



ORGÃO DA  
**SOCIEDADE QUÍMICA PORTUGUESA**

E DA  
**SECÇÃO DE FÍSICA**

**PUBLICAÇÃO MENSAL**

**FUNDADA EM 1905 PELOS PROFESSORES**

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

EDITOR

**PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO**

N.os 5 a 12  
(Maio a Dezembro de 1920)

**II SÉRIE. V ANO**

COMPOSTA E IMPRESSA NA

**Imprensa da Universidade  
COIMBRA**

# SUMÁRIO DOS N.ºs 5 A 12

(Maio a Dezembro de 1920)

## Comunicações e memórias científicas :

ALBERTO FERREIRA DA SILVA — O azotato de sódio e os adubos azotados sintéticos . . . . .	129
GIOVANNI COSTANZO — Notas das lições de Radioactividade dadas no Instituto Superior Técnico de Lisboa . . . . .	220
A. J. FERREIRA DA SILVA e DR. RICARDO GOMES DA COSTA. — Investigação toxicológica de estricnina em um vinho suspeito . . . . .	256
A. J. FERREIRA DA SILVA — Resumo de um caso médico-legal — Gonçalves . . . . .	259
VIRGILIO MACHADO — Mário Basto Wagner. . . . .	270
Bibliografia . . . . .	285
Índice alfabético dos autores . . . . .	287
Índice alfabético das matérias . . . . .	288

# O azotato de sódio e os adubos azotados sintéticos

(Preparação, valor fertilizante e estatística)

POR

ALBERTO FERREIRA DA SILVA

Professor da Escola Nacional de Agricultura de Coimbra

## INTRODUÇÃO

Na fabricação dos adubos azotados sintéticos o azoto que se emprega vai-se buscar à atmosfera, em que existem 79 % aproximadamente desse elemento.

É de todos conhecido que a fixação directa do azoto atmosférico a fazem algumas plantas, pertencentes à grande família das leguminosas.

O facto destas plantas concorrerem para melhorar o solo é conhecido desde a mais remota antiguidade. TEOFRASTO e PLÍNIO consignaram-no já, e daí resultou que as *leguminosas* passaram a ser consideradas plantas melhoradoras do solo, em contraposição aos *cereais* plantas que esgotam o solo.

O progresso rápido e brilhantíssimo da Química agrícola desde os meados do século XIX, permitiu que hoje se conhecesse em absoluto qual o mecanismo dessa fixação.

Em 1687, o célebre fisiologista MALPIGHI descobriu os nódulos radiculares das leguminosas. Só em 1866, contudo, é que se notou a existência nesses nódulos de células habitadas por bactérias; e, em 1886, HELLRIEGEL e WILFARTH expõem a sua teoria sobre essas bactérias, após os seus trabalhos efectuados no decorrer de 1883 a 1885.

Deve-se notar que, já 1853, o grande GEORGES VILLE, dizia que todas as plantas verdes e em especial as leguminosas eram capazes de fixar nos seus tecidos o azoto atmosférico, que em contacto com os princípios hidrocarbonados se transformava em

princípios azotados, que a seiva elaborada transportava às raízes, passando depois ao solo.

Esta opinião não foi aceite, principalmente depois de efectuadas as experiências de BOUSSINGAULT, que provaram que nenhuma planta é capaz de absorver pelas folhas o azoto do ar, para a formação dos seus tecidos.

Mas o facto sempre evidente é que as leguminosas enriquecem o solo em azoto. Ora, esse azoto não podia ser proveniente do amoníaco do ar, como dizia SCHLOESING, visto que a facilidade que o solo tem de fixar esse composto é contrabalançada pela maior facilidade em o abandonar (BERTHELOT e ANDRÉ). Portanto é o azoto livre da atmosfera que as leguminosas fixam. Das experiências dos químicos allemães HELLRIEGEL e WILFARTH, que, como já dissemos, se efectuaram em 1883-1885, concluiu-se:

1.º — que o azoto livre é assimilado directamente pelas leguminosas;

2.º — que a fixação desse azoto se deve a microorganismos existentes em nódulos das raízes das leguminosas;

3.º — que essas bactérias precisam de uma temperatura inferior a 70º para actuar convenientemente.

Estas experiências foram continuadas pelo grande sábio MARCELLIN BERTHELOT, que mostrou os resultados seguintes para três espécies de leguminosas, cultivados em vasos num período compreendido entre 11 e 22 semanas. O ganho total de azoto calculado por hectare, numa espessura de 0,18<sup>m</sup> foi o seguinte:

	Fava	Cizirão	Luzerna
Terra com 0 <sup>sr</sup> ,97 de azoto. . . .	316 kg.	195 kg.	517 kg.
» » 1 <sup>sr</sup> ,65 » « . . . .	328 »	227 »	589 »
« » 1 <sup>sr</sup> ,74 » » . . . .	296 »	326 »	538 »

Dêstes resultados surgiu a idea primeiro aos srs. NOBBE e HILTNER de empregar como adubo culturas puras de bactérias de leguminosas. E, segundo NOBBE, bastariam 400 c. c., custando à data cêrca de 16 francos para fertilizar 1 hectare de terreno. As experiências feitas em França, Inglaterra e na Allemanha não deram, porém, resultados satisfatórios.

Demonstrado por BERTHELOT, mais tarde, que o próprio solo pode fixar quantidades notáveis de azoto atmosférico, desde que

a temperatura se conserve entre 10° e 40°, isto é, no verão, que a terra conserve um grau favorável de humidade, esteja suficientemente arejada, e não seja pobre em argila e humus, continuadas estas experiências por LAURENT e SCHLOESING (filho), surge a idea, análoga à de NOBEE e HILTNER, de empregar como adubo azotado a *alinite*, isto é, uma certa porção de bacilos fixadores do azoto, que, juntos à terra, lhe aumentariam o poder de fixação. Os resultados obtidos também não foram de molde a entusiasmar, apesar das experiências de STOKLASA, GRANDEAU, CARON, FRANK, WAGNER, etc.

Actualmente tôdas as atenções se voltam para a Química industrial que, com as grandes descobertas, conseguiu obter a fixação do azoto por processos químicos, hoje em plena efectivação.

Dizia em 1903 o ilustre prof. PAUL SABATIER: « Será possível num futuro mais ou menos próximo, graças a um conhecimento mais profundo dos infinitamente pequenos, regularizar as suas funções ou mesmo aumentar a sua actividade, modificando convenientemente as condições do seu desenvolvimento? Nesse dia os adubos azotados não terão razão de existir. »

Mas, o que se vê, é que todos os países cada vez mais carecem de adubos; e se a indústria dos adubos está hoje tão adiantada, foi o receio da extinção dos jazigos de caliche chileno que fez com que a sciência estudasse a sua substituição; e êsses estudos foram dirigidos não para a Microbiologia, mas sim para a Química.

## I

### Azotato de sódio

Dentro da classe dos adubos azotados naturais é o azotato de sódio o mais importante. Basta dizer que é êle o regulador do preço do azoto.

Encontra-se abundantemente no Chile, país em que se faz a sua exploração. Também foram descobertos jazigos em outros países, como na Califórnia, no Vale da Morte (Death Valley) e nas vertentes do rio Armagosa, onde existe caliche misturado com areias oceânicas e de composição análoga ao do Chile; mas a espessura e a riqueza em nitrato não são de molde a tentar a

sua exploração. Fora dos Estados Unidos existem pequenas manchas no Egito, na Espanha, etc.

O minério que contém o nitrato de sódio  $\text{Na Az O}_3$ , chama-se no Chile *caliche*, e além daquele sal contém outros, como sulfatos — principalmente sulfato de sódio —, cloretos, principalmente de sódio, etc. Segundo o engenheiro sr. A. BERTRAND a percentagem máxima de azotato de sódio encontrada é de 80, a de cloreto de sódio é de 60, e a de sulfato de sódio é de 10.

Os jazigos chilenos dispoem-se em camadas horizontais, asentes em rochas quaternárias e recobertas por conglomerados. Um côrte num jazigo mostra:

1.<sup>o</sup> — Uma camada porosa, cinzenta, de 0<sup>m</sup>,20 a 0<sup>m</sup>,40 de espessura, com 45 a 65 % de sílica e proporções muito variáveis de nitratos, cloretos, sulfato e iodatos. A coloração varia por vezes, embora tenda sempre para o cinzento escuro, e quando clara indica uma proporção notável de sulfato de sódio cristalizado. A existência de quartzites na superfície desta primeira camada — chamada *chuca* no país — indica que esta contém caliche. Quando rica em sulfato de cálcio, chamam-lhe *panqueque*<sup>1</sup>.

2.<sup>o</sup> — Uma segunda camada, a *costra*, de 1 a 2 metros, formada por feldspatos, argila e areia misturada com sulfato de magnésio, de sódio, de potássio, etc. Por vezes contém poucos sais e denomina-se *banco*. Quando contém de 10 a 20 % de caliche é explorada, chamando-se-lhe então *costra calichosa*.

3.<sup>o</sup> — *Cálíche*, mistura de rochas eruptivas, saibro, areias, sais, etc., isto é, um conglomerado muito complexo, em que as matérias insolúveis entram em proporções variando entre 0 e 50 %. É a camada explorável por excelência. Tem uma espessura média de 0<sup>m</sup>,30 a 1 metro, atingindo em alguns casos 2 metros.

Estas são as camadas mais importantes, mas além destas existem ainda: o *congelado*, camada salgada de cêrca de 0<sup>m</sup>,20, e formada por cloreto de sódio, sulfatos de magnésio e sódio, etc.; e a *coba*, camada pedregosa, impregnada de sais e de espessura e composição muito variáveis.

---

<sup>1</sup> PLUVINAGE diz que em Taltal chamam panqueque à camada de gesso que separa a costra da chuca.

De todas estas camadas, que citámos, vemos que a mais importante e quasi unicamente explorada é o caliche.

Já indicámos as percentagens máximas de azotato, sulfato e cloreto de sódio que nela foram encontradas, e agora transcrevemos os resultados das análises de SEMPER e MICHELS em três amostras de caliche:

	Amostra n.º 1 por %	Amostra n.º 2 por %	Amostra n.º 3 por %
Azotato de potássio . . .	1,6	-	-
Azotato de sódio . . .	34,2	34,4	43,3
{ cálcio . . .	8,1	1,6	25,3
{ sódio . . .	6,3	1,6	30,9
Sulfato de    { magnésio . . .	2,0	5,4	-
Cloreto do sódio . . .	32,0	4,0	vestígios
Iodato de sódio . . . . .	0,2	-	-
Insolúveis . . . . .	14,0	49,69	0,4
Água . . . . .	1,1	-	-

Destas análises, relativamente recentes, salta imediatamente à vista a variadíssima composição do caliche, e além disso a riqueza em nitrato, que não é nada que se pareça com 80 %; é certo que aparecem ainda de quando em quando caliches com grande percentagem de nitrato, mas muito excepcionalmente. Nos primeiros tempos da exploração dos jazigos não se aproveitavam caliches com menos de 50 % de nitrato, o processo de extracção era muito primitivo, e cada um tratava de produzir o máximo. O resultado dêsse esbanjamento foi desaparecer quasi por completo o caliche rico.

A distribuição dos jazigos de nitrato estende-se ao longo da costa do Pacífico, estando as «pampas salitreras» compreendidas numa estreita faixa entre 19° e 25° 30' de latitude Sul. Pertenciam parte ao Perú e parte ao Chile. Após a guerra entre estas duas nações o Chile apoderou-se dos jazigos pertencentes ao Perú, ficando assim na posse da quasi totalidade dêles.

Consideram-se cinco grupos principais, que são:

A) *Tarapaca* (19° 30' a 21°), compreendido entre a *quebrada* de Tiliviche e a pampa Lagunas e servida pelos portos de Pisagua, na foz do Tiliviche, Junin, Caleta Buena e Yquique, sendo este último o mais importante. O caliche encontra-se nas ver-

tentes e, à medida que aumenta a latitude, a espessura das camadas diminui, aumentando no entanto a riqueza em nitrato.

B) *Toco* (21° a 22°), limitada ao norte pela pampa Lagunas e ao sul pelo rio Loa. Exploração muito facilitada pela abundância de água. Porto de Tocopila.

C) *Antofagasta* (22° a 23°), jazigos importantes compreendidos entre o Loa, ao norte, e limitados ao sul pela linha Antofagasta Oruro, servida pelos dois importantes portos de Mejillones e Antofagasta.

D) *Agua-Blancas* (23° e 24°), servida pelo pôrto de Caleta-Coloso. A caliche, arrastada pelas águas, forma massas consideráveis, podendo a *costra* cobrir jazigos inexploráveis.

E) *Taltal*, servida pelo pôrto de Taltal; os jazigos existem nas vertentes dos vales.

Sobre a origem destes jazigos ainda não ha opinião assente. Segundo OCHSENIUS, deve-se attribuir à acção dos ventos leste que transportaram o guano do litoral para as águas salgadas de lagos outrora existentes; o vulcanismo teria transformado o cloreto de sódio em carbonato, que reagindo com os princípios muito ricos em azoto do guano teria originado o azotato de sódio. Esta teoria não é aceitável, não só porque é muito problemático o transporte pelo vento de massas forçosamente enormes de guano, como também pelo facto de o carbonato de soda ser muito raro nos jazigos, como fez notar STELLNERS.

Para NELLNERS e SIEVEKING, a existência do nitrato deve attribuir-se aos varechs. Os *golfo*s costeiros secando, originavam a decomposição daquelas algas, muito ricas em azoto, o qual reagindo com o sal marinho e carbonato de sódio dariam o azotato de sódio. Contra esta teoria opõe-se também o seguinte caso: sendo os varechs muito ricos em bromo e fósforo, estes elementos não aparecem nos jazigos, o que devia succeder.

MÜNTZ e PLAGEMANN attribuem-nos às matéria orgânicas, quer animais quer vegetais, em decomposição, que nitrificando-se e transformando-se em azotato de cálcio, reagindo com o cloreto de sódio, e outros sais, originavam o azotato de sódio, o iodo, etc. Esta teoria, aceite por muitos, não explica porque razão é que êsse facto se deu só no Chile e não em outras regiões influenciadas por idênticas condições telúrico-climatéricas.



A teoria que nos parece mais lógica é de que o azoto do ar podendo, como se sabe, por meio de descargas eléctricas formar azotato de amónio, este, reagindo com o cloreto de sódio, origine o azotato de sódio; e isto porque as descargas eléctricas são frequentíssimas nas nuvens (*camanchacas*) que quasi constantemente se acumulam sobre a pampa chilena.

Mas, repetimos, tudo são simples hipóteses.

#### *Fabricação do azotato de sódio.*

Teoricamente a extracção do azotato de sódio do caliche é de fácil execução.

Olhando para os resultados das análises citadas, vemos que os componentes do caliche se podem dividir em dois grupos: os princípios solúveis e os insolúveis, notando-se que os que entram com maior percentagem -- o azotato de sódio e o cloreto de sódio -- são facilmente solúveis na água, mesmo a frio.

Ora, estudando-se a solubilidade destes sais na água a diferentes temperaturas, nota-se que a 0° C. 1 litro da água dissolve 800 gr. de nitrato de sódio (GAY-LUSSAC), enquanto à temperatura de 121° (ebulição) se satura com 2.300 gr. Isto é, a elevação de temperatura aumenta consideravelmente o coeficiente de solubilidade; assim o aumento de temperatura de 1° C. corresponde à dissolução de mais de 12,4 gr. aproximadamente.

Quanto ao cloreto de sódio: 1 litro de água a 0° C. dissolve 360 gr. de sal marinho, enquanto a 120° dissolve 450 gr. Quere dizer que, enquanto a elevação de temperatura de 1° corresponde a um aumento de grau de solubilidade de 12,4 gr. para o nitrato de sódio, para o cloreto de sódio corresponde apenas a um aumento de 0,4 gr.

Mas temos considerado até agora o grau de solubilidade de cada um destes sais isoladamente na água. Se, porém, dissolvermos em 1 litro de água conjuntamente estes dois sais, notamos que a 0° C. 1 litro de água se satura com 400 gr. de nitrato de sódio e 290 gr. de cloreto de sódio, e à temperatura de ebulição com 2.220 gr. de nitrato de sódio e 150 gr. de cloreto de sódio; donde se conclui que, neste último caso, enquanto o grau de solubilidade do nitrato aumenta ainda mais consideravelmente, o grau de solubilidade do cloreto, pelo contrário, diminui. É o

que dos dizem os números citados: com efeito, 400 gr. de nitrato de sódio saturam 1 litro de água a 0°, enquanto a 120° são já precisos 2.220 gr., isto é, a elevação de 1° C. arrasta um aumento de solubilidade de 15<sup>gr.</sup>,1 (em lugar de 12<sup>gr.</sup>,4) e, a solubilidade de cloreto de sódio passa de 290 gr. a 0° para 150 gr. a 120°, isto é, diminui um pouco mais de 1 gr. por cada grau de temperatura.

Portanto, 1 litro de água em que se dissolvem juntamente cloreto e nitrato de sódio, na passagem de temperatura de 0° a 120°, absorveu 1.820 gr. de nitrato, e abandonou 140 gr. de cloreto, que passou ao estado sólido, ficando pois a 120° saturado com um pêso de cloreto de sódio que é cêrca de 8/100 de pêso do nitrato. Logo, podemos desembaraçar de todo o sal marinho além desta percentagem por uma decantação à temperatura de ebulição, e, abaixando depois a temperatura do soluto até 0°, abaixamento êste que não arrasta a precipitação do cloreto de sódio, pois, como já vimos, quanto mais baixa fôr à temperatura mais elevado é o grau de dissolução) obtemos a precipitação de cêrca de 82 0/0 (BERTRAND) de nitrato de sódio.

Êste é, pois, o princípio fundamental da extracção do nitrato de sódio do caliche, e os processos usados no Chile são todos fundamentados nele; como se calcula, são muito dispendiosos, não só em água, mas também, principalmente, em energia térmica, pois além de se ter de elevar a temperatura de 0° a 120°, já sabemos que a dissolução do nitrato de sódio na água é fortemente endotérmica.

Tem-se também debatido a questão seguinte: ¿convém separar antes de tudo os princípios solúveis do caliche dos insolúveis e depois fazer a precipitação, ou obter primeiro uma solução concentrada de nitrato, separando-o depois ao mesmo tempo dos insolúveis e dos outros sais? Êste último processo é, no entanto, o mais seguido.

Sabendo já o princípio em que se funda a indústria do nitrato, vejamos muito rãpidamente o que se faz no Chile.

Descoberto o campo do caliche imediatamente se inicia a sua exploração.

A exploração faz-se pelo modo seguinte: nas planícies que não apresentam soluções de continuidade fazem-se sondagens dis-

tanciadas de 100 a 300 metros em quincôncio. Se de duas sondagens vizinhas uma apresenta caliche e outra não, continuam-se as pesquisas por meio de sondagens intermediárias, conduzindo com método êsse trabalho. Limita-se a superfície reconhecida por curvas tão exactas quanto possível. É fácil depois medir a espessura e, segundo a análise, deduzir o caliche explorável; os práticos chilenos prescindiam dessa análise, pois com uma amostra do caliche e uma isca calculavam a riqueza daquele em nitrato.

Primitivamente o caliche junto com as águas-mães provenientes de operações anteriores era submetido a uma lexiviação em cubas arredondadas e abertas expostas a fogo directo. O líquido fervente era tirado por meio dumas grandes colheres, quando as caldeiras não eram munidas de torneiras, e trazido para dornas de clarificação em que se depositavam os insolúveis e o cloreto de sódio. Clarificado o líquido decantavam-no a quente, sendo depois conduzido para as *bateas* (dornas de cristalização). Os resíduos contendo 12 a 30 % de nitrato de sódio eram aproveitados por meio duma segunda lexiviação.

Este era o processo primitivo, muito fácil de executar, sendo os industriais de nitrato muitas vezes os próprios descobridores das *calicheras*.

Diz BERTRAND que cêrca de 200:000 toneladas de nitrato foram extraídas por êste processo até ao ano de 1856.

Depois desta data começam a aparecer muitos melhoramentos. O primeiro foi a substituição do fogo directo pelo vapor, melhoramento muito apreciável, não só porque o fogo directo estragava o fundo das caldeiras, mas também porque por meio do vapor consegue-se agitar o líquido saturado sujeitando-o ao vapor sob pressão. Depois apareceu outra inovação: em vez de cubas passaram a usar-se caldeiras maiores, tipo Cornish, rectangulares, e também as dornas de clarificação passaram a ter maior capacidade.

Por último, em vez de o vapor ser levado por simples canos, que comunicavam com a cuba pelo fundo, passou a sê-lo por serpentinas que permitiam o aquecimento sem perigo de diluição.

Estes melhoramentos, referem-se a um período de 20 anos do 1856 a 1876, notando-se logo que são apenas melhoramentos de detalhe, pois não modificaram radicalmente o processo de ex-

tracção do nitrato, isto é, a lexiviação simples do caliche. Neste período foram extraídas cêrca de quatro milhões de toneladas do precioso adubo.

A modificação mais importante foi a de 1876 com a introdução do processo «Shanks», de lexiviação metódica.

Neste processo a operação efectua-se numa ou em várias séries de caldeiras rectangulares; na primeira introduz-se o caliche prèviamente bem triturado, a que se junta o solvente já muito carregado de nitrato, solvente que provém de anteriores operações, e quente. Produz-se aí a ebulição e saturação. O líquido saturado é evacuado e passa aos clarificadores, em que é substituído gradualmente, conservando-se sempre o mesmo nível, o que se consegue deitando-lhe o líquido proveniente de uma outra caldeira mais fria; lexivia-se uma segunda vez a menor temperatura, e depois êste líquido passa a uma outra caldeira já cheia de nova dose de caliche.

Por êste processo há pois uma corrente de solvente em concentração crescente. A primeira caldeira contém, como se viu, o caliche tal qual vem da pampa, e nela se faz uma lexiviação completa, emquanto a última da série contém caliche já muito esgotado, fazendo-se a lexiviação quási a frio.

No processo Shanks tenta-se sempre fazer com que o líquido saia da caldeira à temperatura que corresponde exactamente à da saturação em nitrato. Mas, por mais cuidados que haja, isso quási nunca se consegue; por isso passam-no depois para as dornas de clarificação, o que permite o arrefecimento até à temperatura desejada, ao mesmo tempo que as matérias em suspensão depositam.

Se, com efeito, o líquido não tivesse dissolvido o nitrato sufficiente para estar saturado à temperatura em que passa da dorna de clarificação para a *batea* ou dorna de cristalização, a quantidade de líquido não saturada dissolveria uma parte do cloreto de sódio em suspensão, o qual era precipitado antes do nitrato à medida que a temperatura baixava, como se deduz do que dissemos quando tratamos do princípio em que se fundava o tratamento do caliche.

A fase mais delicada da operação é, sem dúvida, a passagem das dornas de clarificação para as dornas de cristalização: assim,

se a temperatura a que se tira o líquido for elevada demais, êste arrasta um excedente de cloreto de sódio, que ficará misturado com o nitrato na dorna de cristalização; se for mais baixa do que o necessário, o nitrato precipitará antes de tempo, e o cloreto de sódio em suspensão depositará na dorna, junto com os insolúveis.

Pelo processo de Shanks, foram extraídas cêrca de 55 milhões de toneladas de nitrato.

O processo, ainda hoje usado, era em absoluto lógico, quando os caliches explorados continham 50 e 60 % de nitrato, vulgarmente. Hoje, já o dissemos, isso não se dá, e consideram-se excepcionais os caliches com mais de 20 %, não sendo já tão lógico o grande gasto de energia térmica que êste processo requiere. Um exemplo frisante é o citado pelo engenheiro BERTRAND na sua conferência já citada: em 1885 por cada unidade de hulha empregada obtinham-se 12 de nitrato; hoje apenas se obtêm 5 e em muitos casos 2,5. O rendimento do nitrato obtido em relação ao conteúdo não passa além de 60 % e a média não atinge em regra 50 %.

A falta de água no Chile também é um factor de grande importância para vários autores. Mas o que é facto, é que anualmente a indústria do nitrato carece no máximo de 10 a 12 milhões de toneladas de água. Ora, só o rio Loa, que como já vimos, separa as regiões de Antofagasta e Toco, fornece anualmente 100 milhões de metros cúbicos. Tarapaca possui muitos poços próximos das oficinas, mas a água contém cloreto de sódio e outros cloretos, e carbonatos de magnésio e cálcio, que convém depurar, por produzirem incrustações que danificam as caldeiras,

#### *Estatística.*

CH. PLUVINAGE indica 159 oficinas de preparação de nitrato, pertencentes a 89 companhias ou proprietários.

Descobertos os primeiros jazigos de nitrato em 1821, perto do pôrto de Yquique, por MARIANO DE RIVERA, começou a agricultura a usá-lo apenas em 1860; da produção actual de nitrato cêrca de 80 % é utilizado como adubo, e o restante destina-se a indústrias químicas.

« ¡ É com espanto, diz BERNTHSEN, quási com scepticismo, que

lemos hoje que, em 1835, o primeiro carregamento deste produto chegado a Hamburgo foi deitado ao mar, por não se saber o que fazer dêle!»

A exportação tem aumentado constantemente, e desde a última década do século findo começa a surgir o receio do esgotamento dos jazigos chilenos, que seria uma catástrofe.

Sir W. CROOKES, no seu livro *O problema do trigo*, considera a falta dêste adubo como um caso muito mais a temer do que o esgotamento das minas de carvão da Inglaterra.

« Em 1935, diz ainda o prof. BERTHSEN, a necessidade de trigo elevar-se há de tal forma que, para a satisfazer, utilizando todos os terrenos disponíveis para a cultura, o rendimento por hectare deverá ser aumentado na razão de 12,7 para 20. Para isso necessitar-se hão por ano 12.000:000 de toneladas de nitrato a mais do que actualmente (refere-se ao ano de 1909 em que a exportação orçou por 2.000:000 toneladas). Por outros termos, mesmo admitindo que em 1935 existissem ainda nas pampas 50.000:000 de toneladas disponíveis, esta reserva esgotar-se-ia em quatro anos. »

Sobre a tão falada proximidade da época em que se extinguirá a exploração do nitrato chileno, muitas opiniões têm aparecido, mais ou menos pessimistas.

Para o prof. BERTHSEN, partindo da exportação que houve em 1909, e calculando um aumento anual de 50:000 toneladas, os jazigos na hipótese — considerada muito problemática pelo mesmo professor — de a riqueza inexplorada ser de 120.000:000 de toneladas, estariam esgotados aproximadamente em 1961. Êste cálculo não é certo, e por dois motivos opostos: pelo lado do aumento anual a duração seria menor, visto que a média anual de aumento tem sido muito maior (cerca de 150:000 toneladas de 1909 a 1918). Mas, por outro lado, segundo os estudos efectuados pela comissão técnica nomeada pelo governo chileno, a riqueza dêste país neste adubo poderia ser avaliada *muito prudentemente* em, pelo menos, 240.000:000 de toneladas.

LYSIS é também optimista <sup>1</sup>.

Hoje não há motivos para receios. A fixação do azoto atmos-

---

<sup>1</sup> *Pour renaitre.*

férico resolveu a questão por completo, e foi ainda a química que «recuou o dia da fome para uma data tão longínqua que poderemos viver sem nos inquietar o futuro» (W. CROOKES).

Como dissemos a exportação do nitrato de sódio tem aumentado muito. Assim temos:

Anos	Toneladas	Anos	Toneladas
1830 . . . . .	800	1902 . . . . .	1.269:000
1835 . . . . .	7.000	1903 . . . . .	1.426:000
1850 . . . . .	20:000	1904 . . . . .	1.446:000
1860 . . . . .	50:000	1905 . . . . .	1.556:000
1870 . . . . .	103:000	1906 . . . . .	1.640:000
1880 . . . . .	230:000	1907 . . . . .	1.672:000
1890 . . . . .	894:000	1908 . . . . .	1.746:000
1900 . . . . .	1.334:000	1909 . . . . .	1.945:000
1901 . . . . .	1.375:000	1010 . . . . .	2.274:000

Em 1918 a exportação atingiu já 3.000:000 de toneladas.

O principal pôrto de importação é o de Hamburgo, que em 1910 recebeu 680:100 toneladas, sendo também à Alemanha que pertence o primeiro lugar como país consumidor, até à data da guerra europeia. Em 1910 a êste país seguiam-se a França, a Bélgica, a Holanda e a Inglaterra.

#### *Importação portuguesa.*

De 1907 a 1917 foi a seguinte, notando-se que no quadro que se segue os números dizem respeito à importação total:

Anos	Quantidade em quilogramas	Valor em Escudos	Preço por quilograma
1907 . . . . .	151:035	8.373\$	\$05,5
1908 . . . . .	213:139	14.554\$	\$06,5
1909 . . . . .	1.067:095	55.088\$	\$05,2
1910 . . . . .	2.174:511	103.246\$	\$04,7
1911 . . . . .	2.402:765	121.244\$	\$05,0
1912 . . . . .	1.408:385	76.308\$	\$05,4
1913 . . . . .	1.607:548	91.318\$	\$05,5
1914 . . . . .	1.683:185	87.975\$	\$05,2
1915 . . . . .	3.550:646	159.877\$	\$04,5
1916 . . . . .	219:028	11.719\$	\$05,3
1917 . . . . .	1.456:892	186.463\$	\$12,8

Desta importação, vejamos a que nos provém exclusivamente do Chile:

Anos	Quantidade em quilogramas	Valor total	Preço do quilograma
1907. . . . .	85:524	5.019\$	\$05,8
1908. . . . .	136:067	7.837\$	\$05,8
1909. . . . .	524:339	26.977\$	\$05,1
1910. . . . .	1.921:574	90.619\$	\$04,7
1911. . . . .	163:911	8.124\$	\$04,9
1912. . . . .	1.089:049	58.733\$	\$05,3
1913. . . . .	1.108:652	61.732\$	\$05,5
1914. . . . .	1.142:978	61.654\$	\$05,3
1915. . . . .	3.163:015	131.243\$	\$04,1
1916. . . . .	76:715	2.129\$	\$02,7
1917. . . . .	848:802	102.193\$	\$12,9
1918. . . . .	—	—	—

Repara-se imediatamente que em 1911, importando nós um total de cerca de 2:560 toneladas, apenas 163 nos vieram do Chile, sendo o principal país fornecedor nesse ano a Bélgica, verdade que por um preço quasi igual ao que nos custou o nitrato vindo directamente da sua origem. É o que vemos no quadro:

Países	Quilogramas	Valor	Preço do quilograma
Chile. . . . .	163.901	8.124\$	\$04,9
Bélgica. . . . .	1.968:051	99.257\$	\$05,0
Alemanha. . . . .	238:831	12.106\$	\$05,0
França. . . . .	20.198	1.075\$	\$05,3
Inglaterra. . . . .	11.784	682\$	\$05,8

O aumento do preço do nitrato do Chile, que se mantém sempre oscilando em volta de \$05 o quilo, sofre uma baixa em 1916, passando a \$02,7, mas em 1917 sobe para \$12.

¡No entanto onde o aumento do preço mais se fez sentir foi no nitrato por nós importado de França. Assim em 1911, vemos que foi cotado a \$05,3; pois em 1917 chegaram ao nosso país 250 quilogramas ao preço de 3\$25,4 cada! ¡Isto é, um aumento de mais de 6.000 %! O que é mais de estranhar é que o aumento sofrido nos outros países não é nada que se compare com este,



havendo até um — os Estados Unidos, em que foi de 0\$05,9, como se vê a seguir:

Paises	Aumento	Paises	Aumento
Chile . . . . .	\$12	França . . . . .	3\$25,4
Espanha . . . . .	\$14,6	Inglaterra. . . . .	\$61,8
Estados Unidos . .	\$05,9		

O preço do quilograma de azoto tira-se fàcilmente do preço do nitrato, calculando, embora nem sempre seja rigorosamente certo, a riqueza do nitrato em azoto de 16,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Assim o preço do quilograma de azoto do nitrato do Chile tem variado do modo seguinte:

Anos	Preço	Anos	Preço
1907 . . . . .	\$34,8	1913 . . . . .	\$33
1908 . . . . .	\$34,8	1914 . . . . .	\$31,8
1909 . . . . .	\$30,6	1915 . . . . .	\$24,6
1910 . . . . .	\$28,2	1916 . . . . .	\$16,2
1911 . . . . .	\$29,4	1917 . . . . .	\$72
1912 . . . . .	\$31,8		

O preço do azoto baixou quási constantemente de 1907 até 1916, para depois subir bruscamente em 1917 para \$72, por razões bem fáceis de deduzir.

## II

### Azotato de cálcio

O azoto, *gaz impróprio para a vida*, entra no ar atmosférico na proporção de 79<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. A atmosfera é um manancial inexgotável desse elemento de importância primacial para a vida vegetal. Já vimos que as leguminosas conseguem a fixação directa do azoto; hoje também o homem se utiliza dele.

Actualmente, a produção dos adubos azotados sintéticos é de uma necessidade absoluta, pois que o principal elemento que estes contém, se alcança o mais economicamente possível. « Para a nossa humanidade, diz GEORGES CLAUDE, reduzida em número

uma necessidade vital intensificar a sua produção pelo desenvolvimento sempre maior da maquinaria, e pelo emprêgo cada vez mais intenso dos adubos, principalmente dos adubos azotados.»

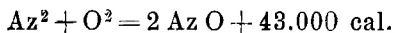
O azoto, o *gaz inerte* dos nossos antepassados, revelou-se um elemento que se combina com muitos outros; a dificuldade porém está em vencer a sua grande inércia molecular. E, digamos como o prof. BERNTHSEN, é essa a razão porque nós vivemos num oceano infindo de azoto, sem ter podido até ao presente obter produtos azotados dêle provenientes.

Sob êste ponto de vista o azoto assemelha-se ao carbono.

A molécula de ambos estes elementos compõe-se de dois átomos ligados entre si, e representando uma grande soma de energia.

O azoto encontra-se na atmosfera sob a sua fórmula molecular  $Az^2 = 28$ , resultante da ligação de dois átomos. O problema pois estava pôsto: conseguir a separação dêstes dois átomos e fazê-los combinar com outros elementos.

Ora, os compostos vulgares do azoto formam-se apenas com uma grande absorpção de energia térmica, como se deduz da reacção termoquímica de formação do bióxido de azoto:



donde se conclui que para a formação de uma molécula de bióxido de azoto teríamos de empregar 21.500 cal. devido à elevada endotermicidade da reacção.

Juntando agora uma segunda molécula de oxigénio ao bióxido de azoto formado, obtemos o peróxido de azoto:



o que mostra que a reacção é, ao contrário da primeira, exotérmica, libertando-se pois para a formação de uma molécula de peróxido de azoto, a partir do bióxido, 13.500 cal.

Donde se deduz, que a formação de uma molécula do peróxido de azoto, a partir do azoto e oxigénio atmosféricos, absorve 8.000 cal., como fâcilmente se verifica somando ordenadamente as duas equações citadas.

Temos pois que contar com um grande gasto de energia térmica. Como essa energia, por processos actualmente em uso se vai buscar à electricidade, é natural que se procure obter a energia eléctrica o mais economicamente possível.

*Diversos processos de fixação directa do azoto do ar.*

As descobertas de CAVENDISH (1781) e PRIESTLEY (1784) realizando por meio da fâisca eléctrica a combinação do oxigénio e do azoto do ar, e a conseqüente formação do bióxido de azoto e do ácido azótico, foram o ponto de partida das grandes instalações hoje existentes.

A primeira patente que appareceu para industrialização dêste processo deve-se a uma senhora, M.<sup>me</sup> LEFÈBRE, e data de 1839, mas não deu resultado algum. OLIVEIRA PIMENTEL refere-se, no seu relatório sôbre a Exposição de Paris de 1855, a um expositor LE CRETAZ, que teria conseguido a síntese do ácido azótico; mas também não se ouviu falar mais no caso.

No fim do século XIX, vários químicos, como BERTHELOT-CROOKES, Lord RAYLEIGH, MAC-DOUGALL, HOWLES, etc., interessaram-se pelo assunto, não conseguindo, porém, resolver o problema sob o ponto de vista industrial, embora tivessem tido resultados de laboratório animadores; foi o caso de, como muito bem diz G. CLAUDE, « não se tratar de sciência, mas sim de indústria ».

A primeira tentativa de vulto que aparece deve-se a dois americanos, BRADLEY e LOVEJOY, que industrializaram o processo de CAVENDISH, aproveitando a energia fornecida pelas cataratas do Niágara.

Constituiu-se então, em 1902, a « Atmospheric Products Co. » com um capital de 1.000:000 de dollars.

BRADLEY e LOVEJOY empregaram as descargas eléctricas produzidas por um arco intermitente de alta tensão; serviam-se de cilindros de ferro de 1,5 metro de altura e 1,25 metro de diâmetro, no eixo dos quais girava uma árvore de aço, trazendo em vinte e três zonas sobrepostas, braços de electrodos, provido cada um de seis pontas.

Conseguiram ainda, mediante 414.000 fâiscas por minuto, produzir 14<sup>8<sup>o</sup></sup>,3 de ácido azótico por cavallo-hora, empregando uma

corrente contínua de 10.000 volts. Segundo MUTHMANN o rendimento elevou-se ainda a 430 kg. de ácido por kilowatt-ano, isto é, 38<sup>gr.</sup>,3 por HP. hora.

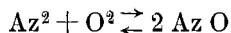
Mas, em 1904, por causa do grande custo dos aparelhos, e das despesas, que não equilibravam os rendimentos demasiado pequenos, a produção cessou.

O problema foi, porém, resolvido pelo prof. BIRKELAND, de Christiania, em colaboração com o engenheiro, também norueguês, EYDE, em 1905, e o processo está hoje em plena efectivação, com óptimos resultados. Dêle vamos tratar com um pouco mais de desenvolvimento.

*Processo Birkeland-Eyde.* — Este processo consiste em fazer passar num forno especial (forno de Birkeland-Eyde) que descreveremos, o ar atmosférico, que é elevado bruscamente e a uma temperatura de cêrca de 3.000° C. A esta elevadíssima temperatura, parte do azoto do ar oxida-se dando o bióxido de azoto, segundo a reacção atrás citada e com uma grande absorção de calor.

O bióxido de azoto formado, reagindo com o oxigénio que se encontra no ar, origina o peróxido de azoto,  $AzO^2$ , donde se obtém por processos que adiante veremos o ácido azótico  $HAzO^3$  e o azotato de cálcio  $Ca(AzO^3)^2$ .

Há a atender, porém, a um facto de primordial importância, que é o seguinte: quanto mais alta for a temperatura, tanto mais importante é a formação de bióxido de azoto, mas a reacção é reversível, aumentando também a reversibilidade com a elevação de temperatura. A reacção deverá, pois, ser traduzida por



que indica uma instabilidade de equilíbrio, neste caso muito grande, contrariamente ao que os químicos antigos supunham. Por outras palavras, se as temperaturas elevadas provocam uma maior combinação de oxigénio e azoto, provocam igualmente uma maior dissociação do composto formado.

