsulfide		
Gazes (Os) venenosos e lacrimogénios usados na guerra		340

H

Hologénios (Os) (Lição do curso de Química analítica de 1916-1917)		3
Hidrotimetria		315
Hipocloritos		9
Huile de Al-Zamé e huile de Heratzum-Zamé		332
Hydrocarbures dans les huiles de foies de poissons (Sur la présence d')		323
Hydrocarbures dans les foies de deux variétés de poissons (Vid. Présence de grandes quantités etc.)		

I

Ilha da Boa Vista	130
Importância da ciência pura	307
Incidente Husemann no processo Urbino de Freitas	201
Instituto de Chimica do Rio de Janeiro	309
Instituto Químico de Sarriá (Barcelona)	186
Iodo, iodetos e iodatos	15

J

JOÃO JACINTO MAGALHÃES Veja-se MAGALHÃES	
Jubileu JULIO HENRIQUES	184

L

Literatura científica:

GAUTIÉR (ARMAND) História da ciência; a descoberta das ptomainas, leucomainas e da noção da vida anaeróbia dos tecidos	245
VIRGLIO MACHADO — João Jacinto Magalhães	379
Lourenço (Dr. A. Vicente)	368

M

MAGALHÃES e PRIESTLEY	379,	380
MAGALHÃES e LAVOISIER	380,	381
MAGALHÃES e RIBEIRO SANCHES		380
MAGALHÃES e SCHEELE		379
Marinhas de Rio Maior		214

N

Necrologia:

Sidonio Paes (Dr.)	375
ANDRADE JUNIOR (Dr. ANTONIO DE)	244
BONHORST (Dr. CARLOS VON)	243
GUARESCHI (Prof. IGILIO)	376
PÁDUA e CASTRO (JOSÉ MANOEL DE)	314
PELLET (HENRI)	81
RIBEIRO GOMES (Prof. FELISMINO)	311
TOMÁS CABREIRA	377
Nonio — Vide Estudo geral	
Nuvens de gás	341

O

Octodecane (iso)	340
Oliveraita	308
Orvillita	308
Oxisulfureto de carbono (O poder insecticida do) e o aparelho ZOSIMO VERNECK para a destruição dos formigueiros (Relatório da comissão brasileira nomeada para dar parecer sobre o processo)	302

P

Percloratos	11
Pésos atómicos (Tabela dos) para 1918	1, 2
Pontos críticos (Influência das substâncias dissolvidas sobre os)	63
Présence de grandes quantités d'hydrocarbures dans les foies de deux variétés de poissons pêchés dans les côtes d'Algarve (Portugal) jusqu'à Marrocos	20
Ptomainas, leucomainas e vida anaeróbia dos tecidos (Vide <i>Literatura científica</i>)	

Q

Quelme	20
------------------	----

R

Reacções iónicas (Classificação das)	366
Reorganização universitária de 1918 (A)	233
« Riscas últimas » em análise química (Sobre o emprego)	197

S

Scheelite	99
Spinacène	335, 337
Spinacène (Dinitrosochlorure-mononitrolbenzylamide de)	337
Spinacène (Dinitrosochlorure-mononitrolpipéridide de)	337
Spinacène (Dodécabromure de)	337
Spinacène (Hexahydrochlorure de)	336
Spinacène (Hexanitrosochlorure de)	337
Spinacène (Nitrosate de)	337
Spinacène (Trihydrochlorure de)	337
Spinacène (Trinitrosochlorure de)	337
Spinacène (Trinitrolbenzamide de)	337
Spinacène (Trinitrolpipéridide de)	337
Squalène	335
Stas e o caso Bocarmé	158
Superpalite — Veja-se Difosgénio.	

T

Terra pesada (Vide Scheelite).	
Toxicologia em Portugal (Documentos para a historia de) (Vide Incidente HUSEMANN no processo URBINO DE FREITAS).	
Tungstena (Veja-se Scheelite).	

V

Vencimentos (Os) dos professores de ensino superior em Portugal	76
Vinhos retintos do Minho (Os)	281
VITALI (O prof. DIOSCORIDE), resenha bibliográfica	175

W

Wolframio (A descoberta do) e o Seminário de Vergara	98
Wolfran	101
WURTZ — Veja-se Comemoração.	

ERRATA

Na tabela da pag. 39 os sinais — § — devem ser substituídos por um simples traço.

Pag. 214 — linha 7 — Onde se lê: — Marinhas de Portugal, deve lêr-se: — Marinhas de Rio Maior.

Pag. 304 — Na tabela de analyse dos gases produzidos no aparelho do snr. Major Z. Werneck, onde se lê:

Anidrido carbonico (CO^2) . . . 4,3, deve lêr-se — Anidrido carbonico (CO^2) . . . 94,3.

Anidrido sulfuroso SO^2 . . . 19,0, deve lêr-se — Anidrido sulfuroso SO^2 . . . 29,0.
