



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IV Anno - n.<sup>os</sup> 10-12

1919



## NASCENTES DE PORTUGAL

## Água da Felgueira

POR

ACHILLES MACHADO e A. PEREIRA; FORJAZ

A descoberta da radioactividade nas águas minerais, feita em 1902 por POCHETTINO e SELLA, atraiu as atenções de muitos investigadores. Em todos os países se tem feito grande número de trabalhos com o fim de determinar as emanações dos mais importantes caudais. ALLEN e BLITHSWOOD, em Inglaterra; NASINI, em Itália; BUMSTEAD e WHEELER, na América; HIMSTEDT, na Alemanha; LABORDE, CURIE e MOUREU, em França; MUÑOZ DEL CASTILLO, em Espanha, distinguiram-se, particularmente, nesta ordem de estudos.

Desejosos de organizar uma série de memórias análogas às que veem sendo publicadas no estrangeiro sobre o assunto, aproveitámos uma cura de repouso feita no Bussaco, para irmos visitar a Felgueira, cuja água nos constava ser muito interessante sob este ponto de vista, o que era sobejamente justificado pela natureza geológica da região e pelos múltiplos filões de autunite que nessas camadas se encontram.

Presumimos mesmo que o filão da Mina da Santa, de autunite, devia passar próximo da referida localidade. A torbernite também é frequente em todo o distrito; um filão deste mineral de urânio atravessa a estrada que liga Nellas a Vizeu, a cerca de uma légua ao norte da Felgueira.

Com o desejo de verificar até que ponto eram justificadas as nossas previsões partimos para as referidas termas em 19 de Setembro.

A povoação fica a cerca de 200 metros de altitude e a uns 7 quilómetros da estação de Cannas de Senhorim; as nascentes encontram-se nas faldas de um pequeno outeiro, em terrenos graníticos, brotando a água em 3 pontos distintos, por entre diaclases da massa eruptiva.

Esta água, *hipotermal, hipossalina, carbonatada sódico-lítico-*

-silicatada, foi analisada pela primeira vez, em 1884, pelo sr. SANTOS E SILVA.

Encontra-se descrita na conhecida memória do Dr. ALFREDO LUIZ LOPES «*Águas minero-medicinaes de Portugal*» a pág. 233 e tem sido objecto de várias notícias do Dr. JOÃO FELÍCIO, desde 1887 a 1919, contribuições importantes para o estudo da hidroterapia portuguesa. Uma análise muito sumária feita pelo Dr. GIOVANNI COSTANZO, professor do Instituto Superior Técnico, levava também a presumir que a radioactividade deste caudal fôsse considerável.

Fizemos a colheita da água na «*buvette*» e num banho expressamente preparado, por isso que julgámos mais interessante estudar a radioactividade nos locais em que a acção terapêutica da água é utilizada, atendendo a que no trajecto desta, desde a nascente até esses locais, uma parte da emanação se perde.

Para a água da «*buvette*» achámos, para a quantidade de emanação contida em 10 litros de água, o valor: 274,4 milimicrocuries.

Para a água dos banhos cerca de 240 milimicrocuries. Também reconhecemos a grande actividade rádica do ar atmosférico, verdadeiro emanatório natural.

#### Comparação da radioactividade da água da Felgueira com a de outras águas portuguesas

Luso. . .	Na « <i>buvette</i> » . . . . .	233 milimicrocuries	{ SOUZA NAZARETH e RIBEIRO GOMES (1918)
		243 milimicrocuries	{ ACHILLES MACHADO e A. PEREIRA-FORJAZ (1919)
	Na nascente . . . . .	305 milimicrocuries	{ SOUZA NAZARETH e RIBEIRO GOMES
Casais . . . . .	13,58 milimicrocuries	[G. COSTANZO]	
Caldas Santas. . . . .	81 milimicrocuries	[G. COSTANZO]	
Alardo. . . . .	97,5 milimicrocuries	[LEPIERRE]	
Caldas da Saúde. . . . .	122,2 milimicrocuries	[LEPIERRE]	
Monfortinho. . . . .	58,65 milimicrocuries	[COSTANZO]	

Caldas da Rainha . . . . .	5,3 milimicrocuries	[LEPIERRE]
Mouchão da Póvoa . . . . .	26 milimicrocuries	[COSTANZO]
Moura . . . . .	2,5 milimicrocuries	[COSTANZO]
Pedras Salgadas (várias fontes) .	66,8 a 227 milimicrocuries	[LEPIERRE]
Pedrogãos (Sobral de Mont'- Agraço) . . . . .	11,3 milimicrocuries	[LEPIERRE]
Sabroso . . . . .	96,8 milimicrocuries	[COSTANZO]
	(N.º 1. . . . .)	116,2 milimicrocuries
Vidago . . . . .		{ LEPIERRE e COSTANZO }
	(N.º 2. . . . .)	32,7 milimicrocuries
S. Vicente (Entre-os-Rios) . . . .	31,4 milimicrocuries	[LEPIERRE]
Santa Marta (Ericeira) . . . . .	74,8 milimicrocuries	[LEPIERRE]
S. Martinho do Porto . . . . .	8,0 milimicrocuries	[LEPIERRE]
Molêdo (Lameira) . . . . .	6,0 milimicrocuries	[OLIVEIRA PINTO]
Gerez (bica) . . . . .	74,6 milimicrocuries	[OLIVEIRA PINTO]
Fonte Romana . . . . .	18,6 milimicrocuries	[OLIVEIRA PINTO]
Cucos (Fonte das Lamas) . . . .	94,6 milimicrocuries	[OLIVEIRA PINTO]
Salus . . . . .	221,7 milimicrocuries	[COSTANZO]
Felgueira (buvette) . . . . .	274,4 milimicro- curies	{ ACHILLES MACHADO e A. PEREIRA FORJAZ }

Pela inspecção dos números referidos, que dizem respeito às águas minerais do país, das quais pudemos conhecer a radioactividade, reconhece-se quanto esta é notável na água da Felgueira. Não nos foi possível, por ocasião da nossa visita a estas termas, colher directamente a água da nascente. É natural que a sua radioactividade seja superior à da água de *buvette*, como se reconheceu na água de Luso.

Com a grande radioactividade da água da Felgueira estão certamente relacionadas as curas notáveis que nestas termas se tem obtido.

A excitação da pele e das mucosas, quando esta água é usada em banhos, inalações ou irrigações, a acção local e geral que se seguem ao seu uso interno, devem ser atribuídas, em grande parte, à sua elevada radioactividade.

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

PELO PROFESSOR  
GIOVANNI COSTANZO

(CONTINUAÇÃO)

7. — *Determinações experimentais de  $k_1$  e  $k_2$ .* — Os métodos de medida excogitados para determinar as mobilidades  $k_1$ ,  $k_2$  são muitos e os resultados obtidos por eles são bastante concordantes.

1) *Primeiro método de ZELENY* (*Phil. Mag.*, t. 46, p. 120, 1898): O gás é expulsado com velocidades conhecidas e variáveis através de um tubo T é obrigado a atravessar a rede metálica AB, para assim se encontrar compreendido num campo eléctrico constituído pela rede AB, que está eléctricamente isolada e em contacto com um electrómetro, e pela rede paralela CD que comunica com um dos polos, o positivo por exemplo, de uma bateria de carga, cujo outro polo está a terra. Um

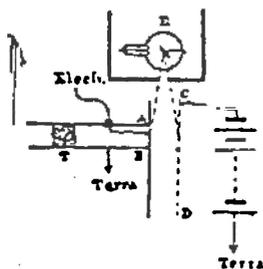


Fig. 2

feixe de raios de RÖNTGEN ioniza o gás compreendido entre as duas redes e desta forma os íões positivos, atraídos pela acção do campo eléctrico no sentido da rede AB, são afastados dela pela acção da corrente gasosa. Haverá uma velocidade mínima desta corrente pela qual nenhum ião positivo poderá atingir a rede AB e ceder-lhe a sua carga; esta velocidade será evidentemente medida pelo produto  $kX$  da mobilidade dos íões positivos pela intensidade do campo.

Bastará inverter o sentido do campo para obter  $k_2$ .

Este método tem o inconveniente que provém das perturbações que produzem na corrente gásosa, as redes que servem como electrodos. Foi este o motivo porque o mesmo ZELENY empregou posteriormente o método seguinte.

2) *Segundo método de ZELENY*: (*Phil. Trans. A.*, vol. 195, p. 193, 1901). Entre os dois tubos concêntricos A e B de alu-

mínio (metal mais conveniente por emitir poucos raios S) existe uma diferença de potencial  $V$ . Seja  $a$  o raio do tubo externo  $A$  que está ao potencial  $V$ , e  $b$ , o raio do tubo interno que está ao potencial zero e que é formado de duas partes  $B_1, B_2$  isoladas eléctricamente e separadas por um pequeníssimo intervalo  $I$ .

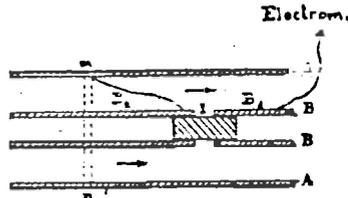


Fig. 8

O gás é ionizado pela acção dos raios de RÖNTGEN numa estreita zona  $mn$  normal ao eixo dos tubos e é animado de um movimento de translação paralelo ao mesmo eixo, no intervalo anular o qual, pelo que foi dito, constitue um campo eléctrico normal à direcção de movimento do gás.

Um ião positivo de mobilidade  $k_1$  colocado em  $m$  estará simultaneamente solicitado por duas velocidades ortogonais entre si: uma devida ao arrastamento provocado pela corrente gasosa, e portanto de direcção paralela ao eixo dos tubos; outra de direcção transversal ao tubo, determinada pela acção do campo eléctrico o qual, como se sabe, num ponto que dista de  $r$  do eixo tem uma intensidade  $X$  dada por:

$$X = \frac{V}{r \log \frac{b}{a}}$$

quando se admita que a presença dos iões não altere a distribuição do campo.

A velocidade comunicada aos iões é  $k_1 X$  e, se  $u$  é a velocidade da corrente gasosa à mesma distância  $r$  do eixo, a inclinação da trajectória em relação ao mesmo eixo será dada pela equação:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{u}{k_1 X}$$

e portanto substituindo a  $X$  o seu valor:

$$dx = \frac{\log \frac{b}{a}}{k_1 V} u \cdot r \cdot dr.$$

Os iões positivos impelidos pelas duas acções mover-se hão segundo trajectórias curvilíneas e, a segunda da velocidade da corrente gasosa, serão recolhidos ou na sua totalidade pela porção  $B_2$  não isolada do tubo interior, ou em parte por  $B_2$  e em parte pela porção do tubo  $B_1$  que está isolada.

O método consiste em determinar o valor mínimo do campo pelo qual  $B_1$  não recebe nenhum ião. Os iões que atingem maiores distâncias a partir da origem são evidentemente aqueles em que é  $r = a$ , isto é os que partem da parede do tubo exterior; a distância em que um ião encontra o tubo interior, contada paralelamente ao eixo do tubo será:

$$x = \frac{\log \frac{b}{a}}{k_1 V} \int_a^b u \cdot r \cdot dr.$$

O valor do integral que figura nesta expressão obtem-se por medida directa. De facto a quantidade de gás que passa num segundo através da unidade de superfície da secção transversal é dada por <sup>1</sup>

$$Q = \frac{2}{b^2 - a^2} \int_a^b u \cdot r \cdot dr$$

de maneira que poderá escrever-se:

$$x = \frac{u (b^2 - a^2)}{2 k_1 V} \log \frac{b}{a} \quad (11)$$

---

<sup>1</sup> O volume de gás que passa com a velocidade média  $u$  através de uma coroa circular de raio  $r$ ,  $r + dr$ , na unidade de tempo, é medida por  $2 \pi \cdot r \cdot u \cdot dr$ , e integrando entre os limites  $a$  e  $b$ :

$$\int_a^b 2 \pi \cdot u \cdot r \cdot dr = (b^2 - a^2) u$$

e portanto

$$\int_a^b u \cdot r \cdot dr = \frac{b^2 - a^2}{2} u$$

a quantidade  $u$  é a velocidade média da corrente gasosa e obtem-se pelo volume total do gás emitido num segundo, dividido pela superfície da secção transversal.

Como se conhece a distância  $x_0$  da origem até o ponto em que o ião encontra o cilindro interno, pondo nesta fórmula  $x = x_0$  obtem-se  $k_1$ .

Evidentemente tratando-se de iões negativos, isto é tendo que determinar  $k_2$ , deverá o tubo externo ser levado a um potencial negativo ( $-V$ ).

Para determinar  $x_0$ , empregando um campo bastante intenso nenhum ião chega a I, então diminue-se  $V$  até obter o desvio do electrómetro, o que indica que os iões começam a atingir  $B_1$ .

Referimos a tabela dos valores obtidos por ZELENY, sendo, como o autor fez na memória original, os resultados expressos em centímetros por segundo ao mesmo tempo para um campo de 1 volt. por centímetro e para um campo de uma unidade electrostática por centímetro. Os valores referem-se a pressão de 760 mm. de mercúrio.

#### Mobilidade dos iões

Gás	Velocidade em cm : sec					
	Num campo de 1 volt. por cm.		Num campo de 1 u. e. s. por cm.		Relação das mobilidades dos iões + e -	Temperatura
	Iões +	Iões -	Iões +	Iões -		
Ar seco . . . . .	1,36	1,87	408	561	1,375	15°,5 C.
Ar húmido . . . . .	1,37	1,51	411	468	1,10	14,0
Oxigénio seco. . . . .	1,36	1,80	408	540	1,32	17,0
Oxigénio húmido. . . . .	1,29	1,52	387	456	1,18	16,0
Ácido carbónico seco . . . . .	0,76	0,81	228	243	1,07	17,5
Ácido carbónico húmido. . . . .	0,82	0,75	246	225	0,915	17,0
Hidrogénio seco . . . . .	6,70	7,95	2010	2385	1,19	20,0
Hidrogénio húmido . . . . .	5,30	6,60	1590	1680	1,05	20,0

Vê-se que, salvo o caso do ácido carbónico húmido, a mobilidade do ião negativo é sempre a maior.

Comparando a mobilidade dos iões gasosos com a mobilidade dos iões electrofílicos vê-se que esta é muito menor.

Finalmente observa-se que a humidade tem uma certa influencia, sendo, neste caso, as mobilidades mais fracas e mais próximas uma da outra.

3) *Método da inversão do campo*, de LANGEVIN. (*Thèse de doctorat e Ann. de Ch. et de Ph.*, t. 28, p. 289 e 433, 1903). Por este método, diferentemente dos dois precedentemente expostos, mede-se directamente o tempo que emprega um ião para percorrer um espaço determinado.

O gás ioniza-se por meio de um feixe de raios de RÖNTGEN estando compreendido entre as armaduras de um condensador plano. Num determinado momento suprimem-se os raios ionizadores e estabelece-se entre as duas armaduras um intenso campo electrostático de sentido determinado. No fim dum tempo  $t$ , variável à vontade, inverte-se o sentido do campo. Para fixarmos as ideias, chamemos A a armadura para a qual, no campo inicial, eram atraídos os iões positivos: a carga total que A recebe é constituída, a) pela carga que durante o tempo  $t$  lhe cedem os iões positivos; b) pelas cargas de todos os iões negativos presentes no gás no instante da inversão e que se transportarão todos sobre A.

Por simplicidade suponhamos que a ionização primitiva seja uniforme, que o campo seja bastante intenso e que a duração seja bastante curta para serem desprezíveis no fenómeno os efeitos da recombinação dos iões. Se  $c$  é a concentração dos iões de um determinado sinal presentes no gás no instante em que cessam de actuar os raios de RÖNTGEN, e  $X$  é a intensidade do campo, a lâmina A receberá em  $t$  segundos, por cada cm.<sup>2</sup> um número de iões positivos dado por

$$c \cdot k_1 \cdot X \cdot t,$$

pois os iões positivos deslocando-se com a velocidade  $k_1 X$ , no tempo  $t$  percorrem o espaço  $k_1 X t$ , sendo porém evidente que este espaço  $k_1 X t$  deverá ser menor da distância  $l$  entre as duas armaduras do condensador.

No mesmo intervalo de tempo  $t$  terão atingido cada cm.<sup>2</sup> da superfície da outra armadura

$$c \cdot k_2 \cdot X \cdot t$$

iões negativos, sendo  $k_2Xt$  menor de  $l$ , portanto o número de iões negativos que ficam entre as duas armaduras, num cilindro de  $1 \text{ cm.}^2$  de base, será dado por

$$c(l - k_2Xt)$$

e serão estes os iões resíduos que irão todos sobre a unidade da área de A quando se invertirá o campo.

Desta fórmula a carga Q que receberá cada  $\text{cm.}^2$  da armadura A será dada por

$$\begin{aligned} Q &= ck_1Xt - c(l - k_2Xt). \\ &= c(k_1 + k_2)Xt - cl, \end{aligned}$$

supondo sempre serem  $k_1Xt$  e  $k_2Xt$  inferiores a  $l$ , o que se realiza até que o tempo  $t$  não atinge o valor da menor das duas quantidades  $\frac{l}{k_1X}$ ,  $\frac{l}{k_2X}$ .

Se fôr  $k_2 > k_1$ , quando  $t$  atinge o valor  $\frac{l}{k_2X}$  não ficarão mais iões negativos para irem sobre A depois da inversão do campo, e pondo

$$c(l - k_2Xt) = s$$

será  
e se

$$Q = ck_1Xt$$

$$t > \frac{l}{k_2X}$$

será

$$Q = cl.$$

Portanto para  $k_2 > k_1$  apresentam-se três casos:

$$t < \frac{l}{k_2X}, \quad Q = c(k_1 + k_2)Xt - cl,$$

$$\frac{l}{k_2X} < t < \frac{l}{k_1X}, \quad Q = ck_1Xt,$$

$$t > \frac{l}{k_1X}, \quad Q = cl;$$

e para  $k_1 > k_2$  se haverá

$$t < \frac{l}{k_1 X} , Q = c(k_1 + k_2)Xt - cl,$$

$$\frac{l}{k_1 X} < t < \frac{l}{k_2 X} , Q = ck_2 Xt,$$

$$t > \frac{l}{k_2 X} , Q = cl.$$

Se portanto representarmos gráficamente a relação entre  $Q$  e  $t$ , as curvas representativas serão segmentos rectilíneos que se dobram nos pontos de abscissas

$$t = \frac{l}{k_1 X} , t = \frac{l}{k_2 X} .$$

Determinados estes pontos deduzir-se hão os valores das mobilidades  $k_1, k_2$ .

Os resultados obtidos por LANGEVIN concordam com os de ZELENY. O mesmo LANGEVIN estudou a influência da pressão sobre as mobilidades, e achou que no ar, com pressões compreendidas entre 7,5 e 142 cm. de mercúrio, o produto pressão  $\times$  mobilidade era sensivelmente constante para o ião positivo, ao passo que no caso do ião negativo este produto diminuía quando a pressão tornava-se inferior aos 20 cm. de mercúrio. Este resultado foi interpretado admitindo que a estrutura do ião negativo simplifica-se com o abaixamento da pressão.

O método de LANGEVIN foi empregado por WELLISCH (*Phil. Trans. Roy Soc., A.* 209, p. 249, 1909) para determinar as mobilidades em muitos gases e vapores, relevando-se dos seus resultados que não existe nenhuma relação directa entre as mobilidades e os pesos moleculares; que as mobilidades fracas são obtidas para gases que possuem temperaturas críticas elevadas (vapores), sendo as maiores para os gases cuja temperatura crítica é baixa.

FRANCK e POHL (*Verh. D. Deut. Phys. Ges.,* 9, p. 194, 1907), determinou o valor das mobilidades no hélio, obtendo para  $k$  posi-

tivo o valor 5.09 e para  $k$  negativo o valor 6.31 centímetros por segundo; valores um pouco mais baixos dos obtidos para o hidrogénio.

DEMPSTER (*Phy. Rev.* 34, p. 53, 1912) estudou a mobilidade dos iões produzidos pelos raios  $\alpha$  do polónio, no ar a pressões que chegavam até 100 atmosferas — Concluiu que: a) os iões positivos teem uma mobilidade que varia em razão inversa da pressão; b) o mesmo é para os iões negativos, mas a mobilidade destes diminui mais rapidamente; c) a mobilidade dos iões negativos cresce com a voltagem da câmara de ionização.

KOVARIK (*Proc. Roy. Soc.*, 86, p. 154, 1912) estudou as mobilidades em gases comprimidos entre 10 e 75 atmosferas, empregando como fonte de ionização os raios  $\alpha$  do iónio. As suas experiências foram feitas sobre o ar sêco, o hidrogénio sêco e o ácido carbónico húmido. Para o ar e hidrogénio secos obteve como resultado que o produto da pressão pelas mobilidades dos iões dos dois sinais se mantem constante até 75 atm. de pressão, ao passo que para o ácido carbónico húmido este produto mantem-se constante até as 40 atmosferas de pressão; depois diminui quando o gás tende a liquefazer-se.

PHILLIPS estudou a influência da temperatura sôbre a mobilidade dos iões e achou que, para temperaturas compreendidas entre 94.° C. e 411.° C. absolutos, a mobilidade dos iões dos dois sinais é proporcional à temperatura absoluta (*Proc. Roy. Soc. A.* 78, p. 167, 1906).

ERIKSON (*Phys. Rev.* 3, 151, 1914) estudou as velocidades dos iões produzidos pelos raios do polónio no ar à pressão normal obtendo os valores seguintes:

Temperaturas	$k +$	$k -$
20° C	1.35 cm : sec.	1.89 cm : sec.
— 64	1.34	1.82
— 180	1.20	1.24

Na tabela seguinte são dados alguns dos valores de  $k$  obtidos por diferentes autores:

Gás	Peso molecular	Temperatura crítica e abscissa	Mobilidade a 700 mm.			Autores
			+	Valor médio	-	
Ar. . . . .	—	—	1,36	—	1,87	ZELNY
Ar. . . . .	—	—	1,60	—	1,70	LANGVIN
Ar. . . . .	—	—	1,39	—	1,78	PHILLIPS
H <sub>2</sub> . . . . .	2	35	6,70	—	7,95	ZELNY
He. . . . .	4	4,5	5,09	—	6,31	FRANCKE POHL
Az <sub>2</sub> . . . . .	28	124	—	1,6	—	RUTHERFORD
O <sub>2</sub> . . . . .	32	154	1,36	—	1,80	ZELNY
HCl. . . . .	36,5	325	—	1,27	—	RUTHERFORD
CO <sub>2</sub> . . . . .	44	304	0,76	—	0,81	ZELNY
CO <sub>2</sub> . . . . .	44	—	0,86	—	0,90	LANGVIN
SO <sub>2</sub> . . . . .	64	429	—	0,5	—	RUTHERFORD
Cl <sub>2</sub> . . . . .	71	414	—	1,0	—	RUTHERFORD

8. — *Corrente de saturação.* — Se no espaço ocupado por um gás ionizado se estabelece um campo eléctrico constante, os iões, devido à carga eléctrica própria de cada um deles, adquirirão uma velocidade, movendo-se os iões positivos na direcção e sentido das linhas de força do campo e em sentido oposto os iões negativos.

Nas medidas de Radioactividade o campo estabelece-se ordinariamente por meio de dois discos planos e paralelos levados a potenciais diferentes, ou também empregando um recipiente cilíndrico (em geral pôsto a terra) e uma haste a potencial diferente disposta segundo o eixo do cilindro. Estes sistemas constituem os chamados *condensadores de medida* ou *câmaras de ionização*.

Como foi visto, em geral, deve-se ter presente que um gás ionizado perde com o tempo os seus iões por efeito dos dois fenómenos da recombinação e da difusão, mas quando intervem o campo eléctrico especialmente se é bastante intenso, o transporte dos iões para os electrodos é tão rápido que podem-se

considerar todos os iões arrastados pela força eléctrica sem que no trajecto se effectuem recombinações ou difusão de iões nas paredes.

Os electrodos da câmara de ionização receberão cada um respectivamente os iões de sinal oposto ao da própria carga, portanto haverá um transporte de cargas ou, noutros termos, uma corrente entre os electrodos, a esta corrente chama-se *corrente de ionização*.

Se o campo fôr bastante intenso todos os iões produzidos serão constantemente absorvidos pelos electrodos, e se a intensidade da ionização fôr constante, isto é, se fôr constante o número de iões produzidos na unidade de volume, num segundo, será também constante a intensidade da corrente de ionização entre os dois electrodos. Como esta corrente é produzida pelo transporte dos iões, e estes são numa certa quantidade finita, é evidente que a intensidade da corrente de ionização terá um valor limite que não poderá ser excedido por mais forte que seja o campo. A este valor limite da corrente, que é atingido quando todos os iões à medida que são produzidos são transportados para os electrodos, chama-se *corrente de saturação*.

Para atingir a corrente de saturação deve o campo ter uma intensidade suficiente; chama-se *voltagem de saturação* ao valor mínimo necessário e suficiente para determinar a corrente de saturação.

Pelo que acabamos de dizer, se deduz que a intensidade da corrente de ionização depende da voltagem, até que a voltagem de saturação não seja atingida. Para fazer determinações sobre a influência da voltagem na intensidade da corrente de ionização convém empregar uma *ionização uniforme*. Chama-se uniforme uma ionização na qual o número dos iões produzidos nas unidades de tempo e de volume é independente das coordenadas dos pontos, o que vale dizer que esse número é o mesmo em toda a massa do gás considerado. Uma ionização uniforme pode obter-se empregando um feixe de raios de RÖNTGEN que atravessam o gás paralelamente aos discos do condensador de medida. Com este dispositivo experimental J. J. THOMSON (*Nature*, 26 abril 1896) obteve a curva da figura na qual estão postas em abscissas as

diferências de potencial entre os discos e em ordenadas as intensidades da corrente de ionização. Vê-se que enquanto a diferença de potencial é pequena, a curva mantém-se aproximadamente em linha recta e segue a lei de Ohm; porém logo a corrente

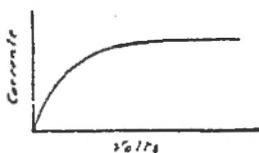


Fig. 4

começa a crescer mais lentamente da diferença de potencial até que a um certo ponto a corrente mantém-se constante com o crescer da diferença de potencial, então é que foi atingida a voltagem de saturação.

Continuando a crescer a diferença de potencial o campo eléctrico pode tornar-se bastante intenso para produzir elle mesmo a ionização do gás. Neste caso atinge-se um novo período da corrente a qual cresce então muito rapidamente com a diferença de potencial, como se vê na fig. 5 obtida

por TOWNSEND para pratos distantes 10 cm., a 3 mm. de pressão (*Phil. Mag.* t. I, p. 198 e 630, 1901). O gradiente do potencial necessário para atingir este último período é proporcional à pressão do gás e, para o ar à pressão normal, corresponde a 30.000 voltas por centímetro.

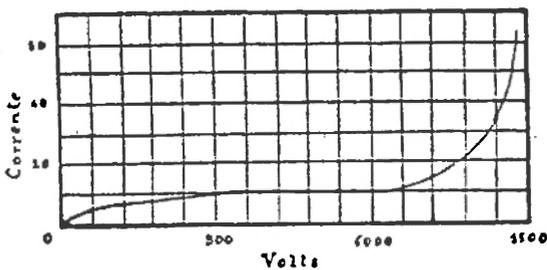


Fig. 5

Interessa observar-se que, como a intensidade da corrente de saturação num condensador de faces paralelas depende, quando seja atingida a voltagem de saturação, unicamente do número dos iões presentes, se todo o gás está uniformemente ionizado, a intensidade da corrente crescerá com a distância dos discos, precisamente de maneira contrária à que se dá no caso de condutores sólidos e líquidos.

J. J. THOMSON (*Phil. Mag.*, t. 47, p. 253; *Cond. of Electr. thr. Gases*, ch. III, p. 84) tentou determinar por via analítica a lei da variação da intensidade da corrente com a voltagem, chegando a estabelecer a equação diferencial do fenómeno. Esta equação sabe-se integrar apenas no caso de ser  $q = \text{constante}$ , isto é de produção uniforme de iões, e para  $k_1 = k_2$ , isto é para

mobilidades iguais dos iões dos dois sinais. Nêste caso, chamando  $V$  a diferença de potencial e  $i$  a intensidade da corrente de ionização, a relação é da forma

$$V = Ai^2 + Bi$$

sendo  $A$  e  $B$  duas constantes que dependem da intensidade das radiações e da distância entre os pratos do condensador. Como se vê, se se levam em abscissas as intensidades da corrente e em ordenadas as quedas de potencial, a curva representativa será uma *parábola*.

RUTHERFORD (*Radioact. Subst.*, p. 29) dá uma teoria que apesar de aproximada é útil na interpretação dos resultados da experiência:

Sejam os iões produzidos na unidade de tempo e em cada  $\text{cm}^3$  de gás do condensador de medida, na quantidade constante  $q$ , e seja  $l$  a distância entre os dois discos do condensador. Quando não actua o campo eléctrico, o número  $c$  de iões presentes em cada  $\text{cm}^3$  de gás, quando subsiste já o equilíbrio entre a produção e a destruição dos iões, será dado pela relação (3), sendo

$$q = a \cdot c^2.$$

Se se emprega uma pequena diferença de potencial  $V$ , tal que lhe corresponda apenas uma fracção da corrente de saturação e que portanto influa pouco sobre a concentração  $c$ , a corrente  $i$  por  $\text{cm}^2$  do disco será dada pela relação

$$i = \frac{c \cdot e \cdot u \cdot V}{l}$$

em que  $u$  é a soma da velocidade dos iões por unidade de gradiente de potencial,  $e$  a carga transportada por cada ião. A quantidade  $\frac{uV}{l}$  representará a velocidade dos iões no campo eléctrico de intensidade  $\frac{V}{l}$ .

O número de iões produzidos num segundo, num prisma de secção transversal igual a um e de altura igual a  $l$  é  $ql$ ; a cor-

rente máxima, ou a corrente de saturação por  $\text{cm}^2$  do disco, será atingida quando estes  $q$  íões são integralmente transportados para o disco antes que tenha havido recombinações. Chamando  $i_m$  a esta corrente de saturação, será

$$i_m = q \cdot l \cdot e,$$

e

$$\frac{i}{i_m} = \frac{cuV}{ql^2} = \frac{uV}{l^2 \sqrt{q \cdot \alpha}}$$

equação que demonstra que, para pequenas voltagens,  $i$  é proporcional a  $V$ , como foi visto acontecer na experiência.

Pondo na precedente relação

$$\frac{i}{i_m} = \rho$$

obtem-se

$$V = \frac{\rho l^2 \sqrt{q \cdot \alpha}}{u} \quad (12)$$

Nas medições de Radioactividade precisa-se em geral estabelecer o número de íões produzidos na unidade de tempo num volume determinado de gás, e como a corrente de saturação, nas mesmas condições de experiência, depende dêsse número, basta ordinariamente medir exactamente a corrente de saturação.

A diferença potencial mínima precisa para obter, num determinado gás e num determinado condensador de medida, a corrente de saturação depende principalmente de quatro factores e precisamente: a) da intensidade da ionização, isto é do número de íões produzidos na unidade de tempo e de volume; b) da distância que existe entre os pratos do condensador de medida; c) da natureza do gás ionizado; d) da pressão do gás. É por isto muito difficil estabelecer *a priori* qual a voltagem de saturação que corresponde a uma determinada medição, convindo sempre fazer a determinação por via experimental. A fórmula (12) porém ajuda a estabelecer como a voltagem de saturação varia em relação com os outros elementos experimentais.

De facto vê-se que, para  $\rho$  muito pequeno,  $V$  é proporcional ao quadrado da distância dos discos do condensador quando se

trate de ionização uniforme; quando a ionização não é uniforme, como acontece para raios pouco penetrantes, isto vale apenas aproximativamente.

Para uma determinada distância  $l$ , a *voltagem de saturação cresce com a intensidade da ionização*. Com preparações de urânio basta empregar uma voltagem compreendida entre 200 e 300 volts, mas quando se trate de preparações de rádio estas voltagens não bastam e convém diminuir a ionização pela absorpção de uma parte dos raios, interceptando-os por meio de diafragmas de natureza e espessura convenientes.

Para uma determinada intensidade de radiação e para um gás determinado, a voltagem de saturação diminui rapidamente com o diminuir da pressão. Este facto tem explicação no decréscimo da intensidade da ionização (a qual é proporcional à pressão) e ao aumento da mobilidade dos iões.

Veremos a seu tempo que quando a ionização é produzida pelos raios  $\alpha$  a ionização não pode atingir-se com um campo que tenha uma intensidade menor de 1500 volts por centímetro e que em geral convém reduzir a pressão do gás para obter a saturação empregando diferenças de potencial menores (§ 9). Ordinariamente atinge-se a 85 % da verdadeira corrente de saturação, com diferenças de potencial não exageradas, o que em geral é suficiente para determinações comparativas.

9. — *Ionização por colisão*. TOWNSEND (*Phil. Mag.* 1, p. 79, 1901; 3, p. 557, 1902, *Ions, Electrons, Corpuscles*, p. 881 e 1005) demonstrou que, quando se trata de pressões baixas, a intensidade da corrente cresce sempre menos rapidamente com a diferença de potencial, chegando-se a obter a corrente de saturação pelo emprego de voltagens menores.