Quanto à formação do bióxido de azoto, das observações de NERNST, MUTHMANN e HOEFER, podemos estabelecer os seguintes

números médios:

2.200°	forma-se	— 1 0/0	de bióxido de azoto			
2.571°	»	— 2 0/0	»	»	»	»
2.854°	»	— 3 1/0	»	»	»	»
3.327°	»	— 5 0/0	»	»	»	»

O que quer dizer que à temperatura atingida nos fornos Birkeland-Eyde, isto é, a 3.000° se deveriam fornecer cêrca de 4 0/0 de bióxido de azoto.

O aumento de temperatura trás ainda outra vantagem; a energia necessária para provocar a acção diminui; assim, a 1.800° são necessários 8,73 kwts-hora, ao passo que a 3.600° se poderão empregar apenas 2,10 kwts-hora.

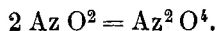
A estabilidade da reacção depende ainda da concentração das massas presentes. A fórmula que nos dá o equilíbrio no nosso caso é

$$\frac{C_{Az_2} C_{O_2}}{C_{AzO}} = \gamma T = K \text{ (constante de equilíbrio)}$$

em que C representa a concentração dos gases.

Ora, êste equilíbrio dá-se à temperatura de 1.200°. Mas, como a esta temperatura a formação do bióxido de azoto é pequeníssima, cêrca 0,1 0/0 dos gases empregados, o que convém, e o que se faz no processo norueguês, é provocar a formação do bióxido a uma temperatura elevada, e imediatamente depois, baixá-la de forma a que a decomposição não se possa dar.

No entanto, deve notar-se que não é conveniente baixar a temperatura a menos de 600°, porque nesse caso o bióxido de azoto transformar-se-ia em peróxido; e, abaixo de 157°, o peróxido do azoto polimeriza-se



Pôsto isto vejamos no que consiste o processo norueguês.

1. — *Forno Birkeland-Eyde.* — O professor BIRKELAND, baseado nas observações devidas a PLUCKER (1861) de que o arco

voltáico saltando entre dois electrodos colocados num campo magnético, se alargava formando um semi-disco, se a corrente for contínua, ou dois semi-discos, um em cada alternância, se a corrente for alternada, dando a impressão de um só disco, muito brilhante, e com uma temperatura elevadíssima (disco conhecido pelo nome de *sol eléctrico*) idealizou o forno que tem o seu nome, e o do engenheiro que o construiu, e que é hoje empregado pela « Sociedade Norueguesa de Azoto », nas suas fábricas de Nottoden.

A produção do sol eléctrico obtém-se do modo seguinte: dois electrodos formados por tubos ôcos de cobre, recurvados em  $U$  de 0<sup>m</sup>,015 de diâmetro e arrefecidos interiormente por uma corrente de água; a distância que os separa é de cêrca 0<sup>m</sup>,010; a corrente alternada é fornecida por um dínamo e deslocada em ângulo recto da força magnética, alternadamente para cima e para baixo, conforme as fases da corrente, formando assim dois semi-discos muitas vezes por segundo, dando a impressão de um disco único.

O aspecto exterior do forno é o de um grande disco, com um diâmetro de mais de 2 metros e muito espesso. O forno é construído com argila refractária, cintada de ferro, através da qual passa uma forte corrente de ar.

O ar, impellido por fortes ventiladores, entra no forno e depois de atravessar um tambor de distribuição, passa, através de um grande número de canálculos, ao canal que o conduz à *câmara de oxidação*, onde, devido à temperatura que sofre, se forma o bióxido de azoto, saindo depois por um outro canal, que comunica com o orifício de saída, à temperatura de cêrca de 1.000° e contendo 2 a 3 0/0 de bióxido de azoto (quando teoricamente deveria conter 4 0/0, como dissemos).

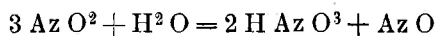
Actualmente existem nas fábricas de Nottoden, fornos que desenvolvem, sob uma tensão de 5.000 volts, 700 kilo-watts, isto é, cêrca de 950 HP.

Segundo as informações do engenheiro EYDE, os eletrodos devem ser renovados tôdas as 3 ou 4 semanas, e o material refractário de 5 em 5 ou 6 em 6 meses, o que indica já uma boa resistência.

2. — *Fabricação do ácido azótico e do azotato de cálcio.* — O

bióxido de azoto que sai dos fornos é conduzido a caldeiras tubulares que abaixam a temperatura a 200 ou 300°. Daqui passa a refrigerantes de alumínio<sup>1</sup>, que o levam à temperatura de 50°, passando às *torres de oxidação*, onde o bióxido se combina com o oxigénio, dando o peróxido de azoto.

O peróxido formado, misturado com outros compostos nitrosos que se formam, como dissemos, a essas temperaturas, é levado às *torres de absorpção ácida*, de granito, com uma capacidade de 600 m<sup>3</sup> e com uma altura de 20 metros onde, pela acção da água se transforma em ácido azótico

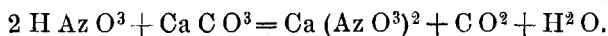


obtendo-se o ácido com uma concentração de 25 a 30 % ou até, como diz PLUVINAGE. 50 %.

Nas tôres de absorpção ácida, são também absorvidos cêrca de 80 % dos óxidos de azoto formados.

O ácido azótico obtido, nas tôres de granito, é elevado por um pulsómetro (*monte-jus*) e vai dissolver calcáreo partido grosseiramente, em tanques de granito.

Á solução junta-se depois um pouco de leite de cal para que o soluto fique bem neutro. A reacção é a seguinte:



Concentra-se ainda o soluto, evaporando-o num vaporizador *Kestner*, deixando-o depois arrefecer, em tableiros, onde solidifica, e metendo-o depois de bem triturado em barricas, se é destinado à agricultura, como succede.

Devemos notar que as fábricas de Nottoden produzem, além dêste sal, o ácido azótico, o azotato de amónio, o azotato de sódio, etc.

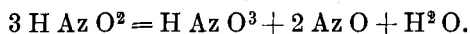
3. — *Acido azótico*. — A formação do ácido azótico parece que devia ser prejudicada pelos outros compostos nitrosos que se

<sup>1</sup> Emprega-se o alumínio, por não ser atacado pelos vapores nitrosos.

formam juntamente com o peróxido de azoto, como, por exemplo, o seu polímero  $Az^2O^4$ . Mas, este último, reagindo com a água, origina o ácido azótico e o ácido azotoso:



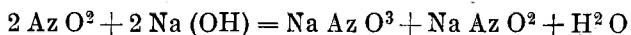
e o ácido azotoso transforma-se por sua vez em ácido azótico, bióxido de azoto e água:



O bióxido de azoto que assim se forma de novo, oxida-se por sua vez, tornando-se a obter o peróxido de azoto e daí o ácido azótico.

A concentração com que o ácido azótico formado sai das torres de granito é pequena, e este portanto é impróprio para a venda. No entanto, é depois concentrada a 36° ou 40° B., sendo neste grau de concentração entregue ao comércio, pelo menos na Noruega. O engenheiro EYDE pretende até chegar a uma concentração de 96 % (LAMY); mas o que é certo é que se não têm vendido quantidades importantes de ácido azótico provenientes de Nottoden, preferindo-se utilizá-lo para a fabricação do azotato de cálcio.

4. — *Azotito de sódio.* — Para a fabricação deste sal, os gases que saem das torres de absorção ácida, contendo ainda, como vimos, cerca de 2 % de outros compostos do azoto, e constituindo os *gases da cauda*, passam às *torres de absorção alcalina*, de ferro ou de madeira, onde se depuram, ficando apenas com cerca de 3 % de compostos estranhos; nestas torres, que contêm carbonato de sódio ou sôda cáustica, formam-se o azotito e o azotato do sódio:



o soluto é elevado e concentrado por evaporação, também num vaporizador *Kestner*, abandonando-se depois em grandes recipientes onde cristalisa, e deixando-se escorrer, para eliminar as águas-mães.

A fabricação dos azotitos tem grande importância devido à



sua utilização na indústria das matérias corantes. A exportação não é porém de grande valor, devido ao facto de a Alemanha, país onde a indústria dos corantes está mais desenvolvida, o preparar em Christianssand (Badische Anilin und Soda Fabrik) mandando-o depois para Ludwigshafen.

5. — *Preparação do azotato de cálcio pelo processo Schloesing.*  
— Uma modificação ao processo descrito, foi apresentada por SCHLOESING, dando bons resultados. Essa modificação consiste em fazer passar os gases provenientes do forno Birkeland-Eyde, por cilindros colocados verticalmente numa caixa mantida a 350°-400°, comunicando uns com os outros, por meio de tubos que os atravessam; os cilindros estão cheios de cal viva. Os gases que saem do forno passam primeiro num exsicador, para lhes tirar toda a humidade, atravessando depois os cilindros, e obtendo-se deste modo o azotato de cálcio sem formação intermediária de ácido azótico.

Segundo GRANDEAU, enquanto pelo processo Birkeland-Eyde o azotato de cálcio obtido doseia em regra cerca de 12 % de azoto, pelo processo Schloesing obtém-se o mesmo sal com 14 a 14,5 % de azoto.

É evidente que o processo Schloesing tem vantagens, como obstar a uma grande perda do azoto, pois a absorpção dos compostos azotados pela cal faz-se quasi integralmente, e ser de instalação muito simples e económica.

Parece-nos, porém, e adiante veremos porquê, que a instalação para preparar o azotato de cálcio se deve aproveitar para a fabricação de outros produtos, logo que sejam de fácil venda, e isto, atendendo a que é preciso vender o azotato pelo mais baixo preço, se se quiser competir com o azotato de sódio chileno.

6. — *Outros processos.* — As modificações apresentadas até hoje, fizeram-se principalmente nos fornos. Diversos autores construíram novos fornos, sempre com o objectivo de realizar uma combinação mais completa entre o azoto e o oxigénio. Dentre os que a prática adoptou, os mais importantes são os que passamos a descrever:

I. — *Forno Schœnherr-Hessberger.* — O forno de Schœnherr,

adoptado já em algumas fábricas norueguesas, consta essencialmente de um tubo de aço doce de 0<sup>m</sup>,10 e 0<sup>m</sup>,15 de diâmetro, por 5 a 7 metros de comprimento. A parte superior, constituindo um dos electrodos é formada por largas placas arrefecidas por água. O electrodo inferior é formado por um comprido tubo de ferro ou cobre, arrefecido também pela água. O arco salta entre os dois electrodos, logo que se estabelece a corrente.

O ar, soprado por fortes ventiladores, passa algumas vezes à volta do tubo, aquece-se ao seu contacto e penetra no tubo, aquecido a cêrca de 500° C., tangencialmente, impelindo o arco que se alonga, produzindo-se dentro dêste uma corrente de ar violenta. Os gases que saem contêm bióxido de azoto, numa concentração mais elevada, do que a obtida no processo Birkeland-Eyde, segundo diz BERNSTHSEN.

Do confronto dos resultados obtidos com estes dois fornos tiram-se as seguintes conclusões:

a) o rendimento médio é sensivelmente igual, pois varia entre 570 e 600 quilogramas de ácido azótico por kilowatt-ano, o que representa para um forno de 750 kwts. um rendimento de 427 a 450 toneladas de ácido por ano;

b) o forno de Schœnherr é mais simples do que o de Birkeland-Eyde, e de construção mais económica, devido a evitar-se o estabelecimento de um campo magnético;

c) sob o ponto de vista da manobra, o forno Schœnherr é mais complicado do que o de Birkeland-Eyde, e além disso require uma vigilância muito mais assídua.

O que parece é que o forno Schœnherr tem destinado um ótimo futuro, e tanto assim que instalado primeiramente pela *Badische*, a Sociedade Norueguesa do Azoto adoptou-o também em algumas das suas instalações.

II. — *Forno Pauling*. — Construído pelo professor austriaco H. PAULING, foi instalado pela primeira vez nas fábricas de Pratsch (Innsbrück) pertencentes à « Salpetersäure Gesellschaft » e em 1908 começou a ser adoptado pela sociedade francesa « La Nitrogène » na fábrica de Roche-de-Rame (Briançon) que aproveita a energia fornecida pelas quedas do Biais, pequeno afluente do Durance.

São construídos com tijolos refractários cintados de ferro. A

parte essencial, diz o sr. LAMY, é constituída por uma baíña vertical de tijolos refractários, na qual são colocados os dois electrodos de aço, ôcos e divergentes. Por baixo do intervalo que os separa, o ar chega por um tubo, e sopra o arco que salta entre os electrodos. Para que o intervalo de separação entre estes seja sufficiente para deixar passar a corrente de ar, e para que esta seja regular e não extinga o arco eléctrico, alongando-o demasiadamente, os electrodos principais estão munidos de electrodos auxiliares móveis, de cobre, conduzidos por uma cremalheira, o que permite o restabelecimento do arco quando êste se extingue.

Sob a acção da corrente de ar, o arco alarga-se, formando uma chama que atinge 1<sup>m</sup>,50 de altura, e provoca a formação de vapores nitrosos e bióxido de azoto.

Cada forno, diz ainda LAMY, compreende dois arcos em série, utilizando-se na fábrica de Roche-de-Rame uma corrente trifásica alternada, com a frequência de 50 períodos e a tensão de 4.000 volts.

Os fornos existentes em 1912 desenvolviam cada um 500 cavalos, contando-se porém em breve elevar essa potência a 700; na fábrica austriaca de Pratsch, têm-se obtido ótimos resultados com fornos de 1.000 e até 1.500 HP.

O ácido azótico obtido vem com uma concentração de 60 a 62 0/0. LAMY cita uma análise que indicou uma concentração de 38°,9 B. a 15° C.

O rendimento é de 65 a 70 gr. por kilowatt-hora, isto é, 550 a 600 quilogramas por kilowatt-ano.

III. — *Forno Siemens-Halske*. — Neste forno, o ar é queimado num arco voltáico, soprado pela fôrça repulsiva de um magnete.

Posteriormente a fábrica Siemens-Halske adoptou um forno, chamado de *arco viajante*, em que o arco se forma na parte inferior do forno, onde os electrodos estão muito próximos, e depois pela acção da corrente de ar estende-se até ao alto do forno, extinguindo-se por fim, mas tornando a saltar de novo na parte inferior dos electrodos.

Êste forno, como se vê interessante, não tem grande applicação na fabricação dos adubos sintéticos, que é o que nos interessa no presente trabalho.

Além destes fornos existem, como dissémos, muitos outros, como os de Petersons, Kovalski e Mosciki, etc., com os quais não nos demoraremos.

7. — *Energia eléctrica.* — O fim principal a atender nos processos industriais para a fixação do azoto atmosférico é a obtenção da energia da forma mais económica.

Em regra a força motriz dos dínamos eléctricos é fornecida pela água.

Sob este ponto de vista a Noruega, *o país clássico das quedas de água*, como diz o prof. BERNTHSEN, está em condições excepcionais.

Segundo dados recentes, a Scandinávia dispõe de 14.000:000 de cavalos, 7.000:000 dos quais pertencem à Noruega; mas há a atender a que, embora outros países disponham de potência hidráulica igual, ou superior, o aproveitamento d'essa força em nenhum país é tão fácil como na Noruega.

« O sistema hidrográfico da Noruega, diz o prof. FRANCISCO BRAGA <sup>1</sup>, quasi se reduz a isto: rios caudalosos que se expandem em profundíssimos lagos dormentes, e lagos que se escoam por torrentes bravíssimas, levando tudo adiante de si. Num pequeno quadrado de 28 quilómetros de lado, encontrei eu, na minha carta de Thelemark, 54 lagos grandes e pequenos. »

A Sociedade Norueguesa do Azoto (Norsk Hydroelektrisk Kvaelstof Aktieselskab) possui à sua parte as seguintes quedas:

Svaelfos — Nottoden . . . . .	40.000 HP.
Lienfos . . . . .	15.000 »
Waama . . . . .	55.000 »

A união desta importantíssima sociedade com a « Badische Anilin und Soda Fabrik », com a « Farbenfabrik vorm. F. Bayer und Co » de Eberfeld, e com a « Aktiengesellschaft fur Anilin-fabrikation », deu origem à formação de duas sociedades norue-

<sup>1</sup> *A Scandinávia.* (Apontamentos de uma viagem na Suécia e Noruega). Porto, 1894, pág. 129.

guesas, uma com o capital de 16.000:000 de corôas destinada ao aproveitamento das quedas de água, e outra com 18.000:000 de corôas destinada ao estabelecimento de fábricas para a preparação do salitre norueguês, por meio da energia fornecida pela primeira.

Em 1913 estavam aproveitadas as seguintes quedas, que forneciam uma potência total de 540:000 HP.

A) Grupo de Nottoden, 96:400 HP.

Svaelffos . . . . .	47.000 HP.
Lienfos . . . . .	16.900 »
Tinfos . . . . .	2.500 »
Fábricas de reserva . . . . .	30.000 »

B) Grupo de Saaheim, 227:000 HP.

Rjukanfos I . . . . .	120.000 HP.
Rjukanfos II . . . . .	107.000 »

C) Waama, 57:000 HP.

D) Tyne, 80:000 HP.

E) Maatre, 80:000 HP.

Se a riqueza da Noruega em quedas é com efeito grande o facto de se conseguir fabricar nesse país azotato de cálcio por preço reduzido, deve atribuir-se principalmente à enorme facilidade com que se pode aproveitar a potência eléctrica.

O preço da instalação do cavalo-vapor permanente nesse país é reduzidíssimo. Em 1912 era de 200 francos, isto é, cêrca de 40\$00 na nossa moeda. Em Portugal calcula-se hoje de 1.500\$00! (Eng. FERREIRA DA SILVA).

Nos Estados Unidos, como já dissemos, a tentativa efectuada pela companhia « Atmospheric Products » fracassou, e hoje, segundo opiniões autorizadas, « deve-se abandonar a idea de preparar adubos a partir do ácido azótico proveniente da oxidação directa do ácido atmosférico pelo processo do arco eléctrico, em quanto se não vencer os limites termodinâmicos ainda muito baixos da reacção. Poder-se há apenas esperar utilizar o pro-

cesso para a fabricação de ácido azótico, juntamente com outros produtos de preços mais elevados ».

8. — *O preço do azotato de cálcio.* — Segundo GUYE, o preço do quilograma de azoto do ácido azótico doseando 22,2% daquele elemento seria 1,15 francos se o ácido fôsse fabricado pelo processo Birkeland-Eyde; o preço do azoto do azotato de cálcio fabricado pelo mesmo processo seria de 1,25 francos, para uma riqueza de 13%.

No entanto outras avaliações se têm feito: assim, THOMPSON avalia a tonelada de azotato de cálcio em 112,50 francos, o que equivale ao preço do azoto de 870 francos aproximadamente a tonelada, isto é, 0,87 francos o quilograma, o que na nossa moeda correspondia nessa altura a \$17,4.

Segundo BROSSE e FLUSIN, em Nottoden a tonelada de ácido azótico custava 218 a 225 francos (doseando aquele 22,2% de azoto), o que corresponde ao preço do azoto de 0,88 a 1.045 francos, isto é, \$17,6 a \$20,9 na nossa moeda.

Os mesmos autores atribuem ao azotato de cálcio com 13% de azoto um preço de 128 a 258 francos, variando pois o preço do quilo de azoto de 0,98 a 1,98 francos, o que nos parece uma variação de preços demasiado grande.

Para se ver qual a influência do preço da energia hidráulica basta fazer notar que na mesma data o processo Birkeland, instalado em França, fornecia a tonelada de ácido azótico por preços variando entre 305 e 350 francos, isto é, o quilograma de azoto custava entre 1,23 e 1,42 francos; o azotato de cálcio variava entre 225 e 322 francos, correspondentes ao preço de 1,73 e 2,48 francos o quilo de azoto, portanto muito mais caro do que o que se obtém na Noruega.

Quereríamos indicar os preços por que se tem vendido êste adubo no nosso país nos últimos anos. Não o conseguimos saber com precisão.

O sr. prof. REBELO DA SILVA, num seu trabalho publicado em 1912, cita uma produção de 7.000 toneladas de azotato de cálcio ao preço de 38\$00 cada, dizendo contudo que « estes preços são os dos mercados reguladores da Europa, pois em Portugal são muito mais elevados ».

Hoje, com a extraordinária alta de preços, o azotato de cálcio nos portos de Dunquerque, Havre e Rouen, fica por mais de 1.000 francos a tonelada<sup>1</sup>.

9. — *Rendimento dos diversos processos.* — Os resultados que os diversos processos de fixação do azoto atmosférico dão na prática, são, como é de calcular, muito inferiores aos que a teoria indica.

No princípio deste estudo vimos que a formação de uma molécula de bióxido de azoto exigia 21.500 cal. Logo, para a formação de uma molécula de ácido azótico serão precisas 43.000 cal., visto empregarem-se duas moléculas de bióxido de azoto (50 gr.); essas 43.000 deveriam produzir 126 gr. de H Az O<sup>3</sup>.

Ora, sabendo nós que 1 watt-hora equivale a 367 quilogramas, e que 0,426 quilogramas correspondem a uma 1 calória, conclui-se que 1 watt corresponde a 861,5 cal.

Donde para obtermos 43.000 calorias, precisamos dispor de 49,7 watts-hora, ou arredondando 50. Logo 1 kilowatt-hora produzirá teoricamente  $20 \times 126$  gr., isto é, 2.520 gr. de ácido azótico.

No entanto, tendo em consideração o vapor de água existente na atmosfera, o rendimento mesmo teórico deve calcular-se muito menor, cerca de 120 gr. de ácido por kwtt-hora. Usando, porém, o ar sêco, com 50 % de hidrogénio, o sr. F. GROS, numa comunicação recente feita à Academia de Ciências de Paris (29 de Março de 1920) diz ter conseguido uma produção de 90 gr. de ácido por kwtt-hora, empregando um forno desenvolvendo 200 a 300 kwts.

Deixando a teoria, e examinando os resultados obtidos até hoje na prática, vemos que, pelo processo Birkeland-Eyde, se obtém actualmente um rendimento de 65 gr. de ácido por kwtt-hora, portanto muito inferior ao rendimento teórico.

O processo Bradley-Lovejoy não subsistiu, como vimos, pois o rendimento era ainda mais baixo: 430 quilogramas de ácido por kwtt-ano, isto é, 49,7 gr. por kwtt-hora.

---

<sup>1</sup> *La Cote industrielle*, de 1 de Outubro de 1920.

Uma das razões, a principal, dêste pequeno rendimento é atribuída à deficiência dos fornos, no que respeita ao aproveitamento da energia térmica.

O forno de Schœnherr utiliza a energia do modo seguinte:

Formação de $\text{AzO}$ . . . . .	3 %	} Energia utilizada 33 %.
Perdas no arrefecimento dos electrodos . . . . .	40 %	
Perdas por irradiação . . . . .	17 %	
Energia recuperada nas caldeiras . . . . .	30 %	
Perdas nos refrigerantes . . . . .	10 %	

Dos 33 % da energia aproveitada, apenas 3 % é utilizada na formação do bióxido de azoto.

Vejamos agora o que diz respeito ao forno Birkeland-Eyde:

1 kilowatt-ano, correspondente a . . . . .	7.568:640 cal.	100 %
Formação de 600 quil. de $\text{HAzO}_3$ . . . . .	} 208.140 cal.	2,75 %
Formação de 285 quil. de $\text{AzO}_2$ . . . . .		
Perdas por irradiação . . . . .	567:650 cal.	7,5 %
Perdas no arrefecimento dos electrodos. . . . .	567:650 cal.	7,5 %
Calor dos gases à saída dos fornos . . . . .	6.226:200 cal.	82,26 %

HABER e KOENIG, trabalhando com ar fortemente rarefeito, e sob uma pressão de  $100^{\text{mm}}$  conseguiram obter um rendimento de 10 % em bióxido de azoto. Teoricamente o rendimento eleva-se, quando, em vez de se empregar o ar simples, se trabalhar com uma mistura de azoto e oxigénio em proporções iguais. HABER e KOENIG obtiveram por êste processo gases com 14 % de bióxido de azoto. Mas, estes resultados são apenas teóricos, e o primeiro processo não deu resultados práticos, enquanto o segundo é quasi impossível de realizar em grande escala, devido ao custo da produção do oxigénio, e, além disso (BERNTHSEN) ao facto de uma grande parte dêste se perder em consequência da transformação incompleta dos gases.

É de esperar que se consiga elevar o rendimento dos fornos, e se ainda se não conseguiu êsse melhoramento, foi sem dúvida devido à guerra que durante quatro anos absorveu tôdas as energias e desviou tôdas as atenções para o fabrico dos explosivos, sem olhar a despesas.

Temo-nos referido à quantidade de ácido azótico produzida.



Notemos que a transformação d'este em azotato de cálcio se consegue quasi integralmente pelo processo Schloesing, applicado em Nottoden, e que já descrevemos. Assim dos 600 quilogramas de ácido azótico produzidos por kwtt-ano, 598 são transformados em azotato de cálcio.

10. — *Produção do azotato de cálcio.* — A produção d'este adubo tem augmentado de ano para ano, sensivelmente.

Poderemos estabelecer o seguinte quadro:

1904. . . . .	1.600 toneladas
1907. . . . .	15:000 »
1909. . . . .	25.000 »
1912. . . . .	128.000 «
1913. . . . .	70.000 »
1914 (1.º semestre). . . . .	35.000 »
1915, . . . . .	160.000 »

Como se vê ainda está muito longe do salitre do Chile, e até de outros adubos sintéticos que estudaremos. Mas, com a acção que já têm no mercado, deve actualmente produzir-se em quantidade muito maior.

11. — *Valor cultural do azotato de cálcio.* — « O azotato de cálcio é para o vegetal o que o chilo é para o animal », dizia em 1908 um agricultor francês, A. EDMOND, numa carta dirigida ao engenheiro-agrónomo PAUL BERTRAND. Esta afirmação, demasiado categórica, não deve ser tomada como uma verdade indiscutível.

MALPEAUX, que, como se sabe, tem dedicado muitos anos de trabalho à magna questão das adubações, chegava às seguintes conclusões, que se podem ler no *Rapport du Conseil général du Pas-de-Calais*, do ano de 1908: « o azotato de cálcio tal como o envia a fábrica de Nottoden, equivale por completo, quando não o ultrapassa, ao azotato de sódio ».

Esta conclusão parece-nos perfeitamente justificada, principalmente se a restringirmos um pouco, nos terrenos em que a cal não abunde, como succede nos terrenos graníticos; enquanto o azotato de sódio trás para o solo apenas um elemento útil, o

azoto, sendo o seu valor cultural devido à transformação que sofre neste, pela acção da cal, o azotato de cálcio trás ao solo, juntamente com o azoto, a cal.

Além disso, o emprêgo dêste último evita a introdução no solo de um elemento, o sódio, que quando não é inconveniente, é pelo menos desnecessário.

FEILITZEN indica os seguintes resultados com uma cultura de aveia, num terreno que, embora cultivado no ano anterior com leguminosas, não era rico em azoto:

	Palha quil.	Semente		Co- lheita total quil.	Excedentes				
		Hl.	quil.		Palha quil.	Semente		Total	
						Hl.	quil.		
Sem adubo . . . . .	2.451	33,17	1.700	4 151	-	-	-	-	
60 quil./Ha de	A. de sódio	3.900	46,67	2 227	6.127	1.448	13,50	577	2 025
		A. de cálcio	4.362	57	2.700	7.069	1.910	23,83	1.207

Donde resulta uma nítida vantagem do emprêgo do azotato de cálcio sôbre o do azotato de sódio.

O mesmo agrônomo, em experiências realizadas com a batata, concluiu que, quer na qualidade dos tubérculos, quer na sua riqueza em fécula, o azotato de cálcio deu resultados sensivelmente melhores. Podemos reunir os resultados obtidos no quadro seguinte, em que a colheita obtida empregando o adubo chileno é representada pelo número 100:

	Tubérculos	Fécula
Azotato de sódio . . . . .	100	100
Azotato de cálcio . . . . .	119	122

As experiências efectuadas com uma cultura de batatas, em Calvoerde e Buhlendorf, pelo dr. SCHNEIDEWIND, director da Estação experimental de Halle, e por MEYER, MÜNTER e GRAFFE, em 1906, deram o seguinte resultado, empregando uma adubação de 30 quilogramas por hectare:

	Produção por hectare	
	Calvoerde	Buhlendorf
Azotato de sódio . . . . .	3.940 quil.	3.770 quil.
Azotato de cálcio . . . . .	5.240 »	4.170 »

isto é, dando ao rendimento obtido com o azotato de sódio e valor 100, obtiveram-se com o azotato de cálcio: em Calvoerde 133 e em Buhlendorf 111.

Mas, nem tôdas as experiências têm dado o mesmo resultado. Não podemos deixar de citar as experiências feitas na Alemanha e Áustria, e publicadas em 1914, por um grupo de agrônomos de nomeada, como SCHNEIDEWIND, SCHULTZE, IMMENDORF, HASELHOF, REITMAIR, HILTNER, LENG, etc. Dessas experiências feitas simultaneamente em Hamburgo, Bremen, Breslau, Hale e Iena, concluiu-se o que em certas culturas o salitre norueguês é um pouco superior ao do Chile, como se vê do quadro que segue:

	Azotato de sódio		Azotato de cálcio
	Uma vez	Duas vezes	
Centeio. . . . .	100	105	97
Trigo. . . . .	100	105	105
Cevada. . . . .	100	103	110
Aveia. . . . .	100	102	109
Batata. . . . .	100	103	102
Beterraba sacarina. . . . .	100	90	97
Beterraba forraginosa. . . . .	100	74	73
Valor fertilizante médio. . . . .	100	97	99

Como se vê, o emprêgo do azotato de sódio duas vezes pouco adianta, quando não diminui consideravelmente a produção, como sucedeu com a beterraba forraginosa. O azotato de cálcio melhorou a produção obtida com o trigo, cevada, aveia e batata. Para a beterraba forraginosa é preferível o emprêgo do azotato de sódio, uma só vez.

O valor fertilizante médio do azotato de cálcio, a que estes agrônomos dão o coeficiente 99, vai dar razão à opinião de MALPEAUX sobre este adubo.

É interessante citar também as experiências feitas na 1.<sup>a</sup> Estação Agronômica de Viena de Áustria, e propositadamente para comparar o valor fertilizante dos dois adubos. Delas tirou o seu autor a conclusão de que o azotato de sódio tem uma acção mais favorável do que o de cálcio nas plantas sachadas, estando

portanto em desacordo com o que temos dito. Reunidos, os resultados foram:

	Excedentes (quintais/Hect.)				Excedente total	
	Sementes, raízes ou tubérculos		Palha			
	Azotato do Chile	Azotato da Noruega	Azotato do Chile	Azotato da Noruega	Azotato do Chile	Azotato da Noruega
Centeio. . (19 exp. <sup>as</sup> )	4,8	4,3	6,5	6,7	11,3	11
Aveia. . . (20 » )	3,2	2,9	4,1	5,5	7,3	8,4
Batatas. (29 » )	34,8	29	-	-	34,8	29
Beterraba (15 » )	64,4	55,2	-	-	64,4	55,2
Milho. . . ( 4 » )	10,1	7,6	-	-	10,1	7,6

Terminaremos este capítulo citando as experiências feitas em Moosacher (Baviera), com a cevada, em terra leve, com o fim de verificar qual o melhor emprêgo de adubos:

	Colheita total	
	Azotato de cálcio	Azotato de sódio
Em cobertura. . . . .	82,7	82
Enterrado . . . . .	75,7	70,7
Gradado . . . . .	62,8	77

Poderemos, pois, dizer com MALPEAUX, que o valor fertilizante dos dois adubos é idêntico: no entanto, deve notar-se que é interessante que isso se dê, quando o azotato de cálcio, é mais pobre em azoto do que o adubo chileno. Parece que esse facto, se deve attribuir ao cálcio.

### III

#### Cianamida de cálcio

1. — *Constituição química.* — Para se compreender bem a constituição química deste adubo tão importante e de tão largo

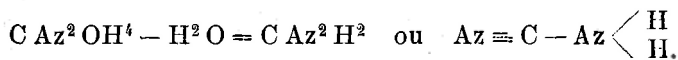
emprêgo, recordemos as fórmulas dos compostos de que deriva.

O ácido cianídrico  $Az = C-H$ , origina o ácido ciânico mediante a substituição do seu átomo de hidrogénio pelo radical oxidrílico, ficando pois êste com a fórmula  $Az = C-OH$ .

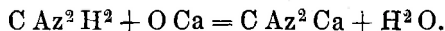
Por sua vez, do ácido ciânico pode passar-se para o cianato de amónio, substituindo o hidrogénio do oxidrilo pelo radical  $AzH^4$ , o que se obtém fazendo-se reagir com o amoníaco;



O cianato de amónio desidratando-se dá a cianamida:



Os dois átomos de hidrogénio da cianamida podem ser substituídos pelo átomo bivalente do cálcio, dando assim a *cianamida do cálcio*, também chamada *cal azotada*



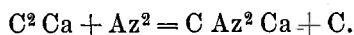
2. — *Descoberta da cianamida de cálcio.* — O químico alemão ALBERTO FRANK, estudando em Charlottenburgo, juntamente com N. CARO, a preparação dos cianetos metálicos, para a extracção do ouro dos quartzos auríferos, notou que os carbonetos alcalino-terrosos absorviam o azoto sob a influência do calor, a uma temperatura de 700° a 800°, formando a cianamida correspondente.

Obtiveram assim a cianamida de bário, cuja fórmula é  $C Az^2 Ba$ .

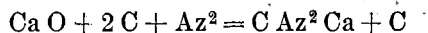
Mais tarde e após novos estudos de FRANK, e de químicos da « Cyanid Gesellschaft » e da « Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt », segundo indicações de PFLEGER, substituíram o carboneto de bário pelo carboneto de cálcio, mais fácil de obter, preparando assim a cianamida de cálcio.

As temperaturas que a reacção exige eram fáceis de obter, devido às recentes descobertas de MOISSAN e WILSON, no campo da electro-química.

A reacção que origina a cianamida, a partir do carboneto de cálcio, é:



FRANK, notando o preço elevado do carboneto de cálcio, propôs a substituição dêste por uma mistura de cal e coque:



mas esta modificação, que foi empregada pela Sociedade Siemens-Halske, não deu resultados práticos apreciáveis.

3. — *Industrialização do processo Frank-Caro.* — As experiências que se fizeram para a industrialização dêste processo, experiências que obtiveram o maior êxito, devem-se à «Cyanid Gesellschaft»; mas a patente do processo foi imediatamente comprada por uma sociedade italiana, a «Società Generale per la Cianamida», com sede em Roma, e a primeira instalação em grande para a nova indústria foi feita em Piano d'Orta (Pascara) em 1905.

Devemos notar que POLSZENIUS obteve um produto muito semelhante à cianamida, realizando a reacção em presença de pequenas quantidades de cloreto de cálcio, o que lhe permitia trabalhar a uma temperatura mais baixa, parecendo que o cloreto actuava como catalizador. Ao produto obtido assim chamou o seu autor *Stickstoffkalk*, isto é, azoto-cal, em opposição ao nome de cal-azotada ou *Kalkstickstoff*, porque também é conhecida a cianamida de cálcio.

Apesar dêste processo ter sido adoptado pela Sociedade alemã dos adubos azotados (Gesellschaft für Stickstoffdüngen) tem alguns defeitos, dos quais os principais são ser um produto higroscópico em extremo, e formar com facilidade o oxiclreto de carbono, inconveniente por deteriorar os sacos. Notando isto, CARLSON propôs a substituição do cloreto do cálcio pelo fluoreto de cálcio, mas na prática não se pode adoptar, devido ao alto preço dêste último.

Na preparação industrial da cianamida de cálcio, temos pois

de entrar em linha de conta com dois produtos: o carboneto de cálcio e o azoto.

O primeiro obtém-se pelo processo de SIEMENS-HALSKE. O azoto pode obter-se ou pelo processo de LINDE-CLAUDE, de liquefacção do ar, ou pelo de CARO, utilizando o óxido de cobre ao rubro.

#### A) Carboneto de cálcio:

*Processo Siemens-Halske.* — O carboneto de cálcio quimicamente puro de fórmula  $C^2Ca$ , e pêso molecular 64, pela acção da água, desprende por quilograma 366,44 litros de acetileno, segundo as mais recentes investigações.

O carboneto comercial produz em regra 300 litros, donde facilmente se deduz que tem apenas 81,87 % de pureza.

A sua preparação pelo processo SIEMENS-HALSKE, faz-se combinando o coque com o calcáreo, sob a acção do arco eléctrico.

O carvão é partido em pedaços de 20 a 40 quilogramas, depois triturado e moído completamente, sendo por último introduzido em fornos especiais.

#### B) Azoto:

1.º *Processo Caro.* — O ar, comprimido e completamente isento de anidrido carbónico, o que se consegue lavando-o com carboneto de potássio, faz-se passar através da limalha de cobre, à temperatura do rubro-branco.

O cobre incandescente fixa o oxigénio do ar, para formar o óxido de cobre, obtendo-se assim o azoto; êste é conduzido depois a aparelhos de lavagem e secagem.

O óxido de cobre formado, é reduzido num forno especial pelo gás iluminante, e aproveitado.

2.º *Processo Linde-Claude.* — No processo de LINDE-CLAUDE, liquefeito o ar, aproveita-se a diferença entre os pontos de ebulição do oxigénio e do azoto, para os separar.

O oxigénio ferve a  $-182^{\circ},5$  e o azoto a  $-195^{\circ},5$ .

O processo de LINDE-CLAUDE é mais seguido do que o de N. CARO, devido a poder-se preparar simultaneamente o oxigénio.

Neste processo, num primeiro recipiente chamado *recipiente*

*de azoto*, faz-se ferver o ar líquido, enviando continuamente ar liquefeito em quantidade superior à do líquido evaporado. O recipiente de azoto comunica com um outro — *recipiente de oxigénio*, no qual se faz igualmente ferver o ar líquido de um modo contínuo. Por causa das diferenças do ponto de ebulição dos dois gases, o líquido do recipiente de oxigénio, é sempre mais rico em oxigénio, do que o do recipiente de azoto, visto não chegar aí senão depois de sofrer uma destilação parcial.

Os vapores emitidos pelo recipiente de oxigénio vão para o exterior, enquanto os do recipiente de azoto são conduzidos para uma coluna rectificadora, para a parte média da qual se envia constantemente ar líquido com 21 % de oxigénio; e, para a parte superior da mesma, azoto puro. O líquido não evaporado na coluna, volta ao recipiente de azoto. As misturas líquidas de azoto e oxigénio tem a propriedade de emitir vapores mais ricos em azoto do que elas próprias. Assim, o ar líquido com 79 % de azoto e 21 % de oxigénio, emite a princípio vapores contendo apenas 7 % de oxigénio. Depois, seja qual fôr a riqueza em oxigénio dos vapores emitidos pelo recipiente de azoto, a chuva de ar líquido que, como vimos, continuamente recebem desde a parte média da coluna, abaixa-lhes a riqueza em oxigénio para 7 %; com a chegada do azoto puro na parte superior da coluna, o oxigénio desaparece.