Se porém, depois de atingida a corrente de saturação, se continúa a aumentar a voltagem, a intensidade da corrente começa a crescer lentamente no princípio, rapidamente depois. TOWNSEND explica este aumento da corrente pela produção de iões livres em consequência da colisão das moléculas do gás a baixa pressão com os iões negativos que estão em movimento devido à acção do campo eléctrico. A velocidade, e portanto a energia cinética de um ião no instante em que há lugar uma

colisão é proporcional ao trabalho efectuado pelo campo no desvio do ião do seu percurso entre duas colisões sucessivas: se  $V$  é a queda de potencial ao longo do livre percurso médio de um ião e  $e$  a sua carga, êste trabalho será igual a  $eV$ .

Por valores de  $V$  suficientemente grandes, o ião encontrando uma molécula determina a sua scisão em dois novos iões; aumenta assim a intensidade da corrente de ionização e tanto mais quanto maior fôr o valor de  $V$ , constituindo êste o fenómeno da *ionização por colisão* ou *por choque*.

Para obter a ionização por colisão é indispensável que o ião tenha um certo livre percurso para adquirir uma velocidade sufficiente, e está claro que a diminuição da pressão produz um alongamento do livre percurso e portanto uma mais intensa ionização.

Chamando  $m$  à massa o ião e  $u$  à velocidade adquirida por êle entre dois pontos que estão à diferença de potencial  $V$  deve haver-se <sup>1</sup>:

$$\frac{1}{2} mu^2 = eV$$

e portanto

$$u = \sqrt{2V \frac{e}{m}}$$

Foi experimentalmente demonstrado que os iões negativos são muito mais eficazes para produzirem iões por choque, dos iões positivos e que os produzem efectivamente quando a diferença de potencial sôbre o comprimento do livre percurso atinge o valor mínimo de 20 volts mais ou menos.

Pondo  $\frac{e}{m} = 1,7 \times 10^{-7}$  *u. e. m.* para um electrão de pequena velocidade, sendo  $V = 20$  volts  $= 2 \times 10^9$  *u. e. m.*, se obtem para  $u$  o valor  $u = 2,6 \times 10^8 \frac{cm}{sec}$ , velocidade muito superior à das moléculas gasosas, sendo o livre percurso do electrão cêrca de

<sup>1</sup> Sempre que  $u$  não seja grandíssimo, pois neste caso a massa seria função de  $u$  e as fórmulas ordinárias da mecânica deixariam de serem válidas. A fórmula é sensivelmente exacta até que  $u$  não é superior à décima parte da velocidade da luz.

quatro vezes maior que aquele da molécula no qual o ião se move. O número de iões produzidos cresce até um máximo que se obtém quando a cada colisão corresponde a formação de um novo par de iões. Num cm. se formará um número de iões de um sinal que será em razão inversa do livre percurso médio do ião. No ar, à pressão de 1 mm. de mercúrio, o ião negativo pode produzir por colisão 21 novos iões por cada milímetro de percurso.

Aplica-se útilmente este fenómeno da ionização por choque para intensificar os efeitos das pequenas correntes de ionização, podendo-se, por convenientes dispositivos, chegar a descobrir a existência de uma única partícula  $\alpha$ , e portanto a contar o número das partículas  $\alpha$  emitidas pelos corpos radioactivos.

Para um certo valor da intensidade do campo, produzem a ionização por colisão apenas os iões negativos; aumentando o campo, entram em acção também os iões positivos e por um valor bastante grande do campo se produz a descarga distrutiva. Admitindo esta teoria, a faísca electrica nos gases é só possível quando neles existam precedentemente iões, os quais adquirindo pela acção do campo uma sufficiente velocidade produzem novos iões por colisão; êsses servem por sua vez a gerar por colisão mais iões, crescendo assim o número dos iões com grande rapidez, até serem bastantes para produzirem a descarga. No ar à pressão ordinária, o campo necessário é muito grande, mas, baixando a pressão, os iões adquirem mais fácilmente velocidade, e a diferença de potencial necessária para obter a descarga diminui.

Para maiores detalhes sobre este importantíssimo assunto da ionização por colisão pode-se consultar em particular o volume de *J. S. Townsend: The Theory of Ionization of Gases by Collision*; London, Constable & Co, 1910.

10. — *Os iões núcleos de condensação.* — Se num espaço que contenha vapor de água se produz um resfriamento repentino mediante uma expansão adiabática, observa-se em geral a formação de uma névoa constituída por tantos glóbulos de água condensada do vapor preexistente.

AITKEN (*Trans. of the Roy. Soc. of Edimburgh*, t. 30, p. 337,

30) demonstrou que para o vapor de água se condensar, precisa de um núcleo sólido que lhe sirva de suporte, podendo o contido no ar servir de núcleo para a condensação. Portanto numa atmosfera completamente privada de pó, ou de outros elementos que possam servir como centros de condensação, não é possível obter a condensação do vapor que ficará sobresaturado.

Este fenómeno tinha sido previsto por J. THOMSON e a sua explicação tinha sido dada por LORD KELVIN o qual (*Proc. of the Roy. Soc. of Edimb., Febr. 7, 1870*) demonstrou que quanto mais uma superfície líquida é curva tanto maior é a sua tendência a evaporar e que portanto não pode existir um glóbulo líquido infinitamente pequeno, pois uma superfície líquida finitamente convexa transformar-se-ia instantaneamente em vapor.

De outra parte J. J. THOMSON no seu livro *Application of Dynamics to Physics and Chemistry* (London, 1880, p. 165) estudou a influência da electrização sobre a evaporação das gotas de água e demonstrou que é preciso gastar mais energia para vaporizar uma gota se carregada de electricidade, que para a vaporizar se no estado neutro. Isto equivale a dizer que a electrização de um corpo facilita a condensação dos vapores na sua superfície e portanto que a electrização de um corpo neutraliza parcialmente o efeito da sua curvatura, de forma que o vapor de água, o qual não poderia condensar-se sobre uma determinada superfície convexa (devido à sua curvatura) se não além do ponto de orvalho, poderá, no caso desta superfície estar electrificada, condensar-se antes <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Segundo LODGE (*Electrons*. 4<sup>th</sup> Ed., London, Bell & Sons, 1913, ág. 81) o tamanho crítico pelo qual a carga permite a uma superfície esférica de água de comportar-se, com relação à condensação, como se a fôsse plana, pode calcular-se igualando à tensão superficial T, que é para o interno, com a tensão eléctrica que é para o exterior. A componente radial da tensão superficial é  $\frac{2T}{r}$ , a tensão eléctrica é

$$2\pi k\sigma^2 = \frac{c^2}{8\pi k r^2}$$

C. T. R. WILSON demonstrou (*Phil. Trans.*, A, t. 189, p. 265, 1897; t. 192, p. 403, 1899; t. 193, p. 289, 1899) que produzindo uma expansão adiabática num volume de ar privado de pó e saturado de vapor de água, obtém-se a condensação apenas quando a expansão atinge um certo valor. Tomando como medida da expansão a relação  $\frac{V_2}{V_1}$  entre o volume final e o volume inicial, não se observa condensação até que não é  $\frac{V_2}{V_1} > 1,25$ , e mesmo depois que a expansão tem atingido e superado este limite as vesículas de vapor se mantêm relativamente poucas até que a expansão não é superior a 1,38. Então o aumento do número das vesículas é enorme e rapidíssimo, de maneira que, no espaço que limita o ar, se estabelece imediatamente uma névoa densa e opaca.

As cousas mudam porém quando o gás está submetido à acção de um agente ionizador, por exemplo quando o gás seja atravessado por um feixe de raios X, ou pelos raios das substâncias radioactivas. Neste caso, como no precedente não se observam vestígios de condensação até que  $\frac{V_2}{V_1}$  é menor de 1,25, mas imediatamente atingido este valor se forma instantaneamente uma neblina constituída de vesículas de água, tanto mais miúdas e numerosas quanto mais intenso é o feixe de raios. Se o recipiente da condensação tem dois electrodos planos e paralelos que estabeleçam um campo eléctrico, observar-se há que, repetindo a experiência precedente, o número das vesículas formadas depois da expansão é tanto mais pequeno quanto maior fôr a intensidade do campo, o que confirma a hipótese feita de serem os iões os núcleos da condensação: pois os electrodos absorvem tantos mais iões, quanto maior é a diferença de potencial entre

---

portanto a condição é

$$\frac{2T}{r} = \frac{e^2}{8\pi kr^4}$$

de onde

$$r^3 = \frac{e^2}{16\pi kT}$$

que dá  $r = 18^{-5}$  cm. aproximadamente, que é a grandeza atomica. Vê-se pois que os iões podem condensar os vapores.

os electrodos e portanto deve, com a intensidade do campo, diminuir o número de iões existentes no recipiente. Se depois do gás ter sido ionizado subtrai-se da acção ionizadora e efectua-se a expansão, obtem-se uma condensação reduzida se não actua o campo eléctrico, não se obtem condensação se o campo actua, o que concorda com a explicação dada.

Pode-se facilmente demonstrar que cada vesícula de água contém carga eléctrica (que deve ser a do ião que lhe serviu de núcleo) estabelecendo, depois de produzida a condensação, um campo electrostático. Observa-se então que as moléculas se põem em movimento, indo uma parte delas depositar-se para o electrodo positivo, outra para o negativo.

Fica porêem a explicar a condensação que se obtem sem pô nem acção ionizadora aparente quando a expansão tenha um valor superior a 1,25. Para isto basta lembrar que nos gases existe sempre uma pequena ionização, devida a causas não precisadas ainda e chamada *ionização espontânea*.

Esta propriedade dos iões actuar como núcleos de condensação dos vapores foi aproveitada também para descobrir a existência de iões nos gases, podendo-se tornar por esta via manifesta até a ionização produzida por uma pequena quantidade de urânio colocada a um metro de distância do recipiente de condensação.

O mesmo WILSON (*Proc. Roy. Soc. A*, 85, p. 285, 1911; *Journal de Phys.*, juillet 1913), applicou êste fenómeno para tornar visível a trajectória duma partícula  $\alpha$  ou  $\beta$  pela fotografia.

11. — *Diferenciação dos iões positivos e negativos.* — Experiências feitas por J. J. THOMSON (*Phil. Mag.*, t. 36, p. 313, 1893; t. 46, p. 528, 1898) demonstram que as cargas negativas teem uma acção mais enérgica para provocar a condensação dos vapores, mas o estudo definitivo e sistemático sôbre êste assunto foi feito por C. T. R. WILSON (*Phil. Trans.*, t. 193, p. 289, 1899) com o seguinte dispositivo: O recipiente para a condensação era esférico e dividido em duas partes simétricas por um disco mediano metálico, disposto verticalmente. Uma fôlha delgada de aluminio colada ao vidro e disposta sôbre do

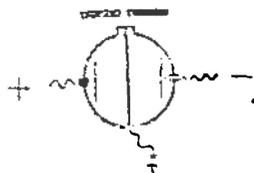


Fig 6.

disco deixa passar dentro do recipiente um feixe de raios, que ioniza o gás segundo duas camadas de uma parte e da outra do disco mediano. Dois pratos metálicos, isolados eléctricamente e comunicantes respectivamente com os polos de uma bateria de pilhas ou acumuladores cujo polo médio comunica com a terra, estabelecem dois campos eléctricos entre os pratos e o diafragma mediano que está à terra.

É evidente que dos iões produzidos sôbre do lado esquerdo do diafragma, sendo os campos os indicados na figura, aqueles positivos serão repelidos pelo electrodo próximo o qual tem carga homónima e serão repelidos pelo diafragma que tem por indução carga oposta, de maneira que os iões positivos deverão desaparecer rápidamente. Pelo contrário os iões negativos antes, de serem neutralizados, devem atravessar todo o espaço compreendido entre o disco e o electrodo, o qual ficará assim contendo *exclusivamente iões negativos*. O oposto dar-se há no espaço que está à direita do diafragma que ficará contendo *exclusivamente iões positivos*. Nestas condições, depois de ter eliminado todo o pó atmosférico no ar saturado de vapor de água que é contido no recipiente, produz-se a expansão.

Quando  $\frac{V_2}{V_1} = 1,25$  observa-se que a condensação se realiza apenas na parte esquerda do recipiente, isto é na parte que contém os iões negativos. Para obter a condensação sôbre os positivos é preciso que a ionização atinja o valor  $\frac{V_2}{V_1} = 1,31$  e então a névoa da condensação apresenta-se igualmente intensa nas duas regiões.

Admitindo que cada ião nesta experiência represente o centro de condensação de uma única gota de água, podemos concluir que

1) *O ião negativo constitui um núcleo melhor para a condensação do vapor de água;*

2) *O número de iões positivos iguala no espaço ionizado o número dos iões negativos.*

Esta segunda conclusão e a observação que o gás ionizado não apresenta polaridade eléctrica, permite finalmente estabelecer que

3) *As cargas eléctricas próprias de cada ião dos dois sinais são iguais em valor absoluto.*

12.-- *Carga eléctrica do ião gasoso.* — 1) Método de J. J. THOMSON (*Phil. Mag.*, t. 46, p. 528, 1898; t. 48, p. 547, 1899). G. STOKES demonstrou (*Cambridge Trans. Phil. Soc.*, t. 9, p. 48, 1849) que um corpo esférico se move num meio viscoso sob a acção de uma força constante, com uma velocidade constante  $v$  que é dada pela fórmula

$$v = \frac{P}{6 \pi a \mu}$$

em que  $P$  é a força  $a$  é o raio da esfera e  $\mu$  a viscosidade do meio <sup>1</sup>.

Aplicando esta fórmula ao caso das vesículas de água produzidas pela condensação no aparelho de WILSON, se vê que a força que actua sobre as gotas é  $\frac{4}{3} \pi a^3 \rho \cdot g$ , sendo  $\rho$  a densidade do líquido de que são formadas as gotas,  $g$  a aceleração da gravidade, será portanto

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g \rho a^2}{\mu}$$

A velocidade  $v$  torna-se constante no fim de uma pequena fracção de segundo da formação da vesícula e pode-se medir facilmente observando a superfície que limita superiormente a névoa; esta superfície plana baixa gradualmente deixando um espaço claro que aumenta de espessura à medida que as vesículas caem. A velocidade da queda das vesículas da parte superior do vaso dá a velocidade de queda das vesículas individuais, pois, tendo todas o mesmo raio, caem todas com a mesma rapidez. Como a viscosidade para o ar é  $\mu = 0,00018$ , a densidade da água é  $\rho = 1$ , substituindo, a fórmula de STOKES dá

$$v = 1,21 \times 10^6 \times a^2$$

de onde se deduz o valor do raio  $a$  de cada vesícula e portanto o seu volume.

---

<sup>1</sup> Esta fórmula é rigorosa só no caso de uma esfera grande em relação às dimensões das partículas do meio viscoso; não sendo assim, a relação é mais complicada, mas é sempre  $v$  função de  $P$ ,  $a$ ,  $\mu$ .

Se  $n$  é o número das gotas contidas num  $\text{cm}^3$  de gás, a massa  $q$  da água condensada em cada  $\text{cm}^3$  do gás será

$$q = n \cdot \frac{4}{3} \pi a^3.$$

Esta massa é sempre uma quantidade muito pequena que pode determinar-se indirectamente. Seja  $t$  a temperatura mínima atingida pelo gás depois da expansão, seja  $t'$  a temperatura do mesmo ar depois da formação da névoa, e seja  $L$  o calor latente de vaporização da água à temperatura da experiência; o calor desenvolvido na condensação da massa  $q$  de água será  $Lq$ . Esta quantidade de calor foi empregada para aquecer a massa  $M$  de um  $\text{cm}^3$  do gás depois da expansão<sup>1</sup>, e chamando  $c$  o calor específico do gás de volume constante, se há:

$$Lq = cM (t' - t)$$

e como é

$$q = \rho_1 - \rho$$

sendo  $\rho_1$  e  $\rho$  as densidades do vapor antes do começo da condensação e no instante em que tem atingido a temperatura  $t$ , se há substituindo o valor de  $q$

$$\rho = \rho_1 - \frac{cM}{L} (t' - t).$$

Como  $\rho$  é uma função conhecida da temperatura cujos valores encontram-se em tabelas, esta relação permite calcular  $t'$  quando se conheça  $t$ .

Para a determinação de  $t$  lembramos que, se  $T$  e a temperatura absoluta do gás,  $p$  a pressão é  $v$  o volume do gás:

$$pv = RT$$

e que a equação de Poisson para uma expansão adiabática dá:

$$pv^{\frac{c}{c'}} = \text{const.}$$

---

<sup>1</sup> Uma parte do calor foi também empregada para aquecer a água condensada, mas é muito pequena e portanto desprezível.

sendo a relação  $\frac{C}{c}$  entre o calor especificos de pressão constante para o de volume constante igual a 1,41. Dividindo membro a membro estas duas últimas relações, se há:

$$Tv^{\frac{C}{c}-1} = Tv^{0.41} = \text{const.}$$

Se portanto T é a temperatura absoluta inicial do gás, isto é quando o volume era 1, a temperatura T' para uma expansão V será dada pela relação

$$T \times 1 = T' \times v^{0.41}$$

e

$$\log \frac{T'}{T} = 0,41 \log v$$

equação que permite determinar T' que no nosso caso é  $273 + t$ .

Teem-se, como se vê, todos os elementos para deduzir o valor de n, bastará então determinar o valor n.e, chamando com e a carga do ião gasoso, para poder calcular e.

J. J. THOMSON media para isto a corrente transportada pelos iões através da unidade de área sob a acção de uma determinada intensidade do campo eléctrico. Sendo E a intensidade do campo, u a mobilidade média dos iões, S a superficie dos discos, C a capacidade do aparelho e P a diminuição do potencial na unidade de tempo, será

$$n e u E S = C P$$

e medindo directamente E, S, C, P, dando a u o valor obtido por RUTHERFORD ou ZELENY se determina ne<sup>1</sup>.

O valor assim obtido por J. J. THOMSON é

$$e = 6.5 \times 10^{-10} \text{ u.e.s.}$$

e observou-se que êste valor é independente do gás no qual se produzem os iões e do processo pelo qual se produzem.

<sup>1</sup> Nesta determinação a intensidade do campo entre os discos deve ser bastante fraca, para a corrente se manter proporcional ao campo e não diminuir o número dos iões sob a sua acção.

Este valor é muito errado, mas o método merecia ser descrito seja pela sua importância intrínseca, seja por ser o primeiro empregado para a determinação de  $e$ . Supõe-se neste método que a cada gota de água corresponda um ião e que o volume e a carga de cada gota sejam os mesmos para todas, o que não é certo.

2) *Método de H. A. Wilson* (*Phil. Mag.*, 5, p. 429, 1903). — Seja  $v_1$  a velocidade adquirida pelas vesículas formadas numa névoa negativa; fazendo actuar, além do peso, um campo eléctrico vertical de intensidade  $X$ , cada vesícula adquirirá uma velocidade  $v_2$ . Se  $mg$  é a força de gravidade que actua sobre uma gota, a força de gravidade mais a força eléctrica será dada por  $mg + Xe$ , e

$$\frac{mg}{mg + Xe} = \frac{v_1}{v_2}$$

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho$$

Pela fórmula de STOKES

$$v_1 = \frac{2}{9} \frac{\sigma \rho a^2}{\mu}$$

$$v_2 = \frac{1}{6 \pi a \mu} \left( Xe + \frac{4}{3} \pi a^3 \rho g \right)$$

$$= \frac{1}{6 \pi a \mu} (Xe + mg)$$

Por esta via WILSON obteve

$$e = 3.1 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

Os dois métodos precedentes não podem ser considerados como exactos, pois a gota de água durante a sua queda evapora-se continuamente; evaporando diminui o seu volume e portanto a sua velocidade.

3) *Método de Millikan*. — MILLIKAN para evitar o predito inconveniente empregou primeiro o chamado *balanced-drop method* que consiste em usar, no método da condensação, um campo eléc-

trico bastante forte para se opor à queda das vesículas. (*Phil. Mag.*, t. 19, p. 209, 1910; MILLIKAN, *The Elcktron*, Univ. of. Chicago Press, 1917, p. 55 e segg.). Mais tarde o mesmo MILLIKAN observou que ainda o seu método apresentava inconvenientes que tomavam não rigorosas as medidas e fez experiências com o método das gotas de óleo (*Phys. Revew*, 32, p. 349, 1911). Neste método são introduzidas num meio ionizado algumas pequenas gotas de líquidos não facilmente voláteis, como de azeite ou de mercúrio, e se observam as velocidades de queda sem, e com a acção do campo eléctrico.

A pequena gota cai sob a acção do próprio pêso com uma velocidade  $v$ , que é fácil observar por meio de um óculo munido de micrómetro.

Chamando  $a$  o raio da gota,  $\sigma$  a sua densidade,  $\rho$  a densidade do meio, será a massa  $m$  da esférula dada por

$$m = \frac{4}{3} \pi a^3 (\sigma - \rho)$$

e pelas leis da viscosidade, conhecendo  $v_1$  deduz-se o valor de  $m$  e portanto o do pêso aparente  $mg$  da gota.

Cria-se depois, no mesmo ambiente um campo eléctrico, dirigido em sentido oposto ao da gravidade, e de intensidade  $X$  conhecida (de uma dezena de *u. e. s.*). Como a gota leva uma certa carga  $E$ , adquirida seja pela pulverização do líquido originário, seja pela absorpção de iões existentes no gás, sôbre ela actuará a fôrça eléctrica  $XE$ , e se será  $XE = mg$  a gota ficará imóvel. Em geral é  $XE > mg$ , de forma que a gota sobe com uma velocidade  $v_2$ , e, como as velocidades são proporcionais às fôrças será

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{XE - mg}$$

de onde obtem-se o valor de  $E$ . Êste valor encontra-se ser constantemente um múltiplo inteiro e pequeno da mais pequena carga eléctrica. Êste valor modifica-se de um momento para outro devido a colisão com algum ião, sendo a variação positiva ou negativa sempre igual à mais pequena eléctrica, o que permite

concluir que a carga eléctrica dos iões positivos é a mesma da carga dos iões negativos <sup>1</sup>.

MILLIKAN dá como valor médio de um número grandíssimo observações (*British Ass. Rep.*, p. 410, 1912).

$$e = 4.775 \times 10^{-10} u \text{ e. s.}$$

com um erro não superior a 1 por 1000.

4) *Método de Rutherford e Geiger* (*Proc. Soc. A*, 81, p. 162, 1908). Consiste este método em contar o número de partículas  $\alpha$  emitidas por uma determinada quantidade de rádio e medindo a carga total transportada por elas.

RUTHERFORD e GEIGER encontraram que cada partícula  $\alpha$  transporta  $9,3 \times 10^{-10} u \text{ e. s.}$  e como por outros motivos se conclue que uma partícula  $\alpha$  leva uma carga dupla, a carga unitária é

$$e = 4.65 \times 10^{-10} u \text{ e. s.}$$

5) *Método de Regener* (*Sitzungsber. d. k. Preuss. Akad. d. Wiss.*, t. 38, p. 948, 1909). Este método é substancialmente o mesmo do precedente, diferindo apenas pela maneira de contar as partículas  $\alpha$  que eram observadas pela scintilação produzida num pequeno diamante. A fonte das partículas  $\alpha$  era uma quantidade conhecida de polónio. Resultou

$$e = 4.79 \times 10^{-10} u \text{ e. s.}$$

6) *Método da radiação emitida por um corpo negro*. — KURLBAUM (*Wied. Ann.*, 65, p. 759, 1898) encontrou que um cm<sup>2</sup> de um «corpo negro» a 100° C. no ar a 0° C. emite num segundo 0.0731 watts. De outro lado, admitindo que a luz é emitida ou absorvida por *quanta* (partículas elementares de energia),

---

<sup>1</sup> No curso das suas experiências MILLIKAN pôde observar que a fórmula de STOKES não é rigorosa e que no caso do meio ser um gás convém empregar a fórmula corrigida por CENNIGHAM (*Proc. Roy. Soc.*, 83, p. 357, 1910) que é a seguinte:

$$v = \frac{2}{9} \frac{g a^2}{\mu} (\sigma - \tau) \left[ 1 + A \frac{l}{a} \right]^{-1}$$

sendo A uma constante e  $l$  o livre percurso médio das moléculas do gás.

PLANCK obteve a fórmula conhecida

$$E_{\lambda} = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{\lambda T}} - 1}$$

onde  $E_{\lambda}$  é a parte de energia que em cada  $\text{cm}^3$  de radiação em equilibrio, corresponde à parte do espectro ( $\lambda, \lambda + \delta\lambda$ ),  $c$  é a velocidade da luz,  $h$  uma constante,  $k$  é a constante universal  $\frac{R}{N}$ ,  $T$  a temperatura absoluta.

Com estes elementos pode-se deduzir o valor da constante de AVOGADRO  $N$  (com uma aproximação de  $\pm 4$  por cento) e como por via experimental se conhece o valor  $Ne$ , que é a constante da electrolise<sup>1</sup>, obtém-se para  $e$  o valor

$$e = 4.69 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

Como se vê é esta uma determinação de  $N$ , e indirectamente de  $e$ , na qual não se faz intervir directamente a matéria.

Todos os métodos mencionados, levam a resultados que, dada a natureza da determinação, podemos chamar concordantes. Os valores obtidos convergem todos em volta de números que tem a mesma ordem de grandeza.

Tomaremos como valor de  $e$ , o que toma RUTHERFORD no seu tratado

$$\begin{aligned} e &= 4.65 \times 10^{-10} \text{ u. e. s.} \\ &= 4.39 \times 10^{-20} \text{ u. e. m.} \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> *A carga do ião gazoso resulta idêntica à do ião electrolítico monovalente.* Sabemos das experiências electrolíticas que para depositar um grama molécula de um ião qualquer (isto é um grama-molécula de átomos carregados de electricidade) são precisos 96540 coulombs. Se uma solução de 1 grama-molécula de  $\text{H Cl}$  é decomposto completamente pela corrente eléctrica, o número de iões de  $\text{H}$  depositados sobre o cátodo será igual ao número de moléculas que existiam originariamente no grama-molécula de  $\text{H Cl}$ , isto é será igual ao número de AVOGADRO referido ao grama-molécula:

$$N = 68.5 \times 10^{22}$$

A carga de um único ião de  $\text{H}$ , e em geral de um ião monovalente será pois

$$\begin{aligned} e &= \frac{96540}{68.5 \times 10^{22}} = 4.19 \times 10^{-11} \text{ coulombs} \\ &= 4.19 \text{ u. e. s.} \end{aligned}$$

# Relatório da Análise química do conteúdo de umas empôlas de «cianeto de mercúrio»

POR

ALVARO BASTO

Prof. de Química Analítica na Faculdade de Ciências

1. Preliminar. — Trata-se de uma especialidade farmacêutica constante dum líquido incolor, límpido, contido em empôlas de vidro também incolor, com a forma de pequeninas garrafas, de gargalo comprido fechado à lâmpada, que trazem colada a seguinte etiqueta: «Farmácia... Cianeto de mercúrio: 0,01».

No presente relatório, dou conta da análise a que procedi por me ter sido pedida.

2. Análise qualitativa. — Afim de averiguar da natureza do solvente e do soluto, fiz, sucessivamente, as seguintes pesquisas.

*A. Solvente.* O líquido de uma empôla foi introduzido num tubo de ensaio e aquecido até ferver. Constatou-se que o seu vapor era inodoro e que se condensava na parte fria do tubo em gotículas que azulavam o sulfato de cobre anidro e que eram miscíveis com a água. Verificou-se ainda que fervia sensivelmente a 100° (disposição de SIWOLOBOFF). Póde pois afirmar-se que se trata de uma solução aquosa muito diluída.

*B. Soluto.* O conteúdo de três empôlas foi lançado numa pequena cápsula de vidro e submetido aos seguintes ensaios:

a) Uma parte, tratada por excesso de sulfureto amarelo de amónio, deu um precipitado preto, que foi separado por filtração e dissolvido, em tubo de ensaio, à custa de água de bromo. Colocando uma gota da solução obtida (depois de expulso o excesso de bromo por ebulição) sobre uma lâmina de cobre polido, formou-se mancha argentina; o resto da solução, tratada por iodeto de potássio, deu um precipitado vermelho-escarlate que se dissolvia em excesso de reagente. Estas reacções demonstram a presença de *mercúrio*.

b) O líquido, separado do precipitado do sulfureto de amónio no ensaio anterior, foi evaporado a banho-maria, em vidro de

relógio, até ao desaparecimento da côr amarela do sulfuneto de amónio; depois foi acidulado com ácido clorídrico e tratado com uma gota de uma solução diluída de cloreto férrico. Formou-se uma intensa coloração dum vermelho-acastanhado que demonstra a presença de *cianogénio*.

c) Outras porções do liquido das empôlas, submetidas, separadamente, à acção do carbonato de sódio, do cloreto de bário, do azotato de prata, não deram lugar a precipitados. Dêstes ensaios negativos e do resultado da análise quantitativa, adiante exposto, é lícito concluir a *ausência dos diferentes componentes inorgânicos, o cianeto de mercúrio exceptuado*.

d) Novas porções do liquido das empôlas, tratadas separadamente pelo reagente de BOUCHARDAT (água iodo-iodetada) e pelo reagente de MEYER (mercuri-iodeto de potássio), não deram precipitados. O que prova a *ausência de alcaloides*.

3. **Análise quantitativa.** — Passei depois às determinações que vou expôr.

a) *Quantidade de solução existente numa empôla. Concentração da solução.* Uma empôla, lavada com água destilada e sêca, foi pesada em vidro de relógio. Em seguida, depois de removido o seu conteúdo para uma cápsula de vidro tarada, foi a empôla, lavada e sêca, de novo pesada no mesmo vidro de relógio:

Vidro de relógio + 1 empôla cheia . . . . .	10,3145 g.
Vidro de relógio + 1 empôla vazia . . . . .	8,9063 g.
<hr/>	
Conteúdo da empôla . . . . .	1,4082 g.

*A empôla examinada encerrava, pois, quase 1,5 c. c. de liquido.*

O liquido contido na cápsula tarada foi evaporado a banho-maria até à secura, e o resíduo, depois de sêco na estufa a 100° e arrefecido, foi pesado com a cápsula:

Cápsula + resíduo sêco . . . . .	18,0449 g.
Cápsula . . . . .	18,0311 g.
<hr/>	
Soluto contido na empôla. . . . .	0,0138 g.

Com os dados obtidos, calculou-se a concentração da solução da empôla:

$$\frac{1,4082}{1} = \frac{0,0138}{x} = 0,00989$$

isto é, a solução contém sensivelmente 0,01 g. de soluto por 1 c. c., ou por outras palavras, é uma solução a 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>.

b) *Dosagem do mercúrio.* Foi feita no líquido de 2 empôlas, depois de removido para um pequeno copo de vidro:

Vidro de relógio + 2 empôlas cheias . . .	11,3663 g.
Vidro de relógio + 2 empôlas vazias . . .	8,3519 g.
<hr/>	
Conteúdo das 2 empôlas . . . . .	3,0144 g.

Começou-se por tarar, em frasco de pesagem, um filtro quantitativo, sêco, até pêso constante, à temperatura de 100°. Em seguida, do líquido das empôlas fortemente acidulado com ácido clorídrico, precipitou-se o mercúrio, Hg, sob a forma de sulfureto, HgS, com um pequeno excesso de água sulfídrica bem límpida, isto é, filtrada na ocasião; e o precipitado deslocou-se para o filtro tarado, lavou-se, secou-se a 100° até pêso constante, e pesou-se:

Frasco + filtro sêco. . . . .	34,4847 g.
Frasco + filtro sêco + precipitado sêco . . .	34,5137 g.
<hr/>	
Precipitado. . . . .	0,0290 g.

Como se sabe que a 0,0290 g. de HgS correspondem  $0,0290 \times 0,862 = 0,0250$  g. de Hg, segue-se que em 1 g. e, pôdo dizer-se, em 1 c. c. do líquido das empôlas, haverá

$$0,0250/3,0144 = 0,0083 \text{ g.}$$

de mercúrio, a que correspondem

$$0,0083 \times 1,26 = 0,0104 \text{ g.}$$

de cianeto de mercúrio, resultado que concorda sensivelmente com o número do rótulo (0,01).

c) *Dosagem do cianogênio.* Foi feita no líquido de 3 empôlas, removido para um pequeno copo:

Vidro de relógio + 3 empôlas cheias . . .	13,8158 g.
Vidro de relógio + 3 empôlas vazias . . .	9,7539 g.
<hr/>	
Conteúdo das 3 empôlas . . . . .	4,0619 g.

Primeiro, tarou-se um filtro quantitativo, sêco a 100° até pêso constante. Em seguida, tratou-se de eliminar o mercúrio: para

isso, depois de se juntar ao líquido cêrca de igual volume de uma solução amoniacal de sulfato de zinco, a cêrca de 3<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, foi-se lançando, pouco a pouco, água sulfídrica, até que, depois de agitar e deixar assentar o precipitado escuro que se formou, um pouco mais de reagente dêsse um precipitado, bem branco, de sulfureto de zinco; então, o precipitado separou-se por filtração, lavou-se com amônia diluida e desprezou-se, aproveitando-se o filtrado e o líquido de lavagem. Por fim, neste último líquido, isento como estava de mercúrio, precipitou-se o cianogênio juntando azotato de prata em excesso e acidulando em seguida com ácido azótico; o precipitado branco que se formou (cianeto de prata, Ag CN) removeu-se para o filtro tarado, lavou-se, secou-se a 100° até pêso constante, e pesou-se:

Frasco + filtro sêco. . . . .	34,4664 g.
Frasco + filtro sêco + precipitado sêco . . . . .	34,5072 g.
<hr/>	
Precipitado. . . . .	0,0408 g.

Como a 0,0408 g. de Ag CN correspondem  $0,0408 \times 0,1941 =$   
 $= 0,0079$  g. de cianogênio, CN, e portanto  $0,0408 \times 0,941 = 0,348$  g.  
 de cianeto de mercúrio, Hg (CN)<sub>2</sub>, segue-se que em 1 g. e, pôde  
 dizer-se, em 1 c. c. do líquido das empôlas, haverá  $0,0384/4,0619 =$   
 $= 0,0095$  g. de cianeto de mercúrio, resultado que está em con-  
 cordância satisfatória com o obtido anteriormente.

4. Conclusão. — Os resultados obtidos permitem afirmar:

1.º) Cada empôla contém cêrca de um e meio (1,5) centímetros cúbicos de solução (média de 6 empôlas: 1,48 g.).

2.º) O conteúdo das empôlas corresponde à indicação das etiquetas: é uma solução aquosa, pura, a 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, de cianeto de mercúrio.

Coimbra.

## Notícia biográfica

## D. José Casares Gil

D. JOSÉ CASARES GIL, que nasceu em Santiago de Compostela em 10 de Março de 1866, pertence a uma illustre família galega desde há muito relacionada com a química. Seu avô era far-



*José Casares Gil*

macêutico e seu pai, D. ANTONIO CASARES Y RODRIGO, catedrático de química analítica na Universidade de Santiago, onde, além

de ministrar um excelente ensino superior, se tornou conhecido por muitos trabalhos analíticos de responsabilidade, especialmente relativos a águas minerais.

O joven D. JOSÉ estudou os cursos de farmácia e sciências nas Universidades de Santiago e Salamanca, foi ajudante da faculdade de farmácia da primeira e aproveitou o ensino paterno com tanto entusiasmo e dedicação que já aos 22 anos conseguiu obter, num concurso dos mais combatidos, as cátedras de química analítica e técnica física, sendo colocado, em principios de 1889, na Universidade de Barcelona, onde em breve tempo os seus cursos se tornaram notáveis.

Não satisfeito, porém, íntimamente com o cabedal de conhecimentos adquiridos e sentindo a ância de alargar o seu horizonte scientifico pelo estudo em estabelecimentos scientificos estrangeiros, foi à Alemanha freqüentar o laboratório do célebre professor BAEYER em Munich. A dedicação ao estudo e a perseverança e applicação aos trabalhos laboratoriais tornaram ali o nome de CASARES quasi proverbial. Conta o Dr. LÁZARO num a conferência dada perante a Rial Academia Nacional de Medicina que, quando alguns anos depois de CASARES visitou o laboratório de BAEYER, costumavam dizer de um estudante que resolvia os mais árduos problemas de química analítica com zelo exemplar: É o caso de CASARES. Em Munich o sr. CASARES permaneceu dois semestres.

Pouco tempo depois de ter voltado à pátria empreendeu nova viagem de estudo, esta vez à grande República da América do Norte, onde visitou os principais laboratórios universitários e vários estabelecimentos técnicos.

Em 1905 o sr. CASARES passou para a Universidade Central de Madrid, como proprietário, na Faculdade de Farmácia, das mesmas cátedras de química analítica e técnica física que tinha regido em Barcelona. Aqui o insigne professor exerce uma actividade docente das mais fecundas, sendo imenso o número dos estudantes que dêle receberam as primeiras noções de química analítica e bastante avultada a pleiade de analistas e engenheiros químicos que no ensino e na técnica fazem honra ao nome do mestre.

Vários compêndios de largo fôlego, como o *Tratado de Química elemental*, o de *Análises químicas* e o de *Técnica física* dão testemunho do especial talento didático do autor, que, como

poucos, sabe reunir a brevidade da exposição com a mais perfeita clareza e até elegância da dicção.

Embora o magistério ocupe a maior parte da actividade de D. JOSÉ, sempre ainda lhe fica tempo para estudos experimentais, quasi todos relacionados com a análise de águas minerais, em que o sr. CASARES é um mestre consumado. São bem conhecidos os seus trabalhos sobre a pesquisa e doseamento do fluor; sobre a differenciação dos sulfuretos e polisulfuretos, sobre a pesquisa do bromo e do manganez, preconizando-se em vários destes trabalhos métodos novos que, pela sua elegância e exactidão, vantajosamente substituem os antigos processos clássicos.

Contudo não é só como professor académico e autor de excellentes obras didáticas que o sr. CASARES trabalha em prol da sua pátria; a sua maravilhosa elasticidade intelectual, a sua pericia de analista e os seus vastos conhecimentos das necessidades industriais do seu país permitem-lhe desempenhar com a maior proficuidade o lugar de director do Laboratório Central do Ministério da Fazenda, estabelecimento não só encarregado, como o Laboratório do Contencioso Fiscal de Lisboa, da classificação aduaneira das fazendas apresentadas à importação, mas também autoridade inúmeras vezes consultada em matéria de tarifas alfandegárias.

Além disso o sr. CASARES é membro do Conselho de Instrução Pública, fzz parte da Junta de Ampliação de Estudos, que tão relevantes serviços presta na formação da juventude scientifica, é sócio de número da Rial Academia de Ciências exactas, físicas y naturais, da Rial Academia de Medicina e senador do Reino como representante da Universidade de Santiago. Com respeito a esta última dignidade o académico Dr. LÁZARO, que já temos citado, nos revela como digno de elogio que o sr. CASARES não dedica à politica senão uma pequena parte do que sobra das suas faculdades sem que haja perigo que a politica nos roube o homem de sciência.

Nomeando o sr. CASARES seu sócio honorário, a Sociedad Química Portuguesa honrou-se tanto a si própria como ao homenageado, dando um passo feliz na aproximação ibérica, que não pode senão dar resultados vantajosos para ambos os países da península.

## Bibliografia

6. FERREIRA DA SILVA (A. J.). — *A suposta salicilagem dos vinhos portuguezes no Brasil (1900-1902)*. — *Memórias, notas e documentos*. — Coimbra, 1919; 1 vol. em 8.º de xxiii-548 pág.

Reproduzimos a *Introdução* desta publicação, feita à custa e por ordem do Governo portuguez, e que há pouco saiu da Imprensa da Universidade.

I — O resumo retrospectivo da suposta salicilagem dos vinhos portuguezes no Brasil em 1900 está já feito na obra do químico francês HENRI PELLET, *O ácido salicilico e a questão dos vinhos portuguezes no Brasil em 1900*, que traduzi, prefaciei e ampliei. Este trabalho foi publicado por conta do govêrno em 1900<sup>1</sup>.

Dizia eu, por essa ocasião, apresentando o livro:

•O problema scientifico que se debateu na chamada «Questão dos vinhos portuguezes no Brasil», foi essencialmente o seguinte:

•Devem ser considerados *salicilados, isto é, falsificados, intencional ou acidentalmente, pela adição do ácido salicilico*, vinhos nos quais, pela applicação do método de PELLET e GROBERT, se obtenha a reacção violácea do ácido salicílico com o cloreto férrico?

•O problema não foi pôsto assim a quem subscreve estas linhas, quando o consultou, em Julho de 1900, uma comissão de comerciantes do Pôrto, lesados com condemnações, que reputavam sem base, dos seus vinhos no Brasil. Expozeram-lhe apenas o facto, e apresentaram-lhe algumas amostras de vinhos que haviam sido condenados.

•Mas êle pressupôs que o método usado no Rio seria o de PELLET e GROBERT, porque sabia que há doze anos antes já lá era empregado. Procurou depois informar-se se pelo método official alemão os mesmos vinhos davam reacções suspeitas; e reconheceu que não.

•Foi então que respondeu por meio de uma consulta, espalhada profusamente no Brasil pela dita comissão de negociantes que o interrogara, lançando à culpa do método de PELLET e GROBERT as condemnações indevidamente impostas aos nossos vinhos.

•A previsão, soube-se depois, fôra de todo o ponto exacta.

•A conclusão da consulta foi a seguinte: «*Um vinho que dá a reacção suspeita com o perclorato de ferro pelo método de PELLET e GROBERT, mas não a dá com o método official alemão, não pôde ser considerado SALICILADO; e, portanto, não deve sofrer condemnação*».

•Chegou a esta conclusão, depois de experiências sôbre vinhos genuinos e isentos de toda a manipulação fraudulenta, pertencentes à região norte de Portugal, e especialmente procedentes do Minho.

•Não é só o método de PELLET e GROBERT que padece do defeito

<sup>1</sup> Veja-se esta *Revista*, t. II, 1906, p. 188.

(dizia) de dar como salicilados vinhos que o não são : sofrem da mesma falta todos os métodos muito sensíveis, em que se opera para o ensaio com 200 cm.<sup>3</sup> ou maior volume de vinho; porque (acrescentava) neste caso os solventes usados extraem do vinho uma substância *natural, imitativa do ácido salicílico*. Não se devem, portanto, usar para o ensaio de pesquisa de *salicilagem* nos vinhos métodos que empreguem maior volume de líquido do que o método alemão — isto é, 50 cm.<sup>3</sup>.

«Mas este parecer não foi só dado aos negociantes de vinhos; o autor da consulta teve a ideia de apresentar os seus resultados numa nota que foi presente à Academia de Ciências de Paris em 13 de Agosto de 1900, pelo seu secretário perpétuo M. BERTHELOT, sob o titulo *Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins portugais*.

«O ponto feliz, deixe-se empregar a frase, de toda a questão, e que decidiu do bom exito dela, foi, pode dizer-se agora afoitamento, a apresentação dessa nota, já hoje com valor histórico, em que se expunham esta ideias novas acêrca do método de PELLET e GROBERT à apreciação e crítica dos competentes, particularmente dos próprios autores do método. Com effeito, o sr. PELLET quiz defender-se e desceu à estacada para tal fim; mas confessou, depois de alguns esclarecimentos e análises, serem verdadeiros os factos consignados na nota mencionada: — *«havia, em verdade, vinhos naturais e genuinos que davam a reacção violácea com o percloro de ferro pelo método de PELLET e GROBERT»*. Era esse o nó da questão; e o sr. PELLET, rendendo-se à evidência dos factos, deu-me honrosíssimamente a sua adesão.

«A reacção violácea com o percloro de ferro, usando do método de PELLET e GROBERT, era sempre para os químicos brasileiros do Laboratório Nacional de Análises uma prova de *salicilagem*, directa ou accidental; de outro modo não condenariam elles os vinhos portuguezes, por serem naturais.

«Para mim, e desde certo tempo em diante para o sr. PELLET, essa reacção não indicava *necessariamente salicilagem*: devia attribuir-se a uma substância imitativa do ácido salicílico, substância natural, é claro.

«Claro é também que, desde esse momento, o método qualitativo de PELLET e GROBERT, até então utilisado para descobrir a *salicilagem*, perdia a importância para tal fim. Se elle indicava por vezes uma substância natural, e não a fraude, deixava de ter o préstimo que os químicos do Rio, e *todos até então*, supunham que elle tinha.

«Esta noção de uma matéria natural dando, pelo tratamento usado para a investigação de ácido salicílico, a reacção violácea pelo percloro de ferro, era uma noção nova<sup>1</sup>, desconhecida no Brasil, em Portugal, em França e outros países.

«Mesmo na Alemanha tinha entrado pouco no domínio dos homens

---

<sup>1</sup> *Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. WURTZ, 2. Supplément, t. VII, pág. 430; Paris, 1908.*

da especialidade, não obstante um trabalho e nota do dr. MEDICUS, apresentada em 1890 numa reunião de químicos alemães, e de uma outra de HEPELMANN, publicada em 1897, sôbre um princípio natural existente nos sucos de alguns frutos.

•A consulta do abaixo assinado, e sobretudo a longa controvérsia por êle sustentada com os químicos do Brasil, valorizou estes resultados esquecidos, tornando-os conhecidos em França e demais países, e determinando trabalhos experimentais sôbre a existência dessa substância, que até aí passara despercebida aos químicos portugueses e de outras nacionalidades.

•Depois as ideias foram-se modificando um tanto, por virtude das experiências realizadas em Portugal e no estrangeiro. Entre nós o sr. dr. MASTBAUM, em França os srs. PELLET, PORTES e DESMOULIÈRE e na Alemanha o sr. dr. WINDISCH deduziram das suas experiências, feitas sôbre vinhos de procedência garantida, que essa matéria natural era o próprio ácido salícico. O sr. DESMOULIÈRE avaliou a sua dose nos vinhos franceses, e computou-a no máximo em 1 a 2 miligr. por litro.

•Fez-se depois uma descoberta semelhante nas violáceas, nos morangos, framboesas e outros frutos, nas uvas, etc. (DESMOULIÈRE, TRUCHON e MARTIN-CLAUDE, F. W. TRAPHAGEN e E. BURKE, SUSS)<sup>1</sup>.

•De sorte que se vai reconhecendo que o ácido salicílico, embora em doses diminutíssimas, é mais espalhado do que se supunha no reino vegetal.

•Estes novos factos acham-se de acordo com as pesquisas realizadas, de um modo independente, por VAN ROMBOURGH no laboratório do Instituto Botânico de Java.

•No que toca a métodos, apurou-se que o adoptado oficialmente na Alemanha, a princípio preconizado como não dando margem a erros da apreciação, porque recomenda para o ensaio apenas 50 cm.<sup>3</sup> de vinho, pode ainda, em alguns raríssimos casos, determinar a reacção suspeita, embora leve, com vinhos perfeitamente genuínos. É que ha vinhos, como os de Torres, que têm em alguns anos porções de ácido salicílico natural superiores ás dos que serviram de base ás primeiras pesquisas realizadas no Pôrto por quem isto escreve, vinhos, estes últimos, que nada de suspeito dão com o referido método official alemão, como foi aliás confirmado posteriormente pelas análises feitas, a solicitação do sr. dr. JOSÉ CARLOS RODRIGUES, em Paris no laboratório municipal, e em Berlim no laboratório dos srs. drs. SAELMANN e CARO. As obser-

---

<sup>1</sup> Depois destes trabalhos foi o ácido salicílico encontrado: — na essência de Cassia romana por H. WAHLBAUM (*J. prakt.-Chem.*, t. 68, 285, 1904); nos bolbos e folhas do jacinto e da tulipa por A. B. GRIFFITHS; na essência das flores de tuberosa por HESSE (*B. d. chem. Ges.*, t. 36, 1459, 1903); na essência de rosa por POWERS e LEES (*Chem. Soc.*, t. 18, 192, 1902); na essência de Ylang-Ylang pelos químicos da casa Schimmel; nas meriças, por JABLON e GONNET (*Ann. chim. anal. app.*, t. 8, 371, 1903).

vações sôbre os vinhos de Torres foram realizadas em Lisboa pelos srs. MASTBAUM e CARDOSO PEREIRA.

«De todos estes factos é indispensável ter conta na apreciação dos vinhos naturais, afim de se não formularem conclusões, com dano da sciência e da consciência.

«Do que se tem exposto deriva que, à parte a interpretação, não de todo o ponto rigorosa, a conclusão primitiva do autor que dizia respeito ao ácido salicílico adicionado, isto é, à *salicilagem*, era perfeitamente exacta.

«Tem alguém querido desvirtuar um pouco a natureza do problema científico, dando a perceber que no Brasil apenas se tratava de definir a *presença do ácido salicílico*, e nada mais; e que, portanto, lá se estava na verdade. Mas não é assim; julgava-se que esse ácido tinha sido adicionado; e era por causa dessa suspeita de fraude que se pronunciava a acusação. A noção de *ácido salicílico natural*, que afinal resultou, como um desenvolvimento, dos trabalhos que no Laboratório Municipal do Pôrto se realizaram, era *absolutamente contestada* pelos químicos do Laboratório Nacional de Análises do Rio. Se assim não fôra, seriam elles os primeiros a levantar, em consciência, a suspeita infundada de fraude.

«A comissão da Escola Politécnica, de que fazia parte o sr. dr. SOUSA LOPES, e que no Rio de Janeiro estudou o assunto, declarou, lealmente e com inteira verdade, que a dose de 0,89 miligr. de ácido salicílico por litro, encontrada nos vinhos portuguezes, *não indicava fraude*, porque tão insignificante porção *não teria efeito algum útil*; e apelou para estudos pormenorizados feitos na Europa, que determinariam a origem ou procedência daquele princípio. Esta Comissão estava, portanto, no verdadeiro caminho, como depois se apurou. Não resolveu a questão de um modo completo, por inteira impossibilidade; mas resolvê-la ia, por certo, se lhe fôsse permitido fazer experiências sôbre uvas e vinhos portuguezes autênticos, como foram feitas em Portugal, na França, etc.

«Se no Brasil se não deu a esse trabalho o valor de que êle era, em verdade, merecedor, não deixa de ser honroso para aquele país o ter o seu ministro da Fazenda levantado, no mais acêso do debate, a interdição que pesava sôbre os vinhos portuguezes.

«O autor destas linhas manteve-se quasi sempre na prudente reserva dos srs. HEFELMANN e MEDICUS, que não se julgaram autorizados a asseverar que o princípio que determinava a coloração violeta com o percloreto de ferro fôsse ácido salicílico natural; hoje, depois dos trabalhos realizados, emancipou-se dessa attitude.

«¿Dada a noção do ácido salicílico natural, como julgar e resolver a questão da *salicilagem*?

«Dois caminhos há a seguir: ou usar de métodos pouco sensíveis, que não cheguem a dar indícios do ácido natural, o que se consegue reduzindo ainda o volume de 50 cm.<sup>3</sup>, pelas razões já expostas, a 20 cm.<sup>3</sup>, como nos métodos de YVON e de DELAYE; ou fazendo um doscamento, que per-

mitirá reconhecer se a quantidade do princípio nos produtos analisados é superior à que se encontra naturalmente.

«Para esta última solução se inclinam os srs. PELLET, DESMOULIÈRE, e MASTBAUM. O segundo destes químicos formula as regras que devem guiar o perito na resolução do problema da salicilagem, e o sr. PELLET adopta-as».

II — A obra que hoje vê a luz da publicidade, também sob os benévolo auspícios do Governo português, é o complemento e o desenvolvimento da de HENRI PELLET.

Reune as memórias e notas que tive de elaborar durante 1900-1902 sobre a momentosa questão, afim de esclarecer e pôr em foco o ponto essencial dela.

Estas notas e memórias foram publicadas umas em opúsculos, outras, o maior número, estão dispersas em diversas publicações periódicas nacionais e estrangeiras, entre as quais mencionarei os *Comptes Rendus*, o *Bulletim de la Société Chimique de France*, o *Moniteur Scientifique*, os *Annales de Chimie analytique*, a *Revue internationale des Falsifications*, o *Boletim da Associação Central de Agricultura Portuguesa*, o *Instituto*, o *Arquivo Rural*, a *Agricultura Contemporânea*, o *Portugal Agricola*; e seria difícil conhecê-las hoje no seu conjunto sem o livro que agora se publica.

A obra é dividida em duas partes.

Na *primeira parte* expõe-se o que foi a salicilagem de vinhos em Portugal em 1888, numa época em que se fazia uma activa propaganda em favor do ácido salicílico como conservador dos géneros alimentares, antes que as autoridades sanitárias lhe tivessem imposto barreiras e embargos. Eu mesmo tive a honra de cooperar neste combate contra o perigoso ingrediente. O comércio português, assim avisado, abandonou o tratamento dos vinhos pelo ácido salicílico. A questão teve eco no Rio de Janeiro, e dessa data fiquei conhecendo os processos analíticos usados nos laboratórios oficiais do Brasil para reconhecer o ácido salicílico, sendo um deles, e o mais apreciado, o de PELLET e GROBERT.

A *segunda parte*, que é muito mais extensa que a anterior, occupa-se da suposta salicilagem dos vinhos portugueses, iniciada em 1900.

Abre pelo capítulo *A questão dos vinhos portugueses em 1900*, que comprehende: a nota fundamental de toda esta questão, saída em 2 de Agosto de 1900, *O ácido salicílico nos vinhos, e uma causa de erro na sua investigação*; a contradita que lhe opôs o dr. BORGES DA COSTA, em 11 de Setembro do mesmo ano; a minha réplica; a correspondência com o professor SOUSA LIMA; e a primeira troca de impressões com o autor do método, usado na investigação, o sr. HENRI PELLET, a êsse propósito.

No capítulo II archiva-se a nota em que HENRI PELLET apoia a interpretação que eu dava aos resultados do seu método analítico, para a definição da salicilagem dos vinhos. Estava assim assegurada a causa dos vinhos portugueses.

Os cinco capítulos seguintes II a VII contem as respostas aos officios do dr. BORGES DA COSTA, que persistia em 1901 em dar como salicilados os vinhos portuguezes que condemnára no ano anterior, e definem, segundo o meu modo de vêr, o critério da salicilagem.

O capítulo VIII fixa, segundo as experiências a que procedi, a sensibilidade dos métodos de pesquisa do ácido salicílico. Os resultados obtidos foram objecto de larga referência durante a contenda e depois (*Dict. de chim. pure et appliquée de WURTZ*, 2.º Suppl., t. VII, pag. 430).

Pronunciei-me também, na ocasião, sobre o inconveniente e inutilidade de fixar um limite numérico para o ácido salicílico nos vinhos, pelos motivos que são expostos no capítulo IX.

Os capítulos X e XI, que se seguem, expõem minuciosamente a história e fases do importante pleito. Intitula-se o primeiro *Relance de vista sobre a questão dos vinhos portuguezes no Brasil em 1900-1901*; e narra o que se passou até à data, pode dizer-se, em que o Ministro da Fazenda do Brasil autorizou a livre entrada dos vinhos portuguezes dados por supeitos. Relatam-se também, na segunda parte dêsse capítulo, os trabalhos, suscitados pela questão, devidos a PELLET, ao sr. dr. MASTBAUM, aos químicos portuguezes, e a mim mesmo, que conduziram à noção de ácido salicílico natural, nos vinhos.

Entre os documentos figuram uns artigos muito interessantes e elucidativos dos drs. ANTÓNIO ZEFERINO CANDIDO e CH. BERTHAUD.

A questão da suposta salicilagem teve a sua plena confirmação e o definitivo desenlace em 1902, depois das análises dos vinhos incriminados, feitas nos laboratórios de Paris e Berlim pelos cuidados do sr. dr. J. CARLOS RODRIGUES. Desta última fase da questão se occupa o capítulo XII, que, sob o título *Os vinhos portuguezes genuínos considerados como falsificados*, contém a minha última contradita ao sr. dr. BORGES DA COSTA, e o parecer e afirmações finais de PELLET, sobre toda a questão.

Finalmente, o capítulo XIII é uma exposição popular do momentoso incidente, que durante quasi três anos occupou a minha atenção.

Julguei interessante juntar ao livro em apêndice: o relatório do que se passou no 5.º Congresso de Química Aplicada, reunido em Berlim em 1903, sobre o assunto, em que tomou principal parte o meu distinto colega dr. MASTBAUM; e uma curta noticia, que publiquei em 1902, sobre a difusão do salicilato de metilo no reino vegetal, baseada principalmente nos trabalhos do Instituto botânico de Buitenzorg, em Java.

III -- Do contexto dêste livro, e do que foi publicado anteriormente em 1906 — quero referir-me à obra de PELLET, por mim traduzida e ampliada — resulta que a questão da salicilagem, que aqui teve origem, encontrou eco e repercursão na França, Alemanha, Itália, Bélgica, Países-Baixos e América do Norte.

Posteriormente a essa época, novos trabalhos se realizaram: mencionaremos, especificadamente, os do sr. G. PARIS, da Real Escola de Viti-

cultura e de Enologia de Avelino, que concluem também pela existência do ácido salicílico como constituinte normal dos vinhos genuinos <sup>1</sup>.

Um pouco mais tarde deu a salicilagem dos vinhos margem a larga controvérsia na Roménia, entre os srs. professores RIEGLER e SUMULEANU. Tive de intervir neste pleito estabelecendo a doutrina que não pode dar-se como assente a presença normal do ácido salicílico em TODAS as uvas, em TODOS os vinhos e em TODAS as colheitas, nos diferentes países, sem o apoio das análises prévias confirmativas <sup>2</sup>.

Não juntamos a esta obra estes documentos assás interessantes, não só porque a sua extensão, avolumaria este livre, como também porque os resultados das experiências feitas na Roménia não forneceram elementos novos sôbre a existência do ácido salicílico natural nos vinhos daquela região.

Pôrto, 28 de Julho de 1919.

7. ALVARO R. MACHADO (Dr.) — Organização do Estudo da Física — (Relatório de uma missão oficial em Espanha, França, Suíça, Bélgica e Inglaterra). Pôrto, 1920, 1 vol. 148 pág.

É um estudo valioso, que merece ser lido.

F. S.

8. DENIGÈS (GEORGES) — Leçons d'analyse qualitative sur les Éléments Métalloïdes et leur principaux dérivés. — Paris, 1920, 1 vol. de 302 pág.

Antes da publicação em volume, estas lições de um curso de química analítica, professadas durante a guerra na Faculdade de Medicina e de Farmácia de Bordeus, tinham sido inseridas no *Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, e algumas delas já foram publicadas nesta *Revista*, tão interessantes as consideramos.

Todas estas lições relativas à química analítica dos metalóides acham-se agora reunidas neste valioso livro, que muito recomendamos.

F. S.

9. VIRGÍLIO MACHADO. — Elementos de Neurosemiologia clínica. — Lisboa, 1919, 1 vol. de x-187 pág.

É uma obra muito notável no domínio das sciências médicas. É ter-

<sup>1</sup> Ver no *Giornale di Viticoltura-Enologia*, ano XIII, 1905, pág. 61, e ano XIV, 1906, pág. 79-81, os artigos sob o título: *L'acido salicilico, un costituente normale del vino genuino e L'acido salicilico nel vino e nela vite*.

<sup>2</sup> Veja se o artigo intitulado — *A apreciação da salicilagem dos vinhos*, na *Rev. de chim. pura e appl.*, t. V, 1909, pág. 387-396. O dr. SUMULEANU publicou nos *Comptes Rendus do II. Congrès International pour la repression des fraudes*, Paris, 17-24 Octobre, 1909, pág. 937-938, um relatório sôbre o ácido salicílico nos vinhos, e depois duas notas sôbre a questão agitada na Roménia (*Rev. de chim. pura e appl.*, t. VI, 1910, pág. 230, t. VII, 1911, pág. 280-285 e t. VIII, 1912, pág. 173-176).

minada por uma lista das publicações do autor desde 1873 a 1919, que mostra quanto deve a sciências portuguesa a tão illustre cultor dela, que ainda há pouco a Academia de Medicina de Paris incluiu no número dos seus sócios correspondentes.

F. S.

10. Sociedade Española de Física y Química. — Catálogo de las obras que existen en la Biblioteca de la Sociedad en 1 de Julio de 1916, clasificadas por orden alfabético de autores y por materias. — Madrid 1916, 1 vol. de 80 pág.

11. Academia de Ciências de Lisboa. — Sessão pública de 2 de Junho de 1919 — Coimbra, 1918, 1 op. de 65 pág.

Contém o discurso recitado pelo presidente da Academia dr. VIRGÍLIO MACHADO e o relatório dos trabalhos da mesma Academia pelo Secretário geral A. A. DE PINA VIDAL.

12. Academia de Ciências de Portugal. — Três opúsculos de 16, 20 e 28 pág. respectivamente — Coimbra, 1918. — Contem o 1.º o Discurso pronunciado em 18 de Julho de 1917 no seu primeiro decénio (16-IV-1907 — 16-IV-1917) pelo 1.º Secretário perpétuo Dr. ANTÓNIO CABREIRA; o 2.º o Relatório dos trabalhos da mesma Academia, referentes ao ano de 1916-1917 pelo mesmo autor; e o último o Relatório dos trabalhos dos Institutos anexos no mesmo ano por OSCAR de PRATT, sub-secretário desta Academia.

13. SENDERENS (M. l'Abbé J. B.). — *Apreçu sur les récentes méthodes de Catalyse et leurs applications* — Louvain, 1912. 1 opúsculo de 61 pág. (Extrait de la *Revue des Questions Scientifiques*, Octobre, 1912).

Como é sabido, o prof. J. B. SENDERENS colaborou com o prof. SABATIER nos trabalhos notáveis sobre a síntese dos compostos orgânicos, baseada nas acções catalíticas, particularmente as provocadas pelos metais divididos.

Nesta monografia são enumerados os principais resultados obtidos pelo sr. SENDERENS.

Entre êles mencionaremos a síntese das acetonas pela acção dos ácidos a 400.º sobre alguns catalisadores, especialmente a alumina precipitada; a desidratação dos álcoois pelo sulfato de alumina, pelo silicato de alumina e pela alumina precipitada, que dá um rendimento superior aos métodos que se seguiam até agora para obter os carbonetos incompletos, etc.

A memória do Sr. Prof. SEUDERENS é muito elucidativa e carece ser estudada com atenção.

F. S.

## Variedades

Saneamento dos locais onde se manipula mercúrio. — Os vapores de mercúrio são absorvidos à temperatura ordinária pelo enxofre, formando-se um sulfureto negro. Este facto foi apurado por R. VON SCHRËTTER e por isso tem sido recomendado o enxofre como preservativo contra os vapores mercuriais.

Tambem tem sido recomendado para o *mesmo fim* o cloro e a cal clorada (MERGET, *Ann. Chim. Phys.*, 4ª série, tome xxv, pág. 121).

J. MEYER recomenda para o mesmo fim, que se derrame todas as tardes, depois de findo o trabalho, meio litro de amonia líquida no pavimento da officina. O autor deste processo foi conduzido a esta prática em 1868, por motivos extranhos à hygiene, tendo constatado por um acaso a acção salutar e preservadora do amoniaco. Ele mesmo confessa que não pode explicar este resultado e não apresenta nenhuma teoria a este respeito.

No tomo 2.º do *Supplement au Dictionnaire de Chimie pure et appliquée de WURTZ*, pág. 1005, faz-se referênciã a este assunto.

No tratamento das escovilhas, no fabrico dos espelhos, tem applicação os dados que acima exaramos.

Festa Universitária. — Em 10 de Agosto de 1919 realisou-se na sala nobre da Universidade do Porto, a festa em homenagem aos officiaes e soldados do corpo expedicionário portuguez, regressando de Africa e da França.

Em nome da Universidade proferiu o prof. FERREIRA DA SILVA a aluçãõ seguinte.

### OFICIAIS e SOLDADOS:

•Vindes das plagas adustas da África e das planícies húmidas da Flandres, depois de terdes prestado ao vosso país um dos maiores serviços, nobilitando-o pela vossa coragem, pelo vosso heroisino e pelo vosso denodo guerreiro, que vos tornaram estimados e apreciados dos vossos companheiros de armas das nações aliadas.

! Vincastes com um traço firme o esforço nacional. Honra vos seja!

Ninguêõ melhor do que o príncipe dos nossos oradores definiu a guerra: «monstro que se sustenta das fazendas, do sangue, e das vidas...; pestemate que leva os campos, as casas, as vilas, e as cidades...; calamidade, composta de todas as calamidades, e em que não há mal algum que se não padeça ou que se não tema...»

¿ E que dizer da grande guerra, da maior guerra de todos os tempos, assinalada por novos agentes de destruição: as máquinas de voar, que semearam as ruinas e a morte; e os gâses asfixiantes e tóxicos, que uma sciência requintada pôs ao serviço do inimigo; e pela intensificação brutal da campanha submarina?

Nunca tão complexo cortejo de flagelos pesou sôbre a humanidade em luta armada.

A tudo resististes vós, dando um sublime exemplo de fortaleza, de desprezo da vida e de sacrificio, em prol dos grandes ideais da Pátria, da Liberdade e da Justiça

Enfileirais assim, nessa coorte gloriosa, que põe acima de todos os sofrimentos, a honra e o dever militares. Mostrastes ser descendentes daqueles

*... em quem poder não teve a morte*

e que o nosso grande épico celebrou em versos imortais.

Colaborastes, briosamente e com gallardia, ao lado da grande nação inglesa, a que nos ligam as tradições de uma aliança de séculos, da França, a mais bela de todas as nações, o foco da civilização latina, da Bélgica, heróica e mártir, e das outras nações aliadas.

A Universidade do Pôrto foi representada na grande luta por muitos dos seus filhos, que foram lá longe cumprir o seu dever militar. Aqui estão alguns juntos convosco, para se associarem às homenagens que vos são tributadas e tomarem mais vivo o fogo sagrado do entusiasmo patriótico.

Se hoje gosamos dos benefícios da Paz, a vós o devemos. No livro de ouro desta Universidade deve ficar inscrito o dia de hoje, pelo acto de justiça praticado.

Como decano dos professores em exercicio desta Universidade, fui designado pelo illustre Reitor, para vos render as homenagens dela; faço-o com verdadeira emoção.

; Officiais e soldados!

Fizestes esforços heroicos em bem da Pátria!

; Bem mereceis dela! ; A Universidade saúda-vos e vota-vos o seu sentido reconhecimento!>

Em seguida à festa foi oferecido aos Ministros da guerra e marinha, que assistiram à solenidade e aos officiais chefes de serviço um banquete, no Palácio de Cristal às 19 1/2 horas.

## Necrologia

SEVERIANO AUGUSTO DA FONSECA MONTEIRO.

Perdeu este ano a Sociedade Química Portuguesa um dos seus mais distintos membros — SEVERIANO MONTEIRO. Nascera em Lisboa em 1856 e era filho de SEVERIANO ANTONIO MONTEIRO, e de D. LUIZA DA FONSECA MONTEIRO. Era engenheiro civil e Prof. de Química aplicada no Instituto Industrial e Comercial de Lisboa, Engenheiro-Chefe de Minas e Director Geral das Obras Públicas e Minas desde 1903 a 1911.