Provoca-se a ebulição dos líquidos nos dois recipientes, por meio de uma corrente de ar líquido, que passa numa serpentina, que aqueles têm no interior, sob a pressão de três ou quatro atmosferas.

O azoto puro que sai da coluna rectificadora é conduzido ao forno da cianamida de cálcio. O resto é levado para um compressor, onde sofre a pressão de 150 quilogramas passando depois, juntamente com o ar líquido, a um aparelho de contracorrentes, e por último à serpentina do recipiente de azoto, onde favorece a ebulição do líquido aí contido, e onde por sua vez se liquefaz, dirigindo-se depois para a parte superior da coluna rectificadora.

O ar empregado neste processo é purificado por meio de uma lexívia de soda, para o desembaraçar do anidrido carbónico, e perde a humidade que contém, depois de tratado pelo



cloreto de cálcio; no entanto, não se consegue isentá-lo por completo das suas impurezas, e as pequenas percentagens que ainda fica contendo, às temperaturas excessivamente baixas a que se opera, solidificam e depositam, obstruindo por vezes os aparelhos, o que obriga a uma vigilância o mais cuidadosa possível.

### *C) Preparação da cianamida de cálcio.*

Obtido o azoto e o carboneto de cálcio, prepara-se a cianamida, fazendo a combinação destes dois produtos, combinação provocada pela temperatura resultante de uma resistência eléctrica.

Os fornos em que se faz a reacção são muito simples. Descreveremos um dos empregados pela Sociedade Norueguesa do azoto, em Odda, e que levavam nos primeiros tempos uma carga de 300 quilos de carboneto, carga esta que hoje se eleva a 450 quilogramas.

Estes fornos são cilíndricos, de ferro, a que se adapta uma tampa. A base do cilindro é constituída por um fundo falso, deixando aberto um espaço por onde entra o azoto proveniente dos aparelhos de Linde, entrando depois este gaz no interior do forno carregado de carboneto, por orifícios. O forno é atravessado segundo o seu eixo vertical por uma vareta de carvão ligada aos electodos.

Para carregar o forno, procede-se do modo seguinte: estende-se uma folha de papel espesso no fundo do forno, sobre a qual assenta uma primeira camada de carboneto, separada da seguinte por uma outra folha de papel, e assim sucessivamente, até o forno ficar completamente cheio, com camadas de carboneto bem iguais, camadas que são apertadas quando se adapta a tampa do forno.

Os fornos empregados em Odda ficam cheios com sete camadas de carboneto.

Carregado o forno, estabelece-se a corrente, alternada, corrente que atravessando o carvão, provoca uma temperatura de 800<sup>o</sup> a 1.000<sup>o</sup>, que origina a combustão das folhas de papel, e consequentemente a entrada do azoto sob pressão.

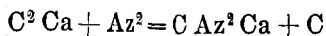
Recentemente a « American Cyanamid Co. » adoptou um forno construído em 1917 por G. E. Cox. que difere do que descre-

vemos em ter adaptado à parte superior um isolador para obstar às perdas de energia térmica. A azotação duma fornada exige de 24 a 36 horas.

Para a fabricação da cianamida de cálcio as condições mais vantajosas são: azotação muito completa, durante o menor espaço de tempo possível, e com a máxima regularidade.

*D) Limites da reacção:*

Da reacção já citada



conclui-se que 64 quilogramas de carboneto puro, na teoria, absorvem 28 quilogramas de azoto, para darem 80 quilogramas de cianamida contendo 28 quilogramas de azoto, isto é, uma cianamida com 35 % de azoto. Logo, 100 quilogramas de carboneto puro, deveriam absorver 43,75 quilogramas de azoto. Daqui, facilmente se pode deduzir quais as quantidades de azoto, que carbonetos mais ou menos puros deveriam absorver. Teríamos então:

100 quilogramas de:	Absorvem (quilogr.)
$\text{C}^2\text{Ca}$ puro (366 <sup>l</sup> ,44 de $\text{C}^2\text{H}^2$ ) . . . . .	43,75 de azoto
» » 81,87 % (300 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	35,82 » »
» » 80,5 % (295 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	35,22 » »
» » 80 % (293 <sup>l</sup> ,12 » » ) . . . . .	35 » »
» » 79,16 % (290 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	34,63 » »
» » 77,77 % (285 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	34,02 » »
» » 76,41 % (280 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	33,43 » »
» » 75,04 % (275 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	32,83 » »
» » 73,70 % (270 <sup>l</sup> » » ) . . . . .	32,24 » »

Isto no caso de ser completa a azotação. No entanto até ao presente ano de 1920, a maior riqueza em azoto de cianamida cálcica, obtida industrialmente, foi de 22,5 %, devemos notar que excepcionalmente, as percentagens mais vulgares variam entre 15 e 20 %, aparecendo, também excepcionalmente, cianamidas com 12 % de azoto (prof. REBELO DA SILVA).

Pôsto isto, é facil estabelecer os limites da azotação: se 64 gramas de carboneto puro deviam originar uma cianamida

com 35 0/0 de azoto, um carboneto com 80 0/0 de pureza, isto é, que em 64 gramas apenas contém 51,2 gramas de carboneto puro, deveria dar uma cianamida com 28 0/0 de azoto. Mas, se a cianamida contém, supunhamos, apenas 22,5 0/0, é porque o carboneto foi azotado apenas em parte; e a percentagem azotada foi

$$\frac{100 \times 22,5}{28}$$

isto é, 80,35 0/0.

Se empregassemos um carboneto que desprenda 300<sup>l</sup> de acetilénio, isto é, com 81,87 0/0 de pureza, deveríamos obter uma cianamida com 28,607 0/0 de azoto. Contendo esta 22,5 0/0 concluimos que a parte azotada foi

$$\frac{22,5 \times 100}{28,607} = 78,65 \text{ 0/0.}$$

Procedendo dêste modo, podemos estabelecer o quadro seguinte, que nos mostra qual a percentagem de carboneto azotado, na preparação da cianamida, e empregando o carboneto puro, o carboneto com 80 0/0 de pureza (carboneto comercial) e o carboneto com 81,87 0/0 (com 300<sup>l</sup> de C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>). Teremos:

Azoto % da cianamida	Percentagem azotada *		
	Carboneto puro	Carboneto com 80 0/0	Carboneto com 81,87 0/0
12	34,28	42,85	41,94
13	37,125	46,42	45,44
14	40	49,99	48,93
15	42,64	53,56	52,43
16	45,72	57,14	55,92
17	48,56	60,70	59,42
18	51,58	64,28	62,91
19	54,28	67,84	66,41
20	57,14	71,86	69,91
21	60	74,99	73,40
22	62,81	78,56	76,90
22,5	64,28	80,35	78,65

Como vemos, para a produção de uma cianamida doseando

22,5 0/0 de azoto, e preparada a partir do carboneto comercial, já se consegue uma azotação de 80,35 0/0 do carboneto empregado.

Como detalhes de preparação, deve dizer-se que convém que o carboneto seja bem pulverizado para facilitar a combinação com o azoto. A reacção é fortemente exotérmica. O facto de não se conseguir uma azotação total deve atribuir-se ao azoto empregado; na realidade, por mais cuidados que haja na sua preparação, êle contém sempre alguns gases inertes, como argo, etc., que dificultam a acção; no entanto desde 1910 até hoje muito se tem progredido.

Para muitos engenheiros, os resultados, por vezes infelizes, que têm sido constatados com o emprêgo da cianamida como adubo, devem atribuir-se ao carboneto não atacado, e tanto assim que hoje, nas fábricas de cianamida, quando esta se destina à agricultura, se tem o cuidado de a desembaraçar do carboneto em excesso, por meio dum tratamento pela água ozonizada, que reduz a percentagem daquele a menos de 0,5 0/0.

Recentemente, e a propósito do mesmo inconveniente, BAUMANN (*Chemiker Zeitung*, 21 de Fevereiro de 1920) indicava processos de dar à cianamida uma forma idêntica à dos outros adubos azotados, sem elevar muito o preço do azoto. Um desses processos consiste em preparar o carboneto ácido de amónio  $AzH^4H.CO^3$ , tratando o amoníaco da cianamida pelo anidrido carbónico dos fornos de cal; o valor fertilizante dêste sal é idêntico ao do sulfato de amónio.

4. — *Propriedades da cianamida de cálcio.* — A cianamida, tal como é extraída dos fornos, é uma massa negra, com um cheiro nítidamente aliáceo, proveniente do carboneto de cálcio que contém.

O trabalho de triturar a cianamida é um tanto perigoso, não só devido à sua causticidade, motivada pela cal que contém, como também ao acetileno que desenvolve em contacto com a água.

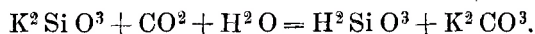
A cianamida destinada á agricultura não convém ser pulverizada, visto nesse estado ser de muito difficil emprêgo em cobertura, por ser muito volátil e ténue. Além disso sendo espalhada no terreno, a lanço, pode ocasionar feridas nas mãos, devido

à sua acção corrosiva. O falecido prof. GRANDEAU transcreve na sua obra já citada uma carta de um agricultor francês de Seine-et-Marne, em que se queixa dêste facto.

Para obviar a estes inconvenientes, prepara-se a cianamida granulada. Nas fábricas francesas e suíças adopta-se o processo Mauricheau-Beaupré, baseado na acção que o óxido de ferro e de alumina tem no endúrecimenco da cianamida.

Na Alemanha granulava-se a cianamida, juntando-se a esta, depois de hidratada, 4 a 5 0/0 de alcatrão, que a torna menos pulverulenta. Êste processo só pode ser empregado próximo da época de utilização da cianamida como adubo, porque com o tempo, o alcatrão desaparece por evaporação, e ela torna-se de novo pulverulenta. Êste inconveniente evitou-se empregando em vez de alcatrão o asfalto, em percentagens variáveis conforme as dimensões dos grânulos.

Em Abril do ano findo, o sr. P. SAVES, em França, apresentou um novo processo para obter a granulação, que consiste em misturar à cianamida silicato de potássio, que, como se sabe, tem um grande poder aglutinante. A mistura é malaxada, sêca e triturada, obtendo-se grânulos inodoros, e sem os inconvenientes apontados. Esta granulação, além de atenuar as perdas de azoto, sob a forma de amoníaco, apresenta a vantagem de o silicato de potássio se decompor lentamente no solo, passando ao estado de carbonato, assimilável pelas plantas



5. — *Composição da cianamida.* — A cianamida empregada no comércio não é, evidentemente, pura. Contém sempre, pelo menos, carbono e cal. Segundo KERSHAW contém 55 a 57 0/0 de cianamida pura. FRANK indica percentagens levemente mais elevadas de 57 a 63 0/0.

PLUVINAGE indica as duas análises seguintes:

N.º 1		N.º 2	
Azoto . . . . .	15,5 0/0	Azoto . . . . .	19,21 0/0
Carvão . . . . .	15 0/0	Cal. . . . .	54,85 0/0
Cal . . . . .	60 0/0	Carvão . . . . .	13,93 0/0
Ferro, alumina, etc.	9,5 0/0	Outros corpos . . .	12,01 0/0.

6. — *Energia necessária.* — A « Cyanid Gesellschaft » produz 250 quilogramas de cianamida por cavalo-eléctrico.

Segundo FRANK, obtêm-se 2 toneladas de carboneto de cálcio por kilowatt-ano; ora, como no actual estado da indústria, 2.000 quilogramas de carboneto se combinam com 500 quilogramas de azoto, precisaremos de 2 kilowatts-ano para obter uma tonelada de azoto; sabida a relação que há entre o kilowatt e o cavalo, vemos que êsses 2 kilowatts correspondem a 2,66 HP.; contando, porém, com a energia necessária aos tratamentos a que a cianamida ainda tem de ser sujeita, podemos arredondar êsse número para três.

No entanto, ERLEWEIN calcula apenas 2 kilowatts para a preparação completa de uma tonelada de azoto cianamídico.

Teóricamente, 1 cavalo-dia produz uma quantidade de carboneto suficiente para se combinar com 772 quilogramas de azoto; mas até hoje a quantidade obtida atingiu um máximo de 330 quilogramas. Logo, 1 kilowatt produziria  $1,33 \times 330 = 438,9$  quilogramas, número êste que condiz com os dados de N. CARO, que diz que uma officina dispondo de 12:000 HP. pode fornecer anualmente 20.000 toneladas de cianamida, o que corresponde à fixação de 450 quilogramas por kilowatt-ano, rendimento, como se vê, muito superior ao atingido no processo Birkeland-Eyde.

7. — *Preço da cianamida.* — Do que dissémos até agora, conclui-se que o preço da cianamida está dependente dos três factores: o calcáreo, o carvão e a energia eléctrica; ou, por outros termos, do carboneto de cálcio e da energia.

Num artigo publicado no « Bulletin de l'Association Italo-Française pour l'expansion économique », diz-se que o preço da cianamida em França se pode calcular aproximadamente por meio da fórmula:

$$80 \text{ fr.} + 3.500 K + 0,75 r + 0,02 e + S$$

em que K é o preço do kilowatt-hora,  $r$  o preço da tonelada de carvão,  $e$  o da tonelada de electrodos, e  $S$  o dos sacos. A fórmula refere-se a uma quantidade de cianamida bruta, contendo 4.500 quilogramas de azoto.

Nesse mesmo artigo diz-se que, tomando para base o preço

de 300 a 310 francos da tonelada de carboneto, o preço do quilograma de azoto de cianamida seria de 1,70 a 1,80 francos, devendo baixar dentro de quatro anos para 1,05 a 1,35 francos, correspondente a 210 a 270 francos por tonelada de cianamida.

Essa baixa de preços deu-se na realidade, mas a guerra europeia veio modificar por completo tudo.

Em Julho de 1914, a cianamida, em França, vendia-se a 266,50 francos. Durante o período da guerra podemos dizer que não houve preços marcados, devido à utilização das fábricas na preparação de explosivos.

Em 1919, oscilou entre 520 a 650 francos. No actual ano de 1920, a alta foi enorme. Assim, nos meses de Abril e Junho, o preço era :

Cianamida S. P. A., granulada (20-21 %)	1.200 francos
» em pó (17-18 %)	870 »
» » (19,5-20,5 %)	1.000 »

Mais recentemente ainda, em 15 de Agosto, a cianamida granulada com 20 % de azoto era vendida a 1.575 francos, subindo 11 dias depois, a 26 de Agosto, para 1.590 francos!

Por outros termos, em Agosto passado o preço do quilograma de azoto neste adubo passava de 7,875 francos no dia 15, para 7,95 francos no dia 26. Por aqui se pode calcular qual o preço porque será vendida no nosso país, se atendermos à desvalorização enorme que a nossa moeda tem sofrido. Partindo do valor do franco, que pouco tem baixado de \$30, sendo no momento em que escrevemos muito superior, os preços citados correspondem na nossa moeda a (1.590 francos) 477\$00 por tonelada de adubo, ou 2\$38 por quilograma de azoto!

Tudo leva a crer que, a não ter estalado a guerra europeia, e o resultante agravamento de preços, já hoje o preço do azoto da cianamida fôsse inferior ao do azoto do azotato de sódio.

Temos, pois, de nos sujeitar à compra dêste adubo por preços elevadíssimos.

A solução para êste caso, de se preparar a cianamida no nosso país, não nos parece muito viável pelo menos no actual estado de coisas. Partindo do princípio de se poder obter a

energia eléctrica por preço razoável, mediante um contracto com qualquer empresa eléctrica, e isto evitaria a instalação própria que ficaria extraordinariamente custosa, por efeito do preço da instalação do cavallo-eléctrico, teríamos ainda uma dificuldade enorme a vencer, derivada do preço por que teríamos de comprar o carvão.

Talvez a preparação da cianamida como indústria subsidiária da do carboneto de cálcio, desse resultados práticos, permitindo alguns lucros. O carboneto, como é sabido, não se prepara no nosso país; o preço por que se vende actualmente é de molde a dar lucros. *La Cote industrielle* fixava-o em 15 de Agosto, em 1.420 francos, isto é, a cerca de 500\$00 ao actual câmbio; como se sabe, o preço porque é vendido no nosso país é ainda maior.

A questão de utilizar a energia das centrais eléctricas, quando trabalhando a pequenas cargas, merece uma especial atenção ao sr. KILBURN-SCOTT.

A energia poderia ser aproveitada para a fabricação de adubos, quando, por exemplo, as necessidades de iluminação não são grandes, o que succede durante o dia; e, tanto isto pode ser que a fábrica de carboneto de Thornhill trabalha aproveitando as pequenas cargas da Companhia electro-motriz de Yorkshire.

Na Itália, a fábrica de ácido azótico de Leynano utiliza 4.000 kilowatts, fornecidos pela Sociedade Lombarda, para distribuição da energia eléctrica.

Na Índia Inglesa, obtiveram energia de um modo mais curioso, aproveitando as quedas de água das barragens de irrigação. A-pesar-de só durante nove meses no ano ser aproveitável a energia assim fornecida, obtêm-se 30:000 HP., e, segundo se calcula, 37.000 toneladas de cianamida com 18 a 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> de azoto se produzem neste espaço de tempo.

8. — *Produção mundial.* — Em 1913, nove grandes companhias se dedicavam à fabricação desse adubo. Eram elas:

1. « Sociétés des Produits Azotés », com fábricas em Notre-Dame de Briançon (França) e Martigny (Suíça);
2. « Bayerische Stickstoffwerke, em Trestberg (Baviera);
3. « Aktien Gesellschaft für Stikstoffdungen », em Westergeln-Knapsack;



4. « North Western Cyanamid Co. », com fábricas em Odda (Noruega), Alby, Merakère e Johannisberg (Suécia);
5. « Societé per la fabbricazioni di prodotti azotati », em Terni (Itália);
6. « Societé piemontesa di carburo di cálcio », em Aosta (Itália);
7. « Societé Suffid », com fábricas em Sebenice e Almissa (Dalmácia);
8. « American Cyanamid Co. », nas quedas do Niagara em Alabama (E. U. A.);
9. Sociedade Japonesa de Cianamida, em Osaka (Japão).

A produção total em 1912 foi de 153.000 toneladas com a média de 20% de azoto. Em 1913, calculava-se em 263.000 toneladas (E. MIÈGE),

Os dados mais recentes que obtivemos são os que o *Boletim do Instituto Internacional de Agricultura* publica, e que resumimos no quadro que segue, sendo um tanto diferentes dos que o sr. MIÈGE diz:

Produção da cianamida (toneladas)

	1912	1913	1914	1915	1916
Alemanha . . . . .	22.000	24.000	36.000	500.000	500.000
Áustria-Hungria . . . . .	5.000	7.000	24.000	24.000	24.000
França . . . . .	7.500	7.000	7.000	80.000	100.000
Itália . . . . .	10.304	15.000	16.000	25.000	20.000
Suécia-Noruega . . . . .	19.935	40.000	33.000	41.000	320.000
Suíça . . . . .	7.500	7.000	7.000	12.000	29.000
Estados Unidos e Canadá .	14.000	48.000	64.000	64.000	64.000
Japão . . . . .	5.199	7.000	7.000	24.000	24.000
Totál. . . . .	91.438	155.000	194.000	770.000	981.000

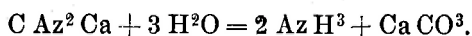
Destes números, os que se referem à produção francesa e alemã não se devem tomar como absolutamente exactos: com-tudo, representam, pelo menos, a capacidade de produção das fábricas existentes nesses países.

Do quadro citado, a conclusão bem evidente que se pode tirar, é que a importância desta indústria tem aumentado muito.

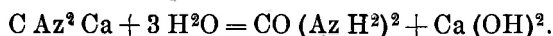
Faltam-nos dados para dizermos alguma coisa referente ao

nosso país. Procurámos nos anuários estatísticas publicadas até hoje, e nada encontrámos. No entanto, PLUVINAGE indica o nosso país como produtor e consumidor de um total de 1.000 toneladas de cianamida em 1911.

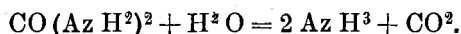
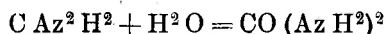
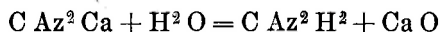
9. — *Acção da cianamida no solo.* — A cianamida decompõe-se no solo, dando o carboneto de cálcio e o amoníaco:



Segundo ULPANI, a primeira decomposição que sofre no solo é em ureia e cal:



Segundo LÖHNIS, a ureia não é mais do que um termo intermediário, sendo os produtos finais da decomposição o amoníaco e o anidrido carbónico:



A transformação da cianamida no solo é devida pois principalmente à acção da água. Para muitos autores, a acção dos micro-organismos do solo era de primacial importância. As experiências de STUTZER e REIS mostraram que a acção dos micro-organismos não era indispensável; no entanto, nos solos vulgares têm influência, por provocarem a transformação da cianamida em amoníaco e ácido azótico.

Das diversas experiências feitas para se estudar a acção dos organismos do solo, citaremos a que KAPPEN fez, com 100 grammas de terra contendo 50 cm<sup>3</sup> de uma solução de cianamida de cálcio, a 66 0/0.

Os resultados obtidos foram os seguintes: passado 1 dia, a terra esterilizada continha 0<sup>gr.</sup>,00599 de azoto amoniacal, enquanto a não esterilizada continha 0<sup>gr.</sup>,00852; passados 3 dias continham respectivamente 0<sup>gr.</sup>,00724 e 0<sup>gr.</sup>,01633; passados 9 dias, 0<sup>gr.</sup>,01087 e 0<sup>gr.</sup>,02663.

Provado assim que a acção microbiológica tinha importância. PEROTTI estudou quais as espécies microbianas que principalmente influíam, chegando à conclusão de que essa acção não deve ser atribuída a micróbios especiais, havendo contudo algumas espécies que parecem favorecer particularmente a decomposição; essas espécies seriam a *Bacteria vulgare*, a *B. kirchneri*, a *B. lipsiense*, e a *B. putridum*; o *Bacillus mycoides*, o *Urobacillus Pasteuri* e o *U. Leubü.*

A nitrificação da cianamida no solo foi estudada por vários autores. Dêsses estudos os mais interessantes são os de WAGNER e de MUNTZ-NOTTIN.

As experiências de WAGNER feitas com 250 gramas de uma terra arenosa, com 19,5 % de humidade, misturada com 5 gramas de marga, deram o seguinte resultado: passados 13 e 26 dias encontraram-se as seguintes quantidades de amoníaco formadas em relação ao azoto primitivo:

	13 dias	26 dias
Com 0 <sup>gr</sup> ,1 de Az da cianamida. . . . .	55 %	55 %
« 0 <sup>gr</sup> ,2 » » » » . . . . .	39 %	45 %
» 0 <sup>gr</sup> ,3 » » » » . . . . .	26 %	31 %

Comparando a formação do amoníaco, entre a cianamida e outros adubos, temos, representando por 100, a do azotato de sódio

	7 dias	14 dias	35 dias	64 dias
Com 0 <sup>gr</sup> ,1 de Az do azotato de sódio . . . . .	100	100	100	100
» 0 <sup>gr</sup> ,1 » » do sulfato de amónio . . . . .	12	51	94	89
» 0 <sup>gr</sup> ,1 » » da cianamida. . . . .	-	-	27	69
» 0 <sup>gr</sup> ,2 » » da » . . . . .	-	-	-	5

WAGNER, empregando a cianamida de cálcio em soluções mais diluídas, notou que a nitrificação era mais rápida. Assim os números que obteve com os três adubos foram:

	Ácido azótico formado		
	12 dias	20 dias	33 dias
Nitrato de Chile 0 <sup>gr</sup> ,05. . . . .	100	100	100
Sulfato de amónio 0 <sup>gr</sup> ,05. . . . .	88	94	-
Cianamida de cálcio 0 <sup>gr</sup> ,0125. . . . .	66	99	98
» » » 0 <sup>gr</sup> ,025. . . . .	35	83	91
» » » 0 <sup>gr</sup> ,05. . . . .	1	26	60

MÜNTZ e NOTTIN dão as seguintes quantidades de azoto nitrificado em relação ao azoto misturado à terra, no fim de 5 dias

Sulfato de amónio . . . . .	100
Cianamida de cálcio. . . . .	88

Além do que temos dito, a cianamida de cálcio em parte parece transformar-se em cianamida  $CAz^2H^2$ , a qual polimerizando-se dá a dicianamida, que originou larga discussão sobre a sua acção no desenvolvimento vegetal.

Dêsse caso trataremos adiante.

9.—*Valor fertilizante.*—As experiências feitas com êste adubo em muitos países têm dado resultados por vezes discordantes.

Principiaremos por citar as experiências a que entre nós procedeu o ilustre professor do Instituto de Agronomia, Dr. Lúís REBELO DA SILVA. Sobre os resultados que obteve, diz o mesmo professor: «Das experiências que fiz em 1911, em solo arenoso, com a cianamida que encontrei no mercado, os resultados obtidos com as diferentes culturas permitiram-me chegar aos seguintes números, representando o seu valor fertilizante, comparado com o do sulfato de amónio, que é indicado pelo número 100:

Com a cultura do trigo . . . .	48	(nos anos anteriores 43)
»       »       do milho . . . .	68	( »       »       »       88)
»       »       da batata . . . .	66	( »       »       »       57)

« Fiz uma experiência em ponto grande, continua o sr. prof. REBELO DA SILVA, em três geiras de terra, com a cultura do milho, em solo também arenoso, adubando com a cianamida de cálcio na dose de 200 quilogramas por hectare, e com escórias Tomás, tendo enterrado 4 a 5 dias antes da sementeira, e o resultado foi tão bom como o que se obtém com a adubação usual com o estrume de curral. Em vista do resultado alcançado com esta cianamida, conclui-se que era de boa quantidade, e que os maus resultados culturais, que têm sido observados, são devidos às más qualidades de cianamida que se encontram no mercado. »

Das experiências, feitas na Alemanha e Áustria por um grupo de agrónomos eminentes, e a que já nos referimos, quando tra-

támos do azotato de cálcio, podemos, no que diz respeito à cal azotada, resumir os resultados, dizendo: a cianamida aplicada no outono, para uma cultura de cevada, e enterrada profundamente, deu melhores resultados do que em iguais circunstâncias o nitrato do Chile; enterrada superficialmente, pelo contrário, a cianamida mostrou-se um pouco inferior; esta inferioridade torna-se mais frisante na primavera. Neste caso, ainda que enterrada três semanas antes da sementeira, exerceu uma acção prejudicial à germinação. Com a aveia as diferenças foram menos sensíveis tanto em relação ao azotato de sódio, como ao de cálcio, diferenças estas que quasi desaparecem em solos argilo-calcáreos, mas que se acentuam nos solos arenosos. Contudo, em relação à colheita seguinte a acção da cianamida é em geral inferior.

Em Moosacher (Baviera), das experiências feitas para confrontar a acção da cianamida de cálcio e do sulfato de amónio, em terreno leve deram os resultados que se podem resumir no quadro seguinte:

	Em cobertura		Enterrada profundamente		Enterrada superficialmente	
	Cianamida quil.	Sulfato quil.	Cianamida quil.	Sulfato quil.	Cianamida quil.	Sulfato quil.
(Por hectare)						
Colheita total . . . . .	7.200	7.620	6.170	7.070	5.120	6.600
» em semente	2.630	2.647	2.106	2.245	2.011	2.290

Donde, fixando em 100 os resultados obtidos com o sulfato de amónio, se pode estabelecer o quadro de comparação entre os dois adubos:

	Colheita total		Semente	
	Sulfato	Cianamida	Sulfato	Cianamida
Em cobertura . . . . .	100	94,48	100	99,36
Enterrado . . . . .	100	87,27	100	89,80
Enterrado superficialmente	100	77,57	100	87,81

Logo, o valor da cianamida igualou quasi o do sulfato de amónio, quando aplicado em cobertura, e principalmente na produção de semente.

Experiências, também efectuados na Alemanha, para estudar

o valor da cal azotada como adubo deram os seguintes resultados:

Culturas	Azotato de sódio	Sulfato de amónio	Cianamida			Média
			Terreno turfoso	Terreno arenoso	Terreno argilo-arenoso	
Centeio . . . . .	100	93	71	77	-	74
Trigo. . . . .	100	54	-	-	87	87
Cevada. . . . .	100	89	-	-	75	75
Aveia. . . . .	100	97	67	85	86	79
Batata . . . . .	100	94	90	75	69	78
Beterraba sacarina . . .	100	95	-	64	68	66
Beterraba forraginosa .	100	68	-	-	72	72

A cianamida deu melhores resultados em terrenos turfosos supra-aquáticos, principalmente com a batata; já em terrenos turfosos infra-aquáticos o resultado foi completamente desfavorável.

Citaremos ainda, para completar o que nos parece dever ser conhecido sobre o valor fertilisante dêste adubo, as experiências dos professores da Escola de Agricultura de Paris, srs. MALPEAUX e LEFORT, e as dos srs. WAGNER e GERLACH.

As primeiras, feitas com uma cultura de aveia deram os seguintes resultados:

		Colheita		
		Semente Hl.	Palha (quintais)	
Cianamida. . . . .	{ aplicada 15 dias antes	superficialmente	120	84
	{ de semear . . . . .	enterrada a 0 <sup>m</sup> ,10	135	90
	{ aplicada na ocasião	superficialmente	136	95
	{ de semear . . . . .	enterrada a 0 <sup>m</sup> ,10	145	100
Sulfato de amó- nio . . . . .	{ em cobertura, 20 dias antes de semear		111	94
	{ superficialmente, na ocasião de semear		126	84
	{ enterrado a 0 <sup>m</sup> ,10, na ocasião de semear		131	88
Sem adubo . . . . .	{ em cobertura, 20 dias depois de semear		106	81
			106	61

A cianamida de cálcio deu, pois, os melhores resultados, quando empregada na ocasião de semear, e enterrada a 0<sup>m</sup>,10, resultados superiores aos obtidos com o emprêgo do sulfato de amónio.

Destas experiências, concluir-se-ia uma nítida vantagem da cal azotada sobre o sulfato de amónio.

WAGNER e GRELACH continuaram também a fazer o estudo comparativo da acção destes dois adubos. Para isso, escolheram para o seu campo de experiências um terreno argilo-calcáreo, que dividiram em talhões de 0,01 hectares de superfície, previamente adubados com kaínite (1.100 quilogr.) escórias Tomás (800 quilogr.) e superfosfato (200 quilogr.)

Com a cultura da beterraba, tiveram a seguinte produção, conforme o adubo empregado:

	Colheita quil.	Excedentes quil.
Sem adubo azotado . . . . .	66.500	—
Azotato de sódio (200 quil./Hec.) . . . .	77.900	11.400
Sulfato de amónio (200 quil./Hec.) . . . .	77.300	10.800
Cianamida enterrada (200 quil./Hec.) . .	78.800	12.200
Azotato de sódio (400 quil./Hec.) . . . .	82.100	15.600
Sulfato de amónio (400 quil./Hec.) . . . .	76.600	10.100
Cianamida, meio enterrada, meio em co- bertura (400 quil./Hec.) . . . . .	71.500	5.000

Continua a notar-se a vantagem de enterrar a cianamida, e igualmente a semelhança dos resultados com o sulfato de amónio.

A cianamida tem no entanto vantagens nos solos pobres em calcáreo, e em qualquer dos casos deve ser empregada ou na ocasião da sementeira, ou poucos dias antes.

WAGNER ao publicar o resultado das suas experiências, escrevia ao seu colega prof. BERNSTHEN, dizendo que o que concluía das suas experiências era que o agricultor não devia pagar pelo azoto da cianamida mais de 80 % do preço do azoto de nitrato do Chile, ou do nitrato norueguês, de emprêgo muito mais cómodo, e mais apropriado à maior parte dos casos.

Em 1909, e notando a semelhança dos resultados do emprêgo da cianamida e do sulfato de amónio, dizia o prof. BERNSTHEN: « le point reste, d'ailleurs, indécis de savoir si le produit final de cette industrie utilisable comme engrais, sera la chaux-azotée même, ou le sulphate d'ammonium qu'on ne peut retirer ».

Deve notar-se que em Piano d'Orta já se transforma a cianamida de cálcio em sulfato de amónio, e que várias fábricas de « North-Western Cyanamid Co. » lhe seguem o exemplo.

Um último caso a citar: no princípio do corrente ano publicou a *Gazeta de Francfort*, um artigo em que se diz que « visto a cianamida não poder rivalizar com os outros adubos sintéticos, deveria dar lugar ao processo Haber, aproveitando-se as instalações feitas para a obtenção do álcool ».

10. — *A dicianamida*. — Um dos pontos muito discutidos do emprêgo da cianamida como adubo é o que diz respeito à formação da dicianamida, que como dissémos, resulta da decomposição da cianamida.

No seu livro sobre o azoto nítrico e a agricultura transcrevia LOUIS GRANDEAU uma carta de um agricultor francês, carta a que já nos referimos de passagem, consultando-o sobre o caso de, ao empregar a cianamida, ter tido resultados por completo desfavoráveis, como um atrazo grande na frutificação do trigo, uma colheita menor, e uma pequena produção de palha,

Sobre êsse caso, dizia o prof. GRANDEAU não poder explicar êsse insucesso « senão pela presença muito provável de um composto muito venenoso, a *dicianamida*, de que o próprio dr. FRANK citou os efeitos tóxicos ».

Em 1909, numa comunicação feita em Novembro à Academia das Ciências de Paris, pelos srs. LEMOIGNE, MAZE e VILLA, dizia-se pelo contrário, que a cianamida quimicamente pura, num meio aseptizado, era nociva às plantas emquanto o seu polímero, a dicianamida, teria efeitos senão úteis, pelo menos neutros.

Ora, sabe-se perfeitamente que a agricultura não emprega a cianamida pura, mas sim a cianamida de cálcio, e além disso que o solo agrícola não é de forma alguma um meio aseptizado, e portanto a observação daqueles senhores não vem a propósito, neste caso.

Nesse mesmo ano de 1919, o sr. G. E. COWIE estudou, na Estação de Rothamsted, a acção da cianamida e da dicianamida no solo, concluindo que a cianamida decompondo-se com formação de amoníaco favorece o desenvolvimento vegetativo, ao contrário da dicianamida, que, não sofrendo decomposição alguma, exerce, em grande quantidade, uma acção deprimente, e, se em pequena dose, não favorece nem prejudica.

Em 1918 o prof. MOLLER, da Universidade de Breslau, verifi-

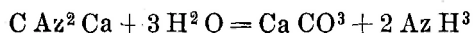


cando a opinião de ULPANI e PEROTTI, de que a cianamida era uma boa fonte de azoto para os vegetais, notou que os micro-organismos do solo eram impotentes para a decompor.

Portanto, poderemos concluir que a dicianamida, nas percentagens em que se encontra no solo, tem uma acção absolutamente neutra sobre a vegetação.

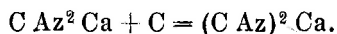
11. — *Outras applicações da cianamida de cálcio.* — Além do emprêgo como adubo, a cianamida de cálcio serve para a obtenção doutros produtos, devido à sua forte tendência para se hidratar, e à facilidade de combinação com os metais.

A partir dela obtém-se o amoníaco



sendo este processo seguido em Piano d'Orta para a preparação do sulfato de amónio.

A partir dela se obtém o cianeto de cálcio, combinando-a com o carvão a temperatura moderada



A partir da cianamida obtém-se ainda outros princípios a *guanidina*, a *sulfurêa* (ou *tiurêa*), de tão grande emprêgo na tinturaria das sedas, e que se obtém por hidrólise da cianamida de cálcio com o ácido sulfídrico.

#### IV

#### Azotetos metálicos

Já vimos como se conseguiu industrialmente a combinação do azoto atmosférico com oxigénio e com o carboneto de cálcio, e conseqüente formação do bióxido de azoto e da cianamida: vejamos agora, como se conseguiu a formação de compostos binários do azoto com alguns metais, compostos estes a que na nossa nomenclatura química pertence o nome de azotetos.

1. — *Diversos processos para obtenção de azotetos.* — Conhecem-se muitos processos para a formação, no laboratório, de azotetos. Entre eles, citaremos o de MEHNE, um tanto complicado, e consistindo em fazer passar uma corrente de azoto por uma mistura de óxidos de bário, silício, magnésio, titânio, vanádio e carbono, levada ao rubro.

KAYSER obteve o azoteto de magnésio, fazendo passar num forno eléctrico, uma mistura de 75 partes de azoto e 25 de oxigénio, pelo hidreto de magnésio HMg.

MEYER e STILLESSEN obtiveram também um azoteto partindo de um sal metálico, e não de um metal puro, devido ao preço dêste último.

Mas os azotetos obtidos empregando qualquer destes processos, não tiveram applicação na grande indústria, devido ao facto que, como dissémos, preocupou já MEYER e STILLESSEN: o preço dos metais com que se trabalhava.

Começa então a pensar-se no emprêgo de um metal ou metais que pela sua abundância permitissem a industrialização, em condições económicas, do fabrico de azotetos metálicos.

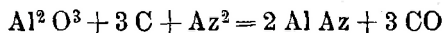
A primeira dessas tentativas teve lugar na Alemanha, com o emprêgo da *carnalite*, minério muito abundante nas conhecidas minas de Stassfurt, e donde se poderia extrair o magnésio, e a partir dêle preparar-se o respectivo azoteto. Essa tentativa não teve porém êxito, e actualmente a produção de azotetos metálicos limita-se aos de alumínio e de silício, dos quais o primeiro tem grande importância.

2. — *Azoteto de alumínio.* — A formação do azoteto de alumínio por meio do azoto e do alumínio, foi observada pela primeira vez em 1862 pelos químicos alemães BRIEGLER e GEUTHER, estudada em 1872 por MALLET e mais tarde por FISHTER. Todos estes químicos notaram que o azoteto de alumínio formado desprendia amoníaco, quando tratado pelos alcalis.

O preço do alumínio tornava porém de grande dificuldade a industrialização do processo. A grande questão estava, pois, em encontrar-se um composto de alumínio, de obtenção económica, e de que facilmente se pudesse extrair o metal.

Em 1895, T. WILSON mostra que empregando a alumina se

poderia preparar o azoteto de alumínio, segundo a reacção



dizendo ao mesmo tempo, que com o emprêgo do forno eléctrico, esta reacção não era difficil.

A solução industrial do problema pertence porém ao químico alemão OTTO SERPEK, e à « Société Générale des Nitrures ».

A temperatura a que a reacção se efectua tem grande importância na percentagem do azoto fizado; assim, essa proporção sendo insignificante a 1.600° atinge um máximo entre 1.800°-2.000°, decrescendo em seguida.