Fez o seu curso superior, na Escola Politécnica de Lisboa. Fez parte

da Comissão encarregada oficialmente de dirigir a secção portugueza na Exposição universal de Paris de 1900, no grupo E (Minas e Metalurgia). Foi representante do Governo no 2.º Congresso de Estradas em Bruxelas. Fez parte da Comissão executiva da secção de minas da Exposição industrial portugueza de 1888 em Lisboa.

Como Chefe da Repartição de Minas durante anos, colaborou em quasi todas as organizações do antigo Ministério das Obras Públicas, Comércio e Indústria.

São-lhe devidos alguns trabalhos notáveis na sua especialidade; mencionaremos os seguintes:

*Catálogo descritivo da secção de minas da exposição nacional das indústrias fabr's*, em colaboração com o sr. JOÃO AUGUSTO BARATA, Lisboa 1889. É um estudo desenvolvido das riquezas minerais de Portugal, incluindo minérios, materiais de construção e nascentes de águas minerais. É um livro muito útil de consulta, infelizmente raro hoje.

*O Acetylene*. — Conferência feita na sessão da Associação dos engenheiros civis portuguezes, de 6 de Março de 1897, pág. 152-193. (*Revista de Obras Públicas e Minas*, tomo xxviii, 1898.)

*Instruções para os estudos experimentais mandados fazer pelas circunscrições mineiras afim de se poder ajuizar do valor industrial dos jazigos de substâncias utilisáveis como adubos*. (*Revista de Obras Públicas e Minas*, tomo xxix, 1898, pág. 403 a 426.)

*Indústria do Ferro*. — Consulta do Conselho Superior do Comércio e Indústria, sobre o pedido de patente de introdução de indústria para o fabrico de ferro e aço. (Na mesma *Revista*, tomo xxv, 1894, pág. 161.)

*Da Argilla*. — Introdução ao estudo das principais argillas de Portugal). Na mesma *Revista*, tomo xxi, 1890, pág. 11 a 60, 65 a 117.)

Escreveu o *Elogio histórico de Augusto Cesar das Neves Cabral*, que foi lido na sessão solene de 14 de Abril de 1894, e publicado em Lisboa nesse ano com o retrato do biografado em fototipia, e está inserido também na *Revista de Obras Públicas e Minas*, tomo xxv, 1894, pág. 197.

Fez também na mesma *Revista*, tomo xxv, 1894, pág. 255 e 399, uma ampla notícia bibliográfica e crítica do livro de PAUL SÉBILLOT, intitulado *Les travaux publics et les mines, dans les traditions et les superstitions*. Paris, 1894; artigo que, pela sua importância, foi transcrito em diversas publicações.

## Literatura científica

## A génese das descobertas

PELO PROFESSOR

A. GAUTIER

Membro do Instituto de França,  
sócio honorário da Sociedade Química Portuguesa

Foi uma preocupação de higiene urbana que me conduziu a descoberta do *hidrogénio* livre do ar, a estudar as *rochas primárias*, o *vulcanismo*, a *génese das águas termais*, a aperfeiçoar o *doseamento do fluor*, e a empreender o estudo do papel que desempenha este elemento nos seres vivos.

Em 1888, o Conselho de higiene e de salubridade do Seno desejava de conservar em Paris a beleza do céu, e a clareza da atmosfera, cada dia mais esvaída pelos fumos domésticos ou industriais, nomeou, na sua sessão de 28 de Novembro, uma Comissão, encarregada de estudar o estado de poluição do ar da grande cidade e os meios de o remediar. Fazia eu parte desta Comissão, de que vim a sêr o relator.

Propuz-me determinar primeiro as quantidades de ácido carbónico, de óxido de carbono, de ácido sulfuroso e sulfúrico assim como a massa dos fumos e poeiras, introduzidos no ar da cidade pelos milhares de fogões domésticos e fornos industriais pela passagem de veículos nas ruas, pelo automobilismo, etc. Mas por si, as chaminés de Paris deitam cada dia na atmosfera mais de 20.000 toneladas de gases deletérios. ¿Em que se tornam estes gases? ¿Podem encontrar-se no ar que aí se respira?

Para proceder a este exame, foi preciso construir aparelhos aptos a recolher as poeiras e os fumos em suspensão, armazená-los, medir e analisar os gases acumulados nos pontos suspeitos, criar métodos para dosear os mais perigosos, em particular o óxido de carbono, quando diluído num enorme volume de ar.

Resolvi esta última questão, a mais delicada, partindo da observação outrora feita por DITTE: o óxido de carbono, logo que passa a quente sobre o anidrido iódico, transforma-se em ácido carbónico, libertando uma quantidade proporcional de iodo

Mostrei que esta reacção redutora, que é própria de muitos gases oxidáveis, produz-se só pelo óxido de carbono, já a uma temperatura de 60 a 65°, logo que é diluido em ar na proporção de centésimas, milcsimas ou milionésimas. A esta temperatura, e nestas diluições enormes, nenhum outro gás reduz o anidrido iódico. Daí um processo muito seguro e muito sensível para dosear o óxido de carbono.

Permitiu-me estabelecer que no ar de Paris, em qualquer momento, não se encontra o mínimo vestígio deste gás perigoso. Esta observação não deixou de me surpreender muito; por isso, tratei primeiro de a confirmar minuciosamente. Depois, mostrei que este gás se oxida e desaparece, com efeito, no ar, sob a acção do efluvio eléctrico, do ozono ou da luz.

¿Mas não conterà o ar de Paris outros vapores, gases ou miasmas, podendo provir dos fumos, das fermentações do solo, do funcionamento da vida animal?

Sabia-se, desde J. B. BOUSSINGAULT, que no ar das cidades e do campo se encontra uma pequena quantidade de *gás dos pantanos* CH<sup>4</sup>. Quis doseá-lo no ar de Paris. Para isso, privei primeiro que tudo este ar de todas as particulas em suspensão, por meio de filtração por uma longa coluna de *lã de vidro*; tirei-lhe toda a humidade e todo o ácido carbónico pela potassa, pela barita humida e pela cal sodada; depois fiz circular este ar num tubo de dois metros de comprimento, cheio de óxido de cobre aquecido ao rubro. A saída doseei o ácido carbónico e a água produzidos.

Fiquei em breve surpreendido ao observar que a quantidade de água assim obtida era sempre um pouco superior à quantidade de ácido carbónico que corresponderia à combustão total do *gás dos pantanos*. Conclui daqui que era preciso que existisse neste ar, misturado com o metano, uma pequena quantidade de *hidrogénio livre*, pois que nenhum hidrocarboneto ou outro corpo contém em relação ao seu carbono, uma quantidade de hidrogénio mais elevada que o próprio metano.

Estabelecida assim a existência de hidrogénio livre no ar (foi depois directamente confirmada por DEWAREN, separando o hidrogénio gasoso do ar, liquefeito pelo frio) quis indagar qual poderia ser a origem destes dois gases. O metano e o

hidrogénio, como é sabido, podem derivar da fermentação dos hidratos de carbono e de muitos outros materiais acumulados no solo, em que vive o homem. A pequena quantidade destes gases encontrada no ar de Paris tinha esta origem, ou estes gases exalavam-se das profundezas da terra?

Constatee, primeiro, que o metano desaparece à medida que nos dirigimos para um ar mais puro, enquanto que o hidrogénio persiste, pelo contrário, no ar do campo, nas altas montanhas e mesmo no do alto mar a 60 quilómetros das costas, e nos ventos soprando do largo. Cheguei a concluir que o hidrogénio livre faz ralmente parte constituinte do ar normal, e não provém das fermentações orgânicas do solo.

Mas em razão da sua leveza e da difusão, este gás devia acumular-se nas altas regiões da nossa atmosfera. Ora PAULSEN estabeleceu, pelo estudo espectral dos raios da aurora boreal, que à altura de 30 ou 40.000 metros acima da superfície terrestre, o espectroscópio não revela vestígios de hidrogénio.

Procurei explicar, por diversas hipóteses, esta ausência de hidrogénio nas regiões altas da atmosfera, quando foi estabelecido que este gás, livre, se une incessantemente ao oxigénio do ar para formar água, sob a acção dos raios ultravioletes e do ozono, que estes raios fazem aparecer.

Desaparecendo sem cessar da alta atmosfera, onde sobe continuamente em virtude da sua densidade, é pois preciso, para o encontrar sempre e por toda a parte nas regiões inferiores do ar; que nós habitamos, que o hidrogénio se desprenda continuamente das profundezas do solo.

Para me certificar deste desprendimento, tive a ideia de fazer furos de sonda estreitos atravez das camadas das rochas primitivas e de extrair delas, por meio da máquina pneumática, os gases emitidos. Não cheguei a aperfeiçoar esta tentativa, logo abandonada, e apliquei-me, mais simplesmente, a extrair directamente, a quente e no vazio, os gases de que eu julgava estarem impregnadas as rochas mais profundas sob a pressão formidável a que foram outrora solidificadas.

Reconheci logo, que não só o hidrogénio é preponderante nos gases que se extraem assim do pó dos granitos, porfiros, gabros andesites, etc.; mas que é sempre acompanhado de ácido carbó

nico, de óxido de carbono, de azoto livre, algumas vezes de metano e dum pouco de hidrogénio sulfurado. Notei também, muito inesperadamente, que, o pó destas diversas rochas, cuidadosamente seco a 200-250° no vacuo, liberta sempre ao rubro vapor de água. É ela, estou agora certo disso, que actuando ao rubro sôbre os sais ferrosos dos granitos, porfiros, lherzolites, etc., produz a maior parte do hidrogénio que se recolhe ao destilar estas rochas, mas não é sensivelmente preexistente nelas.

Entre os gases que acompanham êste hidrogénio descobri o azoto, o argo, e vestígios de *hélio* (1901). Êstes gases não estão livres nas rochas, porque podem retirar-se das que são absolutamente isentas de inclusões, e depois de ter feito previamente nos seus póis impalpáveis, e a 250°, um vácuo perfeito. É necessário, pois, que êstes gases estejam combinados; é preciso que os principais materiais destas rochas primitivas sejam acompanhados de pequenas quantidades de azotetos, argonetos, helictos, etc., formados graças à pressão enorme sob que estas rochas outrora solidificaram. Pensára eu que êstes azotetos, argonetos, etc., se decompunham nas minhas experiências sob a acção do vácuo, ajudado pelo calor e pela água libertada ao rubro.

Quanto a esta água, que até então confundira com a da pedraira, mas que não se desenvolve senão a uma temperatura elevada e no vácuo do pó destas rochas perfeitamente sêco, a sua quantidade é muito notável. Um quilograma de granito, sêco antecipadamente a 250°, fornece 7<sup>g</sup>,5; um quilograma de porfiro, 15<sup>g</sup>, etc. Se se calcular de acôrdo com êstes algarismos a quantidade de água de combinação que forneceria ao rubro um quilómetro cúbico de granito cuidadosamente privado de toda a água de pedraira, verifica-se que ultrapassa 26 milhões de toneladas. A mesma quantidade de porfiro (de Esterel) deixaria destilar 53 milhões de toneladas. Tais são as formidáveis quantidades de água escondidas nas profundidades do globo, que se julgavam anidras.

Ora, é lógico pensar que se, devido a uma quebra de equilibrio das camadas terrestres ocasionada pelas cargas enormes que elas suportam, cargas incessantemente crescentes sob as bacias dos mares, decrescentes nos massiços montanhosos, devida também à retracção contínua da crosta terrestre, a sua con-

tração devida ao arrefecimento, a sua falta de homogeneidade, etc., se, como dizia, por estes motivos, uma rutura de equilíbrio, tal como as que ocasionaram as fendas geológicas, se vier a produzir nas profundêsas até as lavas fundidas, estas comprimidas pelo pêso enorme dos terrenos que suportam penetrarão, por injeção, em todas as fendas assim produzidas, e à temperatura de 1.100° ou 1.200°, que é a do seu ponto de fusão mínimo. Reaquecendo desde então as camadas petreas que atravessam e expulsando delas a água de constituição, resultará disto uma pressão enorme devida à tensão da água assim vaporizada e aos gases que ela faz nascer, gases e vapores que tenderão a escapar-se para fóra por todas as fendas produzidas e que, fazendo ao mesmo tempo pressão sobre as lavas, injectá-las hão através das fendas e poderão mesmo levá-las até à superfície do solo terrestre.

Resta verificar esta hipótese pelas conseqüências que comporta. Se ela fôr exacta, os vapores e os gases vulcânicos devem ser os mesmos que se recolhem na destilação das rochas ao rubro, salvo as pequenas diferenças, devidas, em cada caso, à natureza das camadas rochosas, a saber: o vapor de água, o ácido carbónico, o óxido de carbono, o azoto, o argo, o hélio, o hidrogénio, às vezes um pouco de hidrogénio sulfurado, de amoníaco e de fluor. É o que bem confirma o exame dos gases recolhidos nas emanações vulcânicas.

A água de cristalização das camadas mais profundas liberta-se delas sob duas formas: *lentamente*, por uma espécie de destilação, devida à oscilação das lavas, que aquecem as camadas rochosas ao seu contacto, talvez também graças ao desprendimento contínuo do hidrogénio, vindo do núcleo terrestre incandescente e reduzindo os óxidos; pode também escapar-se *bruscamente* nas ruturas súbitas de equilíbrio das massas rochosas imediatamente levadas ao rubro pelas lavas em que penetram. Esta formação contínua de água de origem ígnea basta para explicar o libertamento das águas termais, pelo menos daquela cujo fluxo rítmico e composição indicam bem esta origem. Cor efeito, calculei que um só quilómetro cúbico de granito bastaria para alimentar durante mais de um ano o conjunto das águas minerais da França, isto é, 48.000 litros por minuto.

Se estas águas termais tem realmente esta origem ígnea,

preciso que elas tragam consigo a característica dessa origem. E primeiramente elas deverão sair das próprias falhas por onde outrora surgiram as lavas vulcânicas com as suas emanações metálicas. Por estas fendas ou falhas se escaparam outrora, sob a forma de emanações (sulfataras), ou dissolvidos por nascentes poderosas, os metais — ferro, cobre e prata, acompanhados as mais das vezes de enxofre, de arsénio, de iodo, de fluor, de boro, etc.

Se as águas termais não são mais que a representação enfraquecida, continuada até aos nossos dias, destes grandes fenómenos geológicos, devemos encontrar aí geralmente, reunidas em quantidades ainda sensíveis, o ferro, o cobre, o arsénio, o cloro, o iodo, o boro, o fluor, o enxofre, elementos característicos da sua origem eruptiva ou ignea. É o que é bem demonstrado, com efeito, pelo exame atento da sua composição.

Nas minhas experiências de contraprova, no Vesúvio e na sulfatara de Napoles, quando da captagem dos gases vulcânicos, quis-me assegurar da existência, nas erupções, do fluor, que eu sabia que tinha sido notado em algumas águas termais. Para êste fim lancei, no laboratório, um pouco de cal em pó nos balões, que fechei à lampada depois de lhes ter feito o vácuo. Chegado aos locais introduzi a ponta afilada destes balões na fenda rochosa donde emanavam os fumos ardentes do vulcão, quebrei à ponta, e o balão encheu-se de gás da fumarola. O gás fluorado fixava-se assim sôbre a cal. Mas, quando no laboratório quis investigar e dosear as quantidades pequeníssimas da fluor que se podiam ter fixado sôbre a cal pura, fui forçado a não proseguir, pelas dificuldades de análise. Conduziram-me pouco a pouco, com o meu excelente colaborador, M. CLAUSMANN, a instituir um método que nos permite hoje dosear, duma maneira precisa, as mais pequenas quantidades de fluor, não sómente nas fumarolas vulcânicas, nas rochas, nas águas minerais ou potáveis, mas também nos órgãos das plantas, onde não existe senão uma quantidade imponderável. Graças a êste precioso método, podemos então esclarecer o papel que êste elemento desempenha nos seres vivos.

Examine-se agora o caminho seguido e a maneira como foi

percorrido. Duma preocupação de higiene e quasi de arte, a pureza da atmosfera parisiense e a defesa da grande cidade contra os fumos domésticos e industriais, fomos levados a esclarecer as seguintes questões de que acabo, para quasi todas, estabelecer a gênese:

Separação dos fumos e poeiras em suspensão no ar das cidades;

Doseamento dos vestígios de óxido de carbono nas diluições mais extremas no ar ou nas misturas gasosas;

Constatação da desapareição completa deste gás da atmosfera terrestre;

Presença do iodo em todas as algas, marinhas ou terrestres, e no ar que carrega estas algas microscópicas;

Presença do hidrogénio livre na atmosfera;

Emissão contínua deste gás pelas camadas profundas do globo;

Constatação da emissão, ao rubro, pelas rochas primitivas, de gases análogos aos gases vulcânicos;

Existência, nestas rochas, consideradas como anidras, duma quantidade relativamente grande de água de constituição;

Origem ígnea das águas termo-minerais vindas das grandes profundidades;

Explicação da gênese das águas sulfurosas-sódicas, provenientes das rochas potássicas;

Doseamento do fluor nos gases vulcânicos, nos minerais e exame do seu papel nos seres vivos.

Tal foi a sequência dessas investigações sobre a poluição do ar de Paris. Ainda aqui, parece bem evidente que o impulso desta série de estudos foi a tendência a explicar as relações, as causas dos fenómenos, examinando a razão dos factos atentamente e sem opinião preconcebida.

Seguramente poderia ter procedido doutra forma: em vez de me preocupar com o porquê das coisas que eu comparava, podi ter-me ocupado dos seus detalhes e das suas applicações, fazer análises mais completas dos fumos que saem dos nossos fogões, examinar as melhores condições de utilização dos combustíveis, da fumivoridade, procurar no ar todas as impurezas insalubres o

inertes, provenientes da destilação da madeira ou da hulha, do funcionamento dos animais, da fermentação do solo; poderia procurar os melhores meios de atenuar ou de evitar esta poluição do ar das cidades, determinar a influência da luz sôbre a sua purificação, etc.

Teria assim feito outras constatações, outros algarismos, outras considerações gerais, úteis ou curiosas; teria fornecido documentos, um estudo certamente mais homogénio, correspondendo melhor ao desideratum da Comissão, que me tinha confiado êste trabalho de hygiene pública. Fui levado pelos meus sentimentos, pela tendência do meu espirito, a remontar ao porquê dos factos que observava, ainda mais que a prosseguir nas suas conseqüências, a resolver problemas, na maior parte sem ligação aparente com as primeiras preocupações de que tinha partido.

¿Mas que importa o modo de trabalho se a colheita fôr boa? ¿Querendo seguir outro método que não aquêle a que me conduzia o meu costume de abranger as coisas que constava, talvez tivesse sido mais lógico; mas teria a certeza de observar melhor e pensar melhor?

## Lavoisier e os seus continuadores<sup>1</sup>

Conferência feita em Strasburgo, no dia 21 de Novembro de 1919,  
sob os auspícios da Associação Francêsa para o Progresso das Ciências

POR

CH. MOUREU

Membro do Instituto e da Academia de Medicina, Professor no Colégio de França

Esta notável conferência pelo sábio professor CH. MOUREU resume de uma maneira muito lúcida e completa, actualizando-a, a brilhante *Histoire des doctrines chimiques depuis LAVOISIER jusqu'à nos jours*, publicada há meio século pelo grande mestre da química francêsa AD. WURTZ. Como é considerável o caminho percorrido? Os leitores desta *Revista* apreciação por certo o estudo notável que hoje publicamos na lingua pátria, devidamente autorizados pelo autor. (Nota da Red.)

MEUS SENHORES.

«A Química é uma ciência francesa. Foi constituída por LAVOISIER, de imortal memória». Assim se exprimia em 1868 o ilustre alsaciano ADOLPHO WURTZ, no célebre prefácio do seu *Dicionário de Química*, e não parece que depois de meio século de admiráveis progressos esta afirmação tenha perdido alguma força e verdade. Que digo eu! O nome de LAVOISIER engrandece, aumenta incessantemente, à medida que a ciência evoluciona, por serem tão sólidos os alicerces estabelecidos, em menos de quinze anos, por este grande génio. Assim resplandeceram com todo o brilho através dos séculos, os PLATÃO, os BACON, os LEONARDO VINCI, os DESCARTES, os PASCAL, êsses gigantes do pensamento.

Já quando da aparição da grande obra de WURTZ, que apre-

<sup>1</sup> Esta conferência foi publicada na *Revue Scientifique*, 57<sup>e</sup> année, 1919, n.º 23, pág. 705. O autor cita entre as obras que consultou para a redacção do seu estudo as seguintes: DUMAS, *Philosophie chimique*; WURTZ, *Dictionnaire de Chimie (Discours préliminaire)*; WURTZ, *Théorie atomique*; LADENBURG, *Histoire de la Chimie*; TILDEN, *The progress of scientific Chemistry*.

sentava ao mundo, pelo órgão dos sábios franceses, o primeiro inventário geral e completo das aquisições realizadas de ordem teórica e prática, tinha sido conquistado um domínio considerável para a Química, cujas riquezas tinham centuplicado desde LAVOISIER. Que dizer hoje? A Química não é sómente uma ciência de que nenhuma memória humana saberá abranger todas as noções acumuladas; ela constitue actualmente, pela extensão e variedade indefinida das suas applicações uma das engrenagens mais essenciaes da existência dos indivíduos e das colectividades. Será caso para nos admirarmos? Pois não é a Química a ciência das transformações da matéria, e não são estas transformações necessárias à própria vida, não criam a energia e não são mesmo uma grande fonte das forças naturais?

Na nossa época, tão profundamente agitada, que marcará na história da Humanidade o início duma era nova, parece ser ocasião oportuna, para os que pensam, lançar uma vista de olhos, antes de se engolfar no futuro, sobre as longas distâncias percorridas em todos os campos da actividade. Fazer convosco, nos tramites da química, uma viagem rápida, em que seguiremos por alto a marcha do progresso pelo estudo sumário das doutrinas, tal será o objecto desta conferência.

## I

Os corpos simples. — Os óxidos. — Os ácidos. — Os saes

1. — Pôde-se, com razão, classificar como antiflogístico o sistema de LAVOISIER<sup>1</sup>. BECHER imaginára que os metais tinham um princípio combustível, uma «terra inflamável». STAHL<sup>2</sup> chamou-lhe *flogístico* (ou *flogisto*) e admitiu que ele estava espalhado, além dos metais, nos diversos combustíveis, que o perdem pela combustão ou calcinação. Um metal aquecido ao ar perde o seu flogístico para dar um pó baço, uma «cal metálica». As bateduras metálicas que saltam em sentelhas do ferro incandescente

<sup>1</sup> Nascido em Paris (1743-1794).

<sup>2</sup> Primeiro médico do Rei da Prússia (1660-1734).

são «ferro deflogisticado»; o litargírio, êsse pó avermelhado que resulta da calcinação do chumbo ao ar, é chumbo privado do seu flogístico. Os corpos mais inflamáveis são os mais ricos em flogístico; os incombustíveis não teem absolutamente nenhum. O fogo liberta flogístico; sob a sua acção um corpo combustível perde o seu flogístico. As «cales metálicas» estavam contidas nos metais em antes da calcinação, em combinação com o flogístico. Restitue-se-lhe êste último, aquecendo-as com carvão, madeira, ou óleo, que são ricos em flogístico. É assim que o litargírio, calcinado com o carvão, lhe rouba o seu flogístico, para regenerar o chumbo metálico.

Esta teoria era muda acerca do papel do ar em todos êstes fenómenos, a despeito das experiências anteriores (1630) de JEAN REY <sup>1</sup> que tinha reconhecido que os metais aumentaram de pêso pela calcinação, de ROBERT BOYLE <sup>2</sup> e de JEAN MAYOW <sup>3</sup>, que sabiam que o ar encerra um princípio que é consumido durante a combustão e a respiração. Estas observações, consideradas como detalhes secundários, ficavam estêreis sob ponto de vista da teoria. Os químicos não se importavam neste tempo senão com o lado aparente e qualitativo dos fenómenos, que elles se limitavam a contemplar e descrever.

2. — Eis que aparece LAVOISIER. Tudo vai mudar. O aumento de pêso dos metais, que êle confirmou por meio de experiências decisivas, vai tornar-se a pedra angular do novo sistema. A combustão não é uma decomposição; mas, pelo contrário, uma combinação, resultando da fixação dum dado elemento gasoso sôbro o corpo combustível, cujo pêso aumenta precisamente de todo o pêso do gás absorvido.

Uma descoberta sensacional veio dar uma nova força a esta teoria. No 1.º de Agosto de 1774 o grande químico inglês PRIESTLEY <sup>4</sup> obteve, calcinando a cal mercurial (óxido de mercúrio), um gás eminentemente próprio para alimentar a combustão e a respiração. LAVOISIER mostra que êste gás é, juntamente com

---

<sup>1</sup> Médico de Perigord. Falecido em 1645.

<sup>2</sup> Primeiro presidente da Sociedade Real de Londres (1626-1691).

<sup>3</sup> Médico inglês (1645-1679).

<sup>4</sup> 1733-1804.

o azoto, que RUTHERFORD <sup>1</sup> tinha descoberto em 1772, um dos componentes do ar, de que ele determinou a composição, e a que chamou «*ar vital*» (chama-lo-há mais tarde *origénio*). Desde então, o papel do ar nos fenómenos de combustão ficou claramente determinado. E é em vão que os últimos defensores do flogístico: CAVENDISH <sup>2</sup>, PRIESTLEY, SCHEELÉ <sup>3</sup> tentaram salvar a teoria de STHAL, modificando-a. LAVOISIER respondeu-lhes com o argumento decisivo das relações ponderais. O todo, dizia elle, é maior que a parte: os produtos da combustão, mais pesados que os corpos combustíveis, não poderiam ser, pois, um dos elementos destes; porque «nas reacções químicas, nada se perde nada se cria;» a matéria não poderia ser aniquilada. So, pois, os corpos aumentam de peso quando se queimam, é por ganho duma nova matéria; e, desde que, contrariamente, as sales metálicas voltam ao estado de metal, não é pela restituição do flogístico, mas pela perda do oxigénio que ellas epcorravam.

Assim se achou afirmada, pela primeira vez, a natureza elementar dos metais, ao mesmo tempo que eram enunciadas a lei fundamental da conservação da matéria e a noção completamente nova dos *corpos simples*. LAVOISIER reconheceu como tais todos os corpos de que se não pode extrair senão uma só espécie de matéria, e que, submetidos a prova de todas as forças se mostram sempre idênticos a si mesmo, indestrutíveis, indecomponíveis. Um grande número de substâncias recoberam assim, segundo a frase tão expressiva de WURTZ, o «sêlo duma individualidade própria». LAVOISIER concebeu os corpos simples como dotados do poder de se unirem entre si para gerarem, sem perda de substância, corpos compostos, contendo toda a matéria ponderável dos corpos constituintes.

Estes grandes princípios, que são hoje para nós axiomas, e que então estavam longe de parecer tais, formam a base de Química. A glória de LAVOISIER está em tê-los estabelecido e proclamado. O seu método foi o emprêgo da balança e o estudo

---

<sup>1</sup> Físico inglês (1749-1819).

<sup>2</sup> Químico inglês (1731-1810).

<sup>3</sup> Farmacêutico sueco (1742-1786).

das relações ponderais, inaugurado por êle, é o único aproveitável na Química.

LAVOISIER teve a satisfação, rara para um tamanho inovador, de assistir ao triunfo das suas ideas. Quando em 1794 o machado revolucionário poz fim aos seus dias, quando êle ainda estava em todo o vigor da idade e na força do seu génio, o sistema de STAHL estava irremediavelmente condenado.

3. — O estudo dos fenómenos de oxidação, o seu ponto de partida, impõe naturalmente o oxigénio e os corpos oxigenados à atenção de LAVOISIER. Ele fixa definitivamente a composição da *água* (hidrogénio + oxigénio); e estabelece a do *gás carbónico* (carbono + oxigénio). Estuda os ácidos de enxôfre, de fósforo, de azoto; e descobre diferenças no grau de oxidação.

Voltando aos óxidos, LAVOISIER considera-os como os elementos necessários de todos os saes. Antes dêle, a constituição destes últimos era em geral mal conhecida. Consideravam-nos como formados pela união tanto dum ácido com um metal, como dum ácido com uma «cal metálica» (óxido). Sabia-se, com effeito, que o litargirio podia dar um sal dissolvendo-se no vinagre, mas também que o vitriolo branco se produz quando o ácido sulfúrico diluído actua sôbre o zinco. LAVOISIER, tendo estudado este fenómeno, admitiu que a libertação de hidrogénio provem da decomposição da água, que toma parte na reacção, e cujo oxigénio se fixa sôbre o zinco; não é, pois, segundo êle, o zinco, mas sim o zinco oxidado, o óxido de zinco, que se une ao ácido sulfúrico. No ataque do cobre pelo ácido azotico, pelo contrário, o metal fixa o oxigénio não tirando-o à água, mas a uma parte do ácido, que dá por esta desoxidação vapores rutilantes, e o óxido de cobre assim formado une-se a uma outra parte do ácido nítrico para constituir um sal.

O papel do oxigénio na formação dos ácidos, dos óxidos, e dos saes, tendo sido assim reconhecido, podiam-se aplicar immediatamente os mesmos princípios às combinações químicas não oxigenadas: um sulfureto resulta da combinação do enxôfre com um metal; um fosforeto encerra um metal unido ao fósforo.

Tais são os fundamentos do novo sistema da química estabelecidos por LAVOISIER. Nas combinações, a atracção química (afinidade) exerce-se sempre entre dois constituintes simples ou

compostos; êstes atraem-se em virtude duma certa opposição de propriedades, que é neutralizada precisamente pelo facto da sua união. Tal é a *ideia dualistica*. Devia reinar por muito tempo na Sciência.

4. — A linguagem química era então uma colecção de palavras bizarras, sem regras e sem clareza. Impunha-se uma nomenclatura racional, que designasse pelo próprio nome a composição duma substância. Estabelecida, de harmonia com a nova teoria, por GUYTON de MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLLET, FOURCROY, conservou-se até aos nossos dias, quasi sem mudanças. As expressões ácido sulfuroso, ácido hiposulfuroso, peróxido de manganêsio, sulfato de chumbo, sulfito de potássio, datam dessa época.

5. — Como toda a teoria, o sistema de LAVOISIER, embora repousando sobre factos, não estava isento de hipóteses. Admitindo nos saes a distribuição do oxigénio entre o ácido e a base, preconcebiam-se um certo agrupamento de elementos, que não era susceptível de demonstração. A hipótese era contudo boa, porque se tinha mostrado fecunda.

Sabia-se que os alcalis e as terras, tais como a potassa, a soda, a cal, a alumina, tinham a propriedade de dar saes com os ácidos; êstes corpos, segundo LAVOISIER, eram bases, comparáveis aos óxidos. Mas tinham falhado completamente numerosos ensaios feitos com o fim de extrair delas os elementos metálicos. Foi pois grande a emoção quando em 1807 se soube da descoberta capital de DAVY <sup>1</sup>, que acabava de isolar os *metais alcalinos*, cujas afinidades eram tão poderosas, decompondo os alcalis pela corrente duma forte pilha. O facto foi confirmado por GAY-LUSSAC e THENARD, que até chegaram a reduzir a potassa e a soda, submetendo-as à acção do ferro a uma temperatura muito alta. Os outros metais: cálcio, magnésio, alumínio, etc., também viram a luz do dia, mas mais tarde.

Todas estas descobertas derivam duma ideia, a da constituição dos saes, exposta por LAVOISIER.

Sobre um outro ponto, contudo, a teoria estava em falso.

BERTHOLLET demonstrou que o hidrogénio sulfurado e o

---

Químico inglês (1778-1829). Professor em Londres.

ácido prússico, dotados de propriedades ácidas, eram ambos isentos de oxigénio, e fez-se ulteriormente a mesma observação para o ácido muriático (ácido clorídrico). Estes factos, primeiramente embaraçadores, foram aproveitados por DAVY para a edificação duma nova teoria geral, que explicava a neutralização das bases, tanto pelos hidrácidos como pelos oxácidos e que ainda se admite na nossa época.

## II

### As leis quantitativas. — A hipótese atómica.

1. — Enquanto que LAVOISIER estabelecia as bases da nova Química, um sábio alemão, WENZEL<sup>1</sup>, precisava os conhecimentos adquiridos sobre a composição dos saes. Dos seus estudos, que fôrão mais tarde desenvolvidos pelo seu compatriota RICHTER,<sup>2</sup> saiu a noção fundamental de que as razões ponderais segundo as quais os ácidos se combinam com os óxidos são completamente fixas. Além disso, a ideia da equivalência faz a sua aparição.

Mas faltava a interpretação teórica. Deriva ella dos trabalhos dum sábio inglêz, que dotou a sciência com «a concepção ao mesmo tempo mais profunda» e mais fecunda entre todas as que viram a luz do dia depois de LAVOISIER. «O nome dês sábio, DALTON<sup>3</sup>, é um dos maiores da Química» (WURTZ).

No seguimento das diferentes observações sobre a composição do gás dos pantanos e do gás oleificante, do gás carbónico, do óxido de carbono, dos compostos oxigenados do azoto, DALTON enunciou a regra seguinte: quando um corpo forma com um outro várias combinações, os diversos pesos dum dêles, se o outro se conserva constante, variam segundo razões numéricas simples: 1 para 2, 1 para 3, 2 para 3, 1 para 4, 1 para 5, et cetera. Tal é a lei das proporções multiplas (1803).

---

<sup>1</sup> Químico alemão (1740-1795).

<sup>2</sup> Químico alemão (1762-1807).

<sup>3</sup> Químico inglêz (1766-1844). Professor em Mauchester.

Uma descoberta tão considerável completava felizmente a de WENZEL e RICHTER. A fixedez das proporções definidas segundo as quais os ácidos e as bases se combinam era extensível aos corpos simples; e, além disso, ao facto das proporções definidas juntava-se o das proporções multiplas.

Espírito elevado e profundo, conseguiu DALTON interpretar estes factos por uma hipótese tão simples como arrojada. Retomando as ideias de LEUCIPO e DEMOCRITO, supõe elle que os corpos são formados por pequenas particulas indivisíveis, a que chama *átomos*, e que para cada espécie de matéria os átomos possuem um pêso invariável; a combinação resulta da justaposição dos átomos. A lei das proporções definidas e a das proporções múltiplas encontraram nesta teoria a explicação mais simples e mais satisfatória. As combinações entre átomos fazem-se em relações fixas e simples de números inteiros; as proporções definidas e as proporções múltiplas segundo as quais os corpos se combinam correspondem também aos pesos relativos dos seus átomos. DALTON escolheu como padrão do *pêso atómico* o átomo de hidrogénio.

É claro que o pêso duma combinação é igual à soma dos pesos dos seus átomos; e a molécula é a quantidade mais pequena que se pode conceber.

Os corpos compostos unem-se entre si segundo as mesmas leis que os corpos simples. Combinam-se por moléculas inteiras, em relações definidas e simples de números inteiros.

A teoria atómica foi vivamente combatida por BERTHOLLET<sup>1</sup>, do qual se conhecem investigações profundas sôbre a afinidade e sôbre as leis das acções recíprocas dos ácidos, das bases, e dos saes. BERTHOLLET negava o próprio facto das proporções definidas. A tése contrária era sustentada por PROUST<sup>2</sup>. Depois duma discussão memorável (1801-1808) esta grande lei fundamental em química saiu triunfante do debate. Devia ela vir a ter ulteriormente uma brilhante confirmação nas determina-

---

<sup>1</sup> Químico francês (1748-1822). Professor em Paris.

<sup>2</sup> Químico francês (1755-1826). Professor em Madrid.

ções de MARIGNAC <sup>1</sup>. STAS <sup>2</sup> e mais tarde nas altamente rigorosas de RICHARDS <sup>3</sup>. GUYE <sup>4</sup> etc.

2. — Pela mesma época um jovem sábio, apenas saído da Escola Politécnica, GAY-LUSSAC <sup>5</sup>, estudára as relações volumétricas segundo as quais os gases se combinam. Com HUMBOLDT notou ele que o oxigénio e o hidrogénio se unem, para formar a água, nas proporções exactas de 1 volume e 2 volumes. Generalizando esta observação, fez vêr, em 1809, que existia sempre uma *relação simples entre os volumes dos gases que se combinam*, assim como entre estes volumes e o da combinação tomada no estado gazoso.

A descoberta de GAY-LUSSAC teve imenso alcance. Se, com efeito, se aplica aos gases a hipótese de DALTON, não é evidente que os pesos de volumes iguais de gases que se combinam devem representar os pesos dos seus átomos? Desde que 1 volume de cloro se une a 1 volume de hidrogénio, 1 volume de cloro representa o pêso de 1 átomo de cloro, e 1 volume de hidrogénio o de 1 átomo de hidrogénio. Mas os pesos dos volumes eguaes de gases estão entre si como as suas densidades; deve pois existir uma relação simples entre as densidades dos gases e os seus pesos atómicos.

Um físico italiano, AVOGADRO <sup>6</sup>, tentou precisá-la, em 1811 numa concepção duma grande simplicidade, reproduzida por AMPÈRE em 1814. Todos os gases simples ou compostos encerram, num mesmo volume e sob a mesma pressão, o mesmo número de moléculas. Os pesos destas são proporcionais às densidades. Esta proposição implicava, como seria fácil de demonstrar, que as moléculas dos gases simples não são os átomos propriamente ditos, mas sim grupos de átomos unidos pela afinidade. Era feita, pois, pela primeira vez a distinção entre o átomo e

---

<sup>1</sup> Químico suíço (1817-1894). Professor em Genebra.

<sup>2</sup> Químico belga (1813-1891). Professor em Bruxelas.

<sup>3</sup> Químico americano, nascido em 1868. Professor na Universidade de Harvard.

<sup>4</sup> Químico suíço, nascido em 1862. Professor em Genebra.

<sup>5</sup> Químico francês (1778-1850). Professor em Paris.

<sup>6</sup> Físico italiano (1776-1856). Professor em Turim.

molécula. Contudo a confusão subsistiu durante muito tempo ainda, e foi causa, em grande parte, do descrédito que acolheu geralmente a hipótese. Esta nem por isso deixava de ser uma ideia forte e verdadeira. GERHARDT, o grande renovador da Química moderna, devia fazer dela mais tarde a base do seu sistema.

### III

O dualismo. — Os radicais. — A lei das substituições. — A teoria unitária. Função química e homologia. — Os tipos.

1. — Entra em scena o grande químico sueco BERZELIUS <sup>1</sup>. É a época em que, além dos metais alcalinos isolados por DAVY, surgem de todos os lados novos corpos simples. Depois do cloro, conhecido desde SCHEELE (1774) e caracterizado como elemento por DAVY, em 1810, são descobertos o iodo, em 1811, por COURTOIS <sup>2</sup> e o bromo, em 1826, por BALARD <sup>3</sup>. (O quarto elemento halogénico, o fluor, não foi isolado, senão muito mais tarde, por MOISSAN em 1886).

O crómio, vizinho do ferro, tinha sido descoberto por VAUQUELIN <sup>4</sup> em 1797. O alumínio é isolado por WÆHLER <sup>5</sup> em 1827, o magnésio por BUSSY <sup>6</sup> em 1829, etc.

O próprio BERZELIUS descobrira novos elementos, nomeadamente o selénio; mas dera sobretudo um forte impulso à teoria atômica, por determinações numerosas e exatas de pesos atômicos e pelas suas discussões teóricas.

Apoiando-se nas descobertas de GAY-LUSSAC interpretadas por AVOGADRO, distingue o átomo do equivalente; admite que a água é constituída por 2 átomos de hidrogénio e 1 de oxigénio, que as moléculas de cloro e de azoto são formadas por átomos unidos 2 a 2, e tira importantes deduções teóricas destas

---

<sup>1</sup> Químico sueco (1779-1848). Professor em Stockholmo.

<sup>2</sup> Industrial francês (1777-1838).

<sup>3</sup> Químico francês (1802-1876). Professor em Montpellier e em Paris.

<sup>4</sup> Químico francês (1763-1829). Professor em Paris.

<sup>5</sup> Químico alemão (1800-1882). Professor em Gættingen.

<sup>6</sup> Químico francês (1794-1882). Professor em Paris.

noções essenciais, que conservaram todo o seu valor daí para o futuro.

Numa outra ordem de ideias, institue a *notação química por símbolos* (K, Sb, H<sup>2</sup>O, SO<sup>3</sup>, . . .), sistema engenhoso e claro, que indica a composição atômica dos corpos, e ainda está em uso nos nossos dias.

A doutrina dualística reinava então nas ideias; BERZELIUS introduziu-a nas suas fórmulas, dando-lhe assim uma precisão nova. Representa, por exemplo, o sulfato de chumbo pela fórmula SO<sup>3</sup>, PbO, onde a individualidade do ácido e a da base apparecem lado a lado. Desenvolve o sistema, dando a conhecer os sulfuretos duplos e também os cloretos duplos.

2. — Se o dualismo se applicava sem dificuldade aos corpos minerais, era menos fácil fazer entrar nêle as ideias que então se possuíam sobre a constituição das substâncias orgânicas. Sabia-se que os princípios immediatos espalhados nos seres vivos encerravam 3 ou 4 elementos: o carbono, o oxigénio, o hidrogénio, aos quais muitas vezes se juntava o azoto. Conhecem-se ácidos e mesmo bases (nomeadamente a quinina e a cinchonina, extraídas das quininas por PELLETIER e CAVENTOU). Adoptando as ideias de LAVOISIER, BERZELIUS admitiu que os ácidos encerravam um *radical* hidrocarbonado (ás vezes também azotado) unido ao oxigénio (formilo, acetilo, etc.). Pela análise orgânica elemental e pela análise dos sais de chumbo e de prata, fixou a fórmulas dos principais ácidos orgânicos.

Pela mesma época, DUMAS e BOULLAY estudavam os «étere compostos» do álcool, em que reconheceram elementos dum ácido e que se aproximavam dos sais amoniacaes. BERZELIUS comparou-os aos saes propriamente ditos, e supõe neles a existência dum radical particular (chamado *etilo* por LIEBIG) unido a um átomo de oxigénio, como está o metal nos sais. O éter acético era assim o acetato de oxido do etilo. Mostra elle, além disso, que o éter clorídico é o cloreto de etilo, o éter ordinário o oxido de etilo, e o álcool o hidrato de etilo.

A teoria do etilo, ser imaginário, foi objecto de longos debates. A descoberta por GAY-LUSSAC do cyanogénio (1815), corpo composto formado por carbono e azoto, e que tem as características de um corpo simples, pleiteava em seu favor, e, ma

tarde, as do cacodilo, espécie de arsenieto de metilo, dotado duma potência de combinação extraordinária (BUNSEN, 1842) e do zinco-etilo (FRANKLAND, 1849) deviam dar-lhe um grande peso. Era a primeira tentativa de aproximação entre a Química orgânica e a Química mineral.

A concepção dos radicais teve um impulso importante em 1828. Dois químicos alemães, WÆLHER <sup>1</sup> e LIEBIG <sup>2</sup>, estudando a essência das amendoas amargas, descobriram um certo número de compostos oferecendo estreitos laços de parentesco com esta essência (aldeido benzoico) e também com o ácido do benjoin (ácido benzoico). Estas relações explicavam-se fácilmente pela hipótese dum radical, o *benzoiilo*, formado do carbono, hidrogénio e oxigénio, comum a estes vários corpos. A teoria do benzoiilo fez fortuna, por que tinha a característica das boas hipóteses.

3. — No entretanto, o dualismo, que havia penetrado na Química orgânica pela teoria dos radicais, tinha-se também estabelecido sólidamente na Química mineral pela *teoria electroquímica*. Em 1800, CARLISLE e NICHOLSON tinham decomposto a água por meio da pilha. Três anos depois, BERZELIUS e HISINGER deram a conhecer a acção decomponente da electricidade galvânica sobre um grande número de compostos químicos, principalmente sobre os saes. Estes trabalhos, que foram seguidos de perto pela descoberta dos metais alcalinos (DAVY), deviam mais tarde conduzir FARADAY <sup>3</sup> à lei dos equivalentes electroquímicos (massas de corpos postas em liberdade pelas mesmas quantidades de electricidade, 1833). Os estudos de BERZELIUS e HISINGER conduziam a novas ideias sobre a afinidade. BERZELIUS divide os corpos simples em corpos electronegativos e corpos electropositivos e admite que todó o corpo composto é formado de dois elementos ou grupos de elementos, um electropositivo e o outro electronegativo. Nos saes, por exemplo, os elementos juxtapostos do ácido e do óxido teem estados electricos opostos. As ideias de LAVOISIER recebiam pois uma brilhante confirmação.

<sup>1</sup> Químico alemão (1800-1882). Professor em Göttingen.

<sup>2</sup> Químico alemão (1803-1873). Professor em Giessen e Munich.

<sup>3</sup> Físico e químico inglês (1791-1867). Professor em Londres.

O dualismo estava no seu apogeu. Tinha contudo germens de fraqueza, pelos quais estava condenado a morrer.

4. — Surgiu um nova escola francesa com DUMAS<sup>1</sup>. A obra de DUMAS é considerável e dum interesse primordial. Limitar-nos-hemos a citar, entre tantos trabalhos, aqueles cuja influência foi decisiva sôbre os progressos das doutrinas. Especificaremos as suas investigações sôbre densidades de vapores, que trouxeram à química os mais ricos materiais para a discussão da hipótese de AVOGADRO.

Em 13 de Janeiro de 1834, numa memória lida à Academia das Ciências, DUMAS exprimiu-se assim: «O cloro possui o poder singular de se apoderar do hidrogénio de certos corpos e de o substituir átomo por átomo». Depois, LAURENT<sup>2</sup> comparando as propriedades do corpo clorado e do corpo primitivo, emitiu a hipótese de que o cloro ocupa no novo composto o lugar do hidrogénio, desempenhando neste corpo o mesmo papel.

Tal é a célebre *teoria das substituições*, que pouco a pouco devia chegar até a deslocar o próprio eixo da Química. Estabeleceu-se lentamente na Ciência; combatida com violência pelo mais poderoso contraditor, BERZELIUS, que não admitia que o cloro, elemento electronegativo, desempenhasse num composto o mesmo papel que o hidrogénio, elemento electropositivo. A teoria teve, em 1839, um bela confirmação na descoberta, por DUMAS, do ácido tricloraético, substância completamente comparável ao ácido acético, muito rica em cloro, e não apresentando contudo nenhuma das suas reacções.

Era um terrível golpe vibrado contra as ideias electroquímicas e o dualismo. Não podendo negar os factos, BERZELIUS interpretou-os à sua maneira. Mas arruinou o seu próprio sistema pelos seus exageros.

No campo contrário succediam-se as descobertas. Recordaremos as admiráveis investigações de LAURENT sôbre os produtos de substituição da naftalina, as de REGNAULT<sup>3</sup> sôbre os derivados clorados do éter clorídrico e do líquido dos Holandêses, as

<sup>1</sup> Químico francês (1800-1884). Professor em Paris.

<sup>2</sup> Químico francês (1807-1853). Professor em Bordeus.

<sup>3</sup> Físico e químico francês (1810-1878). Professor em Paris.

de MALAGUTI relativas à acção do cloro sôbre os éteres. Todas elas corroboraram a nova teoria. Além disto, esta foi engrandecida pela concepção, emitida primeiro por DUMAS, de que grupos de átomos, radicais compostos como o do ácido nítrico, se substituíam a corpos simples, tais como o hidrogénio.

A controvérsia durou aproximadamente até 1840, época em que a teoria encontrou um adepto tão poderoso quanto convicto, na pessoa de LIEBIG. MELSENS<sup>1</sup> ainda vinha reforçar a doutrina, conseguindo passar do ácido tricoloracético para o ácido acético pela *substituição inversa* do hidrogénio pelo cloro, e não era possível considerar estes dois ácidos como possuindo uma constituição diferente. A causa estava definitivamente ganha.

5. — A lei das substituições servia de base a uma primeira teoria das combinações orgânicas, formulada por LAURENT em 1837, a *teoria dos núcleos*. A constituição dos corpos era representada como um edifício no espaço; uma combinação era formada por um núcleo e por apêndices e constituía um todo, como um cristal. Já não restava nada da ideia dualística. As ideias dualística e electroquímica deviam contudo renascer e voltar a ser fecundas, cinquenta anos mais tarde, com a teoria da ionisação.

A teoria dos núcleos oferecia uma noção importante, que appareceu pela primeira vez: um agrupamento dos corpos orgânicos por séries segundo a natureza dos radicais. GMELIN<sup>2</sup> tomou-a para base do seu clássico tratado de química, mas sem conseguir fazê-la adoptar. Restam contudo alguns tipos d'este sistema, constituindo funções. A tentativa era engenhosa, mas prematura. Foi, contudo, fecunda.

6. — Os trabalhos de LAURENT criaram um discípulo, que se tornou um grande mestre. O jovem GERHARDT<sup>3</sup>, entrando na arena em que se disputava a sorte da Química, adoptou as suas ideias, para mais tarde lhe fornecer as próprias. Os seus nomes são inseparáveis.

GERHARDT possuía num alto grau o espírito de sistema e

---

<sup>1</sup> Químico belga (1814-1886). Professor em Bruxelas.

<sup>2</sup> Químico alemão (1788-1853). Professor em Heidelberg.

<sup>3</sup> Químico francês (1816-1856). Professor em Montpellier e Strasbourg.

como que uma intuição geral das coisas. Dominava o seu assunto (WURTZ). Inspirando-se na hipótese de AVOGADRO, de que presentia toda a significação profunda e a grande generalidade, começou por unificar todas as formulas químicas orgânicas ou minerais, comparando-as à da água, cuja molecula ocupa, no estado de vapor, o mesmo volume que uma molecula de hidrogénio, formada de dois átomos, ou sejam dois volumes. As formulas do alcool, do ácido acético e dos outros compostos orgânicos, que correspondiam, no sistema de BERZELIUS, a quatro volumes, foram assim reduzidas a metade. A hipótese de AVOGADRO tornava-se a pedra angular da doutrina química.

A nova maneira de formular não se podia conciliar, para um grande número de compostos, com as ideias dualísticas. Seja, por exemplo, o acetato de prata. A fórmula desdobrada de GERHARDT  $C^2H^3AgO^2$ , não contendo senão 1 átomo de metal, já não permitia encarar o sal como encerrando o óxido de prata  $Ag^2O$ , a menos que se considerasse que o único átomo de prata do acetato podia unir-se a meio átomo de oxigénio, suposição inadmissível. Aplicava-se a mesma observação a todos os saes formados pelos ácidos monobásicos, tais como os nitratos e os chloratos.

Generalizando as visitas de DUMAS e de LAURENT sobre as combinações orgânicas, e retomando as ideias emitidas anteriormente por DAVY e DULONG sobre a constituição dos saes, GERHARDT encarou, não somente os saes dos ácidos monobásicos, mas todos os saes, todos os ácidos e todos os óxidos da Química mineral como constituindo moleculas únicas, formadas por átomos alguns dos quais podem ser trocados por via de dupla decomposição. Ao dualismo opôz êle o ponto de vista unitário, ideia de compostos formados por substituição e não por adição de elementos. Quando o ácido nítrico  $NO^3H$  actua sobre o hidrato de potássio  $KOH$ , o potássio permuta-se com o hidrogénio do ácido, e daqui resulta o sal  $NO^3K$  e a água  $H^2O$ . Os ácidos e os saes oferecem assim a mesma constituição: os primeiros são saes de hidrogénio, e os segundos saes de metal. Uns e outros constituem um todo, um agrupamento único de átomos diversos, entre os quais se encontram um ou mais átomos de hidrogénio ou de metais que se podem permutar.

Estava, pois, fundada a teoria unitária. Graças à nova notação todas as fórmulas da Química mineral e da Química orgânica seriam de ora avante comparáveis.

7. — No entretanto as descobertas acumulavam-se, sobretudo na Química orgânica. Os trabalhos de DUMAS tinham precisado a noção essencial de *função química*. Ao lado dos ácidos, este grande químico tinha constituído, com PELIGOT, numa célebre memória sobre o álcool metílico (1835) que contem por assim dizer em germen toda a Química orgânica, a classe dos álcooes. Tinha descoberto a classe das amidas (1830), a que mais tarde se devia seguir a dos nitrilos (1847). Conhecia-se um certo número de outros corpos, mais ou menos isolados, e gosando de propriedades diversas. Faltava uma boa classificação.

Foi introduzida na ciência em 1843, pelos esforços de DUMAS e GERHARDT, uma ideia nova, muito fecunda, a das *séries homólogas*. Cada série compreendia os corpos da mesma função química, e as fórmulas diferiam entre si por  $\text{CH}^2$  ou um múltiplo de  $\text{CH}^2$ .

As duas noções de função química e de homologia tornaram-se as mais sólidas bases para a classificação das matérias orgânicas.

8. — Já não existia BERZELIUS. A teoria das substituições prevalecera mas tinha uma rival na dos radicais. Novas descobertas acarretaram a conciliação e a fusão das duas teorias numa nova doutrina, a dos *tipos*.

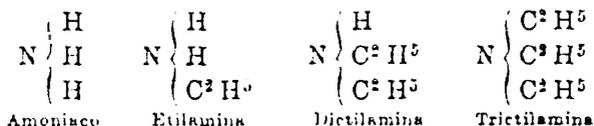
O ácido tricloraacético de DUMAS gosava das mesmas propriedades essenciais que o ácido acético. Os dois ácidos, apesar da sua diferença de composição, pertenciam pois ao mesmo *tipo químico*. A ideia era engenhosa e verdadeira.

O ano de 1849 viu uma grande descoberta, a dos *amoníacos compostos (aminas)* por WURTZ<sup>1</sup>. Este ilustre químico exprimiu a opinião de que se podiam considerar estes como o amoníaco em que o hidrogénio era substituído por radicais alcoólicos. Alguns meses mais tarde HOFMANN<sup>2</sup>, que acabava de descobrir

<sup>1</sup> Químico francês (1817-1884). Professor em Paris.

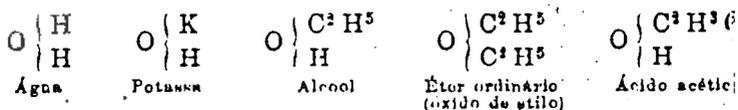
<sup>2</sup> Químico alemão (1818-1892). Professor em Bonn, em Londres e em Berlim.

a dietilamina e a trietilamina, acentuou ainda a ideia tip encarándo todas estas bases com o amoníaco em que 1, 2, 3 átomos de hidrogénio são substituídos por 1, 2 ou 3 radic alcoólicos (metilo, etilo, etc.). Exemplo: <sup>1</sup>



O *tipo amoníaco* estava criado. Será bom notar-se, qe teoria das substituições se apoderava dos radicais, sendo e considerados como grupos de átomos capazes de se combina a outros átomos por via de substituição, passando o resti molecula intacta dum dos compostos para o outro.

O movimento acelerou-se em 1851, data esta em que WILLIAMSON <sup>1</sup> descobriu os «*éteres mixtos*» (*éteres-oxid*) e in duziu na sciência o *tipo água*. WILLIAMSON compara a não sómente o álcool e os seus éteres, mas também os ácido hidroxidos e os saes. Exemplo:

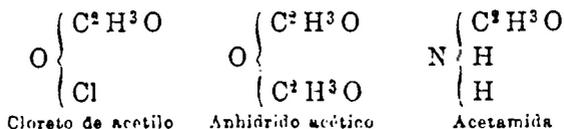


GERHARDT, que professava, com LAURENT, que a molécul hidrogénio e a do cloro são formadas de 2 átomos soldados ao outro, creou o *tipo hidrogénio* H.H. e o *tipo ácido clor* H.Cl. No primeiro incluiu os aldeidos, as acetonas, e um gr número de hidrocarbonetos. O tipo ácido clorídrico compree os cloretos, brometos e iodetos minerais e orgânicos. GERH deu, além disso, uma nova extensão ao tipo água, pela sua descoberta dos anidridos de ácidos orgânicos, aproximand dos cloretos de ácidos por CAHOUS <sup>2</sup> em 1846, e ao

<sup>1</sup> Químico inglês (1824-1904). Professor em Londres.

<sup>2</sup> Químico francês (1813-1891). Professor em Paris.

amoníaco reunindo-lhes as amidas. Exemplo:



Eram estas ideias novas e arrojadas. Aproximaram corpos de constituição molecular semelhante, e que contudo podiam diferir notavelmente pelas suas propriedades, segundo a natureza dos elementos que occupam um dado lugar na molecula. Colocavam-se no mesmo molde, para dar um exemplo particular-

mente interessante, a potassa  $\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{K} \end{array} \right.$  e o ácido hipocloroso  $\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$ .

Mas comparar não é confundir. Sabia-se bem que estes dois corpos continham igual número de átomos agrupados da mesma maneira; mas não bastaria o facto dum dêles conter cloro e o outro potássio para explicar a opposição de propriedades?

Reunindo um número enorme de compostos minerais e orgânicos em volta dum pequeno número de corpos muito simples, derrubando definitivamente as barreiras que o uso tinha estabelecido entre a Química mineral e a Química orgânica, a teoria dos tipos tinha realizado um grande progresso. Mas apresentava uma grande lacuna: tomando o radical composto, resto da molécula, limitava-se a transportar este bloco de átomos dum composto para o outro, sem se preocupar com a sua sorte. Ora há reacções em que, em vez de passar intacto, o radical sucumbe. Em poucas palavras, a teoria dos tipos, não tentando penetrar na constituição dos radicais, não esclarecia as coisas por completo. Contudo foi fecunda, porque provocou descobertas, e porque trouxe consigo o germen de importantes progressos. É na teoria dos tipos que tem as suas raizes a teoria da atomicidade ou da valência, que ainda está em voga nos nossos dias.

## IV

A atomicidade. — Teoria da valência. — A estrutura molecular.

A isomeria

1. — GRAHAM <sup>1</sup>, pelas suas clássicas investigações sobre ácidos fosfóricos, tinha introduzido na Ciência a noção de *ácidos polibásicos*, paralela à das bases poliácidas de BERZELIUS. Os ácidos cuja molécula é constituída de tal forma que lhes basta para ficarem saturados, um só equivalente duma certa base outros ácidos exigem 2, ou 3, etc. As moléculas destes ácidos não têm o mesmo valor, não são, pois, equivalentes; as suas capacidades de combinação estão entre si como os números 2, 3, etc. O ácido nítrico é monobásico, o ácido sulfúrico bibásico, o ácido fosfórico ordinário tribásico. Uma molécula de ácido sulfúrico, em presença da potassa, vale duas de ácido nítrico, e a do ácido fosfórico vale três.

Na mesma ordem de ideias foi esclarecido um facto importante por BERTHELOT <sup>2</sup> em 1854. Demonstrou êle, numa memória célebre, que a glicerina, cujo carácter alcoólico deriva dos antigos e admiráveis trabalhos de CHEVREUL <sup>3</sup> sobre saponificação dos corpos gordos, era capaz de se unir a 1, 2 ou 3 moléculas de ácido monobásico, para formar éteres por eliminação de 1, 2 ou 3 moléculas de água; o éter triesteárico idêntico à estearina natural. Estavam pois descobertos os *álcools poliatômicos*.

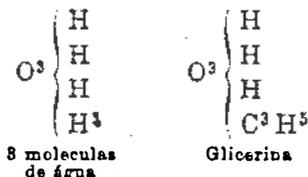
Foi dada por WURTZ uma boa interpretação da nova noção. Encarou a glicerina  $C^3H^5O^3$  como um álcool contendo 3 átomos de hidrogénio substituíveis por 3 radicais (estearilo, etc.) retomando uma ideia de WILLIAMSON, que considerava o ácido sulfúrico como derivado, na teoria dos tipos, de 2 moléculas de água, por substituição do radical bibásico sulfurilo a 2 átomos de hidrogénio, fez derivar a glicerina de 3 moléculas de á

<sup>1</sup> Químico Inglês (1805-1869). Professor em Londres.

<sup>2</sup> Químico francês (1827-1907). Professor em Paris.

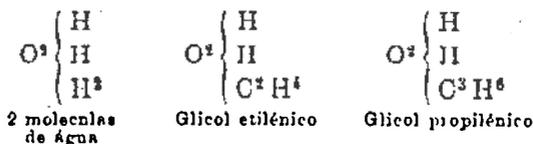
<sup>3</sup> Químico francês (1786-1889). Professor em Paris.

pela substituição do radical tribásico glicerilo  $C^3H^5$  (*sic*) a 3 átomos de hidrogénio:



O radical glicerilo  $C^3H^5$  encerrava menos 2 átomos de hidrogénio do que o radical *propilo*  $C^3H^7$ ; e como êste podia substituir-se a 1 átomo de hidrogénio, o glicerilo devia poder substituir 3; a capacidade de substituição do glicerilo era pois tripla do propilo. Assim nasceu a noção de *atomocidade*, que representava o grau de saturação dos radicais.

Estas ideias não tardaram a receber uma confirmação peremptoria. Para formar um éter saturado, o álcool  $C^2H^6O$  não precisa de mais que uma molécula de ácido monobásico, enquanto que a glicerina precisa de 3; deve, pois, existir, entre o álcool e a glicerina, um corpo intermediário, capaz de eterificar 2 moléculas de ácido. Tal é o raciocínio que conduziu WURTZ, em 1856, à descoberta dos *álcooes diatómicos*. Obteve o primeiro termo a partir do etileno  $C^2H^4$ , que encerra 1 átomo de hidrogénio de menos que o radical monovalente etilo  $C^2H^5$ . Tratando o dibrometo  $C^2H^4Br^2$  pelo acetato de prata, forma-se um composto diacético, que sob a acção da potassa, fornece o álcool diatómico previsto:  $C^2H^6O^2$ , a que WURTZ chamou *glicol*. Êste processo sintético oferece um carácter geral. Foram assim preparados diversos álcooes diatómicos. Todos êles derivam, segundo a teoria dos tipos, de 2 moléculas de água. Exemplo:



Mas eis aqui um desenvolvimento importante: WURTZ relaciona com os álcooes diatómicos não sómente os derivados em que o radi-

cal diatómico fica intacto (éteres), mas também os seus produtos de oxidação, em que o radical foi modificado pela substituição de 1 ou 2 átomos de oxigénio a 2 ou 4 átomos de hidrogénio. O glicol etilénico  $C^2H^6O^2$  conduz assim ao ácido glicólico  $C^2H^4O^3$ , ácido monobásico, e ao ácido oxálico  $C^2H^2O^4$ , ácido bibásico, aumentando a basicidade com o número de átomos de oxigénio do radical modificado; o glicol propilénico  $C^3H^8O^2$  conduz ao ácido láctico  $C^3H^6O^3$ , ácido monobásico. O ácido glicólico e o ácido láctico possuem ao mesmo tempo uma função ácido e uma função álcool: são corpos de *função mixta*.

Estes factos oferecem uma grande importância sob ponto de vista da classificação dos compostos orgânicos. A atomocidade dos álcooes, a cada um dos quais se liga um cortejo completo de compostos (carbonetos, aldeidos, ácidos, etc.), tornou-se até certo ponto a base destes compostos; e esta base foi singularmente engrandecida pelas belas investigações de BERTHELOT sobre a manite e a dulcite, que elle caracterizou como álcooes hexatômicos, e sobre diversas outras matérias assucaradas, cuja natureza de álcooes poliatômicos também reconheceu.

Agrupam-se as matérias por séries homólogas, cujos termos successivos tem a mesma função química, e por famílias, que comprehendem todos os corpos providos ou derivados do mesmo radical.

Até aqui a noção de atomocidade ou capacidade de combinação só era relativa aos radicais. Bastava dar um passo para aplicar aos próprios elementos. Como os radicais compostos com efeito, os átomos dos corpos simples diferiam entre si também pela capacidade de combinação. Um dado átomo de metal não pode unir-se senão a 1 átomo de cloro, outro apodera-se de 2, outro de 3, outro de 4 e assim successivamente, para formarem um cloreto *saturado*. Semelhantes desigualdades são inerentes à própria natureza dos átomos. Esta noção essencial domina ainda agora toda a Sciência.

ODLING<sup>1</sup>, com respeito ao hidrato de bismuto, tinha sido levado a considerar o átomo deste metal como equivalente

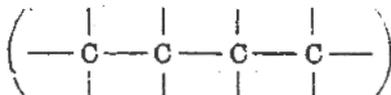
---

<sup>1</sup> Químico inglês, nascido em 1829. Professor em Oxford.

3 átomos de hidrogénio. Ia em bom caminho. Mas ficava por effectuar o progresso decisivo.

2. — KEKULÉ <sup>1</sup> em 1858 enunciou a ideia de que o átomo de carbono era tetratômico, ou, como hoje se diz, *tetravalente*. Foi levado a isto pela observação de que, nos compostos orgânicos mais simples, 1 átomo de carbono está sempre ligado a uma soma de átomos equivalentes a 4 átomos de hidrogénio. Dá-se isto no gás dos pântanos CH<sup>4</sup>, no percloroeto de carbono CCl<sup>4</sup> e nos compostos intermediários encerrando ao mesmo tempo cloro e hidrogénio. Estes dois elementos equivalem-se, porque se substituem átomo por átomo; e, nos compostos de que se trata, a sua soma é sempre igual a 4; se se tomar por unidade a sua capacidade de combinação, dir-se há que são ambos *monovalentes*. Da mesma forma, no gás carbónico CO<sup>2</sup> os 2 átomos de oxigénio, *bivalentes*, estão unidos a 1 só átomo de carbono tetravalente.

KEKULÉ juntou a esta proposição fundamental uma segunda, não menos essencial: os átomos de carbono podem *soldar-se entre si*, para formar *cadeias*, cujos élos ou anéis estão presos uns aos outros por uma parte da fôrça de combinação; a outra parte fica disponível para poder atraír e fixar outros elementos, que se agrupam em torno dos átomos de carbono; estes constituem o esqueleto sólido da combinação, e os átomos de hidrogénio, de cloro e de oxigénio que se ligam a estes são como que apêndices:



Não poderíamos deixar de referir-nos a ideias análogas que foram emitidas na mesma época, além de KEKULÉ, por COUPFR <sup>2</sup>.

Está nelas uma grande e bela concepção, que dá conta da complicação das moléculas orgânicas e permite conceber a sua estrutura. Se os átomos de carbono se podem acumular em tão grande número nas moléculas orgânicas, é porque são dota-

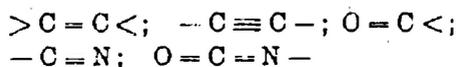
<sup>1</sup> Químico alemão (1829-1896). Professor em Bonn.

<sup>2</sup> Químico inglês (1831-1892).

dos do poder de se soldarem indefinidamente uns aos outros. Esta propriedade imprime às inúmeras combinações do carbono um cunho particular e à Química orgânica a sua fisionomia, tão diferente da Química mineral.