OTTO SERPEK, observou, porém, que em vez de se empregar a alumina pura, se empregasse a *bauxite*, silicato de alumina e ferro, contendo muitas impurezas, a temperatura da reacção era notavelmente mais baixa, pois a 1.500° já se dava, attribuindo assim, às impurezas, uma acção catalítica.

As bauxites apresentam composições muito variáveis, conhecendo-se duas variedades, de distincção bem nítida; a *bauxite vermelha*, muito rica em sesquióxido de ferro, mas pobre em alumina, e a *bauxite branca*, com uma elevada percentagem de alumina, e pouco sesquióxido de ferro.

A composição da bauxite branca, indicada pelos srs. dr. BARONI e EM. MIÈGE é a seguinte:

Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	74,8 %
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	3,5 %
SiO <sup>2</sup> e TiO <sup>2</sup> . . . . .	8,8 %
H <sup>2</sup> O . . . . .	12,87 %

É evidente que não convém empregar a bauxite vermelha, pois que contendo muito sesquióxido de ferro, êste reduzir-se-ia facilmente à elevada temperatura a que se trabalha, e o ferro metálico formaria uma liga com o silício e alumínio, em detrimento do azoteto de alumínio.

3. — *Preparação do azoteto de alumínio.* — Muito se tem escrito já sobre o interessantíssimo processo Serpek; no entanto os trabalhos mais interessantes que tivemos ocasião de compulsar

são os da autoria dos srs. CAMILLE MATIGNON, professor do Colégio de França, e WALTER FRAENKEL, o primeiro publicado na *Revue Générale de chimie pure et appliquée* e o segundo no *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte Physikalische Chemie*, ambas do ano de 1913. Nestes dois trabalhos, que em grande parte seguimos, se encontram dados interessantíssimos sobre o assunto.

a) *Influência da temperatura.* — Já dissemos que, em regra, a formação do azoteto de alumínio toma a sua maior intensidade às temperaturas de 1.800°-2.000°, e que empregando-se não alumínio, mas a bauxite branca, essa temperatura pode ser um pouco mais baixa.

SERPEK, em experiências feitas, obteve o seguinte resultado:

Duração da reacção	Temperatura	Azoto fixado
2 <sup>h</sup> ,30 <sup>m</sup>	1.500°	18 %
1 <sup>h</sup> ,30 <sup>m</sup>	1.600°	18 %
45 <sup>m</sup>	1.700°	25 %
20 <sup>m</sup>	1.750°	30-35 %

Estas experiências são citadas no trabalho de W. FRAENKEL, que acrescenta que « se êsses dados são exactos, não podem referir-se senão a um carvão excessivamente pulverizado, facilitando muito a acção do azoto ».

No entanto, as experiências que citámos dão resultados, um pouco inferiores aos obtidos por INDRA e DONATH, devido, a nosso ver, a duração da reacção.

Estes químicos obtiveram os seguintes números, notando-se que foi sempre de meia hora a duração da reacção

Temperatura	Azoto fixado
1.350°	0,2 %
1.400°	4,1 %
1.450°	4,4 %
1.500°	8 %
1.550°	19,5 %
1.600°	24,5 %

Nota-se imediatamente a diferença brusca entre a percentagem de azoto que se conseguiu fixar a 1.500°, e a fixada a 1.550°.

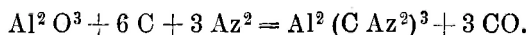
SERPEK dedicou-se, porém, ao estudo da influência que os catalizadores tem sobre a temperatura. Assim, conforme o carvão empregado for o coque, a grafite ou o carvão de madeira, a velocidade da reacção é diferente. Além disso a reacção é também catalizada pelo hidrogénio e pelo ferro.

Já o prof. MATIGNON notara que a fixação do azoto era mais completa quando, em vez de se empregar o azoto puro, se empregava o amoníaco; contudo, o amoníaco, à temperatura da reacção decompõe-se nos seus elementos constituintes, azoto e hidrogénio; donde, era lógico concluir que o hidrogénio tinha uma acção catalítica sobre a velocidade da reacção.

SERPEK demonstrou que, efectivamente o hidrogénio e o ferro actuavam como catalizadores, permitindo trabalhar-se a uma temperatura mais baixa. Assim, uma mistura de alumina e carvão aquecida a 1.500° numa corrente de azoto, com uma pequena percentagem de hidrogénio, deu um produto doseando 12,85 0/0 de azoto; a mesma mistura, em presença de uma pequena quantidade de ferro, mas sem hidrogénio algum, e aquecida nas mesmas condições, fixou apenas 7,7 0/0 do azoto empregado; com a presença simultânea do hidrogénio e ferro, fixaram-se 27,07 0/0 de azoto (MATIGNON).

Donde, resalta uma vantagem grande do processo Serpek, vantagem proveniente do emprêgo da bauxite branca, na qual o ferro que contém serve de catalizador.

b) *Influência da pressão.* — Este ponto foi estudado detalhadamente por W. FRAENKEL, mas deve dizer-se que as suas experiências foram feitas estudando, não a obtenção do azoteto de alumínio segundo o processo Serpek, mas sim a da cianamida de alumínio, pelo processo Peacock, cuja reacção é:



No entanto, as condições da reacção são idênticas.

Segundo PEACOCK a reacção dava-se nas melhores condições empregando, sob uma pressão de 500<sup>mm</sup> de mercúrio, uma mistura de carbono e alumina na relação de 3 para 2,4.

Ora FRAENKEL conclui das suas experiências o seguinte: com o azoto à pressão de 1 atmosfera, e uma mistura de duas partes

de alumina para uma de carbono, obtém-se, aquecendo-a durante 1 hora à temperatura de 1.550°, um produto com 22,66 % de azoto.

Variando a pressão, e a relação carbono/alumina, e mantendo a duração do aquecimento obteve:

Pressão do azoto	Relação Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub> /C	Temperatura	Azoto fixado
1 atmosfera	2/1	1.550°	22,66 %
500 »	3/2,4	1.550°	19 %
150 »	3/2,4	1.550°	19,4 %
100 »	3/2,4	1.350°	1,37 %
250-300 »	2/1	1.550°	26,26 %
350 »	2/1	1.500°	8,67 %

Acêrca da reacção de SERPEK, aplicada industrialmente, isto é, da acção da bauxite sôbre o carvão e o azoto, não conhecemos experiências que indiquem qual é, duma maneira positiva, a influência da pressão sôbre a velocidade da reacção.

O estudo que citámos, devido a W. FRAENKEL, sôbre esta reacção, considera ainda a concentração das massas de azoto e alumina que se combinam. Sendo a reacção reversivel, o equilíbrio dá-se quando a relação entre as concentrações dos produtos que se combinam, e a do azoteto obtido for constante, idênticamente ao que dissémos quando tratámos do azotato de cálcio.

c) *Preparação industrial.* — O êxito obtido pelo processo Serpek deve-se em grande parte à possibilidade de obter simultâneamente o alumínio puro.

A introdução em França do processo Serpek, cuja patente foi comprada por 8.000:000 de francos pela sociedade « L'Aluminium française » deve-se ao sr. BADIN, director da « Sociéte des produits chimiques d'Alais et de la Camargne » e fez-se para a fabricação da alumina, e do azoteto de alumínio como produto subsidiário. A obtenção da alumina pura passando pelo azoteto, e simultâneamente a preparação do amoníaco, a partir dêste último, permite uma baixa de preço quer no alumínio quer no azoto.

A êste respeito diz o prof. MATIGNON :

No actual processo Bayer ataca-se a bauxite por uma lexívia de aluminato de soda concentrada a cêrca de 40° B., a uma tem-

peratura de 150° C. correspondente a uma pressão de 6 a 8 quilogramas. Pelo contrário, operando com o azoteto, pode-se atacar este último à ebulição, sob uma fraca pressão, com uma lixívia concentrada a 20-21° B.

Segundo SERPEK, a transformação da bauxite em alumina custava 125,25 francos por tonelada de alumina pura, enquanto a transformação do azoteto em alumina custava cêrca de metade (63,80 francos).

A dificuldade do processo de industrializar a descoberta de SERPEK estava na construção dos fornos. A resolução desse problema foi apresentada pela « Sociedade geral dos azotetos » na sua fábrica de St. Jean de la Maurienne. A primeira tentativa foi a da aplicação dos grandes fornos girantes empregados na indústria dos cimentos, que permitem recuperar o calor dos produtos formados.

Surgiu, porém, um novo entrave, proveniente da elevadíssima temperatura a que era preciso sujeitar os fornos, e de os materiais refractários de emprêgo corrente, não resistirem a mais de 1.600°. Convinha, além disso, que o material que revestisse internamente o forno, fôsse mau condutor da electricidade para, pela sua resistência, originar a temperatura necessária.

Ora, o próprio azoteto de alumínio reunia essas duas condições essenciais; portanto, a sua aplicação estava naturalmente indicada.

A questão foi resolvida do modo seguinte, que o prof. MATTIGNON historia, e que nós transcrevemos:

« Estabeleceu-se um primeiro forno fixo, uma espécie de alto forno construído de tijolos refractários da melhor qualidade e bem justapostos. Pela base, e até ao centro do forno, penetrava um grosso electrodo horizontal, enquanto um outro electrodo vertical penetrava no forno pela parte superior, segundo o seu eixo.

« A resistência ocupando assim o eixo do forno, era constituída por uma série de aneis de carvão, sobrepostos.

« Tubos de carvão, atravessando a parede do forno, conduzem o azoto às imediações da resistência eléctrica, para reagir com a mistura de alumina e carvão de que o forno estava cheio.

« O azoto empregado não sofria purificação prévia, e o forno

funcionava do modo seguinte: estabelecida a corrente eléctrica, a reacção começa passados alguns minutos de aquecimento e os aneis atingem uma temperatura de cêrca de 2.500°. Á medida que o azoteto se forma a matéria contrai-se e produz-se um vácuo considerável em torno da resistência, vácuo que pode ser desfeito de tempos a tempos, pela introdução de novas misturas de alumina e carvão, que logo originam novas quantidades de azoteto. Produziu-se assim azoteto cristalizado com 30 a 33 % de azoto.»

Com êste forno obtiveram-se, como se vê, resultados muito bons. No entanto, a Sociedade francesa fez construir fornos girantes para o que já tinha o azoteto de alumínio, que serviria para o seu revestimento interno.

O forno girante é constituído essencialmente por dois cilindros girantes, ligeiramente inclinados em sentido contrário, collocados um em cima do outro, e comunicando por uma das suas extremidades com uma câmara fixa.

Na parte central do cilindro inferior está um forno eléctrico de fácil substituição.

A bauxite, lançada pela abertura do cilindro superior, desce ao longo dêste, não só devido à inclinação, como também ao movimento de rotação de que os cilindros estão animados, e chegando à câmara fixa mistura-se com o carvão pulverizado. Esta mistura passa ao segundo cilindro, chegando à zona do forno eléctrico, onde se faz a combinação com o azoto, que é introduzido pela parte inferior dêste cilindro, seguindo pois uma trajetória contrária à da mistura de carvão e bauxite.

Nas fábricas de St. Jean de la Maurienne cada forno é alimentado por uma corrente de 10.000 ampères sob uma tensão de 230 volts. Cada um dos cilindros tem 25 metros de comprimento. No entanto, MIÈGE, no seu livro, diz que estão em construção (isto em 1913) fornos com 70 metros de comprimento por 2,5 metros de diâmetro, consumindo cada um 8.000 kilowatts.

Modernamente, simplificaram-se os fornos, construindo-se apenas com um cilindro, sendo a resistência eléctrica constituída pela própria mistura de bauxite e carvão. O funcionamento destes fornos é interessantíssimo. « Rien n'est impressionnant, diz o prof. MATIGNON, comme la vue de son intérieur; les matières,



à ces hautes temperatures ont une teinte légèrement bleutée, ce qui avait fait donner par Saint Claire-Deville, le nom de températures bleues aux températures avoisinant le point de fusion de la platine. »

d) *Rendimento e preço do azoto.* — Mesmo que a fabricação do ácido azótico, a partir dos azotetos, se fizesse em tôdas as fábricas de alumínio, é certo que a produção não poderia igualar a do azotato de sódio que hoje se consome, por isso corresponderia a uma produção de alumínio muitíssimo superior à que hoje existe, e essa produção ainda está muito longe de se obter.

Em França, diz MIÈGE, se tôdas as fábricas de alumínio adoptassem o processo do azoteto, poder-se-iam fixar anualmente 6.570 toneladas de azoto, correspondendo a 42.390 toneladas de azotato de sódio.

Mas, se a produção de azoteto fôsse unicamente para a obtenção do ácido azótico, o preço do azoto seria muito elevado, não podendo rivalizar com o do azoto dos outros adubos sintéticos, e muito menos com o do nitrato chileno. Por essa razão, a produção do ácido azótico por êsse processo é pequena e subsidiária da do alumínio.

Neste caso para obter 1.000 quilogramas de alumina, calculava-se, antes da guerra, uma despesa de cêrca de 77 francos.

Correspondendo esta quantidade à fixação média de 225 quilogramas de azoto, o preço do quilo dêste elemento sairia a  $\frac{77}{225}$  francos, isto é, 0,34 francos, e a fixação desta quantidade requeria cêrca de 12 kwts-hora (MIÈGE).

Segundo os dados mais recentes calcula-se o rendimento do processo em 2 toneladas de alumina por kwt-ano; ora como já se consegue fixar por cada tonelada de alumina 250 quilogramas de azoto, vê-se que se obtém 1,39 quilogramas de azoto por kwt-dia.

A produção de alumínio em 1912 foi de 65.000 toneladas.

Pode-se calcular uma obtenção simultânea de 132.000 toneladas de amónio.

4. — *Azoteto de silício.* — Sôbre êste azoteto pouco há que dizer. Do mesmo modo que o azoteto de alumínio, não há ainda notícia do seu emprêgo directo como adubo.

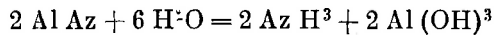
Muitos processos se indicam para a sua preparação a maior parte dos quais se devem a SINDING LARSEN.

MIÈGE diz que na *Badische* indicam a seguinte preparação: aquecer 75 quilogramas de sílica pulverizada com 25 quilogramas de carvão, em presença do azoto; misturar com 25 quilogramas de soda calcinada a 1.300°-1.400°, durante 10 a 12 horas numa corrente de azoto.

Outro processo consiste em aquecer uma mistura de silício, carvão e óxido de ferro, em presença do azoto.

5. — *Obtenção do amoniaco.* — Os azotetos tratados convenientemente podem originar o amoníaco, do qual, pelos processos usuais, se consegue obter o sulfato de amónio.

A obtenção directa do amoníaco, faz-se, empregando o azoteto de alumínio, preparado pelo processo Serpek. Este, decompõe-se rapidamente pela água



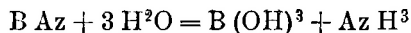
sendo esta acção efectuada em autoclaves.

Destilando o amoníaco, obtém-se um resíduo de alumina, por meio de catalizadores. Se, em vez da água, se empregar uma solução de aluminato a 20° B, obtém-se o alumínio puro em 1<sup>h</sup>,30<sup>m</sup> ou 2 horas, sob uma pressão de 2 atmosferas.

Decantadas as impurezas a alumina é autoprecipitada (processo Bayer).

Obtêm-se 2 toneladas de alumina por kwv-ano (SERPEK) combinando-se assim 500 quilogramas de azoto.

Já em 1890 HEMPEL obtivera o amoníaco, decompondo o azoteto de boro,

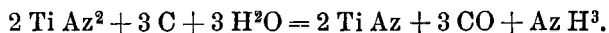


processo este que não foi industrializado por, nessa data, ser de difficil execução devido à elevada temperatura que exigia (1.600°) e à pressão necessária de 50 a 70 atmosferas. Hoje, já são vulgares essas temperaturas e pressões.

Em 1913, dizia SERPEK, referindo-se a este processo, não crer que tivesse grande alcance industrial, por ser praticamente

impossível trabalhar em grande, acima de 1.500° e de 50 atmosferas.

Em 1909 aparecem duas patentes, uma americana de TESSIE DU MONTAY, para a obtenção do amoníaco pelo aquecimento do tetrazoteto de titânio, numa corrente de hidrogénio, e outra norueguesa, de LANDMARK, segundo a reacção



De todos estes processos, o mais seguido é o primeiro que citámos, aproveitando o azoteto de alumínio, produzido pelo processo Serpek.

## V

### Síntese do amoníaco

A formação do amoníaco pela combinação directa dos seus elementos constituintes, hoje feita principalmente na Alemanha, devido aos estudos do químico F. HABER, é uma das mais importantes descobertas da química moderna.

Antes de entrarmos no estudo dessa síntese, veremos quais os processos de obter o azoto e o hidrogénio.

I. — *Azoto*. — Já vimos, quando tratámos dos outros adubos sintéticos, que o azoto se pode obter por dois processos: o processo de Caro pela oxidação do cobre ao rubro, e o processo de Linde-Claude pela liquefacção do ar e separação dos elementos predominantes nessa mistura.

II. — *Hidrogénio*. — Hoje, existem muitos processos para obtenção de quantidades consideráveis d'este elemento. MIÈGE classifica-os do modo seguinte:

- 1.º — Por electrolise ( *a* ) do sal marinho.  
( *b* ) da água.  
( *c* ) duma lixívia de soda.
- 2.º — Pela acção dos metais sôbre a água.
- 3.º — Pela decomposição do gás de água ( *a* ) pela liquefacção e destilação fraccionada.  
( *b* ) pela acção da cal.

- 4.º — Pela acção do silício e da alumina sôbre a lixívia de soda.
- 5.º — Extração do hidrogénio dos carbonetos
- |   |                                                                   |
|---|-------------------------------------------------------------------|
| } | a) de carbonetos diversos<br>(acetileno, petróleo e<br>alcatrão). |
|   | b) do gás de iluminação.                                          |

Dêstes processos, há alguns que são de grande importância e nos quais nos demoraremos um pouco mais.

1.º — *Electrolise*. — Pela electrolise do sal marinho obtêm-se 200 metros cúbicos de hidrogénio (17,8 quilogr.) por tonelada de sal marinho empregado.

A fábrica alemã « Griesheim Elektron », preparava por êste processo 7.000:000 de metros cúbicos por ano.

A electrolise da água, realizada principalmente na Suíça, tem por um lado o inconveniente de produzir o hidrogénio bastante caro, devido ao grande consumo de energia que requiere, mas, por outro lado, tem a vantagem de permitir a obtenção simultânea do oxigénio. Sôbre êste processo dá o sr. MIÈGE os seguintes números: para uma produção de 300 metros cúbicos de hidrogénio por dia, o preço do metro cúbico calcula-se entre 0,35 a 0,70 francos; se a produção diária for apenas de 60 metros cúbicos o preço varia entre 0,50 a 0,90 francos.

2.º — *Acção dos metais sôbre a água*. — Êste processo já em 1793 foi empregado por COUTELLE, que conseguiu obter 450 metros cúbicos de hidrogénio, utilizando a acção do vapor de água sôbre o ferro ao rubro.

Recentemente a « Internacional Wasserstoffgesellschaft », preparava o hidrogénio por meio do gaz de água, obtido pela passagem do vapor de água sôbre o carvão incandescente.

3.º — *Decomposição do gaz da água*. — Ê, como se vê, um processo diferente do adoptado pela « Companhia Internacional de Hidrogénio », porque neste caso não se utiliza o gás de água como agente redutor, mas sim extrai-se dêle o hidrogénio que contém.

O gás de água, é uma mistura de hidrogénio, óxido de car-

bono, anidrido carbónico e azoto, em que os dois primeiros predominam.

Teoricamente, da acção do vapor de água sobre o carvão incandescente devia resultar uma mistura composta apenas de hidrogénio e óxido de carbono; mas, na prática, produz-se sempre, em seguida a uma reacção secundária, algum anidrido carbónico, fixando-se também uma certa quantidade de azoto atmosférico.

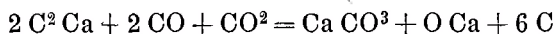
A sua composição média é a seguinte:

Hidrogénio . . . . .	45 %
Óxido de carbono . . . . .	45 %
Anidrido carbónico . . . . .	7 %
Azoto . . . . .	3 %

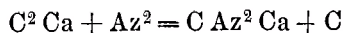
Tem um poder calorífico de cerca de metade do do gás de iluminação, mas a temperatura da chama é mais elevada, devido a arder mais facilmente, e às perdas por irradiação serem menores.

Do exame da sua composição, conclui-se que deve ser muito tóxico, pela grande percentagem de óxido de carbono que contém.

Para se obter o hidrogénio segundo o processo Frank, faz-se passar o gás de água, previamente privado de humidade, através do carboneto de cálcio, aquecido a mais de 300°. O óxido de carbono e o anidrido carbónico reagem com o carboneto, e forma-se a cal, o carbonato de cálcio e o carbono:



ao mesmo tempo que a pequena quantidade de azoto que contém origina alguma cianamida de cálcio, pela bem conhecida reacção



libertando-se assim o hidrogénio.

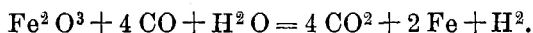
Talvez que, associando-se ao carboneto de cálcio matérias inertes que favorecessem a absorção, se conseguisse trabalhar a uma temperatura mais baixa.

No entanto, modernamente, consegue-se uma certa pureza do hidrogénio obtido, empregando o carboneto de cálcio puro, mas

não sôbre o gás de água tal como é, pois que êste é privado da maior parte do óxido de carbono e anidrido carbónico que contém, fazendo-o passar sucessivamente por um depurador com cat, e por uma solução de cloreto ferroso.

Outro processo indicado, é o de arrefecer o gás de água com o ar líquido, liquefazendo assim o óxido de carbono e solidificando o anidrido carbónico, o que facilitaria a separação do hidrogénio. Êste processo é aconselhado por FRANK, CARO e LINDE.

A companhia do gás de Lyon faz passar o gás de água junto com o vapor de água sôbre o óxido de ferro a 400°-500°:



Depois desta passagem sôbre o sesquióxido de ferro o gás de água passa a ter a composição seguinte:

Hidrogénio . . . . .	62,2 %
Óxido de carbono . . . . .	6,9 %
Anidrido carbónico . . . . .	27,1 %
Azoto . . . . .	3,8 %

Depois de obtida esta mistura, liberta-se da maior parte do anidrido carbónico, fazendo-a passar através da massa de água contida numa coluna de saturação, que o gás atravessa de baixo para cima, no sentido contrário ao da água, que é mantida à mais baixa temperatura possível.

Depurado por êste processo, o gás de água não apresenta os inconvenientes que apontamos e tem a vantagem de, com uma densidade menor do que a do gás de iluminação, ter um poder calorífico quasi igual.

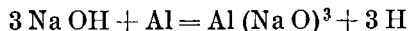
Recentemente têm-se aconselhado muitos outros processos para depurar o gás de água, processos estes baseados na diferença de viscosidades dos gases por que é constituído, etc.

Pelo processo Frank obtém-se o hidrogénio bastante puro.

Pelo processo de Frank, Caro e Linde, de depuração do gás de água pelo ar líquido, o hidrogénio que se recolhe vem com 97 % de pureza, e antes da guerra era vendido de 0,15 a 0,18 fr. o metro cúbico; hoje, como é natural, estes preços são muito mais altos.

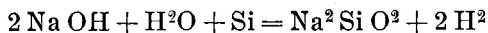
4.º — *Acção do silício e alumínio sobre uma lexívia de soda.* — O hidrogénio obtido por estes processos não é barato, principalmente o que se obtém pela acção do alumínio sobre a lexívia de soda.

A reacção do alumínio com a soda tem de ser activada por um catalizador, e é a seguinte:



e este processo era utilizado pela companhia alemã « Oriesheim Elektron », a que já nos referimos.

O emprêgo do silício é mais económico, devido à facilidade que há em obter este metal, pela acção do carvão sobre a areia a uma alta temperatura, provocada pelo arco eléctrico; além disso a reacção:



é de grande exotermicidade.

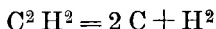
O hidrogénio obtido é depois depurado e arrefecido, sendo necessários para obter 1 metro cúbico, 800 gramas de silício e 1.200 gramas de sôda cáustica (MIÈGE),

5.º — *Extracção do hidrogénio dos carbonetos.*

A) Processo *Matcholf.* — É empregado em Friedrichshafen. Consiste em fazer explodir por meio da fâsca eléctrica, e dentro de um cilindro resistente, o acetileno, mantido a uma pressão de 4 ou 5 atmosferas.

É um processo muito perigoso, que em 1911 provocou a célebre explosão de Friedrichshafen, onde se obtinha o hidrogénio para os « Zeppelins ».

© acetileno decompõe-se em carbono e hidrogénio



obtendo-se assim juntamente com este gás o negro de fumo.

B) Processo *Reucker-Walter.* — Consiste na passagem de carbonetos diversos (petróleo, alcatrão, etc.) sobre o coque, a temperatura elevada, recolhendo-se depois o hidrogénio que se desprende.

C) Processo *Achelhauser*. — É o mais importante dèstes tres processos, e é seguido actualmente em quási tôdas as fábricas de gás de iluminação.

O processo é no fundo sempre o mesmo: a acção do gás de iluminação sôbre o coque incandescente provoca o desprendimento do hidrogénio, que era vendido a 0,12 e 0,15 francos o metro cúbico.

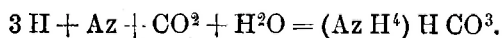
O engenheiro G. CLAUDE diz que, acima dèste processo, se deve considerar um outro que já deve presentemente estar em exploração, e no qual, em vez do gás de iluminação, se aproveitam os gases provenientes dos fornos de coque, actualmente, diz G. CLAUDE, perdidos em imensas quantidades ou muito mal utilizados, o que é quási escandaloso nos tempos presentes, em que a escassez do carvão é um dos mais graves problemas mundiais.

Uma fábrica de coque ordinária, produzindo 300 toneladas de coque por dia, fornece cêrca de 100.000 metros cúbicos de gás contendo 45 0/0 de hidrogénio; poder-se-iam extrair mais de 30.000 metros cúbicos dèste gás, o que permitiria fixar mais de 10.000 toneladas de azoto por dia, com um valor quási igual ao do próprio cóque.

São estes os processos principais da preparação industrial do hidrogénio, existindo comtudo muitos outros de preparação laboratorial, que, é natural, possam vir a ser em breve applicados práticamente.

III. — *Combinação directa do azoto e hidrogénio*. — Falando-se da síntese do amoníaco, avulta immediatamente o processo de Haber. No entanto já existiam anteriormente processos vários para provocar a união do azoto ao hidrogénio, embora em todos êles não se empregassem exclusivamente êsses elementos do que resultava obter-se não o amoníaco, mas outros compostos azotados.

No processo Lambilly, faz-se passar uma mistura de hidrogénio, azoto, água e anidrido carbónico pela esponja de platina, a 50°, obtendo-se assim o bicarbonato de amónio

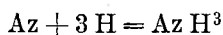




Se, em vez de se empregar o anidrido carbónico, se empregar o óxido de carbono, também em presença da esponja de platina mas a 150°, obtém-se o formiato de amónio



No entanto HEMPTINNE combinou o azoto e o hidrogénio puros, obtendo o amoníaco



mas, logo que a temperatura de formação desça, o amoníaco decompõe-se, sendo pois necessário trabalhar a temperaturas menos elevadas, empregando catalizadores, ou sob pressão elevada.

JOHNSON, em 1881, obteve 0<sup>gr</sup>,0059 de amoníaco por hora, fazendo passar uma mistura de hidrogénio e azoto pela esponja de platina. O azoto de que se servia, era preparado por aquecimento do azotito de amónio, e desembaraçado do seu óxido por meio de uma solução de sulfato ferroso; doutro modo não obtinha amoníaco algum.

Nesse mesmo ano, WRIGHT mostrou, porém, que o amoníaco preparado por JOHNSON, era devido não ao azoto puro, mas sim à redução do bióxido de azoto que o sulfato não absorvera.

Em 1884, RAMSAY e YOUNG, no decurso do estudo, a que procediam, da decomposição do amónio, fizeram passar uma mistura de azoto perfeitamente sêco, e hidrogénio num tubo de vidro com limalha de ferro, aquecida ao rubro, não obtendo amoníaco algum.

Servindo-se, porém, de azoto húmido, notaram que o amoníaco se formava ainda que em pequena quantidade, attribuindo o fenómeno à acção do hidrogénio nascente, proveniente da decomposição da água.

Passados cêrca de vinte anos voltaram-se as atenções para o assunto.

PERMANN, em 1904, não obteve amoníaco, fazendo passar uma mistura de azoto e hidrogénio na relação de  $\frac{1}{3}$  em volume, por um tubo de vidro aquecido ao rubro; no entanto a mesma mistura, passando pelo ferro ao rubro, e por outros metais, pelo amianto, pela pedra pomes, etc., deu uma certa quantidade de

amoníaco, atribuindo-se pois a esses corpos uma acção catalítica mais ou menos pronunciada.

Nesse mesmo ano, HABER, em colaboração com VAN OORDT, deu uma nova orientação às experiências, apoiando-se nos métodos modernos da química-física, conseguindo resolver o problema.

*Processo Haber.* — A primeira dificuldade que surge na preparação sintética do amoníaco, é a impossibilidade de fazer reagir os seus elementos constituintes à temperatura ordinária. Ao rubro vivo, já a reacção se faz facilmente, mas esta pára logo que aparecem vestígios de amoníaco.

HABER e VAN OORDT, em 1905, mostraram que a cêrca de 1.000° a decomposição do amoníaco em azoto e hidrogénio é quasi completa: assim a 1.020°, de 1.000 moléculas de amoníaco formadas, decompõem-se 999,79 moléculas, e nas mesmas condições uma mistura de azoto e hidrogénio forma apenas vestígios de amoníaco (assim, a 1.000° uma mistura de azoto e hidrogénio correspondente a 100 partes de amoníaco, forneceu-lhes apenas 0,02 partes dêsse gaz). Nesse mesmo ano diziam estes químicos que « a partir e acima do rubro nascente não havia catalizador algum capaz de produzir amoníaco, quando se operasse à temperatura ordinária, e que mesmo sob pressão elevada, o equilíbrio se estabelece em muito más condições para a síntese do amoníaco ».

NERNST, partindo do princípio, estabelecido pela química-física, de que a concentração do amoníaco aumenta com a pressão, fez as suas experiências sob pressões variando entre 50 a 70 atmosferas, empregando como catalisadores o ferro e o manganéz. Os resultados a que chegou foram, contudo, insignificantes ainda.

Em 1905, HABER e LE ROSSIGNOL obtiveram, trabalhando a 30 atmosferas, resultados já um pouco mais animadores: a 1.000 a percentagem de amoníaco a que chegaram foi de 0,00481 % e a 700°, 0,0221 %.

YOST obtivera valores um pouco mais baixos, respectivamente 0,0032 % e 0,0174 %.

Nesse mesmo ano, HABER, que conseguira que a poderosa « Badische Anilin und Soda Fabrik » se interessasse pelo assunto,

dizia que a síntese do amoníaco não seria impossível, se se conseguisse submeter de uma forma contínua e sob pressão constante, a mistura gasosa à acção do catalizador, e eliminar por absorpção ou condensação o amoníaco formado.

Em 1909 a patente alemã n.º 238.450, mostrava não ser indispensável operar sobre a mistura de um modo contínuo, logo que se elevassem as pressões a que se trabalha (100, 200 ou 250 atm.).

À pressão de 200 atmosferas, e a uma temperatura de cerca de 700°, empregando como catalizador o ferro, preparado pela redução do óxido de ferro quimicamente puro, a massa de contacto ocupando 20 cm<sup>3</sup>, obtêm-se, com uma velocidade de 250 litros, 5 gramas de amoníaco por hora, o que corresponde a 250 gramas de amoníaco por litro de capacidade da câmara de contacto (HABER).

Portanto, até essa data, os catalizadores usados eram apenas o ferro e o manganéz.

HABER, com a descoberta da notabilíssima acção catalítica do ósmio e do urânio, que permitiam a reacção efectuar-se a uma temperatura muito mais baixa, conseguiu o seu almejado *desideratum*, industrializando a síntese do amoníaco.

O emprêgo industrial do ósmio como agente catalítico não era conveniente, devido a ser um metal raro, e por consequência ao seu elevado preço; mas já não sucedia o mesmo com o urânio, notando ainda além disso, o prof. HABER que êle podia ser empregado quer no estado de metal puro, quer sob a forma de azoteto ou carboneto, logo que se tivesse o cuidado de empregar o azoto ou o carbono completamente isentos de humidade.

Os rendimentos, em amoníaco, que HABER obteve empregando o azoto e hidrogénio na relação de 1 para 3, e com o urânio como agente de contacto, foram, a diversas temperaturas e pressões, os seguintes:

Tem- peraturas	Rendimento em Az H <sup>3</sup> , à pressão de		
	1 atm.	100 atm.	200 atm.
950°	0,0055 %	0,542 %	1,07 %
850°	0,009 %	0,874 %	1,68 %
750°	0,016 %	1,54 %	3,00 %
650°	0,032 %	3,82 %	5,71 %
550°	0,077 %	6,70 %	11,9 %

Por êste quadro, vê-se bem claramente, qual a influência da temperatura e da pressão; o rendimento cresce, por assim dizer proporcionalmente com a pressão; assim, quando a pressão passa, por exemplo, à temperatura de 650° de 10 atmosferas para 200, o rendimento passa de 3,02 % para 5,71 %.

Havia, contudo, uma última dificuldade a vencer, e essa era a construção dos aparelhos que podessem resistir a semelhantes pressões. « A indústria, dizia o prof. BERNTHSEN em Londres, no 7.º Congresso de química aplicada (1909), sabia já trabalhar bem com gases fortemente comprimidos, a temperaturas muito baixas; mas, ainda não construiu aparelhos, podendo, sob um volume considerável, resistir a pressões muito elevadas, a temperaturas vizinhas do rubro. As autoclaves de ferro forjado, que a indústria química utiliza, suportam apenas pressões de 50 a 100 atmosferas a temperaturas não superiores a 300°. Acima de 400° a resistência do ferro diminui consideravelmente ».

Hoje essa dificuldade não existe; e muito recentemente o engenheiro G. CLAUDES a que já nos temos referido, dizia:

« A questão da temperatura posta de parte, pode sempre empregar-se o metal suficiente para que os aparelhos resistam com segurança, salvo quando se trabalhar sob pressões próximas de 10.000 atmosferas, e nós não estamos nesse caso. »

Para êste engenheiro, a verdadeira dificuldade está na vedação dos aparelhos; mas, diz êle, quer se opere a 100 ou a 1.000 atmosferas, é sempre a vedação absoluta que é preciso realizar, e a vedação a 1.000 atmosferas é mais fácil de realizar do que a 100 atmosferas, pelo motivo bem simples de, sendo o volume dos gases o mesmo, o aparelho a construir ser mais pequeno.

Removidas, pois, todas as dificuldades, a « Badische Gesellschaft », estabeleceu em Oppau as instalações para a aplicação prática do processo Haber, instalações que foram extraordinariamente ampliadas em fins de 1914 (após a vitória francesa do Marne), para a fabricação dos explosivos. Nelas se gastaram mais de 200 milhões de marcos, correspondendo pois a 50.000 contos na nossa moeda, sendo essas instalações grandiosas, verdadeiramente modelares. G. CLAUDE, referindo-se a elas, dizia recentemente: « se esta formidável fábrica, verdadeira cidade de

titans, que o visitante não pode percorrer sem espanto, constitui um todo eminentemente complexo e delicado, de que, no dizer dos seus directores, não se poderia garantir o seu funcionamento, se alguns dos engenheiros que a conceberam e construíram desaparecessem, não é menos verdade que êsse gigantesco esforço teve o melhor resultado. Construída para uma capacidade de produção de 250 toneladas de amoníaco diariamente, ja fábrica produziu 75.000 toneladas em 1917, e parece que mais de 100.000 toneladas em 1918, correspondentes a 500.000 toneladas de sulfato de amónio! ».

Estas palavras, expontâneamente saídas da bôca de um francês, deixam antever o que será a extraordinária instalação de Oppau.

*Rendimento do processo Haber.* — Já vimos no quadro que atrás citámos, que, à temperatura de 550° e sob uma pressão de 200 atmosferas, HABER obtivera um rendimento de 11,9 0/0 de amoníaco. MIÈGE dizia que o rendimento industrial em 1912 seria de 8 0/0. No entanto, actualmente é bastante mais elevado, calculando-se que se obtenha já um rendimento de 13 0/0.

O processo Haber está já hoje industrializado fora da Alemanha. Nos Estados Unidos, a síntese do amoníaco efectua-se já em Sheffield (Alabama), onde, para uma produção de 10 toneladas de amoníaco líquido por dia, a energia gasta com a produção de 1 tonelada de amoníaco, se calcula em 3.000 kwts-hora <sup>1</sup>.

De tudo o que dissemos até agora, vê-se que no seu processo HABER não ultrapassa a pressão de 200 atmosferas, considerando já estas como extraordinariamente elevadas. Mas, no processo de G. CLAUDE, que vamos indicar, a síntese do amoníaco faz-se utilizando as hiperpressões.

*Processo Claude.* — GEORGES CLAUDE não se preocupa com o emprêgo de pressões elevadas. Segundo êle, como o aumento de pressão permite um maior rendimento em amoníaco, deve-se

---

<sup>1</sup> *The Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 12.º, n.º 9, Sept. 1920, pág. 850.

aumentar quanto possível aquela, passando muito acima das 200 atmosferas de Haber.

Já ao tratarmos do processo Haber, e quando nos referimos à questão da construção de aparelhos bem vedados, que resistissem a pressões elevadas, citamos a opinião de G. CLAUDE, de que era mais fácil construí-los para resistir a altas pressões.

Ora, o rendimento em amoníaco, que segundo os cálculos dêste engenheiro se obtém, é o seguinte:

Temperaturas	Rendimento				
	200 atm.	400 atm.	600 atm.	800 atm.	1.000 atm.
536°	12,5 %	21 %	29 %	36,5 %	42 %
607°	7,3 %	13 %	18,8 %	24 %	29 %
672°	4,5 %	8,5 %	11,8 %	16,5 %	19,8 %
740°	3 %	5,8 %	7,8 %	11 %	13,8 %

Baseado nestes cálculos, CLAUDE, empregando pressões de 1.000 atmosferas, chamadas já hiperpressões, obteria um rendimento em amoníaco de 40 %, logo, claro está, que empregasse um catalizador conveniente.

A questão dos aparelhos com que devia trabalhar foi resolvida por êle próprio. Assim, em 1917 apresentou aparelhos tão bem vedados, que carregados de gás a 1.000 atmosferas, e mergulhados em água, não deixaram sair uma única bolha de gás. Para conseguir esta perfeitíssima vedação empregou o coiro embutido, que funciona tanto melhor quanto mais elevada fôr a pressão, pelo menos até à formidável pressão de 1.500 atmosferas.