Os átomos dos outros elementos podem também soldar-se entre si, mas em muito menor escala. Na molécula de hidrogénio  $H-H$  os dois átomos estão soldados um ao outro, trocando mutuamente a sua única *valência*, e aplica-se a mesma observação à molécula de cloro  $Cl-Cl$ . No que respeita ao oxigénio, se se deve considerar na realidade que os dois átomos bivalentes, na molécula  $O_2$  estão saturados mutuamente por uma *dupla ligação* ( $O=O$ ) trocando entre si as suas duas valências, os factos levam-nos a admitir que 2 átomos de oxigénio podem também unir-se por uma ligação simples, restando a cada um dêles uma outra valência disponível, que poderá servir para fixar um átomo de hidrogénio (por exemplo, o corpo correspondente  $HO-OH$  não é senão a água oxigenada, descoberta por THÉNARD<sup>1</sup> em 1818) ou dum outro elemento monovalente. Vê-se, pois, que sómente os átomos polivalentes é que podem, depois de terem gasto parte da sua força de combinação para se unirem entre si, conservar a outra parte para fixarem outros elementos.

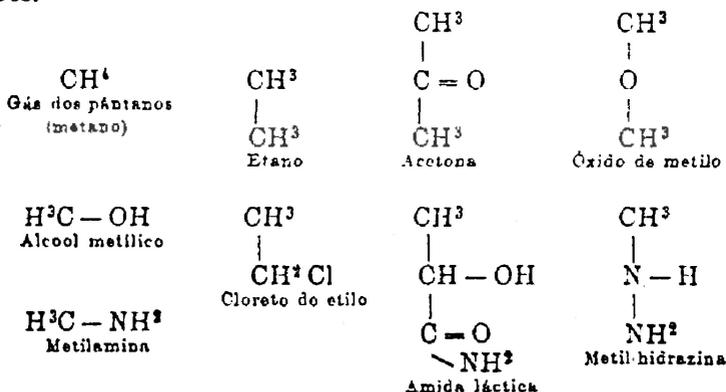
Uma outra observação importante é a possibilidade, para os átomos polivalentes em geral, de se unirem por ligações múltiplas, quer entre si, como acabámos de vêr na molécula de oxigénio, quer com outros átomos polivalentes, podendo as valências disponíveis fixar outros átomos monovalentes ou polivalentes:



Todas estas considerações tem a sua applicação quando se estuda o agrupamento dos átomos nas combinações complexas, e mais particularmente nos compostos orgânicos. Os elementos ordinários destes últimos são o carbono (tetravalente), o hidrogénio (monovalente), o oxigénio (bivalente) e o azoto (trivalente).

<sup>1</sup> Químico francês (1777-1857). Professor em Paris.

O carbono, o oxigénio e o azoto podem servir de ligação entre um radical, um resto de molécula como o etilo, e átomos anexos, ou entre dois restos, que soldam um ao outro. Podem conceber-se, e encontram-se, com efeito, todas as espécies de combinações.



Assim, podem aumentar as moléculas orgânicas, não só pela união do carbono ao carbono, mas também por meio do oxigénio ou outros elementos polivalentes, soldando-se entre si ou ao carbono, arrastando estes elementos polivalentes um cortejo de átomos mais ou menos numeroso.

Entre os químicos que mais contribuíram para o desenvolvimento destes princípios, convem notar **BOUTLEROW**<sup>1</sup>, **ERLENMEYER**<sup>2</sup>, **WURTZ** e **FRIEDEL**<sup>3</sup>. A expressão tão precisa de estrutura molecular é de **BOUTLEROW**.

3.— Uma outra concepção, extremamente engenhosa e fecunda, foi ainda formulada em 1865 por **KEKULÉ**. Este ilustre químico fez da benzina o fulcro duma multidão de substâncias que compõem, em razão das propriedades odoríferas da sua maior parte, a chamada *série aromática*, bem distinta da *série* chamada gorda, que compreende em particular os corpos gordos, e que deriva do gás dos pântanos.

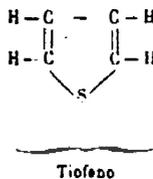
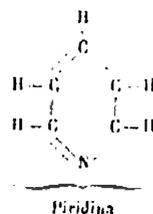
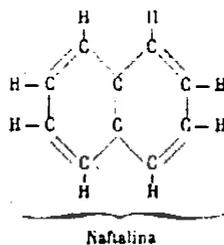
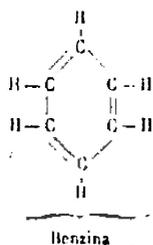
**KEKULÉ** representava a benzina  $\text{C}^6\text{H}^6$  por uma cadeia fechada

<sup>1</sup> Químico russo (1825-1880). Professor em Petrogrado.

<sup>2</sup> Químico alemão (1825-1909). Professor em Munich.

<sup>3</sup> Químico francês (1832-1899). Professor em Paris.

de 6 átomos de carbono (hexágono), dos quais cada um trocava com os seus dois vizinhos 1 e 2 valências. Os corpos da série aromática derivam desta por substituição dos átomos de hidrogénio por átomos ou radicais diversos. Outras cadeias fechadas análogas, comportando ou não duplas ligações, e podendo, além disto, conterem outros átomos polivalentes que não o carbono, tiveram o sucesso merecido, principalmente as que foram propostas por ERLÉNMEYER para a naftalina (1866), por KÖERNER<sup>1</sup> para a piridina (1870), por VICTOR MEYER<sup>2</sup> para o tiofeno (1863):



O conjunto de todos estes compostos de cadeia fechada constitue a *série* chamada *cíclica*, em oposição à *série acíclica* (série gorda), que compreende os corpos de cadeia aberta.

4. — Observa-se muitas vezes o facto de dois corpos apresentarem exactamente os mesmos átomos e no mesmo número na sua molécula, e não serem contudo idênticos. É o fenómeno da *isomeria*, cujo primeiro exemplo foi constatado por LIEBIG em 1822 (ácidos fulminico e ciânico), e do qual um dos casos mais interessantes foi o descoberto por ARMAND GAUTIER<sup>3</sup> em 1866 (car-

<sup>1</sup> Químico italiano, nascido em 1839. Professor em Milão.

<sup>2</sup> Químico alemão (1848-1897). Professor em Heidelberg.

<sup>3</sup> Químico francês, nascido em 1837. Professor em Paris.



LE BEL<sup>1</sup> e VAN'THOFF<sup>2</sup>. Estas concepções receberam posteriormente importantes desenvolvimentos (WALDEN<sup>3</sup>, POPE<sup>4</sup>, etc.) e serviram de guia a uma multidão de investigações do mais alto interesse para o conhecimento da constituição das substâncias orgânicas, e das suas relações com os fenómenos da vida.

É preciso acrescentar, além disto, que foram observadas outras espécies de isomerias no espaço (BÆYER<sup>5</sup>, WISLICENUS<sup>6</sup>) e que todas estas ideias foram aplicadas com pleno sucesso ao estudo dos compostos minerais por WERNER<sup>7</sup>, ao qual devemos, além destes, notáveis progressos acérca da teoria da valência.

A doutrina atômica de que esta teoria constitui, com os seus prolongamentos estereoquímicos, uma expressão palpável, permite também, dada uma imagem objectiva dos fenómenos químicos, interpretá-los e prevê-los. Também se pode afirmar afoitamente que ela constitui para o químico um tal instrumento de trabalho, como nunca a especulação teórica produziu outro tão universalmente poderoso e fecundo nas sciências da Natureza.

É que aparentemente a hipótese de DALTON, que constitui a sua base, devia encerrar muito de verdade. Com efeito, a *realidade molecular* é já agora e de ora avante coisa adquirida (RUTHERFORD, PERRIN). Contam-se hoje, pesam-se e medem-se as dimensões dos átomos e das moléculas, seguindo-se todos os seus movimentos: conformação brilhante feita pelos físicos das ideias precoces dos químicos.

## V

### A síntese química

1. — Pela época em que a doutrina atômica entrava no período decisivo e fecundo da sua evolução, reinava ainda nos espíritos

---

<sup>1</sup> Químico holandês (1852-1911). Professor em Utrecht, em Amsterdam e em Berlim.

<sup>2</sup> Químico russo, nascido em 1863. Professor em Riga.

<sup>3</sup> Químico inglês, nascido em 1870. Professor em Manchester e em Cambridge.

<sup>4</sup> Químico alemão (1836-1916). Professor em Munich.

<sup>5</sup> Químico alemão (1835-1902). Professor em Leipzig.

<sup>6</sup> Químico suíço (1866-1919). Professor em Zurich.

uma ideia preconcebida, inteiramente falsa, cuja persistência poderia ter sido de natureza a paralisar, em grande escala, o desenvolvimento da Química orgânica. Existia a convicção geral de que as substâncias especiais, que se encontram nos órgãos dos animais e dos vegetais, nasciam aí sob a acção duma força particular, a *força vital*, e que nunca o homem seria capaz de as constituir íntegramente por si, partindo dos corpos simples que as constituíam. Existia pois uma barreira, julgada inexpugnável, entre a Química mineral e a Química orgânica. Foi contudo dado o primeiro assalto vitorioso em 1828 por WÆHLER, que, aquecendo o cianato de amoníaco, converteu êste sal em urea, essa matéria azotada que ROUELLE junior tinha descoberto na urina cinquenta anos antes. E mais tarde, em 1845, KOLBE<sup>1</sup> preparou também duma maneira inteiramente artificial o ácido acético. Mas estes dois casos, que ficaram isolados, eram considerados como fortuitos, e, salvo alguns contraditores arrojados, continuava a admitir-se que só a célula viva podia elaborar os corpos orgânicos.

Estava reservado a BERTHELOT dar os golpes decisivos por admiráveis sínteses (1854-1867). Primeiro que tudo conseguiu preparar, por meio de ácidos gordos e de glicerina, produtos semelhantes em tudo aos corpos gordos naturais. Contudo, como todas estas matérias provinham de órgãos vegetais e animais, as sínteses, na realidade, não eram senão parciais, como muitas outras ulteriores, principalmecte as da cocaína (MERCK<sup>2</sup>, 1888), da quinina (GRIMAUX<sup>3</sup>, 1894) e da canfora (BERTHELOT; HALLER<sup>4</sup>, 1896).

Mas eis aqui a série decisiva. Segundo a vontade de BERTHELOT as forças físicas: luz, calor e electricidade, determinaram os elementos a juntar-se para formarem compostos orgânicos: hidrocarbonetos, álcooes, ácidos etc., como já se sabiam juntar para o caso dos compostos minerais. Recordemos, para assinalar algumas etapas particularmente gloriosas, a síntese do álcool

---

<sup>1</sup> Químico alemão (1818-1884). Professor em Leipzig.

<sup>2</sup> Químico alemão.

<sup>3</sup> Químico francês (1835-1900). Professor em Paris.

<sup>4</sup> Químico francês, nascido em 1849. Professor em Paris.

(1854), da essência de mostarda (1855), do ácido fórmico (1856), do álcool metílico (1857), do acetileno (1862), da benzina (1866) e do ácido oxálico (1867).

A ideia da força vital já tinha feito a sua época. De ora avante podiam-se preparar artificialmente todas as substâncias próprias dos vegetais e animais. Os mais diversos princípios viram uns após outros realizar a sua síntese nesta epopéia triunfal: o ácido tartarico (PERKIN <sup>1</sup>, 1861; JUNGFLEISCH <sup>2</sup>, 1873); a alizarina, matéria corante da ruiwa (GRAEBE <sup>3</sup> e LIEBERMANN <sup>4</sup>, 1869); o indigo, outra matéria corante natural (BAEYER, 1869); a vanilina, perfume da baunilha (TIEMANN <sup>5</sup> e de LAIRE <sup>6</sup>, 1875); a conicina, alcaloide da cicuta (LADENBURG <sup>7</sup>, 1886); a glucose ou açúcar de uvas e a levulose ou açúcar de frutos (FISCHER <sup>8</sup>, 1890); a cafeína e a teobromina, alcaloides do chá, do café, e do cacau (FISCHER, 1895-1897); a atropina, alcaloide da beladona (WILLSTÄTTER <sup>9</sup>, 1902); a nicotina, alcaloide do tabaco (PICTET <sup>10</sup>, 1904). Até as matérias albuminoides, de que se conhece a grande complexidade molecular e sobre cuja natureza os clássicos trabalhos de SCHUTZENBERGER <sup>11</sup> deram tão preciosas indicações, foram imitados pela síntese, senão reproduzidas em toda a identidade (FISCHER, 1901-1914).

Os resultados práticos seguiram de perto estes magníficos trabalhos. É sobre a sua impulsão que foi criada a indústria tão poderosa dos compostos orgânicos. Em que altura estaria hoje a fabricação dos medicamentos químicos, dos perfumes sintéticos e das matérias corantes artificiais, se alguns arrojados pioneiros, tendo tido fé, como BERTHELOT, na unidade das forças

---

<sup>1</sup> Químico inglês (1838-1907).

<sup>2</sup> Químico francês (1839-1910). Professor em Paris.

<sup>3</sup> Químico alemão, nascido em 1841. Professor em Genebra.

<sup>4</sup> Químico alemão, nascido em 1842. Professor em Berlim.

<sup>5</sup> Químico alemão, (1848-1899). Professor em Berlim.

<sup>6</sup> Químico francês (1837-1909). Industrial.

<sup>7</sup> Químico alemão (1842-1911). Professor em Breslau.

<sup>8</sup> Químico alemão (1852-1919). Professor em Berlim.

<sup>9</sup> Químico alemão, nascido em 1872. Professor em Zurich e em Berlim.

<sup>10</sup> Químico suíço, nascido em 1867. Professor em Genebra.

<sup>11</sup> Químico francês (1829-1897). Professor em Paris.

da Natureza, não tivessem tentado rivalisar com ela até nos produtos da célula viva?

2. — O desenvolvimento da Química orgânica, no decorrer da metade do século passado, foi verdadeiramente prodigioso. As bases da Ciência: a doutrina atômica e a síntese, eram sólidas, podia-se edificar sobre elas; e, para explorar o terreno ilimitado conquistado pelo gênio dos inovadores, eram permitidas todas as audácias. Após longo tempo gasto em semear, obtinha-se finalmente a colheita.

Durante a ceifa, apareceram poderosos instrumentos de acção que facilitaram em grande escala a tarefa dos trabalhadores. Nesta ordem de ideias, ainda se observam em todo o seu relevo três descobertas célebres: o método do cloreto de alumínio de FRIEDEL e CRAFTS<sup>1</sup> (1877), os processos catalíticos de SABATIER<sup>2</sup> e SENDRENS (1897) e de SABATIER e MAILHE, e os métodos de síntese baseados no emprego dos compostos organo-halogeno-magnésicos de GRIGNARD<sup>3</sup> (1901). Convém notar ainda, como agentes de reacção postos em uso duma maneira regular, a energia eléctrica (electroquímica), a luz solar (CIAMICIAN, PATILNO), a luz ultra-violeta (DANIEL BERTHELOT), as diastases (BOURQUELOT, BERTRAND).

Os progressos da Química mineral foram na ordem da síntese muito menos rápidos. É que a Química orgânica é a Química do carbono, que parece como que uma espécie de proteu químico; porque nenhum corpo simples é dotado duma maleabilidade semelhante à d'este elemento. Contudo descobriram-se, entre alguns outros elementos (silício, cobalto, platina), aptidões riais para a condensação molecular. É verosimil que ainda outros as possuam também, e que sómente estejam por descobrir as condições favoráveis. Como na Química orgânica, na Química mineral, o dominio da síntese e das metamorfoses da matéria deve ser ilimitado.

---

<sup>1</sup> Químico americano (1839-1917).

<sup>2</sup> Químico francês, nascido em 1854. Professor em Toulouse.

<sup>3</sup> Químico francês, nascido em 1871. Professor em Nancy e em Lyão.

## VI

## O calor e a afinidade. — A mecânica química

1. — A síntese, que se pode definir, na mais vasta acepção química do termo, a formação de moléculas novas por meio de moléculas mais simples, é um dos objectos mais sedutores da Química, pelo sentimento que dá do poder criador do homem. Os fenómenos de decomposição e de análise nem por isso oferecem interêsse menos elevado, e a sua observação conduziu a importantes descobertas. A êste respeito, o estudo da acção-decomponente do calor mostrou-se particularmente fecundo.

Duma maneira geral, a elevação de temperatura tende a abalar as forças da afinidade. Todos os corpos orgânicos são destrutíveis pelo calor. Conseguiu-se decompor igualmente a maior parte dos compostos minerais, e é provável que os mais refratários não resistam a uma temperatura suficientemente elevada. É mesmo verosimil que as moléculas dos corpos simples, como o hidrogénio, o oxigénio e o azoto, formadas de 2 átomos, sejam susceptíveis de se separarem em átomos livres; foi já observado um desdobraimento semelhante para os casos do cloro, do bromo e do iodo.

Para um grande número de substâncias, não se pode atingir a temperatura de ebulição sem que elas se decomponham. Esquecendo ou conhecendo mal este facto, negou-se a exactidão da hipótese de AVOGADRO, à qual se julgava ter encontrado excepções, e que assim foi submetida à mais temível prova. Saiu dela vitoriosa em seguida a uma discussão memorável, que se travou há uns sessenta anos entre os maiores vultos da Sciência. Hoje é chamada a *Lei de AVOGADRO*, e constitui um dos fundamentos da Química.

2. — Estudando a marcha destas reacções de decomposição por elevação de temperatura, constatou-se que umas não são reversíveis (reconstituição impossível do composto por variação inversa das condições físicas), e outras o são (reconstituição do composto por regresso progressivo às condições de temperatura e pressão iniciais). Neste último caso, a tendência do composto

para se desdobrar sob a acção do calor é contrariada pela tendência inversa dos produtos libertados, para se unirem novamente. Resulta daqui uma espécie de *equilíbrio movel* entre as moléculas intactas e as que resultam da sua decomposição. É o fenómeno capital da *dissociação*, descoberto por SAINTE-CLAIRE-DEVILLE <sup>1</sup> em 1857. Criava-se assim uma sciência nova, a *mecânica química*.

Empreenderam-se experiências metódicas: as de BERTHELOT e PÉAN de SAINTE-GILLES sôbre a eterificação, e as de LEMOINE <sup>2</sup> (1871) sôbre a dissociação do ácido iodídrico, destacam-se entre as mais importantes. Conduziram a três leis gerais: a «lei da acção de massa» (GULDBERG <sup>3</sup> e WAAGE, 1864); a «lei da fâses» enunciada por GIBBS <sup>4</sup> em 1878; e a «lei do deslocamento de equilíbrio», formulada com toda a sua generalidade por LE CHATÉLIER <sup>5</sup> em 1884. Outros sábios (BERTHELOT, VAN'T HOFF, BAKHUIS-ROOZBOOM <sup>6</sup>, DUHEM <sup>7</sup>, NERNST <sup>8</sup>, etc.), executaram igualmente trabalhos importantes dentro destes domínios.

É a afinidade que entra em jogo em todos estes fenómenos, e, se se ignora a sua natureza íntima, conhecem-se pelo menos as suas relações com a energia (a afinidade é medida pela energia utilisável do sistema reagente).

Os nossos principais conhecimentos em Termoquímica são obra de THOMSEN <sup>9</sup> e de BERTHELOT, e no mesmo domínio deve-se também muito a DUHEM e a NERNST.

Recordemos, além disto, que a teoria dos explosivos é devida a BERTHELOT e a VIEILLE <sup>10</sup>.

<sup>1</sup> Químico francês (1813-1881). Professor em Paris.

<sup>2</sup> Químico francês, nascido em 1841. Professor em Paris.

<sup>3</sup> Químico norueguês, (1836-1902). Professor em Cristiania.

<sup>4</sup> Físico americano (1839-1903). Professor em Yale.

<sup>5</sup> Químico francês, nascido em 1850. Professor em Paris.

<sup>6</sup> Químico holandês (1854-1907).

<sup>7</sup> Físico francês (1861-1916). Professor em Bordeus.

<sup>8</sup> Físico alemão, nascido em 1864. Professor em Goettingen e em Berlim.

<sup>9</sup> Químico dinamarquês (1826-1908). Professor em Copenhague.

<sup>10</sup> Engenheiro francês, nascido em 1854. Professor em Paris.

## VII

## As soluções. — Os iões

1: — Foi pelo estudo dos gases que se descobriram as principais leis da Química. O estado gazoso, com efeito, é o mais simples, e a matéria neste estado mostra-se, por assim dizer, em toda a sua nudez.

GAY-LUSSAC foi o primeiro a fazer notar que o estado de dissolução não era sem analogia com o estado gazoso. Os corpos dissolvidos e os corpos gazosos são, com efeito, quer um quer outros, matéria no estado diluído. Com efeito, o estudo das soluções conduziu, nestes últimos tempos, a resultados que justificam a aproximação de GAY-LUSSAC. Este estudo é do mais alto interesse para o desenvolvimento geral dos nossos conhecimentos sobre os fenómenos físico-químicos.

Pela medida da temperatura de congelação de grande número de soluções (*crioscopia*), que é sempre mais baixa que a do dissolvente, RAOULT<sup>1</sup> estabeleceu, em 1882, que todas as moléculas, qualquer que seja a sua natureza e o seu peso, produzem o mesmo abaixamento do ponto de congelação (abaixamento molecular), e que somente o número das moléculas é que intervém no fenómeno. Pode notar-se que esta lei de equivalência frigorífica das diferentes moléculas em solução recorda, até certo ponto, uma outra lei de equivalência, que é aquela a que se podia chamar térmica, dos diferentes átomos possuindo a mesma capacidade para o calor (DULONG e PETIT).

Aproximando os resultados de RAOULT dos trabalhos de PFEFFER<sup>2</sup> (1887) sobre a *pressão osmótica* dos corpos em solução, a qual é comparável à força elástica dos gases, VAN'T HOFF, em 1886, pôde dar uma interpretação geral dos fenómenos, provando que eles são regidos pela lei de AVOGADRO. Manifestava-se assim a analogia íntima entre os gases e as soluções. VAN'T HOFF forneceu, além disso, uma fórmula termodinâmica permitindo

---

<sup>1</sup> Químico francês (1832-1901). Professor em Grenoble.

<sup>2</sup> Botânico alemão, nascido em 1845. Professor em Tubínga e em Leipzig.

alcular os abaixamentos moleculares em função da temperatura absoluta de fusão do solvente e do seu calor latente de fusão.

RAOULT formulou também, em 1887, para o abaixamento das ensões de vapor das soluções (*tonometria*), uma lei de equivalência das diferentes moléculas análoga à que se refere aos abaixamentos crioscópicos. O estudo termodinâmico do fenómeno foi igualmente feito por VAN'T HOFF.

A aplicação destas duas leis conduziu a dois novos métodos de determinação dos pesos moleculares. Estes são preciosos para os casos, muito freqüentes nos compostos orgânicos naturais, de grandes moléculas, que geralmente não podem ser volatilizadas sem decomposição, e às quais, por este facto, o método das densidades de vapor é inapplicável. Permittem elles, em particular, estudar o grau de condensação de moléculas que se originaram pela adição de umas às outras de moléculas idênticas mais simples (*Polymeria*; BERZELIUS, 1831).

2. — RAOULT encontrou nos seus estudos crioscópicos e tonométricos anomalias notáveis. Os electrólitos (ácidos, bases, sales) não, quando observados em solução na água, algarismos inferiores, e várias vezes muito inferiores mesmo, ao valor real do peso molecular. Em 1887, ARRHENIUS<sup>1</sup> fez entrar estas excepções na regra, supondo que a água dissocia mais ou menos completamente o electrólito em *iões* (átomos ou grupos de átomos carregados de electricidade) positivos e negativos, e que cada um livre se comporta, sob ponto de vista crioscópico e tonométrico, como uma molécula completa.

A teoria da ionisação, muito arrojada, recebeu muitas verificações experimentais. Foi duma grande fecundidade, suscitando um número considerável de trabalhos. OSTWALD<sup>2</sup> pode, com successo, aplicar aos iões as leis da mecânica química.

## VIII

### A lei periódica. — Os elementos inertes. — A radioactividade

1. — Desde que LAVOISIER fundou a Química sôbre a nova noção dos corpos simples foi effectuado um labor imenso. Os

<sup>1</sup> Físico sueco, nascido em 1859. Professor em Stockholmo.

<sup>2</sup> Químico alemão, nascido em 1853. Professor em Leipsig.

nossos conhecimentos actuais no domínio da constituição e das metamorfoses da matéria são tão profundos, quão vastos e diversos. E impõem-se a necessidade, para o filósofo, de abraçar, numa concepção vasta das coisas, as doutrinas e os factos.

Parece que uma síntese tão vasta deveria ser baseada sobre a consideração das propriedades essenciais dos diversos corpos simples, com as quais é preciso relacionar sempre, em última análise, as dos corpos compostos; e uma boa classificação dos elementos realisaria sem dúvida uma tal síntese. Não poderia eu proceder melhor, para terminar este longo estudo, do que apresentar-vos um sistema que, sem contradição possível, resume melhor que qualquer outro o estado da Sciência.

A noção de valência é o traço dominante d'ele. É interessante, à luz das noções que adquirimos, mostrar, por alguns exemplos, como se fixou pouco a pouco a valência dos elementos.

A primeira tentativa útil para a classificação dos corpos simples é de DUMAS. Agrupou os metaloides por famílias, tendo em conta as afinidades naturais, reveladas pelas fórmulas atómicas dos compostos. Reuniu numa família o cloro, o bromo e o iodo, que se unem com o hidrogénio átomo a átomo; o oxigénio, o enxofre, o selénio e o telúrio, dos quais cada átomo se combina com 2 átomos de hidrogénio, formam uma outra família; o azoto, o fósforo, o assénio e o antimónio, que precisam de 3 átomos, constituem semelhantemente uma terceira família. Vê-se que DUMAS applicava assim o próprio princípio da valência.

No que diz respeito aos metais, laborou-se durante muito tempo em erro. GERHARDT admitia que todos os metais podiam substituir-se átomo por átomo ao hidrogénio, ou, como nós diríamos hoje, eram monovalentes. Uma tal suposição, por menos plausivel que pareça, esteve em voga até 1858, data em que CANNIZZARO<sup>1</sup> emitiu a ideia dos metais diatómicos (bivalentes). Fundou-a sobre a observação de que a lei de DULONG et PETIT, segundo a qual os átomos dos diversos elementos possuíam a mesma capacidade calorífica (lei da qual se pode aproximar a do isomorfismo de MITSCHERLICH<sup>2</sup>, 1819) não se verificava para

<sup>1</sup> Químico italiano (1826-1910). Professor em Genova, Palermo e Roma.

<sup>2</sup> Químico alemão (1794-1863). Professor em Berlim.

certos metais senão depois de se lhes duplicar o seu pêso atômico. CANNIZZARO não hesitou em fazê-lo. Apoiou, além disso, os novos números pela comparação destes metais com os radicais diatômicos. Assim foi creada a família dos metais bivalentes (calcio, magnésio, zinco, cadmio, mercúrio, etc.), que vinha juntar-se à dos metais monovalentes (potássio, sódio, prata, etc.). Existem também metais trivalentes (alumínio, ouro), tetravalentes, etc.

2. — Comparando os pêsos atômicos dos diversos elementos, DUMAS notou diferenças duma regularidade que impressionam; as suas observações encerravam em germon a lei periódica. Em 1869, depois de várias outras observações interessantes de NEWLANDS e de CHANCOURTOIS, MENDELÉEFF <sup>1</sup> formulou a lei geral de que as propriedades químicas e um grande número de propriedades físicas dos corpos simples são *funções periódicas* dos seus respectivos pêsos atômicos. Os caracteres variam gradualmente dum termo para o seguinte, para se tornarem a observar análogos depois de um certo número de termos. Constitui-se assim uma tabela de dupla entrada: as linhas horisontais comprehendem os períodos successivos e as colunas verticais os corpos de propriedades semelhantes. Em particular, o carácter periódico da capacidade de combinação aparece aqui nitidamente, e as colunas verticais agrupam os corpos da mesma valência.

LOTHAR MEYER <sup>2</sup> estudou profundamente esta classificação e fez sôbre ela observações dum grande interêsse.

Foi uma classificação fecunda, fazendo prevêr a existência de certos elementos que faltavam nas casas da tabela e provocando assim investigações. Mencionemos, a êste respeito, a célebre descoberta do gálio por LECOQ de BOISBAUDRAN <sup>3</sup>, feita em 1875.

3. — Em agosto de 1894 chegou-nos de Londres uma grande novidade. RYALEIGH <sup>4</sup> e RAMSAY <sup>5</sup> acabavam de descobrir no ar atmosférico um corpo simples gazoso, refratário a todas as combinações químicas, e o estudo dêste gás *inerte* depressa mostrou

<sup>1</sup> Químico russo (1834-1907). Professor em Petrogrado.

<sup>2</sup> Químico alemão (1830-1895). Professor em Túbinga.

<sup>3</sup> Químico francês (1838-1912).

<sup>4</sup> Físico inglês (1842-1919). Professor em Cambride e Londres.

<sup>5</sup> Químico inglês (1852-1916). Professor em Londres.

que as suas moléculas eram formadas por um único átomo. Nos anos seguintes, RAMSAY descobriu quatro outros gases igualmente *inertes* (hélio, neo, cripto e xeno) e de moléculas formados de um só átomo. Encontravam-se também na atmosfera e MOUREU e LEPAPE puderam estabelecer a presença geral dos cinco novos elementos em todos os gases subterrâneos.

O ilustre químico inglês não hesitou em juntar à tabela de MENDÉLÉEFF uma coluna especial para estes corpos tão singulares, cuja valência era *zero*. Pôde mesmo, depois da descoberta do argo e do hélio, anunciar os outros três antes de os descobrir por sua vez.

Importa recordar nesta altura que, em todas as investigações de elementos novos, foram prestados os maiores serviços pela análise espectral, pela qual a Ciência é sobretudo devedora de serviços a BUNSEN <sup>1</sup> e a KIRCHOFF <sup>2</sup> (1859).

Outro método, baseado no emprêgo dos raios de RÖNTGEN, foi também posto em prática nestes últimos anos, e confirmou a classificação periódica (MOSELEY <sup>3</sup>, 1913).

E mencionaremos, finalmente, como tendo marcado uma época particularmente brilhante da Química mineral (1894-1906), a utilização do forno electrico por MOISSAN <sup>4</sup> para a preparação duma série de corpos simples.

4. — Chegamos agora aos extraordinários fenómenos da *radioactividade*. Até cêrca do fim do último século, consideravam-se as últimas particulas constituintes dos corpos, os átomos, como sendo indivisíveis, insecáveis [ $\alpha$ , priv.;  $\tau\epsilon\mu\eta\omega$ , eu corto]. Consistia isto uma espécie de verdade intangível, conservada acima de toda a discussão. Mas a Ciência não conhece dogmas. Em alguns anos as descobertas de BECQUEREL <sup>5</sup>, de PIERRE CURIE <sup>6</sup> e de Madame CURIE, de DEBIERNE, de RUTHERFORD <sup>7</sup>, de RAMSAY,

---

<sup>1</sup> Químico alemão (1811-1899). Professor em Heidelberg.

<sup>2</sup> Físico alemão (1824-1887). Professor em Heidelberg.

<sup>3</sup> Físico inglês. Morto nos Dardanelos em 1915.

<sup>4</sup> Químico francês (1852-1907). Professor em Paris.

<sup>5</sup> Físico francês (1852-1908). Professor em Paris.

<sup>6</sup> Físico francês (1859-1906). Professor em Paris.

<sup>7</sup> Físico inglês, nascido em 1871. Professor em Montreal, Manchester e Cambridge.

de SODDY, etc..., derruiram o preconceito da imutabilidade dos átomos. Vemos, depois destes memoráveis trabalhos, o átomo do rádio e dos corpos similares fragmentar-se gradualmente, libertando, sob forma de calor, luz, electricidade, e de raios análogos aos mais penetrantes raios de RÖNTGEN, grandes quantidades de energia. Nascem assim perpetuamente sob a nossa vista novos átomos. É uma *transmutação natural* do elementos. E acontece por vezes que nem falta extensão nem variedade à genealogia. Entre o urânio e o seu último rebento, o chumbo, conhecem-se nada menos do que 14 átomos intermediários.

As diferenças de massa são devidas, em última análise, à expulsão de particulas de gás *hélio*, despojo inerte, que é como que uma espécie de lastro de que se desembaraçam os átomos ao começar uma nova existência. Não creio que seja possível pensar, nestas coisas sem nos maravilhamos, e será difícil citar, na História da Sciência, a apresentação de factos mais extraordinários.

Já foram constatados fenómenos análogos para uns trinta elementos, dos quais alguns são muito efemeris. E somos levados a supor que a radioactividade é uma propriedade geral da matéria; apresenta-se ella com uma intensidade perceptível aos nossos meios actuais de investigação, sómente em certas substâncias de evolução rápida.

Seja como fôr, o átomo desmentiu a sua etimologia e renegou o seu nome. Já não pode ser tido como um individuo de essência homogénea. Já não existem corpos *realmente simples*. Segundo os estudos de CROOKES,<sup>1</sup> LORENTZ,<sup>2</sup> J. J. THOMSON,<sup>3</sup> ZEEMAN<sup>4</sup>; RUTHERFORD, WEISS<sup>5</sup> e outros pioneiros da física moderna, o átomo constitui um organismo muito complicado, formado de corpúsculos electrificados negativamente (electrões) em movimento incessante em torno dum centro electrificado positivamente, es-

---

<sup>1</sup> Químico inglês (1832-1919). Professor em Londres.

<sup>2</sup> Físico holandês, nascido em 1853. Professor em Leyde e em Haarlem.

<sup>3</sup> Físico inglês, nascido em 1857. Professor em Cambridge.

<sup>4</sup> Físico holandês, nascido em 1865. Professor em Amsterdam.

<sup>5</sup> Físico francês, nascido em 1865. Professor em Zurich e em Strasbourg.

tando todo o sistema em equilibrio electromagnético. Os corpos radioactivos teem um edificio atómico instável; e existem constantemente, entre estas substâncias, átomos que se desagregam bruscamente, por uma verdadeira explosão.

Se a radioactividade provoca cada vez mais a nossa admiração, se o homem já pensa em a utilizar para fazer afastar a morte, devemos reconhecer que ela nos tem encontrado até agora, diante dos processos que a caracterizam, numa completa impotência. Não sabemos nem acelerar, nem retardar, a evolução radioactiva, que é sempre espontânea.

Este papel de testemunhas absolutamente passivos, qual seria o sábio capaz de declarar que se contenta com êle? Este deslocamento de átomos com formação de outros, cuja natureza nos oferece um espectáculo tão confuso em toda a sua simplicidade, quem ousaria sustentar que é o apanágio de alguma acção misteriosa fóra dos limites do nosso alcance?

Debaixo de outro ponto de vista, um outro facto interessante é que os elementos radioactivos actualmente conhecidos são também aqueles cujos pesos atómicos são mais elevados. Ora, nas teorias modernas da evolução da Matéria e dos Mundos, admite-se com bastante voga que os átomos se agregam progressivamente em átomos cada vez mais pesados à medida que a pressão se eleva. A pressões muito altas deveria, pois, se a hipótese é fundada, poderem criar-se assim, por síntese, corpos radioactivos. Observemos, além disto, que as sínteses de átomos quaisquer, radioactivos ou não, podendo ser realizados, constituíram, em toda a sua plenitude, o sonho dos alquimicos.

Não nos podemos resolver a crêr que todos estes grandes problemas, cuja solução seria fácil mostrar que teria conseqüências incalculáveis para o futuro da Humanidade, estão para além dos limites do nosso poder. Não era a ideia da força vital, para não indicarmos qualquer outro ensinamento da verdade histórica, um erro absoluto?

MEUS SENHORES.

Terminei. Não pude, nesta palestra, senão esboçar por alto as grandes linhas do nosso assunto. Vimos a Química, que

antes de LAVOISIER não era mais que um conjunto de conhecimentos obscuros, tornar-se, em menos de um século, na sociedade moderna, como que uma verdadeira rainha, pelo seu poder, pela grandeza e infinita variedade das suas conquistas. Talvez que as gerações actuais, applicando os seus princípios e processos, esqueçam muitas vezes os grandes homens que foram os seus iniciadores. O presente é em grande parte tributário do passado, e há alguma coisa, muito mesmo, das descobertas anteriores nas descobertas contemporâneas. Cada um de nós, com toda a justiça, não é senão um colaborador póstumo desses espíritos criadores que proclamaram as leis e constituíram a doutrina. Não somente o nome de LAVOISIER, mas ainda os de DALTON, de DUMAS, de GERHARDT, de BERTHELOT, para nos limitarmos a alguns dos maiores, deveriam figurar à testa de todas as nossas publicações químicas. Se eles vissem hoje os frutos dos seus trabalhos, grande seria indubitavelmente a sua satisfação e orgulho.

Para que acrescentar, e com que tristeza! — que estes sentimentos não seriam sem mistura! No instrumento de progresso forjado pelo seu génio, o gume é duplo. E se a sua parte contribuinte para o melhoramento de condição dos homens é considerável, também, sim! pela mais louca e mais criminosas das aberrações se substituiu o seu fim humanitário por obras de barbarie e de crueldade. Tanto é verdade que o progresso material não é senão um dos elementos da Civilização, como o é também que a Moralidade deve ser o seu factor principal.

Possa a Sciência ter encontrado novamente, com todo o seu poder, a sua verdadeira missão, sem espirito de reincidência! Possa a Química não trabalhar de ora avante senão para a nossa felicidade! Que ela possa, inspirando-se num PASTEUR, caminhar para novas vitórias sôbre a doença, o sofrimento e a morte!

## Literatura científica

## Carvões portugueses

POR

WENCESLAU DE LIMA

(1891)

## I

Corre o país de boca em boca que é chegado momento de nos lançarmos em pleno labor industrial, ou de morrermos á mão dos agiotas. No espírito popular, que aceita sempre as fórmulas mais simples, radicou-se como verdade indiscutível a necessidade duma pauta exageradamente proteccionista. Não nos parece que resolva o nosso problema económico: a vida excessivamente cara, a miséria de todos, não pôde gerar a riqueza da nação. Em nosso entender o que importa é, conhecidas as causas do mal estar económico, darmos balanço às forças productivas, para entrarmos em acção decidida e serenamente.

Aos leitores daremos breve idea do que o país pôde produzir de combustível fóssil — esse pão da indústria, indispensável à sua alimentação. É verdade assente, dita, redita e exagerada, que Portugal é pobre de carvão mineral; e nessa pobreza filiam muitos a nossa míngua de indústrias. O código veda investigações de paternidade; mas, para salvar a honra do carvão português, não duvido correr risco de me sentar no banco dos réus.

Portugal é efectivamente pobre de carvão fóssil. Mas peor do que a sua pobreza é a nossa incúria, deixando inexplorado o que temos, para o importar do estrangeiro; peor do que a nossa incúria, são os tristes processos que entre nós se tem seguido, toihendo, sempre que se procura alentar, a expansão industrial, e sobretudo a indústria mineira. Disso tem tido culpa os governantes; tem culpa sobretudo o país, a opinião pública, que assim os obriga. Em Portugal receia-se muito que as empresas prosperem, que enriqueçam, que os industriais façam fortuna. Os que governam, acobardam-se perante o vento de descrédito que sopra de todos os lados. Cercam o auxílio a industriais de

tantas peias, asfixiam-no em rêde de tão apertadas dificuldades, que a burocracia fabrica a primor, que pôde uma empresa morrer à nascença, esganada pela mão descaróavel de qualquer ministro; raro correrá risco de envelhecer na abundância. Mas a opinião pública regosija-se com vêr boiar no mar morto da nossa indústria os destroços dessas empresas falidas, e glorifica o homem honrado, — o ministro que não deixou que se fizessem fortunas à sua sombra. ; Ah! mas se a empresa prospera, se enriquece, se lhe não tolhem o passo, — o ministro é um venal — recebeu luvas. Se alguma coisa censuramos a dirigentes, é a falta de coragem para desprezar os *ricanements* destes *lazzaroni* nacionais, que nada fazem, estiraçados ao belo sol peninsular, e que na sua invejosa e indolente pobreza querem nivelar tudo por baixo. Pobres sim, mas todos pobres. O país rico — entidade à parte -- ; seria bom para vida mais folgada! E não se lembram os maledicentes *faineants* que a riqueza do país é a riqueza das suus empresas, é a riqueza dos homens que trabalham.

Há anos em África concederam-se a PAIVA DE ANDRADR terrenos para exploração agrícola e industrial: o país levantou-se de voz em grita que a empresa ia ganhar rios de dinheiro, PAIVA DE ANDRADE tornar-se milionário; e o nome do ministro que assinou a concessão foi arrastado por todas as ignomínias. Houve motim nas ruas, e o ministério caiu. São volvidos anos. A concessão era tão cheia de dificuldades que PAIVA DE ANDRADE continua pobre, está doente dos longos estádios em África, e ainda não conseguiu organizar companhia para explorar a *escandalosa e lucrativa concessão*. Em Inglaterra, — como se entende de diferente modo a economia da nação — fazem-se as mais amplas concessões, enchem-se de favores os concessionários, o estado faculta-lhes as suas tropas, dá-lhes as mais largas regalias, promove-lhes o engrandecimento e a riqueza: — promove a riqueza e poderio da nação. E isto passa-se na grandiosa e industrial Inglaterra, no país do *self-help*, onde tudo já caminha de per si. Entre nós, onde tudo há prra criar, é de regra o procedimento havido com PAIVA DE ANDRADE<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Não podemos deixar de mencionar, como excepção ao que fica dito, a proposta de lei, que tanto poderia concorrer para chamar capitais ao

Pouco depois um grupo qualquer procurou valorisar os improductivos e insalubres salgados do Algarve, o aparelho litoral que vai de Faro a Cacela. ;Que celeuma se não ergueu, que riquezas se não descobriram! ;E a empreza nem chegou a constituir-se!

No Algarve houve ainda quem pensasse em introduzir a cultura da cana sacarina, tão prospera na visinha Andaluzia, tão adequada ao nosso Algarve costeiro; fizeram-se experiências culturais, coroadas do melhor exito: faltaram as necessárias garantias das câmaras e do governo.

Facto recentíssimo, e triste exemplo. Há poucos anos concluiu, na Politénica do Pôrto, curso brilhante um rapaz vigoroso, inteligente, bem temperado para todas as lutas da vida. Podia anichar-se em qualquer emprêgo público; era colaborador desejado por um dos mais doutos homens de sciência do país, e ainda hoje, acreditamos, apesar das leis draconianas que vedam ingresso nos quadros officiais, o seu belo talento lhe faria aberta de excepção por onde entrasse ao serviço das obras públicas. Tinha ambições, iniciativa, crença no seu vigor, amor da sua independência; custava-lhe enfiar a manga de alpaca da sciência official, ser mandarin deste país do sol, e perferiu dar à indústria o seu talento. Percorreu as costas portuguezas, foi à sua custa a Arcachon, à Bélgica, à Holanda, estudou a cultura das ostras e mexilhões, dos variados moluscos, tão aclimatáveis entre nós, e dum tão lucrativo comércio, trouxe nota de quanto precisava para introduzir uma indústria nova no país;—tinha capitais à sua disposição. Requereu concessões nos pontos que lhe pareceram mais adequados para o seu empreendimento. O requerimento, acompanhado de memória justificativa, andou de ministério em ministério; foi à venerável procuradoria geral da

---

nosso país e fixá-los na indústria, firmada pelo notável estadista JOÃO FRANCO CASTELO BRANCO. Em todo o mundo o inventor encontra garantias e privilégios. Em Portugal introduzir uma indústria é mais meritório do que inventá-la. Aos introdutores deviam portanto, e pelo menos, tornar-se extensivas as regalias dos inventores. O sr. JOÃO FRANCO assim procedeu, e, pondo de parte a obsessão liberal do nosso meio, não se arreceiou de conceder privilégios e monopólios. Em face do nosso mal-estar económico, bem se podia exclaimar, parafraseando um dito célebre:

; Oh! ; liberté que de bêtises on sommet en ton nom!

corôa: o requerente seguiu-o durante dois longos anos através dos meandrosos corredores das secretarias — cançou-se de esperar pela resolução e emigrou. Foi para o Brazil dar plena expansão à sua actividade: nós ficamos sem um trabalhador de raça e sem uma indústria. A estas horas é de crêr que ainda se ande em busca da legislação de todos os países, que é o «costume da terra», para descortinar nela o meio de entorpecer a acção dos industriais, e salvar a honra dos ministros. ; Quem sabe se não traremos pelas regiões que o nosso expatriado percorreu à sua custa, algum agente official, pago pelo estado, para estudar o assunto! Se não trasemos, já trouxemos com certeza.

A estes «usos da terra», mais que à mningua de carvão, se deve a nossa pobreza económica. É pequeno o solo continental: pois na sua maior área está por arrotear, por utilizar. Na linha da costa uma extensa faixa de areia vai mordendo dia a dia o solo arável. Os govêrnos não dispõem de dinheiro para fixar as dunas, para se oporem à invasão das areias; mas cáia alguêem em querer valorisar êsses terrenos! Tudo se levantará em defesa do solo sagrado da pátria, que é património de todos, e o país, onde podia abastecer-se de madeira para construção e combustível, continuará a gosar uma extensa zona estéril.

De estes vícios de temperamento nacional padecemos mais do que de falta de carvão. O que temos ainda nos chegaria para muito, quando convenientemente explorado.

## II

Desde as visinhanças de Fão, passando perto de Rates, em Ferreiró, S. Pedro da Cóva, e seguindo até junto do Gafanhão, estendo-se, com estreitamentos e interrupções, a maior faixa de terreno permo-carbónico superior, que se conhece em Portugal. Essa faixa, pelo que observámos, pelas investigações paleontológicas a que procedemos, e contráriamente ao que se tem suposto, pertence ao mais recente andar do carbónico produtivo. Na sua quási totalidade corresponde ao nível de Commentry, em França. Já foi considerada como siluriano, e CARLOS RIBEIRO teve-a ultimamente na conta de carbónico médio. Não é fecunda em toda

a sua extensão; o carvão que encerra é antracite, em geral de boa qualidade. As principais concessões, que tem sido exploradas nesta faxa, acham-se colocadas ao centro, e são, correndo de noroeste a sudeste, Montalto e Ervedosa, S. Pedro da Cova e Passal de Baixo, na margem direita do Douro, Pejão, na margem esquerda do mesmo rio, e perto de Arouca.

A concessão de Montalto e Ervedosa ocupa uma área de perto de cem hectares. Bom carvão; lavra irregular, motivada ao que parece por falta de capitais. Lavraram uma camada de três metros de possança. A uns cem metros de profundidade suspenderam os trabalhos, segundo se diz, por ser necessário praticar galerias de esgoto indispensáveis, e para o que a empresa não dispunha de haveres. Iniciou-se a exploração noutra ponto em camada de trinta centímetros de possança. O carvão extraído é vendido no Pôrto ao preço de 4\$200 réis a tonelada. A produção tem sido muito pequena.

S. Pedro da Cova é a mais importante das concessões mineiras desta bacia. A concessão assenta na sua parte mais larga e ocupa uma vasta área, e é das mais antigas minas de carvão que se explora em Portugal: está em exploração contínua desde fins do século passado. Descoberta por um particular, a quem o govêrno, passado um ano, cassou a licença, foi a princípio explorada pelo estado.

Durante o primeiro periodo de administração, que durou até 1804, foram os trabalhos muito irregulares, não só os de lavra, mas ainda os de administração. O carvão extraído era vendido aos carreiros em *chômage*, que partiam da mina por aquelas redondezas, até ao Pôrto, mendigando pão e compradores.

Compreende-se que, com tal mercado, fôsse pequena a produção. De 1804 até 1825, em que a mina passou por arrendamento para o CONDE DE FARROBO, calcula-se em 68:000 toneladas a quantidade de carvão extraído, com um valor aproximado de 307 contos, produto líquido de 102 contos, e rendimento anual de 4 contos próximamente. O CONDE DE FARROBO obteve mais tarde concessão definitiva, que em pagamento de dívidas passou para MANUEL JOAQUIM ALVES PIMENTA, o qual nunca a explorou de conta própria.

Há mais de vinte anos que é seu arrendatário o sr. BENTO

RODRIGUES DE OLIVEIRA. Até 1852 a exploração foi muito irregular, pouco abundante, e nociva pelo muito combustível que a má direcção de trabalhos inutilisou. De então para cá os processos de lavra e transporte não se tem aperfeiçoado muito, mas a administração regularizou se.

A máxima profundidade a que descem os poços é de 140 metros, e a máxima extensão a que vão as galerias é de 320 metros. O poço Oliveira e o poço Constança são os dois principais centros de ataque. Pelo poço Oliveira desmonta-se uma camada com 6 metros de possança, a que correspondem 9,6 toneladas de carvão por metro quadrado; no Constança o desmonte ataca a camada com 4 metros de possança a que correspondem 6,4 toneladas por metro quadrado. As galerias são amplas e a madeira empregada no escoramento (jugos, capas e escoras) é o pinho, abundante nas serras visinhas. É barata, mas consome-se bastante pelas necessidades de rápida substituição. No desmonte empregam-se os talhes laterais.

A iluminação é feita com candis de azeite, porque quasi não há grisú:

A extracção pratica-se do seguinte modo. Uma longa fila de rapazes passa de mão em mão uns cubos de madeira com o carvão extraído, que a uns 60 metros da boca do poço é lançado em wagonetes, tirados até à superfície por quatro bois que vão fazendo girar os malacates. Esgoto pela galeria de Santa Barbara. As águas dos pisos inferiores são elevadas à mão com bombas de madeira aspirantes, de coluna não superior a 7 metros, movidas a braço. O esgoto dos pisos superiores faz-se naturalmente. De noite suspendem-se os trabalhos.

Eis o triste quadro da exploração duma mina portuguesa, rica, antiga e produtiva. E ainda assim a produção média annual é de cerca de 11:000 toneladas, representando ao preço de 4\$200 a tonelada um valor de 46 contos, números redondos. O carvão continua a sair em carros de bois, agora já por conta da empresa, e vai abastecer as cozinhas burguezas do Pôrto, frigir ovos e batatas. É o seu *debouché*.

Situação e riqueza determinavam para esta mina mais largo futuro. Nada se faz. Em 1889 a França ofereceu aos seus visitantes uma exposição retrospectiva da habitação humana. No

Campo de Marte podia vêr-se a habitação primitiva; a casa do Celta, do Romano, a habitação moderna. Nós podíamos ainda hoje na nossa terra mostrar em plena actividade uma exposição mineira... retrospectiva. ; Haverá nada de mais comoventemente singelo e arcaico do que o transporte do carvão pela fiada dos rapazes dentro da mina, o boi scismador que vai dando volta ao malacate, a água puxada a braço, de piso a piso, pela tosca bomba de madeira, e o carro de bois gemebundo, que vai entregar ás cozinheiras do Pôrto o produto desta poética lavra? O sapatão tauxeado do mineiro romano, que por vezes se encontra nas minas abandonadas dos convisinhos serros do Raio e de Valongo, não tem de corar perante o tamanco ferrado do mineiro português. Dos pés à cabeça não vai grande diferença.

O Passal de Baixo é próxima vizinha de S. Pedro da Cova. Fica-lhe a S. E. e ocupa uma área de 45 hectares. Os trabalhos atingiram em tempo uma profundidade de 105 metros e uma extensão horisontal de 180 metros. Hoje estão muito limitados. Os processos de extracção são os mesmos de S. Pedro da Cova. O carvão igualmente bom. Em tempo fez-lhe no Pôrto larga concorrência. S. Pedro da Cova moveu-lhe demandas, sobretudo por causa da galeria de esgotos, e invasão da área de concessão, e paralisou-lhe os trabalhos. O Passal de Baixo nunca extrafu mais de 1:000 a 1:500 toneladas de carvão por ano com um valor de 45 contos pouco mais ou menos. Liquidadas em bons termos as questões com S. Pedro da Cova, o que será difícil, a mina do Passal poderá ter algum futuro.

O Pejão é explorado pela «Companhia carbonífera e industrial do Pejão», que se organizou para utilizar a concessão que lhe foi cedida pelo antigo vogal da comissão geológica FREDERICO DE VASCONCELOS PEREIRA CABRAL. Tem 130 e tantos hectares para campo de lavra, numa extensão de 2:750 metros da faixa carbonífera. O carvão extraído é antracite, em geral friável e terrosa, proveniente duma camada com 10 metros de possança. A exploração desta mina de modo regular pôde dizer-se que data de 1884. A companhia tem dispendido avultadas quantias, não só na execução de pesquisas e trabalhos subterrâneos definitivos,

mas ainda em trabalhos superficiais. Entre estes conta-se o caminho de ferro de via reduzida que põe a mina em comunicação com o rio Douro, permitindo assim o transporte fluvial durante um largo percurso. O caminho de ferro tem uma extensão de 7 quilómetros e vem dar a um plano-inclinado automotor, de grande utilidade económica para o carregamento do combustível, que tem de ser conduzido ao Porto. A grande massa do carvão extraído no Pejão, como já dissemos, é fragmentar e terrosa, e, ainda que a indústria tivesse as suas caldeiras preparadas para funcionarem com antracite, não podia o Pejão explorá-la economicamente, sem o alvitre, que adoptou, de a lançar no mercado, utilizando-a na quasi totalidade pela transformação em *briquettes*. Antes da mina passar para a actual companhia, já o seu antigo possuidor o sr. FREDERICO DE VASCONCELOS PEREIRA CABRAL tentara idêntica transformação. Ainda vimos no Porto, rua da Boa-Vista, a antiga maquina, movida a braço, com que o sr. VASCONCELOS fabricou alguns milhares de aglomerados, que tiveram fraco consumo nas cozinhas desta cidade, e nenhuma outra aplicação. O actual director técnico da empresa, o sr. MORAIS CARVALHO, com inteligente e tenaz persistência, conseguiu fabricar *briquettes* de variados tipos, já aceitáveis e aceites pela indústria e consumo doméstico, e que certamente irão conquistando dia a dia mais largo campo de colocação, como merecem. Os hábitos inveterados, a adopção dum combustível de aspecto inteiramente novo, embora mais económico do que o carvão inglês, hão de ainda pôr à prova a sua intelligência e boa vontade. A empresa deve ter, porém, próspero futuro. Basta atentar na fácil adaptação das *briquettes*, não só aos usos domésticos, mas ainda ás mais variadas exigências industriais, desde a locomoção a vapor, quer terrestre quer marítima, até à possibilidade de sua utilização na indústria siderúrgica, quando préviamente transformadas em coque. A Europa consome anualmente milhões de toneladas de *briquettes*. Os caminhos de ferro italianos e franceses, e em França há boa hulha, gastam-nas em enorme proporção. Metade talvez do combustível dos caminhos de ferro da França entra nas grelhas sob a fórma de *briquettes*.

Com estes pequenos dados, que maiores os não permite a

Indole d'osto artigo, comprehende-se quão largo desenvolvimento poderá ter a mina do Pejão. A companhia separou os trabalhos de lavra dos de aglomeração. Explora no Pejão e fábrica na Afurada, perto do Pôrto. No Pejão os trabalhos de lavra distribuem-se por quatro pisos, ligados entre si por meio de poços. A diferença de nível entre o primeiro e quarto piso é de 120 metros. A extracção do combustivel desde 1884 tem sido de cerca de 1:000 toneladas por ano. De noite não se trabalha. As *briquettes* vendidas e oferecidas para experiência desde 1884 até 1891 subiram a 15:000 toneladas, com um valor de 91:000\$000 réis, e dando uma média annual de 1:800 toneladas. A luta que a companhia teve de sustentar para fazer aceitar os seus productos, a baixa de preço que nalguns anos se deu no carvão inglês, o imposto de 2\$000 réis por tonelada que veio incidir no breu, e outras causas ainda tem limitado a produção desta companhia. Ultimamente as encomendas recebidas garantem-lhe consumo para o seu fabrico de dez horas diárias, ou 80 toneladas, e resolveu por isso estabelecer trabalho contínuo. Seria para desejar que o breu e a hulha miuda fossem aliviados de impostos, que pouco ou nada rendem, e dificultam a marcha da empresa. Que esta continue aperfeiçoando e adaptando o seu fabrico, como pode (e é essa uma das altas vantagens das *briquettes*), a todas as exigências do consumo, que o govêrno não entrave, antes auxilie a expansão desta empresa, e com isso lucrará o país.

As demais concessões desta faxa carbonosa, que nos distritos do Pôrto e Aveiro montam a 18, com uma superficie aproximada de 2:000 hectares, não estão em exploração. Muitas dessas concessões encerram importantes massas de boa antracite, outras nunca serão exploráveis. Quando todas as concessões trabalhassem e utilisassem os modernos meios de mineração, poderia obter-se importante contingente de carvão para o país, durante longuíssimo periodo de tempo.

Ainda pertencente ao sistema permo-carbónico existe, perto do Bussaco, um trato de terreno, que aflora desde Boialvo até à Mata Maxial, numa extensão de 22 quilómetros, e com um

largura média de 700 metros. Neste terreno fizeram-se em tempo concessões, que hoje pertencem a uma mesma empresa, a qual não as explora. O terreno foi estudado por engenheiros nacionais e estrangeiros, reputado como pertencente ao andar produtivo do carbónico, ou hulhifero, e as maiores esperanças afiguraram o início dos trabalhos nestas minas. Os relatórios de dois engenheiros estrangeiros, com longa prática destes serviços, eram de molde a dar-lhes alento. Começaram-se trabalhos de pesquisa com grande actividade; extrafu-se carvão; um comboio foi do Pôrto a Coimbra, queimando verdadeira hulha portuguesa.

O entusiasmo era grande, mas a queda foi completa. Os afloramentos eram de pequena possança: os engenheiros afirmavam que as camadas se dilatariam, quando seguidas em profundidade. As suas previsões não foram, porém, até hoje coroadas de êxito, e a exploração de pesquisa cessou. Não chegaram nunca a entrar em lavra activa e regular.

Os estudos que fizemos do terreno e o minucioso exame da flora fóssil levaram-nos a considerar os terrenos do Bussaco como pertencentes a um nível superior ao Rothliegende, e assimilá-lo a certo andar da Corrèse em França. Infelizmente o estudo geotectónico e paleontológico conduziu-nos a convicções pouco lisongieras acerca da abundância de carvão naquela região. O carvão que se extraia era hulha verdadeira, com uma boa potência calorífica, mas um tanto piritosa.

Fora destas duas regiões, Norte ou hacia do Douro, e Bussaco, nenhuns jazigos carbonosos de idade permo-carbónica se conhecem em Portugal. Terreno carbónico ainda existe, mas sem valor industrial.

Há, porém, hulha moderna ou linhitosa e linhitos perfeitos utilisáveis nos distritos de Coimbra, Leiria e Santarem.

Nestes três distritos encontram-se as regiões mesozoicas e modernas portuguesas, produtivas de hulha moderna e linhitos.

Podem grupar-se êsses jazigos, segundo os trabalhos do sr. CARLOS RIBEIRO, rectificandos e acrescentandos pelo sr. PAUL CHOFFAT, que tão vastos serviços tem prestado à geologia portuguesa, em quatro níveis ou idades diferentes.

Os depósitos mais antigos são os da base do Malm, e com-

preendem as minas de Cabo Mondego, no distrito de Coimbra, e os da faxa assás extensa, 4 quilómetros próximamente, que vai da Mendiga, no distrito de Leiria, até além de Valverde, no distrito de Santarem. Os de idade imediatamente posterior pertencem a um horisonte inferior do Malm médio, e ocupam uma pequena faxa que vai das proximidades de Leiria a Alvados. Os restantes depósitos jurássicos produtivos desta região são ainda do Malm médio, horisonte superior ao precedente, e constituem a faxa carbonosa que vai da Batalha a Porto de Mós.

Fora dêstes horizontes não se encontram no centro do país faxas ou estratos carbonosos extensos e exploráveis.

Há ainda simples bolsadas ou depósitos terciários, pliocénicos, compreendendo linhitos de bom aspecto (carvão de Pôrto de Mós), e outros menos perfeitos, como os de Alencarce, no concelho de Soure, distrito de Coimbra; e ainda páus fósseis, como os de Marrazes, no distrito de Leiria.

Aqui e além aparecem também alguns indícios de carvão, o que é freqüente em toda a série jurássica e cretácica portuguesa, mas com pouco ou nenhum valor industrial. Servem apenas para dar origem a uma multiplicidade sem fim de manifestos.

Pertencente ao primeiro nível a que nos referimos, e no distrito de Coimbra, existe a mina do Cabo Mondego, das mais antigas de Portugal. A sua primitiva concessão data dos fins do século passado. Em 1854 foi concedida ao CONDE DE FARROBO. Atualmente é administrada pela «Empresa exploradora das minas e industrias do Cabo Mondego», organizada pelo CONDE DUPARCHY, a qual não só cuida da lavra da mina; mas ainda das industrias anexas, fábrica de vidros, de cimento, de cal gorda, cal hidraulica, telha e tijolos.

A concessão abrange uma área de 341 hectares próximamente. O carvão que nela se extrae tem sido considerado ora como hulha, ora como linhito perfeito. Pode de facto ser considerado como uma hulha. É um pouco piritoso. Aflora em seis camadas de possança crescente desde 0<sup>m</sup>,1 a 1 metro. Só esta última tem sido explorada. A sua lavra está distribuida por diversos pisos. A máxima profundidade a que os trabalhos tem

descido é de 124 metros abaixo do nível das instalações. Atualmente o desmonte faz-se num massiço superior à galeria de extracção, que é também a galeria de esgôto (Galeria de Santa Barbara, com 1:880 metros de extensão). Os métodos empregados no desmonte são o dos pilares e o de degraus invertidos (na galeria de Santa Barbara). Dentro da mina o transporte do carvão faz-se rolando-o nos primeiros pendores e carregando-o em wagonetes puxados por muares ou cavalos. O carvão extraído é classificado em três categorias. A primeira e terceira pouco pertence. A grande massa vai para a segunda. A produção total por anno pode computar-se em 4:500 a 5:000 toneladas com o valor aproximado de 10:600\$000 reis. Os preços habituais do carvão á boca da mina por tonelada são de 3\$700 reis para a primeira qualidade, 2\$500 reis para a segunda e 1\$500 reis para a terceira. Na Figueira, sôbre os cais, ou na estação do caminho de ferro, carregado nos wagons, custa primeira qualidade grosso 4\$500 reis por tonelada, miudo lavado 4\$000 reis. As outras qualidades são consumidas nas indústrias anexas. A parte do jazigo mais abundante de carvão, e onde êle é de melhor qualidades tem estado inundada por falta de bombas de esgôto. Consta ter havido em tempos remotos duas ou três explosões de grisú. Últimamente nenhum acidente desta natureza se dou. A ventilação é boa e a iluminação faz-se com candeias ordinárias.

A companhia queixa-se do exagero das tarifas do caminho de ferro, que lhe dificulta a exportação.

Na fábrica cerâmica da Pampilhosa, que emprega com bom resultado o carvão do Cabo Mondego, foi-me dito que se viam obrigados a comprar carvão inglês, por a empresa lhe não fornecer a quantidade de que careciam. A exploração é frouxa. Ao que parece nem satisfaz por completo as necessidades das indústrias anexas, visto queimar-se também nelas madeira de pinho. Comquanto o carvão do Cabo Mondego não seja uma hulha de fina qualidade e de muito elevado poder calorífico, satisfaz em todo o caso aos requisitos de um bom carvão, que pode ter largo consumo na indústria e permitir uma lavra remuneradora. O *stock* carbonoso da concessão deve ser importante: não pôde calcular-se ao certo, por a região não estar suficientemente estudada, sob o ponto de vista industrial.

No distrito de Leiria quasi toda a região útil para mineração carbonosa, e ainda aquella na qual se não deparam senão insignificantes vestígios, foi açambarcada pelo sr. CROFT, que obteve concessões numa área de 21:000 hectares! Essas concessões deviam ser exploradas por uma companhia organizada em Londres, — a qual de facto nada explora, nem deixa explorar. As concessões nos termos das leis portuguezas estão caducas; o governador civil como tais as declarou. Os interessados interpozeram recurso, e há mais de vinte annos que essa questão se arrasta pelas estações officiaes portuguezas, continuando esterilizado e perdido para a indústria nacional um tão vasto e útil campo de mineração carbonosa. Das concessões CROFT soube há annos aproveitar-se, não um industrial, mas um cavalheiro de indústria. Estabeleceu-se em plena concessão, chamou mineiros, abriu um poço, extraiu e vendeu carvão. Num belo dia, terminou esta magnifica exploração, explorando também os pobres mineiros, a quem não pagou — e fugiu.

Fora dos principescos e inúteis domínios CROFT, e pertencentes ao Malm, existem ainda, no distrito de Leiria, Cabeço de Vendo e Sítio das Hortas, que não passaram de pesquisas, e no distrito de Santarem a concessão de Val Verde, onde se tem pesquisado com mais alguma actividade. Sobre o Sítio das Hortas escreveu o sr. ROQUETTE um relatório industrial, em que considera o carvão extraído como hulha. Respeitando muito a opinião do sábio engenheiro de minas, somos contudo de opinião que não só o carvão daquela região, mas ainda todo o carvão jurássico do distrito de Leiria, é um linhito perfeito, bastante assimilável, nas boas qualidades, ao que se explora em Fuveau, perto de Marselha, e que tão boa aceitação tem tido na grande indústria franceza, dando bons lucros à empresa exploradora.

Entre nós existe a preocupação, com a qual é necessário acabar, de que todo o carvão que não seja hulha não presta. Daí vem que por vezes os peritos, para não desvalorisarem o que de facto tem valor, se vêm compelidos a alguma transigência com as suas opiniões.

Os depósitos modernos estão igualmente inexplorados. Alen-

carce, no distrito de Coimbra, começou a ser lavrado. Poucas localidades estariam tão fadadas para uma indústria prospera, como este pequeno logar do concelho de Soure. Combustível em abundância, motor hydraulico resistindo às estiagens, areia própria para vidraria, cal, gesso para adubos e estuques, argilas para cerâmica, e caolinos para porcelana — tudo numa área de menos dum quilómetro quadrado. A galeria de extracção do linhito vinha dar às instalações, realisação prática de quanto teóricamente podesse desejar-se. Instalações e administrações sumptuosas, — à moda dos últimos tempos —, esterilizaram este privilegiado campo industrial.

Em Portugal, regra geral, ou a indústria segue acanhada rotina, receiosa de qualquer inovação, como em S. Pedro da Cova, e assim cerceia a sua produção e lucros, ou se faz da indústria uma especulação de bolsa, entendendo que ela deve dar para tudo, e mata-se à nascença.

No estrangeiro ninguém pede à indústria mais do que os lucros honestos que ela pode dar. Em Portugal não se fale em dinheiro para empresas industriais e mineiras, a menos de promessa dum juro fabuloso e irrealizável. Herança cupida dos bons tempos das minas do Brasil. Vem de longe o mal. Povo habituado às aventuras da Índia e do Brasil, seduz-nos mais a loteria e a bolsa, a possibilidade de fortuna numa hora, do que a certeza de riqueza no trabalho porfiado e honestamente remunerado de muitos anos. O homem de dinheiro joga em fundos, o proletário joga a vida na emigração, com mira de fortuna em poucos anos. Se quizermos ou podermos endireitar por melhor caminho, carecemos de mudar de rumo.