Em ensaios efectuados na fábrica de Montereau, com dois hipercompressores, o primeiro recebe uma mistura de azoto e hidrogénio ( $Az + H^3$ ) à pressão de 100 atmosferas, eleva-a a 300 atmosferas, passando depois a mistura ao segundo hipercompressor, que a comprime a 1.000 atmosferas. A vasão desta bateria é de 100 m<sup>3</sup> por hora, podendo assim assegurar a fabricação de 700 quilogramas de amoníaco por dia (24 horas), correspondendo a mais de 3.000 toneladas. « C'est donc déjà bien plus que du laboratoire », diz com legitimo orgulho, CLAUDE.

À saída dos compressores, a mistura de gases passa aos tubos

contendo os catalizadores adoptados por CLAUDE, prudentemente encerrados em construções de cimento armado, na previsão de explosões.

A percentagem de amoníaco, obtida praticamente, foi de 40 0/0.

O processo de doseamento seguido consiste em receber o amoníaco numa solução titulada de ácido sulfúrico, medindo depois, num contador de gases, os gases não combinados.

Actualmente CLAUDE alcançou um êxito retumbante, tendo êste ano a « Cumberland Coal Power and Chemical Lim. » adquirido a patente para todo o império britânico. CLAUDE propõe-se utilizar o hidrogénio dos gases provenientes das *cokeries* de Cumberland, que contêm 55 0/0 dêsse gás.

O método seguido permitirá a separação do hidrogénio e dos gases residuais, que servirão de combustível para a fôrça motriz.

A quantidade de hidrogénio disponível com os 200 fornos de coque de Cumberland pode produzir por ano 50.000 toneladas de sulfato de amónio.

Por outro lado, logo que as experiências a que CLAUDE procede presentemente dêem resultados definitivos, será constituída uma sociedade inglêsa, a « Atmospheric Nitrogen and Ammonia Products Lim. », com um capital de 2.500.000 libras, que industrializará a síntese de amoníaco junto à *cokerie* de Allerdale (Great Clifton Cumberland) <sup>1</sup>.

*Processo Parsons e Jenkins.* — Em Janeiro de 1918, R. C. PARSONS e H. C. JENKINS obtiveram do govêrno inglês a concessão de uma patente para um novo processo de preparação catalítica do amoníaco, que nas suas linhas gerais consiste no seguinte: o hidrogénio, produzido por electrólise de um cloreto alcalino, atravessa primeiro filtros de coque embebido em água, completamente privada de ar, por ebulição, e depois filtros, também bem secos, de coque ou porcelana. Os filtros, bem vedados, não permitem a entrada do ar. O azoto é produzido pela liquefacção do ar. Antes da electrólise eliminam-se os sulfatos que o cloreto alcalino contém, por meio do cloreto de bário.

---

<sup>1</sup> *Mining Journal*, 8 de Maio de 1920, pág. 305.

Não conseguimos saber se êste processo já tem applicação na prática, motivo por que nada mais sôbre êle podemos dizer.

IV. — *Oxidação do amoníaco.* — Obtido o amoníaco, quer pelos processos modernos de síntese directa, quer pelos processos vulgares da química, procede-se à sua transformação em ácido azótico, por meio de uma oxidação, e por último, a partir dêste ácido, prepara-se ou o sulfato de amónio, ou azotatos diversos.

No decorrer dêste ligeiro trabalho, temos tratado apenas dos novos processos usados na grande indústria dos adubos químicos sintéticos; continuaremos êsse caminho, mas agora não poderemos deixar de nos referir a alguns outros que têm dado resultados práticos apreciáveis.

Para se oxidar o amoníaco, muitos meios existem. De todos os mais recentes são os que o conseguem por métodos catalíticos. No entanto percorreremos os outros, resumindo o nosso estudo no seguinte sumário:

- 1.º Método bacteriológico de MÜNTZ e LAINÉ.
- 2.º Método de SIEMENS-HALSKE.
- 3.º Método baseado na electrólise de uma solução amoniacal.
- 4.º Métodos catalíticos.
- 5.º Processo de HAÜSSER.

1.º — *Método de Müntz e Lainé.* — Das experiências a que procedera, BAUMANN concluía que a nitrificação podia ser devida a simples evaporação da água existente no solo e a outras causas. PASTEUR, porém, estudando as transformações da matéria orgânica na sua decomposição, notara a influência muito secundária do oxigénio atmosférico, quando não secundado pelos micro-organismos.

Esta observação do grande sábio francês provocou estudos detalhados dos ilustres agrónomos MÜNTZ e SCHLOESING (pai), que mostraram nitidamente que a nitrificação do amoníaco no solo é devida aos micro-organismos.

O amoníaco é transformado, primeiro em ácido azotoso, e por fim em ácido azótico. Cada uma das duas fases desta oxidação é efectuada em separado por um organismo ou organismos diversos, dos quais um transforma o amoníaco em ácido azotoso,



não levando mais além a sua acção, e o outro transforma o ácido azotoso em ácido azótico, sem ter acção alguma sobre o amoníaco, como foi perfeitamente demonstrado por MUNROE, OME-LIANSKY e sobretudo WINOGRADSKY.

Há assim no solo arável dois organismos já estudados: o *fermento nitroso* e o *fermento nítrico*.

Na morfologia do fermento nitroso distinguem-se duas formas fundamentais que caracterizam duas variedades: o *nitrosococcus nitrosomonas* de células lineares, elástico e móvel.

Quanto ao fermento nítrico, é representado por uma única forma: o *nitrobacter* de WINOGRADSKY, linear e sem mobilidade.

O método de MÜNTZ e LAINÉ consiste em espalhar sobre um meio apropriado (a turfa ou o negro animal) bem arejado, e contendo fermentos nitrificadores, uma solução amoniacal.

Segundo os autores dêste método, empregando como solução amoniacal o sulfato de amónio, sobre a turfa adicionada de calcáreo, poder-se-iam obter 5.000 a 6.000 toneladas de azotato de cálcio por ano na superfície de 1 hectare.

No entanto, o emprêgo do sulfato de amónio não seria muito para desejar, pelo motivo bem simples de constituir já de per si um adubo que dá bons resultados, e que tem de ser comprado, se bem que o seu preço tem de ser reduzido.

O que está indicado naturalmente é o emprêgo de soluções azotadas que possamos obter com facilidade e economicamente; neste caso estão, por exemplo, os esgotos das cidades, tão abundantes e que na maior parte dos casos se perdem por completo.

Devemos dizer que as experiências a que MÜNTZ e LAMÉ procederam mostram que o emprêgo das águas de esgoto não dá os resultados que seria de esperar, devido às grandes perdas de azoto que se dão, perdas que os autores calculam variando entre 50 a 60 0/0. No entanto, isso não é motivo para se desprezar o seu emprêgo.

2.º — *Método de Siemens-Halske*. — Este método, que hoje é pouco empregado, baseia-se no facto de que, submetendo-se uma mistura de amoníaco e ar à acção do eflúvio eléctrico, se obtêm pequenas quantidades de ácido azótico, pela acção oxidante que o ozono, que se forma, tem sobre o amoníaco.

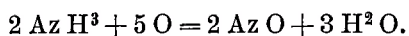
3.º — *Electrólise de uma solução amoniacal*. — A electrólise

de uma solução amoniacal faz-se, para se aproveitar o azotato de amónio que se forma num dos eléctrodos.

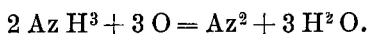
Deve juntar-se à solução amoniacal um corpo que obste a que o ácido azótico formado se transforme por sua vez em amoníaco; em regra, usa-se para isso o cromato neutro de potássio.

Além disso, porém, há um inconveniente, derivado do facto de, para se chegar ao azotato de amónio, se passar pelo azotito, que, sendo muito instável, decompõe-se em água e azoto, tornando assim a oxidação muito incompleta.

4.º — *Métodos catalíticos.* — A oxidação directa do amoníaco por meio do oxigénio do ar foi realizada pela primeira vez em 1842 por KUHLMANN, que obteve como primeiro produto da reacção o bióxido de azoto



KUHLMANN, porém, obteve uma percentagem diminuta de amoníaco, por não conseguir evitar uma segunda reacção que se dava à temperatura a que era obrigado a trabalhar, e que originava a decomposição da maior parte do amoníaco formado. Essa reacção era a seguinte:



Para a maior parte dos químicos de então, esta reacção era de tal modo importante que nada havia a esperar do processo na aplicação prática.

No emtanto, modernamente foi demonstrado que não havia razão para se dizer isso.

Os ensaios de KAYSER em Spandau (Alemanha) assim o mostraram. Este último, pretendia conseguir a oxidação de uma quantidade de azoto atmosférico equivalente à fracção do amoníaco queimado pelo catalizador. Essa pretensão, que hoje ainda é exagerada, atribui-a o prof. PASCAL, da Universidade de Lille, a uma confusão entre os compostos de azoto  $\text{Az}^2\text{O}^3$  e  $\text{Az}^2\text{O}^4$ .

A demonstração evidente de que era possível obter-se a oxidação directa, por meio de catálise, do amoníaco, deve-se ao grande químico WILHELM OSTWALD, que o mostrou com as suas experiências industriais efectuadas em Vilvorde (Bruxelas).

Os diferentes processos hoje existentes, têm sido aplicados com maior ou menor êxito, e são:

1.º — *Processo Ostwald-Barton*. — Na primitiva patente de OSTWALD, diz o sr. MALPEAUX, a mistura de ar e amoníaco era aquecida por recuperação dos calores de saída, e passava pela platina; mas depois, o aquecimento eléctrico do catalizador permitiu aperfeiçoar o método, facilitando regularizar a temperatura, que desempenha um papel essencial.

A combustão do amoníaco, faz-se em aparelhos a que os franceses chamam « convertisseurs », e que nós podemos chamar conversores, contendo os catalizadores, mantidos à temperatura que a experiência mostrou ser mais eficaz.

Os modernos conversores de OSTWALD-BARTON, instalados em Vilvorde antes da guerra, e hoje adoptados na França (Angoulême) e outros países, são constituídos por dois tubos concêntricos, de 3<sup>m</sup>,40 de comprimento; o interior é de níquel com 0<sup>m</sup>,065 de diâmetro, e o exterior é de aço com 0<sup>m</sup>,100 de diâmetro, provido de uma janela de vigilância e de uma abertura por onde entram os gases.

O catalizador está colocado num pequeno alargamento da extremidade superior do tubo interior, e é constituído por duas fitas de platina de 0<sup>m</sup>,02 de largura por 0<sup>m</sup>,0001 de espessura, uma completamente plana e a outra com pequenas pregas distantes 0<sup>m</sup>,001 umas das outras. O conjunto do catalizador forma, pois, um pequeno cilindro de 0<sup>m</sup>,02 de altura por 0<sup>m</sup>,065 de diâmetro, pesando cêrca de 50 gramas.

A mistura gasosa entra pelo orifício do tubo externo, sobe pelo espaço anular compreendido entre os dois tubos, e atravessa a platina levada ao rubro por meio de um maçarico de hidrogénio.

A platina, a uma temperatura de 800°, permite um rendimento de 95 0/0, se os gases empregados forem puros.

O catalizador deve ser substituído de três em três meses, visto que no fim dêste espaço de tempo está em regra alterado pelas impurezas que os gases contêm geralmente, pelas poeiras e até por vezes cristaliza com a temperatura elevadíssima a que está sujeito.

O conversor de OSTWALD produz 100 quilogramas de ácido azótico por dia, sendo pois o rendimento do catalizador de cerca de 25.000 quilogramas de ácido, por metro quadrado <sup>1</sup>.

A sociedade alemã que construía os conversores de Ostwald-Barton, parece que em 1915 instalou mais de trinta grupos capazes de produzir cada um e anualmente 15.000 a 17.000 toneladas de amoníaco (MALPEAUX).

No entanto, apontam-se alguns defeitos, como empregar um catalizador muito delicado, e a que não convém forçar as dimensões, devido à fragilidade de enrolamento da platina. Além disso requer um grande gasto de platina, calculada em 500 gramas para uma produção diária de uma tonelada de ácido azótico. Disto resultou o aparecimento de outros tipos de conversores, ou simplesmente de catalizadores.

2. — *Conversor Parsons.* — Neste, o catalizador é constituído por um cilindro de quatro camadas de rede de platina, de 0<sup>m</sup>,26 de altura por 0<sup>m</sup>,225 de diâmetro, colocado no centro de um outro cilindro de pouco mais de 0<sup>m</sup>,50 de altura, por cerca de 0<sup>m</sup>,40 de diâmetro.

O processo de PARSONS tem sôbre o de OSTWALD-BARTON a vantagem de permitir uma menor imobilização de platina; enquanto, como dissemos, êste último precisa de 500 gramas de metal para uma tonelada de ácido, o conversor de PARSONS imobiliza apenas 50 gramas. Além disso é bastante mais simples que o de OSTWALD.

O rendimento obtido varia entre 90 % para uma produção diária de 3 toneladas, e 94 % se a produção fôr um pouco menor, 2,5 toneladas.

3. — *Conversores usados na fábrica de Oppau.* — São os maiores que actualmente existem. Cada aparelho consta de uma caixa de cerca de 4 metros de diâmetro por 5 metros de altura; no primeiro têrço (inferior), da qual se estabelece uma pequena

---

<sup>1</sup> A superfície do catalizador que é de 0,00408 m<sup>2</sup> ( $\pi \times 0,065 \times 0,02$ ) produz, como dissemos, 100 quilogramas de H Az O<sup>3</sup>, logo 1 m<sup>2</sup> produzirá 100,00408, isto é, 24.509 quilogramas.

abóbada formada por tijolos perfurados, sôbre a qual assenta uma camada de catalizador em bruto, recoberta por uma outra de 0<sup>m</sup>,20 a 0<sup>m</sup>,30 de espessura, de grão mais fino. Em vez de se usar a platina como catalizador, emprega-se o óxido de ferro activado por um processo especial.

Em 1919 existiam nas oficinas de Oppau vinte dêstes conversores.

A temperatura do catalizador é de 700°-800°, e obtém-se um rendimento de 90 0/0.

A produção por metro quadrado de catalizador é muito mais pequena do que a dada pela platina, e pode calcular-se em 3 toneladas, mas há a atender a que não há inconveniente em empregar grande quantidade dêste último, por ser muito vulgar.

4. — *Conversores da fábrica de Hœchst.* — A diferença essencial está no catalizador empregado. Os alemães empregaram nesta fábrica catalizadores formados por discos de 0<sup>m</sup>,50 de diâmetro, formados por duas rêdes sobrepostas, com fios de 0<sup>m</sup>,00006 de diâmetro, e com 1.100 malhas por cm. quadrado (PASCAL).

Cada conversor produz 1 tonelada de ácido por dia.

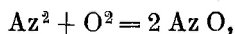
O rendimento é de 90 0/0. A produção por metro quadrado de catalizador é de 5 toneladas.

O amoníaco empregado em Hœchst, fornecido pela fábrica de Oppau, é muito puro, o que faz com que os catalizadores possam conservar-se seis meses.

Segundo RABINOWITZ (1917), para regular a oxidação do amoníaco, convém juntar à mistura de ar e amoníaco que se faz chegar à câmara de catálise, uma mistura de gases contendo mais azoto do que o que o ar contém.

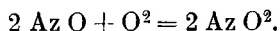
Não sabemos, porém, se os resultados obtidos demonstram essa vantagem.

5. — *Processo de Hœusser.* — Fazendo explodir uma mistura de hidrogénio e ar, o azoto dêste combina-se com o oxigénio transformando-se em bióxido de azoto

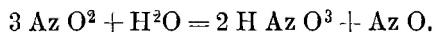


o qual, em contacto com o ar, se oxida por sua vez dando o

peróxido



O peróxido de azoto, reagindo com a água em presença de um excesso de ar, dá o ácido azótico



Estas conhecidas reacções são o ponto de partida do processo. O prof. HÆÜSSER, demonstrou experimentalmente que se se elevar à mais alta temperatura a mistura gasosa, ou trabalhando sob uma pressão conveniente, o rendimento que se obtém em ácido azótico, é mais do que duplo do calculado teoricamente.

O aparelho Hæusser não é mais do que uma grande bomba cilíndrica, de aço, na qual se introduz o gás iluminante sob a pressão de quatro atmosferas, e ar quente a seis atmosferas. Provocada a explosão, dirige-se para o aparelho uma corrente de ar comprimido (0,2 atm.), obrigando a passar os produtos da combustão através uma serpentina resfriada, onde abandonam a água que simultâneamente se formou.

Das experiências efectuadas em Dortmund pela «Deutsche Stickstoffindustrie Gesellschaft», concluiu-se que, empregando uma mistura de duas partes de ar e uma de oxigénio previamente aquecida a cêrca de 300° C, e limitando a pressão inicial a três atmosferas, a temperatura provocada pela explosão atinge 1.700°, e o rendimento em ácido é de 130 gramas por metro cúbico de gás consumido; no entanto, em 1912, o prof. HÆÜSSER dizia que se se elevasse a temperatura a 1.900° o rendimento aumentaria para 200 gramas por metro cúbico.

A companhia alemã acima indicada cedeu a patente do processo a uma sua filial, que em 1913 construiu em Hamm (Westphália) uma fábrica anexa aos fornos de coque de Wendel, e que nesse mesmo ano tratava diariamente 6.000 metros cúbicos de gás do coque, com um rendimento em ácido de cêrca de 170 gramas por metro cúbico.

## VI

## Considerações finais

Percorridos dum modo bastante resumido os diversos processos que actualmente existem para a preparação dos adubos sintéticos, podemos estabelecer o seguinte sumário:

1.<sup>o</sup> — *Processos empregando o arco eléctrico*, dos quais o principal é o de Birkeland-Eyde, com um rendimento máximo de 600 quilogramas de ácido azótico por kilowatt-ano, exigindo portanto a produção de 1 tonelada de azoto, cêrca de 8 kilowatts-ano.

2.<sup>o</sup> — *Processo da cianamida de cálcio*, que no caso de se empregar directamente como adubo exige:

a) produção de carboneto de cálcio, b) tratamento do carboneto de cálcio pelo azoto puro sob a acção do calor, c) tratamentos diversos para isentar a cianamida de cálcio de algum carboneto, para a granular, etc.

O rendimento dêste processo é maior que o anterior, e para produção de 1 tonelada de azoto cianamídico são precisos 2 kilowatts-ano.

3.<sup>o</sup> — *Processo do azoteto de alumínio*, que se produz aquecendo no forno eléctrico a bauxite, o coque e o azoto. A fixação de 1 tonelada de azoto por êste processo exige 4 kilowatts-ano.

4.<sup>o</sup> — *Processo da preparação sintética do amoníaco*. — Seguindo o processo Haber a quantidade de energia que 1 tonelada de azoto exige é de 0,5 kilowatts-ano.

Pelo processo Claude a energia requerida parece que deve ser menor, mas, não podemos ainda dar qualquer indicação exacta sôbre êsse caso.

Dêstes processos, como vimos, o primeiro apenas se mantém na Noruega, onde a facilidade de obter energia eléctrica economicamente e excepcional, pelas condições naturais dêsse país, a que já nos referimos.

Mostramos, o mais rigorosamente que nos foi possível, os preços que têm atingido ultimamente os adubos sintéticos.

É de todos conhecido, que o nosso país está ainda muito atra-

sado agricolamente. Tudo o que se fizer em prol do melhoramento dos nossos processos de cultura, e portanto do bom aproveitamento do nosso solo, constitui um serviço importantíssimo.

LIEBIG attribuía ao empobrecimento do solo, e à utilização inconsciente dos seus tesouros, o declinar das antigas civilizações. Ora, presentemente é bem fácil conservar a fertilidade dos terrenos, com o emprego dos adubos.

A nós, competiria, não nos afastando do caminho que trilhamos, estudar quais as condições em que Portugal se encontra para produzir adubos artificialmente, evitando assim pagá-los por preços exorbitantes, dependentes não só da enorme alta que elles sofreram nos países onde se fabricam, como também da enorme depreciação sofrida pela nossa moeda. Esse estudo, porém, para ser rigoroso, demanda um conhecimento muito profundo dos recursos de que poderemos facilmente lançar mão.

A nosso ver, não nos parece que presentemente estejamos em condições de produzir adubos baratos.

Do que deixamos dito nos capítulos precedentes depreende-se que os processos indicados, exigem primeiro que tudo um gasto muito grande de energia. Ora, na utilização da hulha não se pode pensar, devido à crise que actualmente assoberba os próprios países que a podem obter com muito maior facilidade do que nós; de modo que tôdas as nossas atenções se devem voltar para essa outra poderosíssima fonte de energia, que é a hulha branca.

Começa agora a pensar-se a sério no aproveitamento da nossa riqueza hidráulica, e a iniciativa particular é, sob esse aspecto, digna dos maiores elogios; no entanto, a instalação das hidro-eléctricas levará ainda algum tempo.

A maior parte dos nossos rios apenas podem fornecer energia no inverno, aproveitando-se as águas altas. Daí, a instalação do cavalo permanente ficar muito cara, cêrca de 1.500\$00, como já dissêmos.

Contudo, diz o sr. engenheiro FERREIRA DA SILVA, as emprêsas hidro-eléctricas não desistem, porque podem contar com uma grande margem de lucros, dado o custo do cavalo-hora térmico;



e assim, continua o mesmo engenheiro, teremos dentro em breve já aproveitados os seguintes rios:

Rio *Lima*. — A oficina instalada nas quedas do Lindoso deve fornecer mais de 2.000 HP. permanentes, com uma potência muito superior em águas altas.

O sistema Cávado-Rabagão deve dar uma potência permanente superior a 42.000 HP., com uma instalação para cêrca de 100.000.

O sistema Mondego-Alva, calcula-se que forneça 23.000 HP. permanentes, com a instalação de 66.000.

No Côa a potência deve exceder 40.000 HP.

Isto, contudo, sem falarmos ainda no rio Douro, que pelo contrato com a Espanha, nos forneceria 200.000 HP., só na região chamada do Douro internacional, e os muitos outros rios que poderemos ainda aproveitar.

Contudo, já o dissemos, não é por enquanto que podemos pensar no seu aproveitamento. E, a propósito, transcrevemos mais uma vez a opinião do ilustre engenheiro FERREIRA DA SILVA. Diz a êste respeito êste senhor:

« Dentro de três anos as hidro-eléctricas principais terão realizadâ a sua primeira *étape*, e mais de metade da potência industrial portuguesa será substituída pela energia da hulha branca.

« Dentro de cinco anos, a potência hidráulica disponível deve atingir, exceder talvez, as actuais necessidades da indústria. Depois, será o período de expansão industrial. O barateamento da energia tornará possível explorar indústrias novas, novas applicões. Desenvolveremos a *produção dos adubos*, pensaremos na fabricação dos aços eléctricos, na electro-moto-cultura, na electrificação dos caminhos de ferro, etc.

« Ao cabo de dez anos — é permitido esperá-lo — a maior parte das nossas riquezas hidráulicas estará aproveitada. Não é fácil imaginar o que será então o nosso país. Para atingir o mesmo resultado, queimando carvão, não bastariam 6.000.000 de toneladas. ; Não bastaria cada ano, aos preços actuais, um milhão de contos! »

Como se vê, daqui a alguns anos, bem poucos, poderemos contar com energia eléctrica barata. Até lá, o seu preço não permitiria, só por si, a industrialização dos adubos sintéticos.

Mas, é evidente que não é só com energia que devemos contar. Muitos outros factores há a atender. Se em qualquer dos processos o azoto com que se trabalha é tirado da atmosfera, os outros corpos indispensáveis, não o são. Assim, para a fabricação da cianamida, precisamos de contar com o carboneto de cálcio, que não é fabricado em Portugal, e que portanto nos fica caríssimo. A sua fabricação também não nos fica em conta actualmente, devido ao emprêgo do carvão que não existe no nosso país, e que portanto precisaríamos importar.

A síntese directa do amoníaco, precisa, como se sabe, de hidrogénio e azoto. Ora, o hidrogénio prepara-se de muitas maneiras, mas em Portugal, o processo que se seguia era o aproveitamento do gás de água, feito nas fábricas de gás; contudo o hidrogénio preparado não era em grande quantidade, e hoje não se pode pensar em aplicar êsse processo no nosso país.

No Pôrto, a fábrica Minchin adopta o processo baseado na electrólise de uma solução alcalina, que parece dar bons resultados, principalmente com os modernos aparelhos usados.

Se se conseguisse ir buscar o hidrogénio à atmosfera, ter-se-ia, como dizia o prof. BERNTHSEN, resolvido elegantemente o problema; segundo WEGENER a 120 quilómetros de altura, a atmosfera é formada por hidrogénio puro, e a 70 quilómetros por uma mistura de 3 partes de hidrogénio para 1 de azoto.

Mas, conseguindo no nosso país energia barata, é de crer que tôdas as dificuldades, que ora embaraçam qualquer iniciativa, não subsistam, e então será possível talvez, o prepararmos adubos sintéticos por preços convenientes; até lá, sujeitamo-nos aos preços dos que tivermos de importar, que, seja dito de passagem, são em bem pequena quantidade, atenta a grande necessidade que dêles temos.

## CONCLUSÕES

1.<sup>a</sup> — A preocupação de muitos autores, no que diz respeito à extinção dos jazigos de salitre chileno, não tem hoje razão de ser, não só pela riqueza ainda grande do solo dêsse país em *caliche* exploravel, como também pela solução apresentada do aproveitamento do azoto atmosférico.

2.<sup>a</sup> — O aproveitamento do oxigénio e do azoto atmosféricos para a formação do bióxido de azoto, e conseqüentemente do ácido azótico e azotato de cálcio, apenas tem futuro na Noruega, devido à quantidade de energia que exige a produção de 1 tonelada de azoto.

3.<sup>a</sup> — Dos outros processos de produção sintética de adubos azotados, o que parece destinado a ter grande futuro é o da síntese do amoníaco, quer pelo processo Haber, quer pelo processo Claude. A obtenção do azoto por êsse meio, é sobretudo económica nos países em que o carvão abunde, e em que portanto se possa tornar essa indústria anexa aos fornos de coque.

4.<sup>a</sup> — A fabricação da cianamida de cálcio, ainda que arrastando um gasto de energia maior do que a síntese do amoníaco, não deve ser abandonada devido às applicações que pode ter, independentemente da agricultura, e à possibilidade de, a partir dela, se obter o amoníaco.

5.<sup>a</sup> — O azoteto de alumínio restringe-se naturalmente aos países que possam ter facilidade em conseguir a bauxite <sup>1</sup> necessária a essa indústria; nesses países o azoteto de alumínio permitirá a produção do amoníaco por preço razoável, pois que se pode obter simultaneamente o alumínio.

6.<sup>a</sup> — Das experiências culturais a que se tem procedido, principalmente no estrangeiro, não se pode ainda hoje tirar uma conclusão certa do valor cultural dos adubos sintéticos. No entanto, a cianamida de cálcio, logo que cuidadosamente tratada, a fim de evitar a existência de grande percentagem de carboneto de cálcio tão prejudicial, parece ter um valor comparável ao do sulfato de amónio, e o salitre norueguês parece ser equivalente ao chileno.

7.<sup>a</sup> — É indispensável proceder-se a experiências dos adubos azotados sintéticos no nosso país, para se concluir qual a sua acção. Dentre êsses adubos, parece que o azotato de cálcio, e a cianamida devem sobretudo dar resultado nos terrenos graníticos tão abundantes no norte de Portugal, onde a percentagem do

---

<sup>1</sup> Abunda principalmente na França, nos departamentos de Baux-le-Breteil, Var e Bocas-do-Ródano.

azoto é pequena, e onde de cal. existem por vezes ténues vestígios. (Prof. FERREIRA DA SILVA, dr. MOTA PREGO, etc.).

8.<sup>a</sup> — É necessário o maior cuidado na análise dos adubos importados, para que se não atribuam indevidamente a êles insucessos, que na grande maioria dos casos, se devem ao pouco escrúpulo dos exportadores e vendedores. Para evitar isso, a criação de laboratórios químico-agricolas nas diferentes regiões de Portugal é indispensável.

9.<sup>a</sup> — A industrialização de algum ou alguns dos processos, no nosso país, ainda não é viável. Aproveitada convenientemente a nossa energia hidro-eléctrica, é natural que se possam evitar as grandes despesas que hoje representa a importação dos adubos, produzindo-os então em Portugal.

### Bibliografia

As principais obras e artigos que tivemos ocasião de consultar, foram:

- 1 — BARONI (A.). — *Nuovi processi di utilizzazione dell'azoto atmosferico*. «Annuario scientifico ed industriale», tom. XLIX, 1912.
- 2 — BARONI (A.). — *Sulla sintesi dell'ammoniaca* (idem).
- 3 — BERNTHSEN (A.). — *L'utilisation de l'azote de l'air*. (Conferência feita no VII Congresso de química aplicada. Londres, Maio de 1909.
- 4 — BERNTHSEN (A.). — *La preparation industrielle de l'ammoniac*. (Conferência feita no VIII Congresso de química aplicada, em Nova-York. Setembro, 1912.
- 5 — BERTRAND (ALEJANDRO). — *L'industrie du nitrate de soude au Chili*. «Chimie et Industrie», Janeiro e Março de 1920.
- 6 — CAMBI (LUIGI). — *Contributo allo studio della sintesi diretta dell'ammoniaca*. «Giorn. di chim. ind. ed appl.», tom. II, n.º 6, Junho, 1920.
- 7 — CLAUDE (GEORGES). — *La synthèse de l'ammoniaque et les hautes pressions*. «Chimie et Ind.», Julho, 1920.
- 8 — FERREIRA DA SILVA (A. J.). — *Curso de indústrias químicas*, professado na Universidade do Pôrto (lições compiladas por J. F. Alves de Macedo. Pôrto, 1915. (Incompleto).
- 9 — FORMENTI (Os.). — *Sintesi industriale dell'ammoniaca col processo Claude*. «Giorn. di chim. ind. ed appl.», tom. II, Junho, 1920.
- 10 — FRAENCKEL. — *A propos de la formation de l'azoture d'aluminium à partir de l'alumine, du charbon et de l'azote*. «Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville», Dezembro, 1913.

- 11 — GRANDEAU (LOUIS). — *L'azote nitrique et l'agriculture*. Paris, 1908.
- 12 — GUYOT (L.). — *La cyanamide*. «La Vie agr. et rurale», tom. xvi, n.º 6, Fevereiro, 1920.
- 13 — HABER (F.) et LE ROSSIGNOL. — *La preparation industrielle de l'ammoniaque à partir de ses éléments*. «Mon. Scient. du Dr. Quesneville», Março, 1914.
- 14 — KILBURN-SCOTT (E.). — *La fabrication des nitrates au moyen de l'air atmosphérique*. «Mon. Scient.», Fevereiro, 1913.
- 15 — KROCZEK (A.). — *La fixation de l'azote atmosphérique dans la nature et dans la technique*. «Mon. Scient.», Maio, 1913.
- 16 — LAMY (E.). — *La fixation industrielle de l'azote atmosphérique*. Paris, 1910.
- 17 — LEVI-BIANCHINI (L.). — *La sintesi dell'acido nitrico dell'aria con archi elettrici come sorgente de calore per l'industria chimiche ed estrattive*. «Giorn. di chim. appl.», Roma, Fevereiro, 1920.
- 18 — LIMA ALVES (C. J.). — *Alimentação azotada das plantas*. Lisboa, 1894.
- 19 — MALPEAUX (L.). — *Les engrais azotés synthétiques*. «La vie agr. et rurale», ano IX, n.º 36, 6 de Setembro de 1919.
- 20 — MATIGNON (C.). — *La synthèse industrielle de l'ammoniaque*. Conferência feita na *Société d'Encouragement pour l'expansion de l'industrie nationale* e publicada na «Rev. Gen. chim. pure e appl.», Novembro, 1913.
- 21 — MAYER (CH.). — *L'industrie chimique aux États-Unis*. Montréal, 1919.
- 22 — MIÈGE (EM.). — *Les nouveaux engrais azotes*. Paris, 1913.
- 23 — MOTA PREGO (JOÃO DA). — *Adubos e terras*. Lisboa, 1902.
- 24 — PASCAL (PAUL). — *L'acide nitrique synthétique*. Conferência feita na *Société Chimique de France*. Abril, 1920.
- 25 — PLUVINAGE (CH.). — *Industrie et commerce des engrais et des anti-cryptogamiques et insecticides*. Paris, 1913.
- 26 — PLUVINAGE (CH.). — *Les rendements dans la fabrication de la cyanamide*. «Chim. et Ind.», Abril, 1920.
- 27 — REBELLO DA SILVA (L.). — *A questão das adubações*. Lisboa, 1912.
- 28 — SERPEK (OTTO). — *Syntheses inorganiques de l'ammoniaque*. «Mon. Scient.», Setembro, 1914.
- 29 — VALLÉE-POUSSIN (DE LA). — *État actuel de l'industrie du nitrate de Norvège*. «Rev. Gen. ch. pure et appl.», Janeiro, 1909.

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

PELO PROFESSOR  
GIOVANNI COSTANZO

(CONTINUAÇÃO)

## CAPITULO III

### A desagregação atómica

25. — *O sistema periódico.* -- Desde 1815 o químico inglês PROUT imaginou que os átomos dos diferentes elementos fôsem o resultado de condensações diferentes do átomo do hidrogénio, a que êle chamou elemento primordial ou *protíl*. Admitindo esta hipótese, os pesos atômicos teriam que ser todos representados por números inteiros; mas, como os resultados das experiências não confirmaram esta conclusão, a hipótese de PROUT foi posta de parte.

Sabemos porém que nestes ultimísimos anos a determinação mais cuidadosa dos pesos atômicos levou a admitir que *todos os pesos atômicos referidos aos do oxigénio são representados por números inteiros*; os valores fraccionários, que acontece encontrar, são devidos à existência de misturas de elementos que apesar de terem pesos atômicos diferentes têm propriedades químicas idênticas. Estes elementos inseparáveis por via química foram chamados por SODDY *isotopos*.

Em 1863 JONH NEWLAND observou que, se se dispuzerem os elementos na ordem crescente dos seus pesos atômicos, começando pelo hidrogénio ( $H = 1$ ) e acabando pelo urânio ( $U = 240$ ), os elementos que têm propriedades químicas semelhantes aparecem distribuídos periodicamente e precisamente os elementos com-

preendidos entre um elemento e o seu semelhante imediato resultam serem constantemente em número de sete. Esta observação estabelecia a final de contas que *as propriedades químicas dos elementos são uma função periódica dos seus pesos atômicos.*

Mais tarde (1869) LOTHAR MEYER e MENDELEJEFF publicaram, independentemente um do outro, a tabela-periódica dos elementos, a qual dá os elementos reunidos em nove colunas verticais correspondendo a cada coluna os elementos de igual valência.

Sistema periódico de MENDELEJEFF

Grupo	0	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	
Formas de combinação	$\alpha$	—			MX	MX <sub>2</sub>	MX <sub>3</sub>	MX <sub>4</sub>	MX <sub>5</sub>	MX <sub>6</sub>	MX	
	$\beta$	MO <sub>4</sub>	MO <sub>2</sub>	MO	M.O	MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	M.O <sub>5</sub>	MO <sub>3</sub>	M.O,	
I pequeno período . . .	1	—	—	—	H 1.008	—	—	—	—	—	—	
	2	He 4	—	—	Li 7	Be 9.1	B 11	C 12	N 14	O 16	P 19	
II pequeno período . . .	3	Ne 20	—	—	Na 23	Mg 24.4	Al 27.1	Si 28.3	P 31	S 32.1	Cl 35.5	
	4	Ar 39.9	—	—	K 39.1	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.2	Cr 52.1	Mn 55	
I grande período . . . .	5	—	Fe 55.9	Co 59	Ni 58.7	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72.5	As 75	Se 79.2	Br 80
	6	Kr 82.9	—	—	—	Rb 85.4	Sr 87.6	Y 89	Zr 90.6	Nb 93.1	Mo 96	—
II grande período . . .	7	—	Ru 101.7	Rh 103	Pd 106.7	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114	Sn 118.7	Sb 120.2	Te 127.5	I 126.8
	8	X 130	—	—	—	Cs 133	Ba 137.4	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	Ta 181.5	W 184.0	—	
10	—	Os 190.9	Ir 193	Pt 195.2	Au 197.2	Hg 200	Tl 204	Pb 207.2	Bi 208	—	—	
11	—	—	—	—	—	—	—	Th 232.5	—	U 238.5	—	



Lembramos que na tabela de MENDELEJEFF se encontram duas inversões: a do Te com o I e a do Ar com o K.

26. — *A tabela de Moseley.* — Tivemos a oportunidade de ver (Cap. II, nota ao § 18) como o físico inglês MOSELEY <sup>1</sup> descobriu que se um elemento é submetido como anticátodo ao bombardeamento dos raios catódicos, emite raios de RÖNTGEN que gozam de propriedades *estritamente atômicas*, pois os seus espectros (*espectros de alta frequência*) obtidos por difracção sôbre os retículos dos cristais, dão linhas que caracterizam o elemento que constitui o anticátodo. A lei de MOSELEY é a seguinte: *As frequências das principais linhas dos espectros dos raios X são funções simples (quasi lineares) do número de ordem que corresponde a cada elemento (número atômico) quando estejam todos os elementos dispostos na ordem dos pesos atômicos crescentes.*

Tabela de MOSELEY

1	Hidrogénio (H)	21	Scândio (Sc)	41	Nióbio (Nh)
2	Hélio (He)	22	Titânio (Ti)	42	Molibdenio (Mo)
3	Lítio (Li)	23	Vanádio (V)	43	—
4	Berílio (Be)	24	Crómio (Cr)	44	Ruténio (Ru)
5	Boro (B)	25	Manganez (Mn)	45	Ródio (Rh)
6	Carbono (C)	26	Ferro (Fe)	46	Paládio (Pd)
7	Azote (N)	27	Cobalto (Co)	47	Prata (Ag)
8	Oxigénio (O)	28	Níquel (Ni)	48	Cádmio (Cd)
9	Fluore (F)	29	Cobre (Cu)	49	Índio (In)
10	Neon (Ne)	30	Zinco (Zn)	50	Estanho (Sn)
11	Sódio (Na)	31	Gálio (Ga)	51	Antimónio (Sb)
12	Magnésio (Mg)	32	Germânio (Ge)	52	Telúrio (Te)
13	Alumínio (Al)	33	Arsénico (As)	53	Iodo (I)
14	Silício (Si)	34	Selénio (Se)	54	Xeno (X)
15	Fósforo (P)	35	Brómio (Br)	55	Césio (Cs)
16	Enxofre (S)	36	Cripton (Kr)	56	Bário (Ba)
17	Cloro (Cl)	37	Rubídio (Rb)	57	Lantânio (La)
18	Argon (Ar)	38	Estrôncio (Sr)	58	Cerio (Ce)
19	Potássio (K)	39	Ítrio (Y)	59	Praseodímio (Pr)
20	Cálcio (Ca)	40	Zircónio (Zr)	60	Neodímio (Nd)

<sup>1</sup> HENRY G. J. MOSELEY, de Oxford, morreu em 1915 com apenas 27 anos de idade, em guerra nos Dardanelos.

61	—	72	Túlio II (Tu II)	83	Bismuto (Bi)
62	Samário (Sm)	73	Tantálio (Ta)	84	Polónio (Po)
63	Európio (Eu)	74	Tungsténio (W)	85	—
64	Gadolínio (Gd)	75	—	86	Emanação (Em)
65	Térbio (Tb)	76	Ósmio (Os)	87	—
66	Disprósio (Dy)	77	Iridio (Ir)	88	Rádio (Ra)
67	Hólmio (Ho)	78	Platina (Pt)	89	Actínio (Ac)
68	Érbio (Er)	79	Ouro (Au)	90	Tório (Th)
69	Túlio I (Tu I)	80	Mercúrio (Hg)	91	Protactínio (Pa)
70	Itérbio (Yb)	81	Tálio (Tl)	92	Urânio (U)
71	Lutecio (Lu)	82	Chumbo (Pb)		

27. — *O modelo atómico de J. J. Thomson.* — LORD KELVIN (*Phil. Mag.*, t. 3, p. 257, 1902) imaginou o átomo constituído por uma esfera carregada de electricidade positiva, uniformemente em todo o seu volume, dentro da qual estão distribuídas cargas eléctricas negativas, puntiformes, de carga total quantitativamente igual à carga positiva da esfera, animadas de movimento de rotação em volta do centro da esfera.

Este modelo do átomo foi estudado nos seus detalhes por J. J. THOMSON (*Electricity and Matter*, Westminster, 1903; *Phil. Mag.*, t. 7, p. 237, 1904) o qual demonstrou que as cargas puntiformes negativas ou, noutros termos, os electrões são a todo o momento solicitados por uma força dirigida para o centro do átomo e proporcional à distância a êsse centro. Existe portanto uma força elástica que determina um movimento vibratório dos electrões <sup>1</sup> o qual permite dar uma explicação dos fenómenos magneto-óticos de dispersão dos electrões.

Sabemos que uma superfície esférica não produz campo no seu interior e portanto, sôbre um electrão contido na esfera e colocado à distância  $r$  do centro, não actuará toda a massa eléctrica,  $Q$ , do átomo, mas apenas uma fracção  $Q'$ , que será dada pela relação:

$$Q' = Q \frac{r^3}{a^3}$$

<sup>1</sup> Isto em virtude do conhecido teorema de mecânica pelo qual « uma força atractiva função das distâncias determina o movimento rectilíneo harmónico do ponto sôbre do qual actua ».

onde  $a$  é o raio da esfera que limita o átomo. Esta massa  $Q'$  actuará sobre o electrão considerado como se estivesse concentrada no centro da esfera, e portanto a força  $F$  que actua sobre o electrão que roda em volta do centro da esfera será dada, em virtude da lei de COULOMB pela relação

$$F = \frac{Q'e}{r^2} = \frac{Qer}{a^3},$$

querer dizer, sobre o electrão actua uma força proporcional a  $r$ .

J. J. THOMSON determinou a distribuição estável de um certo número de electrões dentro do átomo, isto é, as condições de equilíbrio dinâmico entre as forças que actuam sobre os electrões, e que são as de atracção produzidas pela carga positiva e as de repulsão produzidas pela acção mútua dos electrões. Desta distribuição deduzida por via teórica, MAYER (*Phil. Mag.*, t. 9, p. 98, 1879) obteve uma prova experimental, substituindo aos electrões os polos homónimos de tantos pequenos imans que flutuam (por serem fixados verticalmente a outros tantos discos de cortiça) e substituindo à esfera carregada de electricidade positiva um polo magnético de sinal oposto colocado por cima.

A distribuição assim obtida permite dar uma explicação de algumas propriedades periódicas dos elementos e da distribuição em séries das linhas espectrais.

28. — *O modelo nuclear de Rutherford.* — O modelo de LORD KELVIN e de J. J. THOMSON teve que ser posto de parte depois dos resultados de algumas experiências feitas com os raios  $\alpha$ , que demonstraram em maneira indiscutível a constituição lacunar do átomo.

As partículas  $\alpha$  atravessam os átomos e, quando passam muito perto do centro dum átomo, são violentamente desviadas. Este facto implica a existência dum núcleo positivo situado nesse centro e exclui a possibilidade duma distribuição homogénea da carga dentro da esfera que limita o átomo.

RUTHERFORD (*Phil. Mag.*, t. 21, p. 669, 1913) propôs então o seu modelo atómico segundo o qual: 1) todos os átomos resultam de partes indivisíveis, agrupadas para todos os elementos numa

estrutura típica idêntica; 2) no centro de cada átomo existe um *núcleo* com carga eléctrica positiva, constituído por iões positivos, ou por iões dos dois sinais com prevalência, neste caso, dos iões positivos <sup>1</sup>; 3) o diâmetro do átomo é da ordem de  $10^{-8}$  cm. e o diâmetro do seu núcleo é da ordem de  $10^{-12}$  cm. <sup>2</sup>; 4) no núcleo está concentrada quasi completamente a massa do átomo <sup>3</sup>; 5) o núcleo está circundado por uma atmosfera de electrões que rodam em volta d'êlo, mantidos em equilibrio dinâmico pela atracção electrostática (*electrões planetários*); 6) a carga eléctrica do núcleo, tomando como unidade a do electrão, é representada pelo número atómico e é igual e de sinal oposto à carga total dos electrões planetários <sup>4</sup>; 7) a massa atómica e a radioactividade são propriedades intrínsecas e exclusivas do núcleo, ao passo que as restantes propriedades físico-químicas do átomo são directamente dependentes dos electrões planetários.

---

<sup>1</sup> O único átomo que tem o núcleo sem electrões é o átomo de H. Os electrões do núcleo servem para manter juntos os iões positivos e é por isso que lhe chamam *electrões de cimentação*. Estes electrões estão solidamente ligados ao núcleo nos corpos ordinários, podem, pelo contrario, ser facilmente expulsados nos corpos radioactivos, constituindo então os raios  $\beta$ .

<sup>2</sup> Segundo os cálculos de RUTHERFORD o diâmetro do núcleo do átomo do ouro não é superior a  $3 \cdot 10^{-12}$  cm. e o núcleo do átomo do H é ainda mais pequeno. Tomando como ponto de partida a velocidade máxima que uma partícula  $\alpha$  comunica ao átomo de H quando o encontra, deduz-se que a soma dos dois raios atómicos do H e do He não é superior a  $1,7 \cdot 10^{-13}$  cm. (*Phil. Mag.*, t. 26, p. 702, 1913; t. 27, p. 488, 1914). Não foi até hoje possível obter uma determinação directa do diâmetro do núcleo, mas tudo leva a concluir que êle seja mais pequeno que o do electrão.

<sup>3</sup> Se admitimos que, como parece, a dimensão linear do átomo do Au é da ordem de  $10^{-8}$  cm. e que a do seu núcleo é de  $3 \cdot 10^{-12}$  cm., a dimensão linear do núcleo é a 10.000ª parte daquella do átomo, portanto, como 1 cm.<sup>3</sup> de ouro pesa 19 gr., 1 cm.<sup>3</sup> de núcleos de ouro pesaria 19 milhões de toneladas, quando fôsse possível anular os espaços interatómicos e internucleares, o que demonstra que o estado ordinário do ouro, comparado ao do seu núcleo, é o de um gás rarefeito!

<sup>4</sup> O valor da carga eléctrica nuclear foi deduzido pela dispersão das partículas  $\alpha$  e  $\beta$  quando atravessam a matéria: ella é igual ao excesso das cargas dos iões positivos sobre a dos electrões de cimentação. Que esta carga igualasse o número atómico foi admitido pela primeira vez por VAN DER BROEK (*Phys. Zeit.*, 14, p. 32, 1913).

É claro que o número, as posições relativas, os diâmetros das órbitas, as velocidades dos electrões são funções da carga eléctrica nuclear e do campo de força que êle determina, por isso, a final, *é a carga eléctrica nuclear, e portanto o número atómico, a fixar as propriedades do átomo.* Pelo que foi visto se conclue que MENDELEJEFF toma como critério de classificação as propriedades que têm a sua sede na zona superficial do átomo, ao passo que a tabela de MOSELEY arruma, mais oportunamente, os elementos segundo as propriedades do núcleo.

O núcleo do H é muito provavelmente <sup>1</sup> formado por um único ião positivo, conquanto em volta dêle roda, com a velocidade regular de  $6,2 \cdot 10^{15}$  voltas por segundo, um electrão planetário. Admitindo isto, será a massa do átomo do H quasi igual à massa do ião positivo, e como a massa dos átomos de todos os elementos resulta da soma das massas dos iões positivos que constituem os seus núcleos, compreende-se que o pêso atómico de todos os elementos deve ser um múltiplo do pêso atómico do H, *deve portanto ser representado por um número inteiro.* Como se vê, chega-se à confirmação da lei de PROUT.

O núcleo do H, considerado como elemento primordial de todos os átomos chama-se também *protão.*

A carga nuclear do hélio é igual a  $2e$ , portanto em volta do seu núcleo rodam dois electrões (não está assente se sôbre uma única ou sôbre duas trajectórias), mas como o pêso atómico do He é 4, o seu núcleo terá 4 iões positivos cimentados por dois electrões nucleares. Análogamente para os restantes elementos *o pêso atómico indicará o número dos iões positivos que constituem o núcleo, ao passo que o número atómico indicará o número dos electrões planetários.*

Pouco ou nada se sabe com relação à constituição íntima do núcleo, mas parece que os iões positivos estão reunidos em grupos de 4 dotados de uma tal ou qual estabilidade, a julgar especialmente pelo facto das desintegrações radioactivas separarem átomos de He com duas cargas positivas. Observa-se também que os

---

<sup>1</sup> Esta hipótese é a mais simples e, até a data, não tem contra nenhum dado experimental.

pesos atômicos arredondados dos elementos de pêso atômico representado por um número par, são ordinariamente múltiplos de 4, ao passo que os pesos atômicos dos elementos que são representados por um número impar são dados pela relação  $4n + 3$ , sendo  $n$  inteiro.

A teoria de RUTHERFORD oferece uma maneira de dar conta da função do número atômico e da existência dos isotopos; ela está de acôrdo com a *lei da deslocação* de RUSSELL, SODDY e FAJANS, da qual teremos ocasião de ocupar-nos, e representa um grandíssimo progresso no conhecimento da natureza do átomo.

Experiências mais recentes do mesmo RUTHERFORD demonstram que o bombardeamento do azote gasoso pelos raios  $\alpha$  do RaC, produz uma desagregação do seu núcleo, confirmando plenamente a teoria nuclear (*Phil. Mag.*, t. 37, p. 537, 562, 571; 1919).

29. — *O átomo de Bohr.* — A teoria da constituição atômica de RUTHERFORD, tal qual ela é, não é suficiente, pois deixa campo a uma séria objecção: o electrão planetário rodando rapidamente em volta do núcleo, deve, em conformidade com as leis do electro-magnetismo, emitir energia radiante. A esta perda de energia deve corresponder uma diminuição na velocidade e o electrão terá que descrever órbitas cada vez mais estreitas, até cair finalmente sôbre o núcleo. Noutros termos, as leis da mecânica não concordam com uma rotação contínua do electrão em volta do núcleo.

Por outro lado, com a alteração da órbita do electrão, o comprimento de onda da luz emitida deveria mudar gradualmente e isto é contrário ao resultado das experiências, pois sabemos que os espectros constituem uma qualidade invariável e característica dos átomos.

O físico dinamarquês NIELS BOHR, da Universidade de Copenhague, completou a teoria de RUTHERFORD (*Phil. Mag.*, t. 26, p. 478, 857, 1913; t. 27, p. 586, 1914; t. 30, p. 394, 1915) applicando ao movimento dos electrões a *teoria dos quanta* de PLANCK.

Como é sabido o prof. MAX PLANCK, da Universidade de Berlim, para explicar os fenómenos de radiação que não eram explicáveis pela Física teórica do século passado, imaginou (1900)

que a energia não pode ser produzida, a não ser por partículas que vibram em volta da sua posição de equilíbrio, por acréscimos definidos que chamou *quanta de acção*. Cada *quantum* não é uma quantidade constante, mas é igual ao produto da frequência  $\nu$  por uma constante universal  $h$ , chamada *quantidade de acção elementar* ou *constante de Planck*. Esta constante tem a dimensão duma energia multiplicada por um tempo (acção):

$$h = 6,545 \cdot 10^{-27} \text{ ergs} \cdot \text{sec.}$$

Segundo PLANCK, as leis que regulam os movimentos dos corpos ordinários deixam de ser applicáveis quando se trata de partículas pequeníssimas como as que constituem os átomos. Assim, p. e., a velocidade de revolução duma esfera com o diâmetro de comprimento da ordem de 1 cm., pode variar duma maneira contínua, mas não é a mesma coisa tratando-se do movimento dum electrão. Neste caso a energia *pode variar só por saltos bruscos*, por *quanta*, sendo cada *quantum* uma quantidade que varia proporcionalmente à frequência  $\nu$ .

Considerando o átomo de H, segundo o modelo de RUTHERFORD, êle é constituído por um electrão de carga eléctrica  $-e$ , que gravita em volta do núcleo constituído por um ião positivo de carga  $+e$ , de massa muitíssimo maior que a massa  $m_0$  do electrão. Segundo BOHR, o electrão pode mover-se apenas sobre determinadas órbitas, que se costumam indicar pelo seu número de ordem a partir do centro. Estas órbitas são percorridas com movimento uniforme *sem emitir energia*, conforme exige a mecânica clássica, e havendo constantemente igualdade entre a força atractiva do núcleo e a força centrífuga. Fora destas órbitas, o electrão não pode porém estar em equilíbrio, de maneira que, quando, pela acção duma força qualquer, êle é obrigado a sair de uma órbita, passa imediatamente para outra, perdendo (se o electrão se aproxima do núcleo) energia, emitida sob a forma de ondas electro-magnéticas. Esta emissão de energia é sempre igual a um *quantum*,  $h\nu$ , que é independente das órbitas, mas que é igual à diferença  $W_2 - W_1$  entre as energias do electrão nas duas trajectórias:

$$W = W_2 - W_1 = h\nu.$$

Pela lei de COULOMB a atracção entre um electrão de carga eléctrica  $-e$  e um núcleo de carga  $+Ne$  é dada por  $\frac{Ne^2}{r^2}$ . Se o electrão descreve uma órbita de raio  $r$  com a frequência  $\omega$ , a força centrífuga será

$$\frac{m_0 v^2}{r} = \frac{m_0 (2 \pi r \omega)^2}{r} = m_0 (2 \pi \omega)^2 r,$$

e igualando as duas expressões :

$$Ne^2 = m_0 (2 \pi r \omega)^2 r,$$

sendo a energia cinética correspondente dada por :

$$W = \frac{1}{2} m_0 (2 \pi r \omega)^2$$

donde :

$$W = \frac{1}{2} \frac{Ne^2}{r}$$

relação que nos faz saber que, á parte o sinal, a energia cinética é igual a metade da energia potencial, isto é, à metade do trabalho necessário para transportar o electrão até uma distância infinita ou ao repouso (*trabalho de ionização*).

BOHR admite que quando um electrão, que se encontra a uma grande distância do núcleo sem velocidade apreciável, é atraído sôbre uma trajectória planetária de ordem  $\tau$ , emite uma quantidade  $W$  de energia, dada por

$$W = \frac{1}{2} \tau h \omega.$$

Esta hipótese, como  $\tau$  é sempre um número inteiro, exclui, em conformidade com a teoria de PLANCK, a variação da energia  $W$  dum modo contínuo.

Obtém-se das últimas duas relações :

$$\omega = \frac{Ne^2}{r \tau h}$$



e substituindo este valor de  $\omega$  na expressão de  $W$ :

$$W = \frac{2 \pi^2 m_0 N^2 e^4}{\tau^2 h^3}$$

e o diâmetro da órbita será:

$$2r = \frac{N e^2}{W} = \frac{\tau^2 h^3}{2 m_0 \pi^2 N e^2}$$

fórmulas que dizem que a energia dum electrão em movimento sobre uma órbita estável é inversamente proporcional ao quadrado do produto  $\tau h$  chamado *número de quanta*.

A variação de energia na passagem do electrão da órbita da ordem  $\tau_n$  para a da ordem  $\tau_m$  será dada por

$$W_n - W_m = \frac{2 \pi^2 m_0 N^2 e^4}{h^3} \left( \frac{1}{\tau_n^2} - \frac{1}{\tau_m^2} \right),$$

variação de energia que constitue a energia do átomo radiante, sob a forma de ondas electro-magnéticas de comprimentos  $\lambda$  determinados, ondas que dão lugar às linhas espectrais.

Esta energia é, pela teoria de PLANCK, igual ao produto  $h\nu$ , da constante  $h$  pela frequência  $\nu$  dos raios emitidos, portanto, se  $c$  é a velocidade da luz, temos:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2 \pi^2 m_0 N^2 e^4}{h^3} \left( \frac{1}{\tau_n^2} - \frac{1}{\tau_m^2} \right)$$

ou, dando à frequência a significação que mais vulgarmente lhe dão os físicos, do inverso de  $\lambda$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2 \pi^2 m_0 N^2 e^4}{h^3 c} \left( \frac{1}{\tau_n^2} - \frac{1}{\tau_m^2} \right).$$

No caso do hidrogénio sendo  $N = 1$ , temos a frequência limite:

$$R = \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3 c}$$

chamada *constante de Rydberg*.

Substituindo nesta fórmula os símbolos pelos valores numéricos obtem-se

$$R = 3.26 \times 10^{15},$$

ao passo que as medidas espectroscópicas mais exactas dão:

$$R = 3.290 \times 10^{15},$$

concordância que serve a justificar a hipótese de BOHR.

O espectro do H contém uma série de 29 linhas, que vão do encarnado ao violeta, cujas frequências  $\nu$  se podem obter pela conhecida fórmula empírica de BALMER:

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

substituindo nela  $m$  pela série dos números inteiros 3.4.5, ...; como se vê a teoria de BOHR permite obter tôdas as linhas desta série que correspondem à passagem do electrão para a órbita 2 partindo das órbitas 3.4.5, ..., como também permite prever as linhas do H da série de LYMAN (ultra-violeta) que corresponde à queda dum electrão na órbita 1, e as linhas da série de PASCHEN (infra-encarnado) que correspondem à passagem do electrão para a órbita 3.

Passando do caso do H para o do He, para aplicar as fórmulas precedentes temos que pôr  $N = 2$  e então

$$\nu = 4 R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

fórmula que concorda admiravelmente com alguns resultados da experiência.

Para os casos dos outros elementos, a explicação dos fenómenos não é tão fácil, nem sempre é possível; as órbitas e os electrões, multiplicando-se, tornam os fenómenos sempre mais complexos de maneira que dificultam uma completa análise.

Nos cálculos precedentes imaginámos o núcleo imóvel, o que se daria se a sua massa fôsse infinitamente grande com relação

à massa  $m_0$  do electrão. De facto não é assim, tendo que as duas massas rodar ambas em volta do centro de gravidade do sistema, como no sistema constituído pela terra e lua. É fácil ver que bastará substituir nas fórmulas precedentes a  $m_0$  a massa aparente

$$\frac{m_0 M}{m_0 + M}$$

sendo  $M$  a massa nuclear: a constante de RYDBERG será então

$$\begin{aligned} R &= \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3} \cdot \frac{M}{m_0 + M} \\ &= \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3} \cdot \frac{1}{\frac{m_0}{M} + 1} \end{aligned}$$

fórmula que demonstra que a constante de RYDBERG não é constante, mas cresce com a massa do núcleo, o que corresponde aos resultados experimentais.

Ultimamente BOHR (*Nature*, t. 107, p. 104; t. 108, p. 208, 1921; *Fysisk Tidskrift*, t. XIX, fasc. 4, 6, 1922) desenvolveu ainda a sua teoria, que, apesar de ainda não perfeita, representa um grande passo nos estudos sobre a estrutura do átomo. As órbitas dos electrões nos diferentes átomos são caracterizadas por um número inteiro  $n$ . Considerando o átomo do H, em cada órbita estável a sua energia total é dada pela relação

$$W = - \frac{h R}{n^2},$$

sendo  $h$  e  $R$  as constantes de PLANCK e de RYDBERG respectivamente. Esta expressão representa, áparte o sinal, o trabalho necessário para arrancar o electrão da órbita de ordem  $n$  e levá-lo ao infinito: mede então a *estabilidade* da órbita. A órbita mais estável é aquela para a qual é  $n = 1$  e chama-se a *órbita normal*, correspondendo ao átomo de H no seu estado normal. As órbitas 2.3, ... são menos estáveis e correspondem ao átomo excitado óticamente ou elètricamente.

Para estabelecer mais completamente a teoria foi preciso admitir as órbitas não circulares, mas elípticas, e então percebe-se como a teoria dos *quanta* deve ser aplicada num sentido mais complexo. Cada órbita de estabilidade fica definida por dois números inteiros: o *quantum total* ou *principal* (indicado por  $n$ ) e o *quantum azimutal* (indicado por  $k$ ) <sup>1</sup>.

Não é do nosso programa desenvolver a teoria atômica de BOHR que além de dar uma interpretação natural do sistema periódico, permite explicar os resultados recentemente obtidos por KOSSEL e SOMMERFELD com respeito aos espectros dos raios X. Basta aqui termos mencionados os pontos fundamentais e indicadas as memórias originais, que melhor de tudo metem ao corrente das importantes aplicações a que a teoria de BOHR se presta no campo da Química-física.

30. — *Fenómenos de actividade temporária.* — As experiências primitivas de radioactividade tinham demonstrado que o urânio e o tório mantêm constante a intensidade das suas radiações.

Descoberto o polónio e depois o rádio, julgou-se, a princípio, que também a actividade destes dois corpos fôsse constante, até que em 1899 GIESEL (*Phys. Zeitschr.*, t. 1, p. 16, 1899) e, a seguir, outros físicos demonstraram que a actividade do polónio diminue gradualmente com o tempo até se extinguir por completo num período de dois ou três anos.

Nos anos de 1899 e 1900 OWENS (*Phil. Mag.*, t. 48, p. 360, 1899) e RUTHERFORD (*Phil. Mag.*, t. 49, p. 1, 1900) descobriram que os compostos do tório emitem um gás activo. Pouco depois, DORN (*Abh. d. Naturforsch. Ges. für Halle-a-S.*, t. 22, p. 47, 1900) descobriu a mesma propriedade nos compostos de rádio e finalmente em 1902 GIESEL descobriu que também o actínio emite um gás activo. Estes três gazes foram chamados *emana-*

---

<sup>1</sup> O número  $n$  seria igual a 1 para o grupo mais interno, igual a 2 para o grupo seguinte, e assim a seguir aumentando de 1, até atingir a superficie do átomo.

Cada grupo de electrões seria subdividido noutros que correspondem aos diferentes tipos das órbitas e que são caracterizados pelos diferentes valores da constante  $k$ .

ções e foi imediatamente observado que a sua actividade é instável pois em menos de quatro dias a emanção do rádio perde metade da sua actividade e em 54 segundos e 4 segundos a perdem as emanções do tório e do actínio, respectivamente.

Contemporaneamente foi demonstrado que os corpos sólidos e líquidos, postos em contacto com qualquer das três emanções, adquirem uma actividade que conservam durante um certo tempo e que se chamou *actividade induzida*. Veremos que esta actividade temporária é devida à acumulação de átomos radioactivos (*depósito activo*) que produz a emanção e que se depositam sobre os corpos presentes, destruindo-se com o tempo.

A actividade do depósito activo varia com a qualidade da emanção da qual ela deriva e com a duração da exposição do corpo à emanção, desaparecendo com o tempo segundo curvas características chamadas *curvas de desactivação* <sup>1</sup>. Estas curvas são diferentes conforme a actividade que se considera, isto é, conforme determina a intensidade das radiações  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ .

A curva de desactivação não é no começo exponencial, mas acaba por sê-lo e então a actividade baixa de metade em períodos que são de 27 minutos, 36 minutos e 10,6 horas, conforme se trata de actividade induzida de rádio, de actínio ou de bório, respectivamente. Sendo assim, a actividade induzida pelas emanções do rádio e do actínio desaparece quasi por completo no fim de quatro horas ao passo que a actividade induzida da emanção de tório conserva-se sensível durante alguns dias.

As ideias sobre a essência da radioactividade temporária tornaram-se um pouco mais precisas pela descoberta de CROOKES. Este físico demonstrou (*Proc. Roy. Soc. A. t. 66, p. 409. 1900*) que era possível separar e concentrar toda a actividade fotografica (a devida aos raios  $\beta$  do urânio) pelo seguinte processo <sup>2</sup>: precipita-se pelo carbonato de amónio o urânio numa solução e depois, por excesso de reagente, redissolve-se o precipitado; obtem-se

---

<sup>1</sup> Os alemães chamam à curva de desactivação *Abklingungskurve* e os ingleses *decay curve*.

<sup>2</sup> Como teremos a oportunidade de vêr, não é este o único método para separar o UX do U.

um pequeno resíduo sólido no qual se encontram reunidas as impurezas que, como o ferro, acompanhavam a solução, e que, isento de urânio, contém concentrada toda a actividade  $\beta$  do urânio empregado, ao passo que a actividade  $\alpha$  fica inalterada no urânio. Conclui-se que a actividade  $\beta$  deve-se attribuir a um elemento diferente do urânio a que CROOKES chamou *Urânio X* (UX).

O UX perde, porém, a sua actividade com o tempo segundo uma simples lei exponencial, tornando-se metade em cêrca de 24 dias, ao passo que, com a mesma lei e com o mesmo período, o urânio vai readquirindo a actividade  $\beta$  que tinha desaparecido em consequência da referida purificação.

Um fenómeno análogo observaram RUTHERFORD e SODDY (*Phil. Mag.*, t. 4, pp. 370, 569; 1902) no tório: juntando amónia a uma solução de tório, precipita-se o tório, mas a actividade  $\beta$  fica quási por completo no líquido, que levado à secura e calcinado, para eliminar a amónia, apresenta-se muitas milhares de vezes mais activo que o tório do qual foi obtido, ao passo que o precipitado do tório perde mais de metade da sua actividade primitiva. Ao produto activo contido no líquido chamaram, por analogia, *Tório X* (Th X).

Como o UX, o Th X perde exponencialmente com o tempo a sua actividade. O seu período, isto é, o tempo preciso para tornar-se metade, é cêrca de 3,5 dias, enquanto com a mesma velocidade exponencial o Th readquire a sua actividade primitiva.

31. — *Emissão de calor pelo rádio.* — PIERRE CURIE e LABORDE (*C. R.*, t. 136, p. 673; 1903) observaram que os compostos de rádio se mantêm constantemente a uma temperatura que é de alguns gráus superior à do ambiente. Esta diferença de temperatura é devida a uma contínua e constante emissão de calor que determinada, por meio dum calorímetro de gêlo de BUNSEN, deu 98 calórias por hora e por gr. de rádio elemento.

Utilizando, para efectuar a medida, o calor desenvolvido pelo rádio em fazer ferver sob a pressão atmosférica um gás liquefeito, P. CURIE e DEWAR (*Proc. Roy. Inst.*, 1904) demonstraram que a emissão de calor do rádio não sofre alterações às baixas

temperaturas e obtiveram 93 calórias por hora e por grama de rádio metal. P. CURIE observou, porém, que esta quantidade é dependente da idade do sal de rádio empregado, isto é, do tempo passado entre a sua preparação e a experiência: é mínima nos preparados frescos e vai crescendo até um máximo que é atingido depois de cerca de um mês.

Determinações posteriores de ANGSTRÖM (*Phys. Zeitschr.*, t. 5, p. 685; 1905) deram 117 calórias por grama e por hora; SCHWEIDLER e HESS (*Wien. Ber.*, t. 117, p. 879; 1908) obtiveram 118 calórias.

As determinações mais cuidadosas foram as de ST. MEYER e HESS (*Wiener Ber.*, t. 121, p. 603; 1912) os quais puderam empregar cerca de 1 grama de cloreto de rádio (purificado por O. HÖNIGSCHMIDT para a determinação do peso atômico do rádio). Obtiveram o valor de 132 calórias por hora e por grama de rádio elemento.

32. — *Produção do Hélio.* — A constante existência do hélio<sup>1</sup> nos minérios radioactivos fez pensar a RUTHERFORD e SODDY (*Phil. Mag.*, t. 4, p. 569, 1904; t. 5, p. 441 e 501, 1903) que o hélio fôsse um produto ou um resíduo da transformação dos átomos das substâncias radioactivas, e esta previsão foi confirmada completamente pelas experiências de RAMSAY e SODDY (*Proc. Roy. Soc. A.* t. 72, p. 204, 1903; t. 73, p. 346, 1904).

RUTHERFORD (*Nature*, t. 68, p. 366, 1903) supôs que o He emitido pelas substâncias radioactivas fôsse devido à acumulação das partículas  $\alpha$  e que uma partícula  $\alpha$  fôsse pura e simplesmente um átomo de hélio carregado de duas cargas elementares positivas. Esta hipótese de RUTHERFORD foi plenamente confirmada pelas experiências de RAMSAY, SODDY e outros<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Quem primeiro descobriu a existência de um gás nos minérios de urânio foi HILLEBRAND (*Bul. U. S. Geol. Survey*, t. 78, p. 43, 1891). O gás foi mais tarde examinado e identificado como hélio por RAMSAY e LOCKYER (*Proc. Roy. Soc. A.* t. 58, p. 65 e 67, 1895).

<sup>2</sup> Entre outras, merece ser mencionada particularmente a experiência de RUTHERFORD e ROYDS (*Phil. Mag.*, t. 17, p. 281, 1909): uma substância que emite raios  $\alpha$  está fechada num tubo de paredes de vidro bastante delgadas para serem atravessadas pelos raios  $\alpha$  e o tubo está fechado

Um grama de rádio que esteja em equilíbrio com todos os seus produtos de transformação (isto é, que, de cada produto sucessivo, tanto se transforma na unidade de tempo quanto se produz) produz, num ano,  $156 \text{ cm}^3$  de hélio, isto é,  $13,6 \times 10^{10}$  partículas  $\alpha$  por segundo (GEIGER e RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, t. 20, p. 691, 1910).

Como o hélio não é corpo radioactivo, êle acumula-se indefinidamente nos minérios e pode servir então de critério para estabelecer a antiguidade dêles. A pechblenda de JOACHIMSTHAL contém  $0,107 \text{ cm}^3$  de hélio por cada grama de minério.

33. — *As transformações radioactivas.* — Os fenómenos enumerados nos últimos três parágrafos levaram RUTHERFORD e SODDY a considerar a radioactividade como uma propriedade dos átomos, e precisamente do núcleo atómico, que altera continuamente a sua estrutura.

Nos elementos radioactivos o núcleo dos átomos modifica-se pela emissão dum seu fragmento, que pode ser constituído por um átomo de hélio, levando duas cargas eléctricas elementares positivas (partícula  $\alpha$ ), ou por um electrão (partícula  $\beta$ ). Esta modificação, considerando uma determinada massa, efectua-se de maneira contínua e progressiva, mas a transformação de cada átomo realiza-se instantaneamente, portanto, num determinado instante, haverá átomos que, na mesma massa, são destinados a conservar-se inalterados mais tempo, e átomos que se conservarão menos, sendo as durações das vidas dos diferentes átomos compreendidas entre 0 e  $\infty$ .

Cada átomo, numa determinada altura da sua vida, por causas até hoje não determinadas e sem que tenham influência as condições externas (temperatura, campo eléctrico, etc.) espontaneamente desintegra-se. Esta desintegração apresenta-se como uma verdadeira explosão na qual é projectado, com grandíssima velocidade, de uma parte, um átomo de hélio carregado positiva-

---

noutro no qual foi feito o vácuo. Depois de alguns dias nesse tubo, que não continha nada, pode-se constatar a existência do hélio, apesar do tubo interno ter paredes que, se permitem a passagem dos raios  $\alpha$ , não permitem a dum gás.



mente (uma partícula  $\alpha$ ) ou, às vezes, uma partícula  $\beta$ ; em sentido oposto é projectado um fragmento de massa muito maior que constitui um *novo átomo* que é ordinariamente êle também radioactivo.

O novo átomo, se é o resíduo da emissão duma partícula  $\alpha$  terá uma massa menor que a massa do átomo primitivo, e precisamente a sua massa baixará de 4 unidades.. Se é o resíduo da emissão duma partícula  $\beta$  a massa atômica conservar-se há a mesma, mas ficará alterada a estrutura do átomo.

Na explosão, os dois fragmentos obedecem à lei da conservação das quantidades de movimento, de maneira que as suas velocidades iniciais, além de terem sentidos opostos, estarão na razão inversa das massas.

Quanto maior fôr o número de átomos que se transformam na unidade de massa num segundo, tanto maior será o número de partículas  $\alpha$  ou  $\beta$  emitidas por segundo, isto é, tanto maior é a *intensidade da radiação* que mede a chamada *radioactividade da substância*, a qual assim é *proporcional à velocidade da transformação* caracterizada pela constante  $\lambda$ , que será agora definida.

As desintegrações radioactivas são perfeitamente análogas às *reações químicas irreversíveis monomoleculares*, isto é, às reações químicas em que uma única substância se transforma e num único sentido. Nestas reações, em virtude da lei de WILHELMY *as velocidades de reacção correspondentes aos instantes sucessivos são proporcionais ao número das moléculas ainda não transformadas*; portanto, se indicarmos por  $N_0$  o número de moléculas que existem no início dos tempos e por  $N$  o número das moléculas já transformadas no fim do tempo  $t$ , será:

$$\frac{dN}{dt} = \lambda (N_0 - N) \quad (1)$$

sendo  $\lambda$  o coeficiente de proporcionalidade.

Separando as variáveis e integrando temos

$$\int \frac{dN}{N_0 - N} = \lambda t + C$$

$$-\log (N_0 - N) = \lambda t + C,$$

Para determinar a constante arbitrária  $C$ , basta considerar que para  $t = 0$  é  $N = 0$  e então

$$-\log N_0 = C$$

portanto será

$$-\log (N_0 - N) + \log N_0 = \lambda t$$

ou

$$\log \frac{N_0 - N}{N_0} = -\lambda t$$

$$N_0 - N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$$N = N_0 (1 - e^{-\lambda t}), \quad (3)$$

fórmula que nos diz que o número das moléculas transformadas tende *asintoticamente* para  $N_0$  e que a transformação será realizada completamente num tempo infinitamente grande.

Ora  $N_0 - N$  representa evidentemente a concentração  $c$ , correspondente ao tempo  $t$ , sendo a concentração inicial  $c_0$  igual a  $N_0$ , portanto pondo nas fórmulas (1) e (2)

$$N_0 - N = c, \quad N_0 = c_0$$

poderemos escrever

$$-\frac{dc}{dt} = \lambda c \quad (4)$$

$$c = c_0 e^{-\lambda t}$$

fórmulas que se aplicam exactamente à desintegração dos átomos dos elementos radioactivos.

De facto, temos, *como resultado da experiência*, que a intensidade  $I$  das radiações duma determinada qualidade de raios, no tempo  $t$ , é dada pela lei exponencial simples

$$I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (5)$$

sendo  $I_0$  a intensidade no tempo 0 e  $\lambda$  uma constante que tem a dimensão  $T^{-1}$  e que se chama *constante de desintegração*<sup>1</sup>.

Se, como foi visto, a intensidade duma determinada radiação é proporcional à velocidade da transformação, isto é, ao número de átomos que se transformam na unidade de tempo, será

$$-\frac{dc}{dt} = kI$$

ou em virtude de (5):

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= kI_0 e^{-\lambda t} \\ -dc &= kI_0 e^{-\lambda t} dt \end{aligned}$$

e integrando entre os tempos 0 e  $t$ :

$$\begin{aligned} c_0 - c &= kI_0 \int_0^t e^{-\lambda t} dt \\ &= kI_0 \left( \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda t} \right)_0^t \\ &= \frac{kI_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}). \end{aligned}$$

Como se trata duma transformação *não reversível*, será  $c = 0$  para  $t = \infty$ , ou

$$c_0 = \frac{kI_0}{\lambda}$$

e finalmente, substituindo:

$$c = c_0 e^{-\lambda t} \quad (6)$$

Diferenciando temos

$$dc = -\lambda c_0 e^{-\lambda t} dt = -\lambda c dt$$

<sup>1</sup> *Zerfallskonstante* dos alemães e *radioactive constant* dos ingleses.

ou

$$-\frac{dc}{dt} = \lambda c \quad (7)$$

que reproduz a fórmula (4) e que autoriza a concluir que: o número de átomos que se destrói na unidade de tempo nas transformações radioactivas é sempre a mesma fracção  $\lambda$  do número de átomos presentes.

Pondo

$$\theta = \frac{1}{\lambda}$$

a constante  $\theta$ , terá pelo que foi visto, as dimensões de um tempo. A este tempo chama-se *vida média*<sup>1</sup> do átomo e a sua significação pode-se deduzir pelo processo seguinte:

Entre todos os átomos da mesma espécie que existem num determinado instante, há alguns que são destinados a desintegrar-se dentro de um tempo breve, outros que se conservarão inalterados durante um tempo muito longo conforme a lei exponencial da fórmula (7); quere dizer que a cada átomo corresponde uma duração de vida diferente e individual a partir de um certo instante. Tôdas estas durações são compreendidas entre os tempos 0 e  $\infty$ : se calcularmos a média arimética de tôdas estas durações ou vidas individuais, esta média será dada por

$$\theta = \frac{1}{\lambda}$$

De facto se são  $c_0$  os átomos existentes no início dos tempos os átomos existentes no tempo  $t$  serão:

$$c = c_0 e^{-\lambda t}$$

e no tempo  $t + dt$  serão

$$c_0 e^{-\lambda t} - dc = c_0 e^{-\lambda t} - \lambda c_0 e^{-\lambda t} dt,$$

---

<sup>1</sup> *Mittlere Lebensdauer* dos alemães; *average life* dos ingleses.

e o número  $N$  de átomos que se desintegram no intervalo de tempo compreendido entre  $t$  e  $t + dt$  será dado por

$$N = \lambda c_0 e^{-\lambda t} dt.$$

e cada átomo terá tido uma vida igual a  $t$ .