### III

Este rápido passeio através das regiões carbonosas do país, e suas principais concessões, deixa vêr que efectivamente Portugal possui pouquíssima hulha. Tem, porém, uma importante faxa carbonosa — a do Norte, ou bacia do Douro, abundante em boa antracite. As indústrias norte-americanas quasi exclusivamente se provêem d'este combustível, incluindo a indústria

siderurgica, e todos sabem quanto as indústrias da grande república são ricas e florescentes.

As nossas antracites não são inferiores às americanas, mas a nossa indústria não recorre a elas, abandona-as por completo. E comtudo, apesar dos imperfeitos processos de exploração, que aumentam o preço de venda, ainda assim teria vantagem económica na sua preferencia.

¿Qual o motivo dum tal abandono?

Os nossos maquinismos teem sido importados da Inglaterra, em grande parte; habituamo-nos ao gerador de tipo inglês, com pequena área de aquecimento por cavallo-vapor, um metro quadrado quando muito e 3 a 4 centímetros de grêlha por metro quadrado de aquecimento. Carecia a nossa indústria de adoptar o tipo americano, em que a superficie de aquecimento por cavallo-vapor é dupla, e quasi dupla a superficie de grêlha em relação à superficie de aquecimento; e ainda os geradores modernos, que permitem a utilização dos carvões ordinários e até de schistos bituminosos. Com os maquinismos que importamos de Inglaterra tornamo-nos feudatários das minas inglesas, chegando ao desprêso das nossas boas antracites, para importar carvão inglês.

Da possibilidade de utilização em grande escala da antracite para todos os uzos industriais atesta melhor, que toda a demonstração técnica ou scientifica, a enorme prosperidade da indústria norte-americana.

As hulhas do Cabo Mondego e os bons linhitos de Santarém e Leiria, sem falar dos combustiveis mais modernos, podiam trazer avultado contingente de carvão à indústria nacional. As hulhas jurássicas utilizam-se em toda a parte como um combustível apreciavel, os linhitos são aproveitados ainda mesmo nos países que teem boa hulha, como a França, onde a produção annual ascende a mais de meio milhão de toneladas, ou boa antracite como os Estados-Unidos, que lavram e consomem por ano cerca de um milhão de toneladas de linhitos. A Itália applica-os na locomoção a vapor e na indústria do ferro. A Áustria extrae do seu solo por ano para entregar à indústria cerca de 13.000:000 de toneladas, e a Prússia só de per si aproxima-se duma produção de 15.000:000 de toneladas. Os

nossos linhitos jazem inexplorados, e vamos importando carvão inglês!

Na Inglaterra, no país clássico da hulha, todo o combustível fóssil se utiliza; as próprias turfeiras estão em exploração activa, regular e remuneradora. Nós preferimos dizer mal dos nossos carvões e continuar a ser tributários da Inglaterra. Fomentar a utilização dos nossos combustíveis seria duma alta vantagem económica para o país: directa e indirecta. Directa, pelo desenvolvimento da mineração carbonosa, que traria trabalho para muita gente e criação de riqueza pública; indirecta, pelo fornecimento do combustível em boas e variadas condições de preço, conforme o tipo, às diferentes necessidades industriais.

Avaliar do que temos e do que podemos produzir, e proteger e fomentar a utilização dessas forças produtivas, é útil e sensato. Proteger, proteger tudo, mas proteger unicamente pela pauta, pelo tributo, febrilmente, num acesso de proteccionismo, numa alucinação perante a qual o consumidor desapareceu, para vermos em todo o português um industrial, e o país habilitado com todas as industrias, -- as que tem e as que não tem, -- é correr risco de fugir à moléstia para morrer da cura.

Mande, pois, o governo pelos seus engenheiros proceder a um cuidadoso arrolamento, a um cadastro de todos os jazigos carbonosos do país, estudo minucioso e consciencioso, que ofereça como base de trabalhos a empresas que dêem garantias de bem utilizarem as concessões. Ainda há pouco um dos mais inteligentes directores das carvoarias nacionais queixava-se de que os relatórios dos engenheiros portugueses eram ricos de dados geológicos, scientificos, mas absolutamente falhos de indicações técnicas e úteis. Não nos parece que assim seja. Mas que futuros directores de carvoarias encontrem todos os dados de que carecem.

Entendemos, porém, que rara será a indicação técnica útil que se não baseie sobre dados dum aprimorado conhecimento geológico, mais que todos a exploração carbonosa. Da importância que tenham os dados teóricos para resolução dos problemas práticos diz o facto ainda não há muito ocorrido em França. Em uma das mais importantes bacias carbonosas de este país a lavra havia quasi exaurido o depósito; a falência por inanição

abeirava-se. Sondagens dispendiosas e repetidas não indicavam a menor bolsada de carvão a explorar. Rebuscavam-se as indicações dos velhos e mais respeitados técnicos; todas as complicadas regras sôbre falhas e acidentes eram meticulosamente observadas; e a sonda lá ia sumindo na terra o dinheiro e as esperanças dos acionistas. ;Nem um ar de carvão! Como para leito de moribundo chamaram-se as celebridades em conferência. Foi o sr. ZEILLER, já então pôsto em evidência pelos seus belos estudos de paleontologia vegetal. Estudou o terreno, a vegetação dos tectos e muros das camadas em lavra, e muito longe do campo de exploração, onde nenhuma regra de arte descortinava coisa explorável; entendeu o sr. ZEILLER, pelo estudo das floras de algumas camadas que aí afloravam, que entre 600 a 700 metros de profundidade, nesse local, se devia encontrar a camada produtiva, que longe dali se esgotava. A arte exigiu a sondagem para confirmação dos dados scientificos, e dessa feita o médico triunfou do curandeiro. A sciência sobrepujou a arte. Entre 600 e 700 metros a sonda atravessou uma camada de carvão de 10 metros de possança. Estava salvo o doente.

Estes dados scientificos são por tal forma importantes para a exploração prática dos jazigos, que não raro se vêem no estrangeiro meras sociedades industriais fomentarem estudos, museus, e publicações que à primeira vista nada parecem ter de comum com coisas industriais. Haja vista o luxuosissimo atlas e texto de paleontologia vegetal, publicado a expensas da *Société d'industrie minérale de France*. Na Franche-Comté acaba de se organizar uma empresa para exploração de hulha baseada tão somente em estudos geológicos, e sem que nenhum afloramento indicasse naquella localidade a existência de tão precioso combustível.

O levantamento em grande escala da carta geológica da Bélgica dotou este país com riquêssas carbonosas, que nem se conheciam, nem se suspeitavam.

Entre nós é frequente ver pesquisas de carvão em sítios, onde qualquer elementar estudo geológico daria falho a tal mineral. Em tempos, tendo-se estudado ao de leve as condições geológicas dos jazigos do Bussaco, pretendeu-se que se desse um furo de sonda nas planícies da Pampilhosa. Por largos anos

esta pretensão andou perseguindo os governos. Se tal se fizesse, lançar-se-ia dinheiro ao vento. Um estudo minucioso da bacia do Bussaco deixa ver que os depósitos do Rothliegende estão quasi todos a descoberto, e que a sonda, depois de atravessar o infra-lias da Pampilhosa, iria bater em siluriano ou arcaico.

Tem-se falado da extensão até Peniche das faxas carbonosas de Leiria. Se qualquer empresa mais abastecida de capitais do que de conhecimentos geológicos fôsse tentar pesquisas nessa região gastaria o seu dinheiro em pura perda. Os conhecimentos já hoje existentes acerca da geologia daquela parte do país permitem afirmar que ali se não encontrará carvão explorável.

Dos estudosmeticulosos da geologia não vem mal à indústria mineira. No fomento da indústria de mineração de combustível ofereça o govêrno ás empresas o subsídio de aprimorados estudos de solo pátrio, sirva de guia nos primeiros empreendimentos, concorra quanto possível para evitar desastres que atemoristem os capitais.

Ponto também de enorme importância: torne de facto caducas essas concessões sedições, que segundo a lei o estão, mas que não sei por que incrível tolerância ainda vigoram, não servindo senão para tolher o passo de empresas sérias e importantes. Em 1890 meia duzia de portuguezes patriotas, reunidos em Paris, pensaram em introduzir entre nós uma das mais importantes indústrias mineiras. Reuniram capitais e vieram a Portugal para pôr em prática o seu intento. Deram de frente com trinta e tantas concessões mais fósseis que os fósseis que nelas se encerravam, caducas perante a lei, mas de facto em pleno vigor. Se quizessem fazer alguma coisa tinham de se entender com os antigos concessionários, como sempre uma horda de sôfregos, que, sem trabalho nem risco, assaltariam os que vinham trabalhar e arriscar capitais. Desistiram, e o país ficou sem uma indústria donde podia auferir amplísimos benefícios.

Acabe-se com êsse parasitismo, com êsse bandoleirismo que tolhe toda a acção honesta e eficaz. Pedir concessões pouco custa. Mas que os governos, tão rigorosos quando se trabalha, o sejam sobretudo quando nada se faz. Apliquem-se impiedosamente as leis, para não permitir que os concessionários, que não trabalham, vivam de alcatea, para saír à estrada com o

caduco arcabuz da velha concessão, quando apareça alguém endinheirado e desprevenido. É necessário policiar o campo da mineração, e só assim poderão constituir-se empresas sérias e úteis.

Não se consinta a constituição de companhias com capitais ridiculamente insuficientes. Não se permita, por exemplo, que se formem empresas para exploração de minas de carvão com um capital de 5:000\$000 réis. Empresas desta ordem só servem para tolher o passo a outras que sejam de real utilidade.

Emfim, uma reforma de tarifas de caminho de ferro, que facilite a circulação do combustível nacional, impõe-se de per si. Combustível temos bastante, que pode utilizar-se com assinalado proveito. Explore-se, fomenta-se por todas as formas a sua lavra, e poderemos ficar entre nós, senão com a totalidade, pelo menos com a maior parte dos três mil e tantos contos, que em boas libras todos os anos mandamos para Inglaterra em troca do seu carvão.

## Necrologia

Conselheiro WENCESLAU DE SOUZA PEREIRA DE LIMA

(15-XI-1858 a 24-XII-1919)

A *Revista de Chimica pura e applicada* regista com profunda dôr e doloroso sentimento a morte do Conselheiro WENCESLAU DE LIMA, na idade de 61 anos.

Após um curso brilhante doutorou-se em Filosofia Natural em 1882 e concorreu ao lugar de professor da secção de Filosofia na Academia Politécnica do Pôrto, onde regeu Mineralogia e Geologia. Dentro em pouco tempo era também membro da Comissão dos serviços geológicos do país, onde fez trabalhos importantes.

A vida política atraiu-o depois: foi deputado da nação, par do reino, ministro em 1903, 1908 e 1909, membro do conselho de estado e presidente do conselho de ministros e ministro do reino em 1909.

Exerceu diversos cargos públicos de responsabilidade com notável distinção.

A sua acção como ministro dos estrangeiros foi das mais profiugas: devem-se-lhe as iniciativas e a conclusão dos tratados de comércio com a Inglaterra e a Alemanha.



*M. achive*

Em 1910, com a queda das instituições monarquicas, que serviu sempre com inteira lealdade, pediu a exoneração de todos os seus cargos públicos, nomeadamente a de professor da Academia Politécnica, e retirou-se para França.

A Faculdade de Ciências, que, com a Faculdade Técnica, é a sucessora da Academia Politécnica, teve sempre em grande estima e apreço o seu antigo e prestimoso colega, e manifestou os seus sentimentos pela sua perda duma maneira expressiva.

Junto ao féretro, depois das cerimónias funebres prestadas na Igreja da Lapa em 27 de Dezembro, o sr. CONDE DE PAÇO VIEIRA proferiu um eloquente discurso, exalçando as qualidades do finado; e o Prof. FERREIRA DA SILVA, Director da Faculdade de Ciências, interpretando o sentimento dos seus colegas, pronunciou as seguintes palavras:

#### MEUS SENHORES:

•Se bem que os incidentes dos últimos tempos da política portuguesa o tivessem relegado para uma penumbra discreta, a individualidade, em outros tempos tão proeminente, do Conselheiro WENCESLAU DE LIMA, posso com afoiteza afirmar que a notícia do seu trespasse na tarde de 24 do corrente mês, entristeceu esta cidade, de onde era natural, e nomeadamente os institutos de ensino superior.

•À cidade tinha consagrado os seus esforços, como presidente da Câmara Municipal, e à Academia Politécnica, hoje Faculdade de Ciências e Técnica, prestado valiosíssimos serviços.

•De facto, com WENCESLAU DE LIMA desapareceu um dos representantes mais ilustres e prestadios da Academia, a que PASSOS MANUEL, pelo decreto de 13 de Janeiro de 1837, dera organização nova e o título de Politécnica. Esta organização tornara-se obsoleta e caduca com o decorrer dos anos, e foi WENCESLAU DE LIMA, que, compreendendo-o, promoveu a reforma dos estudos, sancionada pela lei de 21 de Junho e decreto de 10 de Setembro de 1885, o facto mais memorável e de mais importância nela decorrido até então, e que permitiu melhorar os quadros dos estudos de engenharia civil, de minas e industrial, satisfazendo as aspirações do Conselho Académico, por tantas vezes manifestadas perante os poderes públicos, sem que até então lograssem ser atendidas. A Academia Politécnica testemunhou-lhe por essa ocasião o seu reconhecimento, por modo excepcional.

•Foi desde essa memorável reforma que a Academia Politécnica pôde fornecer aos alunos militares os cursos preparatórios para as armas especiais e estado maior, o que foi um elemento de engrandecimento para a Academia e para esta cidade, e de grande vantagem para as famílias desta zona do país.

•Desviado do professorado da Academia Politécnica e do seu labor na comissão Geológica, de que fez parte, não deixa WENCESLAU DE LIMA uma obra volumosa, mas lega os documentos suficientes para se poder avaliar das qualidades primaciais do seu talento e dos seus dotes peregrinos de naturalista.

•Quem ler o seu estudo sobre os *Carvões portugueses*, publicado no tomo IV da *Revista de Portugal* de 1892, fica fazendo ideia da lucidez do seu espírito e da sua arte de expôr os assuntos científicos.

•A sua *Notícia sobre as camadas da série permo-carbónica do Bus-*

saco, o seu *Estudo sobre o carbónico do Alentejo*, a *Monografia do genero Dicranophyllum*, a descoberta de novas espécies fósseis — revelam as qualidades de um digno continuador da obra de CARLOS RIBEIRO e BERNARDINO ANTÓNIO GOMES para o conhecimento da geologia do nosso país.

•Tendo ascendido às mais altas dignidades da administração pública, que honrou com os primores do seu talento, a amenidade fidalga das suas mancinhas e uma impoluta honradez, mostrou sempre simpatia pelos cultores das sciências, seus patrícios, e dava o seu apoio às medidas con-  
ducentes ao nosso resurgimento scientifico!

•Adeus, velho e querido amigo.

•A tua memória persistirá longamente nos fastos da instituição scientifica de que fizeste parto e a qual tanto engrandeceste.

•O teu nome ficará vincado honrosamente na história da sciência em Portugal.

•Os teus amigos e os colegas recordar-te-hão com muita simpatia e viva saudade».

O Conselho da Faculdade votou também uma moção de pêsames, que transmitiu à viuva numa mensagem, que em seguida reproduzimos:

Universidade do Pôrto. — Faculdade de Ciências. — Ex.<sup>ma</sup> Senhora D. ANTÓNIA ADELAIDE FERREIRA DE LIMA. — Minha Senhora. — Em sua última sessão o Conselho da Faculdade de Ciências votou unanimemente a seguinte moção:

«WENCESLAU DE LIMA é um nome que deve ficar gravado em letras de ouro nos fastos illustres da Academia Politécnica do Pôrto, predecessora desta Faculdade de Ciências e da Faculdade Técnica.

•Como professor de Mineralogia, Paleontologia e Geologia, a que aliou depois a qualidade de Engenheiro da Direcção dos trabalhos Geológicos, efês e recompôs, em memórias «que acentuaram o seu alto talento de naturalista, a história do carbonífero portuguez».

•Nosso companheiro neste Conselho, foi um dos mais valentes propulsores do engrandecimento do instituto scientifico de que fazia parte. Nos seus esforços deve-se a mais importante reforma, realizada pela carta e lei de 21 de Junho, e decreto de 10 de Setembro de 1885, na organização «pedagógica dos cursos preparatórios e técnicos da Academia Politécnica».

•Este Conselho consigna com a mais sentida dôr e viva saudade o desaparecimento dum tão illustre e querido colega, e delibera que à familia do extinto, representada pela sua Ex.<sup>ma</sup> Viuva, seja presente este voto do Conselho e os seus sentimentos de condolencia e respeitosa simpatia».

Estas palavras traduzem, minha Senhora, na sua singeleza quanto é querida para todos nós a memoria do Dr. WENCESLAU DE LIMA, marido de V. Ex.<sup>a</sup>, e quam profundamente compartilhamos a dôr que a aflige pela sua perda.

Quiz o destino que coubesse a mim, actual Director e Decano da Faculdade de Ciências, que vi ascender WENCESLAU DE LIMA ao magistério superior com as mais auspiciosas esperanças, tão brilhantemente confirmadas, e a quem êle honrou, durante a vida inteira, com amizade fraternal, o doloroso dever de depôr nas mãos de V. Ex.<sup>a</sup>, a sua dignissima companheira, em nome do Conselho Académico, esta homenagem, expressão sentida da nossa mais respeitosa simpatia para com V. Ex.<sup>a</sup> e da mais viva saudade pelo nosso glorioso colega. — De V. Ex.<sup>a</sup> servo muito devotado. — *Dr. António Joaquim Ferreira da Silva.*

## Bibliografia

14. PEREIRA FORJAZ (Dr. A.). — Tabelas para a determinação dos minerais. Lisboa, 1917, 1 vol. de 81 pág.

O autor declara que as suas tabelas foram organizadas para servirem de auxiliar aos alunos, na determinação dos minérios mais comuns.

Quando fôr necessário consultar tabelas mais completas poder-se há recorrer às de WEISBACH, às de KOBEL, que estão traduzidas em português pelo Sr. Dr. GONÇALVES GUIMARÃES, ou às de FUCHS e BRAUNS (Giessen).

O autor consigna que lhe forneceram subsídio os trabalhos de VICENTE SOUZA BRANDÃO, JACINTO PEDRO GOMES, dr. PAUL CHOFFAT, dr. ALFREDO BEMSAUDE, TENNE, CALDERON, e A. OLIVEIRA BELLO.

O livro satisfaz perfeitamente ao seu fim e tem para os portugueses o merecimento de mencionar a ocorrência dos minerais do nosso solo.

F. S.

15. Boletim da Secretaria de Estado da Agricultura, publicado pela Direcção da Instrução Agrícola — ano 1 — n.º 2 a 4 (Agosto a Outubro de 1918) — Lisboa, 1919, 1 vol. de 95 a 368 pág. — Boletim do Ministério da Agricultura — publicado pela Direcção da Instrução Agrícola, Ano 1 — n.º 5 e 6 — (Novembro e Dezembro de 1918) 1 vol. de pág. 369 a 673. — Ano 1, n.º 7 Janeiro de 1919 — 1 vol. de pág. VII-1 a 266.

O 1.º destes fascículos abre com um artigo do Sr. BENTO CARQUEJA sôbre o ensino móvel e Escolas Móveis organizadas pelo «Comercio do Porto» e insere além da secção de Instrução Agrícola uma sôbre Sivicultura, outra sôbre Patologia Vegetal, sôbre Comércio Agrícola, Legislação Agrícola e através das Revistas nacionais e estrangeiras, terminando pela

notícia do Sr. CARLOS FRANÇA sobre a *Cabra Lusitanica do Gerez (Le Bouquetin du Gerez)*.

O 2.º fascículo occupa-se de agricultura geral, das exposições e concursos pecuários regionais, da Conferência florestal de 1917. Estatística Agrícola, Comércio Agrícola, Exploração de Águas em Santarém, Silvicultura, Através das Revistas nacionais e estrangeiras e de Legislação Agrícola.

O fascículo n.º 7 — Reune uns escritos de SILVESTRE BERNARDO LIMA, sobre bovídeos e suídeos.

F. S.

16. N. R. CAMPELL. — *La Théorie Electrique Moderne*, ouvrage traduit par A. CORVISY — Paris — A. Herinann & Fils, 1919.

A obra é destinada aos físicos que desejam ter reunidas num volume as teorias que sobre o assunto se encontram espalhadas em tantas memórias, não sempre fáceis de ter à mão. Pode dizer-se que a teoria electrónica não foi até hoje exposta num tratado com maior competência e largueza; portanto este livro, que teve já duas edições inglesas, e que foi nesta tradução melhorado pelo próprio autor, é indispensável para quem, não estando especializado no estudo destas questões de actualidade, deseja pôr-se ao facto delas.

Como o autor emprega as notações e os métodos de calculo da análise vectorial, o tradutor dá, por comodidade de quem não tenha familiaridade com estes símbolos, uma tabela de transformação das principais fórmulas vectoriais em fórmulas ordinárias.

G. C.

17. J. FREDERICK SPENCER. — *The Metals of the Rare Earths*. — London, Longmans, Green and Co., 1919.

Depois duma breve história da descoberta das terras raras e duma rápida exposição da difusão delas na natureza, o autor occupa-se da sua separação, dos métodos para vigiar os fraccionamentos, da determinação dos pesos atómicos, do lugar no sistema periódico e dos usos das terras raras.

É um volume das conhecidas «*Monographs on Inorganic & Physical Chemistry*», que, como os outros da mesma colecção, se distingue pela clareza e ordem na exposição o constitue um útilmo resumo para quem se interesse pelas terras raras, seja sob o ponto de vista comercial, que sob aquele científico.

G. C.

# Índice alfabético dos autores (\*)

NO 13.º VOL. (II SÉRIE 4.º ANO — 1919)

DE

Revista de química pura e aplicada

## A

Aquiles Machado — 107.  
Aquiles Machado e Pereira Forjás —  
281.  
Aguiar (Pedro de) — 248.  
Albuquerque (Mateus de) — 233.  
Álvaro Basto — 311.  
Álvaro Machado — 194.  
António Cabreira — 325.  
Aroso (José) — 80, 229.

## B

Bayliss — 230.  
Benda — 86.  
Bento Carqueja — 399.

## C

Cardoso Pereira (A.) — 174, 261.  
Carles (P.) — 181.  
Copaux (H.) — 246.  
Costanzo — 206, 246, 247, 282, 263, 400.  
Cambell (N. R.) — 400.

## D

Denigès (G.) — 163, 181, 324.  
Dias (Emílio) — 45, 48.

## F

Ferreira da Silva (A. J.) — 109, 129,  
136, 191, 257, 326, 327, 397.  
Ferreira da Silva (A. J.) e Aguiar  
(Aberto d') — 202.  
Figueiredo (Fidelino de) — 252.  
Fiorentino (Gaston) — 38.  
Friedrichsham — 232.

## G

Gautier (Armand) — 329.  
Gautier (Armand) e Clausman — 181.  
Guareschi (Icilio) — 1, 10.

## H

Haycraft (J. B.) — 91.  
Herrigham (Sir. Wilmot) — 92.  
Holtremann do Rego — 100.  
Horison (E.) — 92.  
Hull (A. J.) — 90.

## I

Ikeda (Iasno) — 84.

## J

Joruena de Matos (dr.) — 271.

(\*) Os algarismos em escripto referem-se a artigos originaes.

## L

Le Chatelier (Henry) — 22.  
Lepierre — 282-283.

## M

Machado (Álvaro Rodrigues) — 324;  
325.  
Mam (F. M.) — 84.  
Mastbaum (dr. Hugo) — 79, 315.  
Mouren (Ch.) — 337.  
Muguet (H.) — 247.

## O

Oliveira Pinto — 283.  
Ollivier — 246.

## P

Pereira Forjáz (dr.) — 269, 399.  
Pratt (Oscar de) — 325.

## R

Ribeiro de Carvalho (J. P.) — 114.  
Richet — 229.  
Righi (Augusto) — 113.

## S

Schiga (K.) — 89.  
Sewisohn — 232.  
Seenderens (J. B.) — 325.  
Silvestre Bernardo Lima — 400.  
Souza Brandão (V.) — 129.  
Souza Nazarê e Ribeiro Gomes — 282.  
Spencer (J. Frederick) — 400.

## T

Tailor (K.) — 90.  
Tomasinelli (Giovani) — 80.

## W

Walters (S.) e Baker (W. F.) — 83.  
Weiss (H. B.) — 87.  
Wenceslau de Lima — 377.

# ÍNDICE ALFABÉTICO DAS MATÉRIAS

DO 13.º VOLUME (II SÉRIE, IV ANO — 1919)

DA

## REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

### A

Ácido clórico em presença do ácido-azótico (Poder oxidante de) . . .	107
Afinidade residual (A) . . . . .	233
Água da Felgueira . . . . .	281
Águas termais de Valadares do Minho (Vidé Rochas das visinhanças, etc.).	
Águas (As) dos poços do Porto . . . . .	136
Alcalóides da ipeca e derivados sintéticas da cefelina . . . . .	83
Alterações sanguíneas produzidas na anestesia pelo éter . . . . .	84
Antagonismo dalguns alcalóides . . . . .	84
António Augusto de Aguiar, Alexandre Bayer e Carlos Von Bonhorst, no ensino da química prática . . . . .	48
Apreciação (A) rápida da origem das aguas Minerais. (Aquametria) . . . . .	191
Aquametria (Vide Apreciação rápida, etc.).	
Arquipélago dos Açores (O) e a grande guerra . . . . .	248
Atomicidade. Teoria da valência. Estrutura molecular. Isomeria .	355

### B

#### Bibliografia :

FERREIRA DA SILVA — <i>A suposta salicilagem dos vinhos portugueses no Brasil (1900-1902)</i> . . . . .	318
ÁLVARO MACHADO — <i>Organização do estudo da física</i> . . . . .	324
DENIGÈS (G.) — <i>Leçons d'analyse qualitative sur les elements métalloïdes et leurs principaux dérivés</i> . . . . .	324
VIRGÍLIO MACHADO — <i>Elementos de Neurosemiologia clinica Catalogo de las obras que existen en la Biblioteca de la Sociedad Española de Física y Química</i> , . . . . .	325
Academia de Ciências de Lisboa — <i>Sessão pública de 2 de Junho de 1919</i> . . . . .	325
Academia de Ciências de Portugal — <i>Discurso pronunciado</i>	

<i>em 18 de Julho de 1917; relatório dos trabalhos da mesma Academia no ano de 1916-1917; relatório dos trabalhos dos Institutos anexos no mesmo ano.</i> . . . . .	325
SENDERENS (ABBÉ J. B.) — <i>Aperçu sur les recentes méthodes de catalyse et leurs applications.</i> . . . . .	325
N. R. CAMBELL — <i>La théorie électrique moderne</i>	
J. FREDERICK SPENCER — <i>The Mclalys of the rare Earths</i>	
H. OLLIVIER — <i>Cours de physique générale</i> — t. III	
H. COPAUX — <i>Introduction à la chimie général.</i> . . . . .	246
A. MUGUET — <i>La radioactivité et les principaux corps radioactifs.</i> . . . . .	247
<i>Annuaire pour l'an 1919 du Bureau des Longitudes.</i> . . . . .	247
AUGUSTO RIGHI — <i>Fenomeni electro-atomici sotto l'azione del magnetismo.</i> . . . . .	113
PEREIRA FORJÁZ (dr.) — <i>Tabelas para a determinação dos minerais)</i> . . . . .	399
<i>Boletim da Secretaria de Estado da Agricultura.</i> . . . . .	399
Bromo — Nova reacção muito sensível ainda mesmo em presença dos outros alogeños . . . . .	1
Bromo — Sobre a difusão do — na natureza e sua investigação nas matérias corantes . . . . .	10

## C

Catguts (Acção das bactérias e dos antesépticos sobre os). . . . .	90
Calor e afinidade. Mecânica química . . . . .	367
Carbonífero (O) do Bussaco . . . . .	385
Carbonífero (O) de Leiria. . . . .	389
Civilização (A) norte-americana . . . . .	256
Cloralose (Anestesia geral pela) . . . . .	229
Corpos simples. Óxidos. Ácidos. Sais . . . . .	328
Criogenina na análise química. . . . .	109

## D

Desagregação na análise toxicológica . . . . .	176
Dualismo. Radicais. Substituições. Teoria unitária. Função química e homologia. Tipos . . . . .	346
Dicloroetilsulfide . . . . .	93
Difenilclorarsina. . . . .	93
Doença de Reclingausen (sobre a) . . . . .	232

## E

Emetina (acção da) sobre os tumores malignos . . . . .	232
Empolas de cianeto de mercúrio (análise química do conteúdo de umas). . . . .	311

## F

Festa da Universidade do Pôrto em 10 de Agosto de 1919 em homenagem aos officiaes e soldados do corpo expedicionário português	326
Feridas (Tratamento das) por um soluto de sabão . . . . .	91
Feridas infectadas pelo sulfato de magnésio (Tratamento das) . . .	92
Flavina, novo antiséptico. . . . .	85
Fluor (Notas sobre o). . . . .	109
Fluor (Le.) dans les eaux minérales du Portugal et d'Espagne (1893)	202
Fluor (O) nas águas minerais . . . . .	181
Fluor e fluoretos. . . . .	163
Fórmula de Fleischmann (Sobre a) . . . . .	100

## G

Gásés tóxicos . . . . .	82
-------------------------	----

## H

Hydrocarbures dans certaines huiles de foies de poissons . . . . .	79
--	----

## I

Indigo ou anil, a sua extracção em terrenos de África. . . . . 45,	53
Instrumento simples e portátil para dividir um segmento rectilíneo em partes iguais . . . . .	194

## J

Junta promotora de investigações scientificas . . . . .	251
---	-----

## L

Lavoisier e os seus continuadores. . . . .	317
Lei periódica. Os elementos inertes. Radioactividade . . . . .	370
Leis quantitativas na química. Hipótese atómica . . . . .	343
Lições de Radioactividade (notas das) no Instituto Superior Técnico	284

## Literatura scientifica :

As águas minerais de Longroiva, por JOSÉ TÁRIO RIBEIRO DE, CARVALHO. . . . .	114
Carvões portuguezes por WENCESLAU DE LIMA (1891) . . . . .	377
Genesis (A) das descobertas por ARMAND GAUTIER . . . . .	329
LORD RAYLEIGH. . . . .	260

## M

Medicacção purgativa por via hipodérmica . . . . .	80
Minas do Cabo Mondego . . . . .	387

Minas de carvão de S. Pedro da Cova (em 1891) . . . . .	381
Minas de Pijão em 1891. . . . .	383
Minas do Pintor. . . . .	260
Morfina por meio do percloro de ferro (Reconhecimento toxicológico da). . . . .	178

## N

## Necrologia :

CARLES (Dr. P.) . . . . .	268
CHOFFAT (PAUL) . . . . .	269
CROOKES (WILLIAM) . . . . .	265
DIOGENES SAMPAIO. . . . .	271
ESTACIO (EMILIO) . . . . .	279
LORD RAYLEIGH . . . . .	261
SEVERIANO MONTEIRO . . . . .	327
WENCESLAU DE SOUZA PEREIRA DE LIMA. . . . .	395
Notas químicas . . . . .	107

## Notícias biográficas:

D. JOSÉ CASARES GIL . . . . .	315
-------------------------------	-----

## O

Oxalatos alcalino-terrosos, sua oxidação na análise. . . . .	108
--	-----

## P

Perdas das nações na grande guerra. . . . .	94
---	----

## Q

Queimaduras pela parafina (Tratamento das) . . . . .	90
--	----

## R

Radioactividade (Notas das lições dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa) . . . . .	206
Radioactividade das águas minerais portuguezas e nomeadamente da Felgueira. . . . .	282
RAYLEIGH — Veja-se: Necrologia LORD RAYLEIGH	
Redução do ácido arsenioso por via sêca. . . . .	174
Revista de farmacologia, terapêutica e hygiene. . . . .	80
Rochas das visinhanças da nascente de águas minerais de Valadares do Minho. . . . .	129

## S

Saneamento dos locais onde se manipula mercúrio . . . . .	326
Shock traumatico (sôbre a natureza do) e seu tratamento . . . . .	230

Silica (A) e os silicatos . . . . .	22
Síntese química . . . . .	363
Soluções. Teoria dos iões . . . . .	369
Sublimado (Tratamento dos envenenamento pelo). . . . .	87

T

Terapêutica anti-tuberculosa . . . . .	89
Três experiências de curso . . . . .	174
Tungsteno (Algumas notas sobre o). . . . .	95

U

Urease existente na semente de <i>Soja hispida</i> . . . . .	108
--	-----

W

WENCESLAU DE LIMA (Junto à campá de). . . . .	397
Wolfram (Contribution à l'étude de la chimie analytique et à la docimasie du). . . . .	38



## ERRATA

Na nota a pág. 151, onde se lê: «é o produto formado pela saturação dos sulfoconjugados derivados da acção do ácido sulfúrico sôbre a indigotina, pelos alcalis cáusticos ou carbonatados», *acrescente-se*: «empregam-se os cristais de soda; estes cristais, combinando-se ao ácido sulfúrico restante, formam, a par do sulfindigotato de soda, o sulfato. Este sal, em grande quantidade, visto o excesso de ácido sulfúrico de forte concentração que é preciso fazer actuar, para também se obter de determinada porção de indigo ou anil um melhor rendimento em indigotina, é que então precipita o carmim-indigo. A indústria emprega também o cloreto de sódio sal comum para a mesma precipitação.