Multiplicando  $N$  por  $t$  obter-se há a soma das durações dos átomos transformados no intervalo de tempo compreendido entre  $t$  e  $t + dt$ , sendo

$$Nt = t \cdot \lambda c_0 e^{-\lambda t} dt.$$

Somando da origem dos tempos até a duração do último átomo, isto é, desde  $t = 0$ , até  $t = \infty$ , temos

$$S = \int_0^{\infty} t \lambda c_0 e^{-\lambda t} dt$$

e a duração média de cada átomo será

$$\theta = \frac{S}{c_0} = \int_0^{\infty} \lambda t e^{-\lambda t} dt.$$

Este integral é da forma

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-mx} dx,$$

que se sabe calcular por partes, para  $m$  e  $n$  inteiros e positivos, sendo

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-mx} dx = \frac{1}{m} n!.$$

No nosso caso  $mx = \lambda t$ ,  $n = 1$ , e será

$$\int_0^{\infty} \lambda t e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda}.$$

ou

$$\theta = \frac{S}{c_0}$$

c. q. d.

Substituindo na fórmula (6)  $\lambda$  pelo seu valor  $\frac{1}{\theta}$  tem-se

$$c = c_0 e^{-\frac{t}{\theta}} \quad (8)$$

e para  $t = \theta$  será

$$c = c_0 e^{-1}$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2.718...} = 0,36788...$$

resultado que nos diz ser a *vida média*  $\theta$  o tempo necessário para a massa dum elemento radioactivo se tornar igual a cerca de 37% da que era inicialmente.

Costuma-se considerar também outra constante característica das desintegrações radioactivas, chamada *periodo*  $T^1$ . O periodo representa o tempo necessário para a massa dum elemento radioactivo se tornar metade da que era inicialmente.

Para determinar a relação que existe entre o periodo  $T$  e as outras duas constantes  $\lambda$  e  $\theta$  basta pôr em (6)

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad t = T$$

será

$$e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$$

$$-\lambda T = \log \frac{1}{2}$$

$$\lambda T = \log 2$$

$$T = \frac{1}{\lambda} \log 2 = \frac{1}{\lambda} \cdot 0,69315$$

$$= \theta \cdot 0,69315$$

e as três constantes  $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $T$  estão portanto ligadas entre si pelas

<sup>1</sup> *Halbwertzeit* dos alemães.

relações

$$\lambda = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1} \cdot 0,69315$$

$$\theta = \frac{1}{\lambda} = 1,4428 \cdot T$$

$$T = \frac{1}{\lambda} \cdot 0,69315 = 0,69315 \cdot \theta$$

34. — *O equilíbrio radioactivo.* — Em consequência da desagregação sucessiva dos elementos radioactivos, obtêm-se séries de elementos que vão aumentando de número com o tempo, até que não se tenha um produto final não radioactivo.

Se agora se consideram dois elementos sucessivos duma série, diz-se que eles têm atingido o estado de *equilíbrio radioactivo* quando a quantidade de átomos produzidos pelo elemento-pai compensa em cada instante exactamente a quantidade de átomos que se vão destruindo no elemento-filho. Se indicarmos portanto por  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$  as quantidades de átomos dos elementos sucessivos duma série radioactiva, diremos que eles se encontram em equilíbrio quando obedecem à condição:

$$\lambda_1 Q_1 = \lambda_2 Q_2 = \lambda_3 Q_3 = \dots = \text{constante}$$

onde  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$  são as constantes radioactivas dos elementos da série respectiva.

Deduz-se que quando se dá o equilíbrio radioactivo é também:

$$\begin{aligned} Q_1 : Q_2 : Q_3 : \dots &= \frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} : \frac{1}{\lambda_3} : \dots \\ &= \theta_1 : \theta_2 : \theta_3 : \dots \\ &= T_1 : T_2 : T_3 : \dots \end{aligned}$$

isto é: *as quantidades relativas dos átomos dos elementos da série no estado de equilíbrio estão em razão inversa das suas constantes*

*radioactivas e em razão directa das suas vidas médias e dos seus periodos.*

Quanto se dá nas séries radioactivas presta-se para uma comparação hidrodinâmica: consideremos uma série de recipientes cilíndricos, colocados um por cima do outro, comunicando cada um com o imediatamente inferior por um tubo adaptado ao fundo do recipiente. A secção transversal dos recipientes é igual para todos, ao passo que é diferente a dos tubos.

No recipiente que está colocado mais alto se faça chegar uma corrente constante de líquido. À medida que êste líquido cai no recipiente, vai passando em parte, pelo tubo do fundo, no recipiente inferior e a velocidade de saída, como depende, além da secção do tubo, da altura do líquido, irá crescendo até chegar a uma altura em que a velocidade é tal que o líquido que entra no recipiente compensa exactamente o líquido que sai. O fenómeno repetir-se há nos recipientes que seguem, e *depois de um certo tempo* todos os recipientes atingirão êste *estado de regimen* pelo qual, sendo a quantidade de líquido recebida igual à emitida, as quantidades de líquido que cada um dêles contém se manterá constante.

As quantidades de líquido contidas nos recipientes successivos corresponde, nas séries de transformações radioactivas, o número de átomos dos elementos da série. A saída pelos tubos de um para outro recipiente corresponde à transformação de um elemento noutro, sendo o diâmetro do tubo proporcional à rapidez da transformação. Como nas transformações radioactivas a quantidade de substância transformada é proporcional à massa existente, assim nos recipientes a quantidade de líquido que atravessa os tubos é proporcional a altura do líquido, e portanto à sua quantidade. Ao estado de regimen na série dos recipientes corresponde o equilíbrio radioactivo na série das substâncias radioactivas.

35. — *Determinação das constantes.* — A determinação das constantes radioactivas é possível por via directa, só quando a substância se transforma com uma rapidez nem demasiado grande, nem demasiado pequena. Assim podem-se determinar directamente as constantes da emanação do rádio, bastando determinar



durante um certo tempo a sua queda de actividade: ver-se há que ela diminui de metade em  $3^d,85$  de onde

$$\begin{aligned} T &= 3^d,85 &= 0^h,924 \times 10^2 &= 5^m,55 \times 10^3 &= 3^s,33 \times 10^5 \\ \theta &= 5^d,55 &= 1^h,33 \times 10^2 &= 8^m,00 \times 10^3 &= 4^s,80 \times 10^5 \\ \lambda &= 0,180 d^{-1} = 7,50 \times 10^3 h^{-1} = 1,25 \times 10^{-4} m^{-1} = 2,08 \times 10^6 s^{-1}. \end{aligned}$$

O método directo torna-se porém impossível nos casos em que o decréscimo da actividade é muito lento como é, por exemplo, o caso do urânio e do rádio, ou quando é muito rápido como é, por exemplo, no Ac A. Nestes casos chega-se à determinação por medidas indirectas.

Por exemplo a constante radioactiva do rádio pode-se determinar tomando como ponto de partida o número de partículas  $\alpha$  que êle emite. Como a cada partícula  $\alpha$  corresponde um átomo transformado, obtém-se desta maneira o número  $\frac{dN}{dt}$  de átomos transformados na unidade de tempo. O número N de átomos presentes deduz-se da massa de rádio empregada e da constante de AVOGADRO, visto conhecer-se o pêso atómico do rádio. Da relação

$$\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

deduz-se  $\lambda$ :

Número de partículas  $\alpha$  emitidas num segundo por 1 gr. de

$$\text{Ra} = 3,72 \times 10^{10}.$$

Número de AVOGADRO (número de átomos contidos num grama-molécula) =  $6,07 \times 10^{23}$ .

Pêso atómico do Ra = 226.

$$\text{Número de átomos contidos num gr. de Ra} = \frac{6,07 \times 10^{23}}{226} = 2,70 \times 10^{21}$$

$$\lambda = \frac{3,72 \times 10^{10}}{2,70 \times 10^{21}} = 1,38 \times 10^{-11} \text{ sec}^{-1}.$$

Um método indirecto para a determinação de  $\lambda$  é fornecido

pela relação de Geiger e Nuttall (*Phil. Mag.*, t. 22, p. 613, 1911; t. 23, p. 439, 1912; t. 24, p. 647, 1912) em virtude da qual o percurso duma partícula  $\alpha$  no ar cresce com o diminuir do período. De facto pondo em abscissas os log. dos percursos e em ordenadas os log. do período ou de  $\lambda$ , obtêm-se pontos que, para cada série radioactiva, estão colocados sôbre uma recta, sendo as rectas que correspondem às três séries sensivelmente paralelas.

Como o percurso da partícula  $\alpha$  está em relação directa com a sua velocidade inicial, vê-se que *quanto maior fôr o percurso e portanto a velocidade inicial da partícula  $\alpha$  tanto mais breve é à vida média da substância que a emite e tanto menor é a estabilidade do átomo correspondente.*

A relação de GEIGER e NUTTALL pode ser representada pela fórmula

$$\log \lambda = A + B \log R,$$

onde A e B são duas constantes <sup>1</sup>, R o percurso, o qual está ligado à velocidade inicial  $v$  pela equação de GEIGER (*Proc. Roy. Soc. A*, t. 83, p. 505, 1910),

$$v^3 = aR$$

onde  $a$  é uma constante.

SWINNE (*Phys. Zeitschr.*, t. 13, p. 14, 1912; t. 14, p. 142, 1913) substitui a relação de GEIGER e NUTTALL pela outra:

$$\log \lambda = a + b \cdot v^n$$

onde  $a$  e  $b$  são duas constantes e  $n$  é igual a 1 ou 2, sendo  $n = 1$  mais de acôrdo com os resultados da experiência <sup>2</sup>.

Parece que uma relação análoga existe entre as constantes radioactivas e a velocidade de emissão das partículas  $\beta$  (SWINNE, *ibidem*) <sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Para a série do U é  $A = 37,7$ ,  $B = 53,9$ ; para a série do Th é  $A = -37,0$ ,  $B = 51,5$ ; para a série do Ac é  $A = -34,7$ ,  $B = 47,1$ .

<sup>2</sup> Para a série do U é  $a = -79,5$ , para a série do Th é  $a = -80,7$ , para a série do Ac é  $a = -82,7$ ;  $b$  é igual a 42,5.

<sup>3</sup> Admitindo que a relação GEIGER-NUTTALL seja geral, calculando o

Outro método pode servir para determinar  $\lambda$  e é baseado sobre as relações que definem o equilíbrio radioactivo (§ 34). Por exemplo, o urânio, no seu estado de equilíbrio radioactivo encontra-se acompanhado por toda a série dos produtos que dêle derivam. Neste estado, a cada átomo de U que se transforma, corresponde um átomo de cada um dos elementos da série, que também se transforma.

Consideremos dois elementos da série dos quais se conheça a relação  $\frac{Q_1}{Q_2}$  entre as quantidades existentes e em equilíbrio, sejam  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  as relativas constantes radioactivas, vemos que será

$$\lambda_2 = \frac{Q_1}{Q_2} \lambda_1$$

portanto se se conhece  $\lambda_1$  se deduz o valor de  $\lambda_2$ . Assim para determinar o valor de  $\lambda$  para o urânio pode-se partir da relação de BOLTWOOD  $\frac{Q_{Ra}}{Q_U}$  e do valor  $\lambda_{Ra}$  obtido neste mesmo §. Pela relação de BOLTWOOD é

$$\frac{Q_{Ra}}{Q_U} = 3,34 \times 10^{-7}$$

$$\lambda_{Ra} = 1,38 \times 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$$

portanto

$$\begin{aligned} \lambda_U &= \frac{Q_{Ra}}{Q_U} \lambda_{Ra} = 3,34 \times 10^{-7} \times 1,38 \times 10^{-11} \text{ sec}^{-1} \\ &= 4,6 \times 10^{-18} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

de onde se deduzem depois os valores de T e de  $\theta$ .

No caso de transformações rapidísimas recorre-se às vezes a um método directo que convém, pelo menos, mencionar. O

período que corresponde à emissão duma partícula de muito curto percurso (p. e. de 1 cm.) vê-se que êle é tão longo, que a actividade correspondente será demasiado pequena para poder-se apreciar pelos meios de que dispomos. Os percursos até hoje observados vão desde 2<sup>cm</sup>,5 até 8<sup>cm</sup>.

corpo é projectado no momento da sua produção sôbre um disco em rotação, cuja região activada vem a passar pouco tempo depois pelos aparelhos de medida. Da velocidade de rotação do disco pode-se deduzir a lei do decréscimo da actividade do produto.

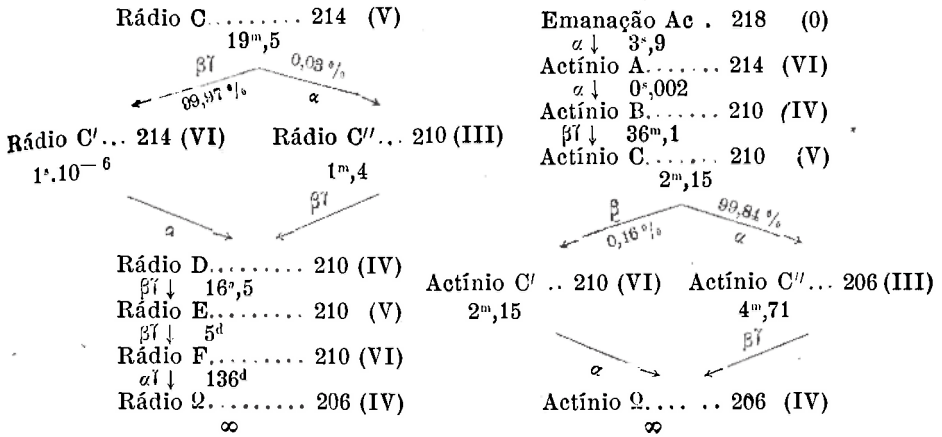
36. — *As familias radioactivas.* — Os elementos radioactivos até hoje determinados são quarenta e são todos sólidos se se tiram as três emanações do rádio, do tório e do actínio. A classificação mais natural é aquela que os dispõe na ordem da sua successiva produção, com que se obtêm as chamadas *familias* ou *séries radioactivas*.

Todos os elementos radioactivos têm como gerador primitivo o urânio ou o tório, de maneira que sob êste aspecto as famílias radioactivas são duas: a do U e a do Th. Mas a série do U contém uma série lateral que dá os produtos do Ac.

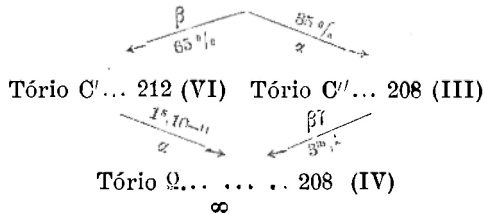
A tabela seguinte dá os elementos radioactivos na sua ordem de geração, estando indicado o periodo T em anos, dias, minutos ou segundos (*a.*, *d.*, *m.*, *s.*) e o pêso atômico de cada um dêles.

### Familias radioactivas

<p>Urânio I. .... 238 (VI)  <math>\alpha</math> ↓ 4<sup>a</sup>,67.10<sup>9</sup>            Urânio X<sub>1</sub>. .... 234 (IV)  <math>\beta\gamma</math> ↓ 24<sup>d</sup>,6            Urânio X<sub>2</sub>. .... 234 (V)  <math>\beta\gamma</math> ↓ 1<sup>m</sup>,15            Urânio II. .... 234 (VI)</p>	<p>Urânio Y. .... 230 (IV)  <math>\beta</math> ↓ 1<sup>d</sup>,04            Protactínio .... 230 (V)  <math>\alpha</math> ↓ 1<sup>a</sup>,2.10<sup>4</sup>            Actínio. .... 226 (III)  <math>\beta</math> ↓ 20<sup>a</sup>            Radioactínio. .... 226 (IV)  <math>\alpha\beta\gamma</math> ↓ 19<sup>d</sup>,5            Actínio X. .... 222 (II)</p>
<p>2,10<sup>6</sup></p> <p style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span style="text-align: center;"> <math>\alpha</math>            90%         </span> <span style="text-align: center;"> <math>\alpha</math>            4%         </span> </p>	
<p>Iónio. .... 230 (IV)  <math>\alpha\gamma</math> ↓ 6<sup>a</sup>,9.10<sup>4</sup>            Rádio. .... 226 (II)  <math>\alpha\beta\gamma</math> ↓ 1690<sup>a</sup>            Emanação Ra. ... 222 (0)  <math>\alpha</math> ↓ 3<sup>d</sup>,85            Rádio A. .... 218 (VI)  <math>\alpha</math> ↓ 3<sup>m</sup>            Rádio B. .... 214 (IV)  <math>\beta\gamma</math> ↓ 26<sup>m</sup>,8</p>	<p>Actínio. .... 226 (III)  <math>\beta</math> ↓ 20<sup>a</sup>            Radioactínio. .... 226 (IV)  <math>\alpha\beta\gamma</math> ↓ 19<sup>d</sup>,5            Actínio X. .... 222 (II)</p>



- Tório ..... 232 (IV)  $\alpha \downarrow 1^s,31 \cdot 10^{10}$
- Mesotório 1..... 228 (II)  $\beta \downarrow 6^s,7$
- Mesotório 2..... 228 (III)  $\beta\gamma \downarrow 6^s,2$
- Radiotório. .... 228 (IV)  $\alpha\beta \downarrow 2^s,02$
- Tório X..... 224 (II)  $\alpha \downarrow 3^d,64$
- Emanação Th... 220 (0)  $\alpha \downarrow 54^s$
- Tório A ..... 216 (VI)  $\alpha \downarrow 0^s,14$
- Tório B... .. 212 (IV)  $\beta\gamma \downarrow 10^s,6$
- Tório C..... 212 (V)  $60^m$



37. — *Os radioelementos e o sistema periódico.* — Todos os elementos radioactivos têm pesos atômicos elevados, compreendidos entre 207 e 228, portanto todos devem encontrar lugar, na tabela de MENDELEJEFF, entre o Tálío e o Urânio. O facto de as

vagas da tabela serem dez, e os elementos a colocar serem quarenta, constituiu uma incompatibilidade até que não foi descoberta a existência dos *isotopos* (§ 25), isto é, de corpos que ocupam o mesmo lugar na tabela periódica e que possuem a mesma carga nuclear ou, o que é o mesmo, idêntico número atômico. Os isotopos serão portanto substâncias idênticas sob o ponto de vista químico e espectroscópico e inseparáveis por via química, têm porém pêso e estabilidade atômica diferentes. Fica então a ser unicamente o número atômico a propriedade que determina o lugar dos elementos na tabela periódica.

Os grupos de corpos isotopos constituem as chamadas *pleiadas* de FAJANS, que são registadas para os elementos radioactivos na tabela seguinte:

Tabela dos radioelementos

Peso atôm.	0 (VIII)	I	II	III	IV	V	VI	VII	Peso atôm.
197	-	(Au 79)	-	-	-	-	-	-	197
200	-	-	(Hg 80)	-	-	-	-	-	200
204	-	-	-	(Tl)...	-	-	-	-	204
206	-	-	-	-	Ra Q...	-	-	-	206
(206)	-	-	-	$\beta$ Ac C''	Ac D...	-	-	-	(206)
207	-	-	-	-	(Pb)...	-	-	-	207
208	-	-	-	$\beta$ Th C''	Th Q...	Bi.....	-	-	208
210	-	-	-	$\beta$ Ra C''	$\beta$ Ra Q...	$\beta$ Ra E...	$\alpha$ Ra F...	-	210
(210)	-	-	-	-	$\beta$ Ac B...	$\alpha\beta$ Ac C...	$\alpha$ Ac C'...	-	(210)
212	-	-	-	-	$\beta$ Th B...	$\alpha\beta$ Th C...	$\alpha$ Th C'...	-	212
214	-	-	-	-	$\beta$ Ra B...	$\alpha\beta$ Ra C...	$\alpha$ Ra C'...	84	214
(214)	-	-	-	-	-	-	$\alpha$ Ac A...	-	(212)
216	-	-	-	-	-	-	$\alpha$ Th A...	-	216
218	-	-	-	-	-	-	$\alpha$ Ra A...	-	218
(218)	$\alpha$ Em Ac	} 86	-	-	-	-	-	-	(218)
220	$\alpha$ Em Th		-	-	-	-	-	-	220
222	$\alpha$ Em Ra		-	-	-	-	-	-	222
(222)	-	-	$\alpha$ Ac X...	-	-	-	-	-	(222)
224	-	-	$\alpha$ Th X...	-	-	-	-	-	224
226	-	-	$\alpha$ Ra.....	88	-	-	-	-	226
(226)	-	-	-	$\beta$ Ac.....	$\alpha$ Ra Ac.	-	-	-	(226)
228	-	-	( $\beta$ ) Ms Th <sub>1</sub> .	( $\beta$ ) Ms Th <sub>2</sub>	$\alpha$ Ra Th.	-	-	-	228
230	-	-	-	-	Io.....	-	-	-	230
(230)	-	-	-	-	$\beta$ UY.....	} 90	-	-	(230)
232	-	-	-	-	$\alpha$ Th.....		$\alpha$ Pa.....	-	-
234	-	-	-	-	$\beta$ UX <sub>1</sub> ...	$\beta$ UX <sub>2</sub> ...	} 92	-	234
238	-	-	-	-	-	-		$\alpha$ UI.....	-

Para estabelecer as analogias químicas dos elementos radio-activos dos quais não é possível dispor senão de quantidades mínimas recorre-se ao método do *arrastamento pelos compostos isomorfos*. Consiste este método em fazer cristalizar soluções de sais metálicos na presença de um sal do elemento radioactivo e observar, pelos processos electrométricos, se a actividade fica toda concentrada nas águas mães, ou se ela fica distribuída entre as águas mães e os cristais obtidos. No primeiro caso o elemento radioactivo não tem nenhuma analogia com o elemento do sal cristalizado, no segundo caso há isomorfismo e o elemento deve classificar-se no grupo ao qual pertence o metal do sal empregado.

Na tabela seguinte estão dispostos os elementos radioactivos com o elemento do qual seguem as reacções químicas:

Ra E, Ra C, Th C, Ac C' seguem as reacções do bismuto.

Ra Q, Ra B, Th B, Ac E seguem as reacções do chumbo.

Th, Ra C'', Th D, Ac B seguem as reacções do tálio.

Po (Ra F), Ra A, Th A, Ac A, Ra C', Th C', Ac C', seguem, mas não identicamente, as reacções do telúrio.

Em Ra, Em Th, Em Ac seguem, mas não identicamente, as reacções do xenon.

Ra, Ms Th<sub>1</sub>, Th X, Ac X seguem, mas não identicamente, as reacções do bário.

Ac, Ms Th<sub>2</sub>, seguem, mas não identicamente, as reacções do lantano.

UX<sub>2</sub> (Brevio) segue as reacções de tantálio.

A classificação dos radioelementos na tabela periódica foi facilitada pela descoberta feita contemporaneamente e independentemente por FAJANS e SODDY da *lei de deslocação* (FAJANS: *Phys. Zeitschr.*, t. 14, p. 131 e 136, 1913; SODDY: *Chem. News*, t. 107, p. 97, 1913; *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik*, t. 10, p. 188, 1913) que pode-se enunciar dizendo: 1) *Nas transformações radioactivas que resultam da emissão de raios  $\alpha$  o elemento desloca-se de duas casas no sentido dos pesos atômicos decrescentes, isto é, o número atômico baixa de duas unidades.* 2) *Nas transformações que resultam da emissão de raios  $\beta$  o elemento desloca-se duma casa no*



*sentido dos pesos atómicos crescentes, portanto o seu número atómica aumenta de uma unidade.*

Observamos imediatamente que esta lei da deslocação é uma confirmação da igualdade entre o número atómico e a carga nuclear, quando se admita que as partículas  $\alpha$  e  $\beta$  emitidas pelos corpos radioactivos provêm do núcleo. De facto como uma partícula  $\alpha$  leva duas cargas eléctricas elementares positivas, separando-se do núcleo fará baixar, com a carga, o número atómico de duas unidades, a que corresponde a deslocação de duas casas da tabela no sentido dos pesos atómicos decrescentes. Quando o núcleo emite uma partícula  $\beta$ , perde uma carga eléctrica elementar negativa, portanto a sua carga sobe de uma unidade positiva e portanto subirá o seu número atómico de um, ao que corresponde, na tabela, uma deslocação de uma casa no sentido dos pesos atómicos crescente. Assim da tabela vê-se que p. e. na série do urânio

o UI	= 92	emite uma partícula $\alpha$	e produz o				
UX <sub>1</sub>	= 90	que emite uma partícula $\beta$	e produz o				
UX <sub>2</sub>	= 91	»	»	»	»	»	»
UII	= 92	»	»	»	$\alpha$	»	»
Io	= 90	»	»	»	$\alpha$	»	»
Ra	= 88	»	»	»	$\alpha$	»	»
Em	= 86	»	»	»	$\alpha$	»	»
Ra A	= 84	»	»	»	$\alpha$	»	»
Ra B	= 82	»	»	»	$\beta$	»	»
Ra C	= 82	etc.					

# Investigação toxicológica de estricnina em um vinho suspeito

(Vila Nova de Cerveira)

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA  
e DR. RICARDO GOMES DA COSTA

Em Setembro de 1892 fomos incumbidos pela justiça do exame toxicológico de um vinho suspeito, enviado da comarca de Vila Nova de Cerveira.

Do respectivo relatório que enviámos à justiça extractámos a parte que respeita à análise química, e à investigação do alcalóide.

\*

I. — *Análise geral do vinho.* — O vinho occupava pròximamente o volume de 360 c. c. Tinha gôsto muito amargo.

A análise química, feita segundo os métodos ordinários, deu os seguintes resultados:

Densidade a 23° . . . . .	0,998
Álcool em volume % . . . . .	6,5
Extracto, sêco a 100°, por litro . . . . .	13 <sup>gr</sup> ,900
Cinzas, por litro . . . . .	2,950
Acidez expressa em H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> , por litro . . . . .	5,512.

O vinho tinha bastante depósito que examinámos ao microscópio; mas êste exame não nos forneceu indicações dignas de menção.

O gôsto pronunciadamente amargo, que notámos no vinho, levou-nos a proceder à investigação dos alcalóides, principiando pela estricnina.

II. — *Extracção do alcalóide.* — Para isso tomámos 200 c. c do vinho, que tinha reacção ácida, e agitámo-los repetidas vezes com o dôbro do seu volume de éter sulfúrico. Depois decantámos o éter e juntámos bicarbonato de soda ao vinho até êste tomar reacção alcalina; em seguida agitámos o vinho repetidas vezes com o dôbro do seu volume de éter; e êste, depois de decantado, foi evaporado a banho-maria, a baixa temperatura. O resíduo da evaporação foi adicionado de um pouco de ácido sulfúrico muito diluído e a solução, depois de filtrada foi evaporada de novo a baixa temperatura. O resíduo desta evaporação era escuro e tinha gôsto muito amargo.

III. — *Character alcalóidico do resíduo. Reacções da estricnina.* — Com êste resíduo obtivémos as seguintes reacções:

1.<sup>a</sup> Tratado pelo ácido sulfúrico concentrado e bicromato de potássio, observámos imediatamente uma côr azul que bem depressa se tornou violeta, e depois vermelho-cereja. Estas côres eram perfeitamente nítidas.

2.<sup>a</sup> Dissolvemos um pouco do resíduo em água acidulada por ácido clorídrico e pelo líquido, depois de filtrado, fizémos passar algumas bôlhas de cloro gazoso. Formou-se imediatamente um precipitado branco.

3.<sup>a</sup> Um pouco de resíduo, dissolvido em água, deu com o cloreto de platina um precipitado amarelado, pouco solúvel no éter e no álcool.

4.<sup>a</sup> O tanino produziu um precipitado branco.

5.<sup>a</sup> O cloreto de ouro deu um precipitado amarelado, facilmente solúvel no álcool.

6.<sup>a</sup> O iodeto de potássio iodado produziu um precipitado côr de qnermes, solúvel no álcool.

Como o resíduo estava ainda impuro, procurámos purificá-lo, a fim de repetirmos as reacções acima mencionadas, sôbre o resíduo purificado.

IV. — *Purificação do resíduo.* — Para purificar o resíduo, dissolvemo-lo numa pequena quantidade de água: a solução, depois de filtrada, tinha uma côr mui levemente amarelada. Depois de a tornarmos alcalina com algumas gôtas de amoníaco, agitámo-la

repetidas vezes com três vezes o seu volume de benzol puro. Por evaporação do benzol a banho-maria, obtivemos um pequeno resíduo branco.

Sobre este resíduo, assim purificado, repetimos então as reacções acima indicadas, e obtivemos os mesmos resultados.

Ora, tôdas aquelas reacções se produzem com a estriçnina e as duas primeiras são características dêste alcalóide.

V. — *Experimentação fisiológica.* — A existência da estriçnina foi confirmada pela experimentação fisiológica.

Por meio duma seringa de PRAVAZ, injectámos na côxa duma rã um pouco do resíduo dissolvido em uma pequena quantidade de água, levemente acidulada com ácido sulfúrico.

A experiência começou às 4 horas e 19 minutos. Às 4 horas e 32 minutos começaram a manifestar-se bruscamente as convulsões tetânicas e todos os fenómenos que caracterizam o tétano estriçnínico, como se acha descrito na obra de TARDIEU, *Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement*, Paris, 1875, págs. 1129 e 1130. Às 4 horas e 35 minutos a rã estava morta.

*Conclusão.* — O vinho suspeito, submetido ao nosso exame, estava intoxicado com estriçnina.

Pôrto, 30 de Setembro de 1892.

# Resumo do caso médico-legal — Gonçalves

(Pôrto)

Erro farmacêutico.

Estricnina em vez de santonina nuns pós vermífugos

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

## I

Não é coisa para causar espanto, nos anais da toxicologia portuguesa, a investigação e descoberta dos alcalóides vegetais em casos de envenenamento. Das estatísticas publicadas no *Instituto*, de Coimbra <sup>1</sup>, consta que os peritos encarregados, naquela cidade, das análises toxicológicas, no período de 1859 a 1871, os srs. drs. F. A. ALVES e SERRA DE MIRABEAU, determinaram num caso, a atropina, que foi extraída de um decocto de folhas de beladona <sup>2</sup>, e num outro caso, a estriçnina. Desta última investigação encontra-se, no jornal já citado, um extracto <sup>3</sup>, no qual são apontados os métodos que foram usados para descobrir aquelle alcalóide em vísceras suspeitas, métodos entre os quais figura o de STAS.

Anteriormente a esta época, encontramos na mesma revista, notícia de um exame toxicológico de vísceras, realizado pelo sr. dr. COSTA SIMÕES, por 1856, em que êste distinto homem de sciência procurou determinar a presença dos alcalóides em matéria suspeita <sup>4</sup>, pelo mesmo método de STAS, que tinha sido pu-

---

<sup>1</sup> Vide o *Instituto*, jornal scientifico e literário, vol. xv. Coimbra, 1872, págs. 53 a 56.

<sup>2</sup> *Idem*, vol. xi, págs. 149 e 150.

<sup>3</sup> *Idem*, vol. xiii. Coimbra, 1866, págs. 58 e 59.

<sup>4</sup> *Idem*, vol. iv, págs. 259 e 260, 267 e 268.

blicado, quatro anos antes, pelo seu autor, a propósito da notabilíssima investigação médico-legal no processo Bocarmé.

De alguns relatórios publicados no *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana*, resulta também que era corrente nas investigações médico-legais realizadas pelos peritos dessa sociedade, os srs. dr. JOAQUIM JOSÉ ALVES e MANUEL VICENTE DE JESUS, o emprêgo do referido método para a determinação dos venenos orgânicos. Citarei, entre outros relatórios, o que tem a data de 2 de Abril de 1859 e se refere às vísceras do cadáver de Manuel Brás Alegria, e o de 20 de Novembro de 1871, que diz respeito às matérias suspeitas do cadáver de D. Maria Higina Gonçalves do Rêgo <sup>1</sup>.

Têm sido até agora muitíssimo raros entre nós os envenenamentos determinados por meio dos alcalóides, podendo-se dizer que os venenos mais usados pelos suicidas ou pelos criminosos são o arsénio e o fósforo.

Em Inglaterra e na França, depois que os métodos de investigação dos venenos minerais se aperfeiçoaram, tem recorrido os criminosos a outros tóxicos, e, no grupo dos alcalóides, à estriçnina. Em Inglaterra especialmente, onde se pode adquirir com a maior facilidade o *Battle's vermin killer*, veneno para ratos, na composição do qual figura aquele enérgico alcalóide, é a estriçnina bastante usada, e o número de crimes e suicídios de que tem sido agente, muito considerável. Das estatísticas apura-se que 45 % dos suicídios em Inglaterra são cometidos por meio da estriçnina; em França, a proporção é muito mais baixa, de 18 a 20 %.

A estriçnina tem tido também parte importante na estatística dos envenenamentos cometidos por accidentes e erros farmaceuticos. Os accidentes são determinados na maior parte pelo exagêro das doses de estriçnina, aplicada como medicamento. Os erros farmacêuticos são devidos, coisa notável, na quási totalidade à troca da santonina, aplicada como vermífugo, pela estriçnina, troca que se explica por uma similhaça de nomes. Mais

---

<sup>1</sup> *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana*, 6.<sup>a</sup> série, tom. 3.<sup>o</sup>, 1872, pags. 61 a 64.

de 12 0/0 dos envenenamentos pela estriçnina se explicam por esta forma (MEHAUTÈ).

No *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana* encontramos também a notícia de muitos acidentes e casos fataes, determinados por uma mistura de santonina com calomelanos, vendida numa farmácia do Rio de Janeiro (rua da Carioca, n.º 113). A análise demonstrou que essa santonina continha estriçnina.

Eu mesmo, trabalhando há doze anos com os srs. J. PINTO DA AZEVEDO e I. F. MOURA, tive ocasião de aplicar os métodos de investigação dos alcalóides num caso que causou alguma sensação no Pôrto, porque diz respeito ao falecimento de uma criança, determinado por um êrro semelhante no aviamento de uma receita.

A raridade de tais casos entre nós e a analogia que tem aquele a que acima nos referimos com um outro que lemos numa publicação recente, e foi observado pelo dr. M. G. TOURDES, professor de medicina legal na Faculdade de Nancy, referente a uma criança de sete anos de idade, residente em Koenigshoffen (perto de Strasburgo), levam-me a publicar o resumo do que eu estudei.

O caso narrado pelo professor de Nancy foi também fatal. Teve por causa a troca da santonina pela estriçnina, em pastilhas vermífugas. A análise permitiu reconhecer, com tôda a evidência, a presença da estriçnina no resto das pastilhas. Os sintomas observados durante a moléstia da criança fizeram suspeitar que a troca de medicamentos se tinha dado; o exame toxicológico das vísceras não forneceu indicações suficientes para se poder afirmar a presença daquele alcalóide; contudo, as circunstâncias de facto, a presença da estriçnina nas pastilhas que restavam, a aparição subitânea dos accidentes depois que a criança tomou o medicamento, a natureza dos sintomas absolutamente característicos, o género de morte, a rapidez do termo fatal e os resultados da autópsia, não deixaram dúvida alguma a respeito do envenenamento pela estriçnina.

Circunstâncias semelhantes se deram no que vamos narrar.

Pelo resumo se poderá apreciar o modo como os peritos compreenderam o problema toxicológico, e a circunspecção com que se houveram nas conclusões.

## II

O menor J., filho de J. A. Gonçalves, morador na rua de Santo António, da cidade do Pôrto, tendo seis anos de idade incompletos, apresentava sintomas que levaram a crer a existência de vermes intestinais. No dia 1 de Agosto de 1878, cêrca do meio-dia, o médico, dr. L. TORRES, conversando com o pai do menor e ouvindo dêle a afecção da criança, receitou um pó vermífugo, cuja composição era a seguinte:

Santonina . . . . .	} ãã . . . . .	5 centigramas.
Calomelanos . . . . .		
Ruibarbo em pó finíssimo . . . . .		1 decigrama.

Mande em uma cápsula de hóstia e como esta mais duas.  
Uma cápsula de manhã cedo, tres dias seguidos.

*Pôrto, 15-8-78.*

O pai mandou aviar a receita no mesmo dia à farmácia R. Na noite dêsse dia saiu o menor com seu pai para fora de casa e recolheu seria meia-noite. Nesta ocasião foi dada à criança a primeira dose do medicamento que tinha vindo da farmácia R. Passados apenas dois minutos, o menino achou-se muito incomodado, teve depois convulsões fortíssimas e ficou todo hirto. É chamado imediatamente o médico da família, o dr. F. J. DE SOUSA LOUREIRO, mas os seus esforços foram impotentes para salvar a criança, que faleceu cêrca das duas horas e meia da noite. O médico, dr. L. TORRES, avisado do falecimento da criança com sintomas que julgou serem característicos dos envenenamentos pela estriecinina e suspeitando ter-se dado uma troca no medicamento, no mesmo dia da morte da criança, pelas nove horas da manhã, fez lacrar a receita que tinha formulado e parte do medicamento que restara, na presença de testemunhas e com as formalidades legais, para mais tarde se proceder à análise no mesmo medicamento. O farmacêutico R. era desde muitos anos amigo íntimo de J. A. Gonçalves e êste reputa-o como homem de carácter e honesto, não suspeitando de forma alguma que na



troca do medicamento houvesse intenção criminosa; o medicamento fôra preparado pelo praticante do mesmo farmacêutico R., achando-se êste último na ocasião em que o medicamento se preparava, na rua de Santo António com um tio da vítima. O praticante trocara por descuido e não de propósito, os frascos em que se achavam a santonina e a estriçnina.

### III

**Autópsia.** — A autópsia foi feita no dia 3 de Setembro, dezoito dias depois da morte, no cemitério privativo da freguesia de Santo Ildefonso, no prado do Repouso. O cadáver da criança fôra sepultado em 17 de Agosto em catacumba e encerrado em caixão de chumbo. Praticadas duas pequenas aberturas em sentido oposto, nas extremidades do caixão, saiu por elas um líquido amarelado, gorduroso, e grande porção de gases fétidos. Aberto longitudinalmente em tôda a sua extensão o mesmo caixão de chumbo e o de madeira que estava dentro do primeiro, procederam os peritos à autópsia cujos principais resultados foram os seguintes:

O corpo é o de uma criança do sexo masculino, cujo porte é de 1<sup>m</sup>,20 e representa ter a idade de cinco a seis anos aproximadamente. O corpo flácido e com uma côr denegrida acha-se num estado de putrefacção que indica não ser a morte de data recente. A face estava denegrida, os glóbulos oculares estavam rebentados e deixavam sair um líquido amarelado e fétido; a bôca e o nariz estavam carcomidos; os cabelos, de côr castanho-clara, eram compridos e achavam-se em bom estado. O ventre muito dilatado; o estômago estava mole, friável e aderente aos tecidos circunvizinhos, notando-se na superfície externa uma injeccção vascular que se estendia a todo o intestino. O fígado estava congestionado, tinha côr cinzenta-escura e no corte deixava correr sangue escuro difluente. Vesícula biliar completamente vasia.

Não se fez o exame das vísceras torácicas e da cavidade craniana e vertebral, em consequência do estado adiantado de putrefacção em que se achava o cadáver.

Foram peritos nesta autópsia os srs. drs. J. T. RIBEIRO FORTES e A. A. DA CONTA SAMPAIO.

#### IV

**Análise química.** — As análises químicas foram feitas no laboratório químico da Academia Politécnica e compreenderam duas partes: 1.<sup>a</sup> o exame do medicamento; 2.<sup>a</sup> o exame das vísceras suspeitas.

Os peritos dirigiram-se imediatamente à pesquisa da estri-  
cnina, não só pelo facto dos sintomas que precederam a morte da criança depois da ingestão do medicamento, que foram principalmente as convulsões tetânicas, como também porque não é caso novo o envenenamento pelos pós de santonina, sós ou de mistura com o protocloreto de mercúrio, ou porque aquella substância seja inquinada de estri-  
cnina, ou por se confundirem as duas substâncias por causa da similha-  
ça dos nomes.

Os peritos dando conta do exame do medicamento, expri-  
mem-se assim:

A) *Exame do medicamento.* — «Para indagar se o medica-  
mento continha estri-  
cnina: a) procedemos primeiramente à expe-  
rimentação fisiológica sôbre rans; b) em segundo lugar fizemos o ensaio químico com o fim de confirmar os resultados obtidos na primeira série de experiências. Recorremos primeiramente à investigação fisiológica, por receiámos que a pequena quanti-  
dade de matéria de que dispúnhamos não nos permitisse satisfa-  
tôriamente utilizar os dados químicos; além disso, no caso espe-  
cial de que se trata, o medicamento devia reproduzir nas rans os sintomas tão frisantes e palpáveis observados no menor, o que nos daria certamente elementos para uma conclusão judi-  
ciosa. Sob êste ponto de vista, como diz o professor TARDIEU, êste meio de investigação é precioso, sobretudo quando exe-  
cutado sôbre rans, nas quais uma pequena porção de veneno pode produzir nitidamente a influência tóxica, e onde é fácil observar o tétano característico do envenenamento pela estri-  
cnina.

a) «Primeiramente tomámos porções pròximamente iguais, do medicamento suspeito e de estri-  
cnina pura; para fazermos

em seguida as experiências fisiológicas comparativas, escolhemos tres rãs aprõximadamente da mesma grandeza, cada uma das quais foi lançada num vaso grande de precipitação. Praticámos em tôdas com um bisturi uma incisão pouco profunda na parte interna na coxa e aí por meio de uma vareta de vidro, fizemos uma excavação própria para receber a matéria a examinar. Numa rã introduzimos a estriçnina pura, reduzida a pó finíssimo; na segunda introduzimos uma porção igual de medicamento; nada fizemos na terceira. Dez a quinze minutos depois desta operação, as duas rãs manifestaram sinais evidentes de envenenamento pela estriçnina, indicando-os ainda primeiro a rã à qual fôra propinado o medicamento. Os membros anteriores e posteriores alongaram-se repentinamente com grande tensão, conservaram-se hirtos por algum tempo e foram sede de contracções rápidas e violentas. Êste estado conservou-se por algum tempo para cessar em seguida e continuar com pequenos intervalos de tempo. Tocando com uma vareta de vidro nos membros das mesmas rãs, as contracções manifestaram-se de pronto. Numa palavra, eram tão semelhantes os sintomas apresentados pelas mesmas rãs, que se podia desde logo concluir que o medicamento continha estriçnina em quantidade tal, que a sua presença era nitidamente revelada por êste meio.

« Ainda assim, fez-se uma segunda série de experiências. Dissolvemos partes iguais do medicamento e da estriçnina, em clorofórmio; filtrámos, evaporámos as soluções até à secura e tratámos os resíduos em pequenas cápsulas com álcool ordinário. Iguais porções das soluções assim obtidas foram injectadas por meio da seringa de Pravaz em duas rãs do mesmo tamanho; os mesmos sintomas que na experiência precedente se manifestaram, se bem que um pouco mais tarde, depois da injeção. Tôdas as rãs às quais fôra propinado o veneno e o medicamento estavam mortas, horas depois da experiência. A que não sofrera igual tratamento continuava vivendo no vaso para precipitação, em que fôra lançada.

« *b*) Os ensaios químicos foram também comparativos, quer dizer, as reacções eram primeiro feitas sôbre estriçnina pura e depois repetidas sôbre o medicamento, para se poderem confrontar os resultados.

« Antes de expôr as reacções que fizemos, devemos mencionar uma observação que confirmou os resultados obtidos nas experiências antecedentes. As duas pequenas cápsulas em que falámos, que continham a solução alcoólica de estriçnina pura e do medicamento, ficaram de um dia para o outro no laboratório; evaporara-se nesse tempo todo o álcool nelas contido. Observámos numa e noutra cristais aciculares exactamente da mesma forma; os que provinham da solução do medicamento estavam amarelados em consequência da substância corante do ruibarbo que entrava no mesmo medicamento e que tinha sido arrastada pelos solventes empregados.

« No exame químico usámos dos resíduos, intensamente amargos, existentes nas pequenas cápsulas e com elas fizemos as experiências que vão ser indicadas.

« *Primeira:* — Uma pequena porção destes resíduos, reduzida a pó fino, foi deitada em tampas de cadinho de platina e humedecida com algumas gotas de ácido sulfúrico puro e concentrado, por meio de uma vareta de vidro, e em seguida misturada com uma pequena porção de bicromato de potassa reduzido a pó finíssimo. Agitando a massa com a vareta de vidro o estendendo-a sobre a tampa do cadinho de platina observámos a produção de uma bela cor azul que passava prontamente a violeta, em seguida a vermelha e depois de algum tempo amarela.

« Foi frisante nesta experiência, a mais característica para reconhecer a estriçnina, a similhaça nos fenómenos observados, no resíduo da solução do medicamento e na estriçnina pura.

« *Segunda:* — Repetimos esta experiência sobre uma parte do medicamento, e o resultado foi tão nítido como aquele que se obteve com o resíduo da solução alcoólica do mesmo.

« *Terceira:* — Uma outra porção dos resíduos foi dissolvida em água muito levemente acidulada de ácido clorídrico e a solução obtida tratada por uma corrente lenta de cloro gázoso. A chegada do cloro nas duas soluções determinou a formação de um precipitado branco que se apresentou sob a forma de películas à superfície, acabando por se depositar toda a estriçnina existente no líquido, no estado de triclor-estriçnina. Ao mesmo tempo os líquidos tornaram-se mais ácidos. É ainda uma reacção

característica da estricnina; nenhum alcalóide, além dela, se comporta com o cloro, por este modo.

« *Quarta*: — A solução clorídrica precipitou pelo cloreto de ouro em amarelo-claro; e pelo cloreto de platina, em branco-amarelado.

« Depois destes ensaios não podia haver dúvida de que no medicamento existia a estricnina em quantidade tal, que a sua presença foi nitidamente reconhecida, quer pelos sinais tóxicos da experimentação fisiológica, quer pelos da análise química ».

*B) Exame das vísceras suspeitas.* — No exame das vísceras suspeitas foi seguido o processo de TARDIEU e ROUSSIN<sup>1</sup>. As vísceras começam por ser tratadas com no método STAS: o líquido procedente do tratamento do extracto alcoólico pela água é, porém, precipitado, depois de filtração, pelo soluto de iodeto de potássio iodado (reagente de BOUCHARDAT), que precipita tódá a estricnina. Decanta-se, lava-se o precipitado com água levemente acidulada pelo ácido sulfúrico, e, depois de decantação do líquido, trata-se o precipitado pelo ácido sulfúrico a  $\frac{1}{10}$  e limalha de ferro. No líquido límpido fica então o alcalóide sob a forma salina e põe-se em liberdade tratando-o pela amónia. O precipitado é lavado e séco, e depois tratado pelo álcool, que dissolve a estricnina e a abandona por evaporação.

Numa primeira pesquisa em que se empregou cêrca de metade das matérias suspeitas (estômago, parte dos intestinos e fígado) formou-se pela acção do reagente de BOUCHARDAT um leve precipitado vermelho-cinzento; mas a adição da amónia ao líquido ácido onde devia existir o alcalóide sob forma salina, não deu precipitado apreciável; o álcool, que o deveria dissolver, deixou por evaporação um pequeníssimo resíduo, no qual não foi possível verificar as reacções da estricnina.

Em face deste resultado, os peritos decidiram se a repetir sôbre o resto das matérias suspeitas, que tinham à sua disposição, a investigação da estricnina, pelo mesmo método, modifi-

---

<sup>1</sup> Vid. TARDIEU (AMBROISE) et ROUSSIN (Z.), *Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement*, 2.<sup>o</sup> édition. Paris, 1875, pág. 1099.

cando-o apenas na escolha do solvente, que em vez de ser o álcool, como preceituam TARDIEU e ROUSSIN, foi o clorofórmio <sup>1</sup>, cujo poder dissolvente para a estriçnina é maior.

Nesta análise foi observada, depois da adição da amónia ao soluto sulfúrico do precipitado, a formação de pequenos cristais brancos e brilhantes, que se tornavam mais visíveis quando se agitava o líquido e se observava o tubo de ensaio contra a luz do sol.

O residuo obtido por evaporação do clorofórmio era muito pequeno, e deu apenas para realizar a reacção com o ácido sulfúrico e bicromato de potassa. Obteve-se em pontos uma côr azul-violácea e depois violete fugaz.

Tanto êste character, como a precipitação pela adição da amónia, são indicações de estriçnina; mas os peritos em sua consciência julgaram-nas, de per si sós, insufficientes para afirmarem a existência da estriçnina nas visceras do menor <sup>2</sup>.

## V

Mas aproximando aqueles resultados dos que foram relatados no exame toxicológico do medicamento, no qual fôra reconhecida de um modo certo, a presença da estriçnina, tendo em vista a aparição brusca e a natureza dos sintomas observados na creança, depois da ingestão do medicamento, e do desenlace rápido e fatal, conforme consta dos depoimentos exarados no processo; e considerando que a pouca nitidez dos resultados obtidos no exame das visceras se pode explicar — pela pequena porção de estriçnina ingerida pela criança, e pelo facto de se não ter podido recolher para a análise a matéria cerebral, onde, na opinião de alguns toxicologistas, se acumula aquele alcalóide; pela difusão do veneno na economia; e ainda pela circunstância pro-

---

<sup>1</sup> No processo Martinet (Julho de 1881) os peritos drs. SGELAGDEN-HAUFFEN e GARNIER modificaram o processo de DRAGENDORFF, empregando também como dissolvente da estriçnina o clorofórmio.

<sup>2</sup> « Os resultados da análise dos órgãos não foram tão decisivos e não acharíamos neles só fundamento para afirmar ou negar que nas visceras suspeitas havia estriçnina. »

vável de parte d'êlé ter sido eliminado pela secreção urinária; — os peritos declaram que há razão bastante para afirmar, por aquelas indicações, a existência da estricnina nas vísceras suspeitas e concluem pelo envenenamento da criança por êste alcalóide.

O relatório tem a data de 10 de Dezembro de 1878.

# Mário Basto Wagner

Discurso proferido na sessão da Sociedade Química Portuguesa  
em Lisboa no dia 28 de Maio de 1922

POR

VIRGILIO MACHADO

Sócio efectivo da Academia das Ciências de Lisboa, etc.

SENHOR PRESIDENTE,  
PAIS EXTREMOSÍSSIMOS DO DESDITOSO MÁRIO,  
MINHAS SENHORAS,  
MEUS SENHORES:

No dia 23 de Dezembro de 1920, davam entrada em minha casa várias publicações scientificas, gentilmente oferecidas pelo seu autor, o dr. MÁRIO BASTO WAGNER, logo que soube, por um amigo seu, hoje aqui presente, quanto era vivo o meu desejo de as conhecer, desde que, a seu respeito, tinha ouvido as mais li-songeiras referências.

Quinze dias mais tarde e perante solicitação minha, para me indicar lugar onde nos avistássemos e pudéssemos trocar impressões sôbre algumas das obras recebidas, quis êle ter a penhorante amabilidade de me visitar, proporcionando-me, dêste modo, um belo ensejo, para agradabilíssima conversação, que durou algumas horas e se repetiu noutras ocasiões.

O seu porte simples, modesto, cheio de naturalidade; a sua fisionomia aberta e franca; o ar digno que convém a um homem de ciência; as suas maneiras correctas, delicadas, respeitosas mesmo; a frescura de restos, ainda exuberantes, duma juventude pouco distanciada; finalmente a citação que eu ouvira das suas bondosas virtudes, causaram-me, desde logo, a mais grata impressão, deixando-me convencido de que, a-pesar-de bastante afastados pelas idades, dentro em pouco, nos encontraríamos



plenamente à vontade, franca e despreocupadamente, num bom convívio espiritual, como se dois condiscípulos, dois amigos já fôssemos, desde mais longínqua data.

O atento e carinhoso interesse que eu lhe manifestava pelos seus estudos predilectos e o que lhe dizia acêrca dos trabalhos publicados pelos seus eminentes mestres; a apreciação, tão discreta e delicada, quanto eu a podia fazer, do valor, nalguns casos, enorme, dêsses trabalhos; as críticas de que eles são susceptíveis, à luz de certos factos averiguados experimentalmente; a análise de erradas e viciosas locuções tecnológicas, correntemente empregadas pela sciência clássica, assuntos estes que discutíamos, por vezes, com uma certa animação, levaram o estudioso WAGNER a repetir as suas visitas, em que sempre era abordado algum dos temas que mais arreigadamente traziam prêso o seu fino e ponderado espírito de observação e de análise.

Pouco mais de cinco meses, após a primeira visita de MÁRIO WAGNER a minha casa, sem que facto algum fizesse prever tão lamentável fatalidade, eram as nossas conferências, abrupta, cruel e definitivamente interrompidas, pelo falecimento de tão distinto cultor da sciência, succedido repentinamente, em data igual à de hoje<sup>1</sup>, no ano de 1921.

O dolorosíssimo acontecimento, que encheu da mais cruciante saúde os venerandos pais e os irmãos queridos de que êle era, pelas suas nobres virtudes e pelos seus méritos, o enlêvo e o orgulho, mergulhando igualmente em sentida amargura os que foram seus mestres, condiscípulos e amigos, muita mágoa causou também aos membros desta sociedade scientifica, de que êle era prestimoso ornamento.

Quis esta muito ilustre corporação confiar-nos o honroso encargo de proferir, em seu nome e em sessão pública, o elogio histórico de tão distinto consócio e dessa lisongeira deliberação fâcilmente se descobre o motivo, que não podendo ser o de existir qualquer probabilidade de mérito ou de brilho superior nas palavras, por nós pronunciadas, só tem de se encontrar na circunstância de nos ser relativamente mais fácil do que a outrem architectar, com rigorosa verdade, uma documentada apreciação

---

<sup>1</sup> 28 de Maio.

do valor scientifico e dos serviços de MÁRIO WAGNER, para a qual tivemos o fortuito ensejo de coordenar elementos nas condições anteriormente indicadas.

A determinação desta sociedade scientifica, sem hesitar obedecemos, mas que ela nos perdôe a leal e espontânea confissão: Mais do que pelo desejo, embora vivo, de reverentes respeitarmos as suas ordens, ao desempenho da triste, mas consoladora tarefa, nos sentimos conduzidos, pela vontade, muito fundamentada e muito gratamente sentida, de colaborar o mais que possível nos fôsse, embora com pouca esperança de o fazermos a nosso contento, num acto de merecidíssima justiça, representado pela homenagem hoje aqui tributada à memória daquele que tão digno se tornou da nossa estima e da nossa comovida gratidão.

Muito simples e modesto como êle era, de nós certamente desejaría, se o elogio, por nós feito, perdoasse e o pudesse escutar, que muito modestas e simples fossem também as palavras hoje aqui empregadas para traçar o seu perfil de laborioso cientista e simultâneamente analisar os serviços que, nessa qualidade, prestou aos progressos da moderna filosofia química.

Respeitando, como se na realidade êle nos tivesse comunicado êsses, por nós, adivinhados designios, aqui lhe vimos trazer apenas e porque também assim o impõe a índole, mais ou menos severa, do assunto, umas pobres flores, colhidas algumas em jardim alheio.

São muito humildes e muito singelas, mas viçosas, por largo tempo, se conservarão ainda, ousamos esperá-lo, porque elas não de ser regadas com as lágrimas de comovida saúde que o malogrado MÁRIO deixou no coração de todos os amigos, muitos dêles, aqui, congregados pelo cérebro e pelo coração, nesta piedosa cerimónia, destinada a «compensar talentos úteis e a coroar nobilíssimas virtudes».

MEUS SENHORES :

«Há, na terra, duas religiões — assim se exprimiu, em termos que muito de perto reproduziremos, o mais brilhante e erudito prosador, na literatura scientifica portugueza — há na terra duas religiões igualmente espirituais, sublimes e necessárias: A religião da fé e a religião do entendimento.

Na maior das mais aflitivas tribulações, a que as enganosas pompas da vida mal servem de decoração e de teatro, só há duas grandes e providentes consolações: Crer e saber.

«Por isso os dois mais preciosos tesouros da humanidade têm sido e serão sempre a religião e a sciência.

«Tem a religião da fé as suas páscoas, as suas festividades, as suas comemorações, os seus aniversários. ¿ Porque não terá também a religião da sciência, sob formas que lhes correspondam, as suas gratulações, os seus jubileus, as suas antífonas e as suas solenidades?

«Celebra a religião da fé as virtudes e os serviços dos seus confessores, dos seus mártires, dos seus apóstolos, dos seus evangelistas, dos seus doutores.

«¿ E porque não há-de também a religião da sciência festejar, segundo uma liturgia própria, os seus beneméritos, os seus heróis os seus bem aventurados?»

Na religião do entendimento, era MÁRIO um fervoroso crente e, consagrando-lhe um intensivo culto, nele consumiu, com o sacrifício da própria vida, os curtos dias da sua passagem pela terra.

Bem merecem tais virtudes, ainda mais do que todas as fecundas conseqüências do seu exercício, que todos nós, nesta casa, que é um templo da sciência, lhes exaltemos o valor na piedosa consagração que estamos realizando.

E, pondo em relêvo, ainda que muito concisamente, a natureza e a alta importância dos estudos scientificos a que êle se dedicava, implicitamente tornaremos conhecida a grandeza das aspirações filosóficas a que andava subordinado todo o exercício da sua mentalidade.

Novos e fecundos métodos, servidos por magníficos laboratórios de investigação experimental, facilitam actualmente, aos mais assíduos operários da sciência, o descobrimento de importantísimos factos e o apuramento das leis a que está sujeita a sua produção. É o mecanismo a que esta obedece objecto de teorias mais ou menos engenhosas, com que vai sendo enriquecido, dia a dia, em vertiginosa progressão, o património filosófico que nos foi legado, principalmente, pelos três últimos séculos.

Por novas e extensas províncias, a cada instante, se vão alargando os domínios, já tão poderosos, da física e da química.

Com proveito indiscutível têm estas duas sciências utilizado, largamente, os fecundísimos serviços da álgebra superior e dos cálculos diferencial e integral; algumas vezes até, porque não dizê-lo, com abusiva prodigalidade.

Em mútua e fértil colaboração, de que uns e outros se mostram gostosamente desvanecidos, têm trabalhado ultimamente, com mais apertada intimidade, os cultores das duas sciências, a física e a química, algumas vezes já, numa indecisa delimitação fronteiriça dos campos em que exercem a sua actividade intelectual.

A corroborar fortemente esta asserção, aí temos êsse interessantíssimo capítulo da química-física que, devendo limitar-se, mais apropriada e discretamente, quer ao estudo dos fenómenos físicos de natureza térmica, luminosa ou eléctrica que coincidem com certas reacções químicas, quer ao estudo dos fenómenos químicos que, sob a acção das várias modalidades físicas da energia, se podem realizar, vai, no entanto, dilatando progressivamente os domínios da sua jurisdição, abrangendo alguns sub-capítulos que mais justificadamente deveriam ser incluídos na física molecular.

Já de há muito que ao estudo de certas propriedades químicas de determinadas substâncias andava, com frequência, associado, o estudo de algumas das suas propriedades físicas mais especiais, com a simultânea aplicação das leis, a que estão subordinadas. E, assim, era utilizada, em repetido emprêgo, principalmente no campo teórico, a lei do DALTON-GAY-LUSSAC relativa à influência exercida, pelas variações de temperatura, sobre o volume das substâncias aeriformes contidas em espaços limitados.

Com frequência não menor e com fins análogos eram igualmente empregadas as fundamentais noções estatuidas na hipótese de AVOGADRO e na lei de DULONG e PETIT.

Nestes últimos anos porém, foi-se muito mais longe e, numa ininterrupta sucessão de novas e importantíssimas aquisições filosóficas, brilhantemente vieram fazendo a sua aparição triunfal os princípios estabelecidos por VAN DER WAALS, à custa de laboriosas pesquisas; as inesperadas e, por isso, surpreendentes noções a que conduziram os estudos de VAN'T HOFF e dos seus discípulos, relativamente à influência que as variações de diluição

produzidas nas soluções de substâncias salinas ou salificáveis exercem sobre a pressão osmótica destas soluções, abaixamento do seu ponto de congelação, elevação do seu ponto ebulioscópico e grau da sua condutibilidade eléctrica.

Dispertando certa curiosidade, mas não provocando, a princípio, grande simpatia (porque ela é de compreensibilidade pouco rápida) faz a sua entrada, na química-física, a arrevezada regra das fases, que deve, com grandes visos de probabilidade, ter sido restabelecida, em noite de torturante insónia, por êsse confuso e obscuro pensador americano de coisas químicas que se chamou GUILHERME GIBBS.

Recebidas são facilmente, estas agora com o afável acolhimento que merecem, a lei da acção da massa, proposta por GULBERG e WAAGE, do mesmo modo que tôdas as noções essenciais mais directamente adstritas ao capítulo dos equilíbrios químicos.

Na sede insaciável de descobrir novos temas para especulações filosóficas, lá foram os químicos arrancar a imerecido esquecimento certas doutrinas que, envoltas na mesma mortalha, sepultadas estavam com os seus autores que, de há muito, sob o frio mármore duma tumba, tranqüilamente dormiam o eterno sono.

E assim se vêem ressuscitar importantes hipóteses e doutrinas que tinham passado quasi despercebidas, quando, pela primeira vez, foram enunciadas.

Deu-se o caso, não triste, mas digno de memória, que do sepulcro, em espírito, os sábios desenterra com o RICHTER, o CLÁUSIO e o HITTORF.

E já que estes sábios citámos não queremos deixar em imperdoável esquecimento alguns outros que representam figuras de destaque no grupo dos operosos trabalhadores que mais activamente e com maior successo têm empregado o seu árduo esforço na construção do belo monumento científico que já é, em nossos tempos, a Química-Física.

São êles o ARRÉNIO, o OSTWALD, o NERNST, o RAOULT, o LE BLANC, o CHATELIER, o PERKIN, o GUYE, o PLANCK, o DRUCKER.

Grave injustiça praticariamos porém, e contra ela se insurgiriam, se viessem a conhecê-la, todos aqueles cujos nomes foram há pouco pronunciados se não lhes déssemos, por companheiro,

no brilhante rol, o ilustre cientista português Dr. MÁRIO BASTO WAGNER.

Garantem-lhe direitos que ninguém, nos casos de o compreender, ousará contestar-lhe, à inclusão na lista, os interessantes trabalhos que constituem o assunto das publicações seguintes:

*Zur Theorie der Zustandsgleichungen — Einfluss gelöster Stoffe auf Kritische Punkte* — Dissertação inaugural defendida na Universidade de Leipzig em 1913.

*Ecuaciones de estado* — Anales de la Sociedad Española de Física e Química — 1917.

*Contribuciones à la teoria de los calores especificos* — Idem — 1917.

*El estado gaseiforme en su relacion con el cero de la temperatura absoluta y con el tercer principio de la termodinamica* — Idem — 1918.

*Influencia de la constante dieléctrica del disolvente y la energia electrica de los iones sobre la disociacion electrolitica* — Na coleção dos trabalhos do laboratório de investigações físicas, no Instituto Nacional de Ciências de Madrid — 1918.

*Thermodynamik der Mischungen* — Zeitschrift für physikalische Chemie — 1919, 1920.

*Zur Theorie der Zustandsgleichungen* — Idem — 1920, 1921.

*Allgemeine Methoden zur Ermittlung der wahren molekularen Konstitution reiner Stoffe und ihrer Mischungen* — Idem — 1921.

*Métodos gerais para a determinação da constituição molecular das substâncias puras e das substâncias misturadas* — Jornal de ciências matemáticas, físicas e naturais da Academia das Ciências de Lisboa, tomo III, número 9 — 1922.

Em cada um destes trabalhos, de que só faremos uma apreciação muito perfunctória, o seu autor apresenta uma exposição sucinta do assunto, faz a sua crítica, indica o seu modo pessoal de o tratar, umas vezes, servindo-se do valioso auxilio da matemática superior, outras vezes, baseando-se nos resultados da investigação experimental muito hábilmente conduzida e por fim enumera as conclusões que, à luz dos seus estudos, podem ser estabelecidas.

A propósito das *Equações de estado* compara os métodos de

van der WAALS, BOLTZMANN e KUENEN e concluí que o sistema molecular admitido pelo primeiro está em contradição quer com os factos experimentais, quer com as teorias mais geralmente admitidas.

O sistema de DRUCKER seria o único capaz de satisfazer o teorema de NERNST e por consequência o mais conveniente para traduzir satisfatoriamente os factos observados.

Os estudos que faz do estado gaseiforme nas suas relações com o zero da temperatura absoluta e com o terceiro princípio da termodinâmica levam-no à criação duma hipótese sua que opõe à de NERNST, que considera insustentável.

A nova hipótese que enuncia e desenvolve largamente apoiando-se em bons argumentos e de que tira várias consequências é esta :

*O estado gaseiforme não pode existir a zero graus da temperatura absoluta*, ou segundo uma outra maneira de dizer mais positiva: A zero graus da temperatura absoluta só podem existir corpos no estado sólido cristalizados ou amorfos.

Analizando à luz da recente teoria termodinâmica de MAX PLANCK a influência da constante dieléctrica do dissolvente e da energia eléctrica dos iões sobre a dissociação electrolítica é conduzida pelo cálculo matemático, em que, nem mesmo muito concisamente o poderemos acompanhar, à criação de fórmulas applicáveis aos desvios da lei de OSTWALD observados com os electrólitos fortes.

Ocupando-se da termodinâmica das misturas trata principalmente da teoria das soluções concentradas a qual, na sua opinião, deve ter sobre o progresso da química influência igual à que no mesmo progresso foi exercida pela teoria das soluções diluídas estabelecidas por VAN'T HOFF.

É certo que existem já vários trabalhos nêsse sentido, figurando entre os principais, o de VAN DER WAALS que, no seu tratado de 600 páginas, apresenta uma teoria relativa às substâncias binárias acompanhada pela enumeração de resultados muito notáveis da sua aplicação, mas que é uma teoria simplesmente aproximada, compreendendo cálculos que, além de exigir importantes simplificações e aproximações, têm o inconveniente de estarem bastante longe da exactidão.

Em vez de empregar nesses cálculos a equação de estado das misturas formuladas por VAN DER WAALS, MÁRIO WAGNER serve-se duma grandeza susceptível de determinação experimental, o *calor da mistura*.

Faz uso de dados empíricos e dos três princípios fundamentais da termodinâmica admitidos actualmente: O princípio da conservação da energia; o de CARNOT-CLAUSIO; o de NERNST.

Depois da classificação das misturas em físicas e químico-físicas, umas e outras subdivididas em ideais e não ideais, passa a tratar do equilíbrio entre uma solução e o vapor respectivo e chega a uma fórmula que serve para tôdas as concentrações, o que não sucedia até aqui na termodinâmica clássica, que só resolvia o problema para o caso das soluções muito diluídas.

Esta fórmula vale mais do que a de VAN DER WAALS, cujos inconvenientes deixámos apontados.

Partindo dos princípios da termodinâmica, WAGNER chega à lei fundamental da pressão de vapor, que WASHBURN estabelecera baseando-se numa hipótese que julgou ver confirmada por factos que com ela estavam de acordo.

Ainda apoiado na sua teoria, o nosso compatriota determina a relação entre a tensão de vapor dum corpo puro no estado líquido metastável e a tensão de vapor do mesmo corpo no estado sólido.

Procura demonstrar que o emprêgo da sua teoria não só conduz à criação de leis ainda desconhecidas, mas permite ao mesmo tempo encontrar fundamento teórico para as que são já conhecidas.

Pelos seus estudos o dr. WAGNER é levado a admitir que a lei das massas, lei fundamental dos equilíbrios químicos, até agora só demonstrada para sistemas gasosos e soluções muito diluídas, é também verificável com as soluções ideais concentradas; apurando além disso que a constante de reacção é, se o dissolvente não intervem na reacção química, independente da natureza dêste último.

Baseando-se nas suas considerações de ordem teórica resolve pelo cálculo matemático, entre outros problemas, aqueles que se relacionam com os temas seguintes: equilíbrio de duas fases líquidas ou sólidas, soluções de gases em líquidos ou em sólidos, curvas de fusão, curvas de solubilidade, etc.



Por ser altamente interessante quer no ponto de vista teórico, quer no ponto de vista experimental, merece especial menção o trabalho que magistralmente tratado constituiu a segunda parte da Dissertação inaugural do dr. MÁRIO WAGNER e cujo objecto é a determinação da influência exercida pelas substâncias dissolvidas sobre o ponto crítico das respectivas soluções.

O autor fez incidir as suas investigações sobre um sistema bifásico constituído por  $n$  componentes independentes; estabelece a equação de estado duma substância dissolvida num dissolvente quimicamente homogéneo; finalmente refuta a teoria de VAN'T HOFF relativa à influência exercida por uma substância não volátil dissolvida sobre a temperatura crítica do dissolvente.

No campo propriamente da experimentação o autor obteve os valores com que estabeleceu as curvas de solubilidade de dois sistemas: bissulfureto de carbono-álcool metálico e anilina-hexana.

Determinou, além disso, a influência exercida por certas substâncias dissolvidas sobre a temperatura crítica destes dois sistemas.

Essas substâncias foram a água, o cloreto de potássio, o cloreto mercúrico, a difenilamima, a ureia, a feniltioureia, o cloreto de bário, o ácido succínico e o brometo de potássio para o sistema bissulfureto de carbono-álcool metílico.

Para o sistema anilina-hexana as substâncias dissolvidas foram a água, o uretânio, o benzilo, a benzamida e a sulfo-carbanilida.

Deveríamos, por último, falar agora dos trabalhos do dr. WAGNER relativos aos métodos gerais para a determinação da verdadeira constituição molecular duma substância pura e das suas misturas; mas esse interessantíssimo assunto pode ser tão facilmente estudado na memória publicada pelo autor, no recente número do jornal de 1.<sup>a</sup> classe da Academia das Ciências de Lisboa e escrita na língua nacional, que dispensados nos julgamos de fazer aqui a sua exposição, limitando-nos apenas a chamar para o valioso trabalho a atenção dos estudiosos que desejem ocupar-se com este curioso capítulo da química-física.

E agora que falámos da obra de MÁRIO WAGNER e do alto valimento que lhe corresponde e a impõe à consideração dos competentes, duas palavras mais desejamos dizer, ainda, acerca deste malogrado amigo.

## MEUS SENHORES :

MÁRIO WAGNER revelou, desde a mais tenra infância, notável vivacidade de inteligência e grande paixão pelo estudo, sem disposição, alguma para a vida industrial, em que seu venerando pai, o sr. LEOPOLDO WAGNER, o queria ter por sucessor que lhe seguisse o modelar exemplo, por êle dado, na prática das mais nobres virtudes de iniciativa, tenacidade e honradez. MÁRIO sentiu-se irresistível dominado por uma decidida vocação para o estudo das sciências, a que se dedicou com zelo e assiduidade acima dos maiores encômios.

Tendo adquirido a sua primeira instrução na cidade do Pôrto, sua terra natal, foi completar depois, com grande distinção, o curso de preparatórios no liceu de Dresde.

Adquiriu rapidamente uma forte preparação em matemática, aproveitando assim a sua excepcional habilidade para o cálculo e adquirindo, com o largo cultivo desta sciência, hábitos de método e de rigorosa disciplina mental, bastante apreciáveis.

Freqüentou depois os cursos de notáveis professores nas sciências pelas quais sentia mais absorvente simpatia.

Aceitava o ensino teórico de seus mestres, mas não se dispensava, sempre que o podia e vinha a propósito, de fazer a contraprova experimental das noções que êles lhe forneciam.

Ávido de progresso, estava sempre pronto para examinar idéas novas, mas só as aceitava depois de as ter analisado, sob todos os pontos de vista, acabando por lhes acrescentar algumas que lhe eram próprias e em que sabia sempre introduzir qualquer coisa caracteristicamente pessoal.

Foi êle, creio, o único português que, até hoje, concluiu a sua formatura numa Universidade alemã, que, no seu caso, foi a Universidade de Leipzig, onde, entre outros, teve por mestre o famoso professor OSTWALD.

A competência scientifica ali adquirida por MÁRIO tornou-se tão apreciada dos seus mestres que, dentro de breve tempo, era nomeado assistente do sábio professor CARLOS DRUCKER.

MÁRIO WAGNER tinha pela cultura scientifica um verdadeiro fanatismo que lhe absorvia tôda a actividade, como acentuámos, com graves conseqüências para a sua saude.

Andava subjugado por essa grande e insaciável ânsia de saber que muito altas inteligências tem levado até às mais nobres, assíduas e, por vezes, heróicas dedicações, que a sciência não dispensa a todos aqueles que, nos domínios onde ela impera, pretendam ocupar lugar honroso, entre os que mais a têm enriquecido com as suas contribuições originaes.

‡ Só quando o espírito vergado, noite e dia, segundo a frase newtoniana, sob o pêso de cogitações provocadas por objectos ou por factos que mais estimulam a curiosidade, as vai convertendo insensivelmente em ideas que, pela sua fixidez, chegam quasi a roçar pelas fronteiras da mórbida psicologia, pode alcançar o valioso prémio das suas ininterruptas meditações!

‡ E o que é meditar ?

É, na definição dum filósofo célebre, trazermos para dentro de nós tôda a nossa existência, subtraindo-nos ao mundo que nos rodeia (e MÁRIO conseguia fazê-lo, no meio da mais ruidosa sociedade), para habitar-mos dentro da nossa alma; é aniquilar tôda a actividade dos sentidos, para aumentar, o mais possível, a do pensamento; é reunir, num ponto único, tôdas as forças do espírito; é medir o tempo não pelo movimento, nem pelo espaço, mas pela sucessão vagarosa ou rápida das nossas ideas.

Todos que acompanham a evolução da sciência sabem muito bem que só o longo exercicio da meditação assim realizado, só a muito longa prática do pensamento reflectido, desenvolvem o espírito crítico que é, de tôdas as variedades de espírito filosófico, a mais rara, a menos brilhante, mas, sem dúvida alguma, a mais sublime, transcendente e altamente vantajosa.

«Quantos descobrimentos têm enriquecido a sciência — escreveu o mesmo prosador brilhante a que, ainda agora, nos referimos — porque a razão foi adiante da experiência, alumian-do-lhe, com seus fachos, o roteiro ?

«A sciência, que seria apenas um poema, se tôda pertencesse à imaginação, viria a descair num catálogo de factos, se coubesse em monopólio ao empirismo».

MÁRIO possuia um atilado espírito crítico e devotadamente o pôs ao serviço da sciência a que se dedicou.

Tinha enveredado por um caminho, em que nada lhe faltaria para a realização das suas ambições espirituais; encontrava-se

em condições de tal modo favoráveis, que por nenhuma outra poderiam ser excedidas, para seguir «sob os auspícios mais felizes, a vocação» que o atraía, com energia irresistível, para as observações e para os estudos das sciências químicas.

Podia trabalhar nas oficinas da sciência «sem pensar no salário que rebaixa e amesquinha os produtos intellectuais».

Da forma por que êle tinha iniciado a sua carreira, um perdurável testemunho nos deixaram as suas obras, ainda agora sumariamente enumeradas.

Não podiam estas, pela extrema especialização do seu objecto, conquistar, mesmo nos meios mais cultos, uma larga notoriedade.

Só o número, ainda hoje limitadíssimo, dos modernos cultores da química-física conheceu e poudo apreciar aquelas obras mais valiosas pelas qualidades do que pela sua quantidade.

Além disso, o autor não deligenciou nunca, nem por modo algum, tornar conhecida, dos meios extra-científicos, a existência dos trabalhos em que tão devotadamente consumia, como dissemos, quasi tôda a energia do seu alto espírito.

Com a modéstia verdadeira e não afectada, própria de todos os sábios com valor incontestável, perpétuamente torturados pelo doloroso sentimento da sua imensa ignorância, MÁRIO tinha uma púdica aversão à publicidade, sobretudo quanto elogiosa, dos seus méritos ou serviços, mesmo nas bocas de leais e sinceros amigos; não o atormentava a ambição de notoriedade, que nada acrescenta aos méritos reais daqueles que chegam a adquiri-la.

Verdade é, e bons pensadores o têm sustentado, que pode ser tão inútil quanto perigoso deixar que se apague, no espírito dos homens de valor, a idea da sua superioridade, indispensável baluarte que os protege contra os ataques dos invejosos, sempre prontos para lhes deprimir o merecimento.

Em todo o caso, e por mais que se deseje o contrário, para o vulgo, o filósofo é sempre, emquanto o resultado dos seus trabalhos o não impõe à consideração geral, um desconhecido, um valor nulo, visto pelos olhos, sem vista, daqueles que não podem apreciar nem a natureza nem o valor dos seus serviços.

MÁRIO não era conhecido do grande público em geral, nem sequer mesmo dalguns homens mais ilustrados que do grande

público fazem parte; estava porém muito intimamente relacionado, como já assinalámos, com um grupo de sábios eminentes que muito bem conheciam, apreciavam e louvavam o seu alto valimento.

¿E que outro aplauso ou que outra recompensa, mais consoladores, para um operário da ciência pode haver, se a vaidade o não desnorteia, fazendo-o preferir a quantidade à qualidade dos admiradores do que o aplauso e o louvor tributados pelos competentes, embora em número limitadíssimo?

E estes não regatearam nem o seu louvor, nem o seu aplauso ao que fôra seu discípulo querido e, nalguns casos, colaborador dedicado.

E depois que do mundo ele partiu ainda é nestes eloqüentes termos, de mistura com sentidas e afectuosas expressões da mais viva saúde, que êles fazem a apreciação do illustre extinto:

«Teórico dotado com altas faculdades intellectuais; infatigavelmente aplicado; com um futuro muitíssimo prometedor, incansável quando investigava nas mínimas particularidades tudo quanto se prendia com os assuntos por êle tratados; — MÁRIO WAGNER deixou, a-pesar-da sua curta idade, vestígios perduráveis do seu valor na ciência que especialmente cultivava».

Escrita foi esta justíssima apreciação pelo egregio professor de física-teórica na Universidade de Berlim, o dr. PLANCK.

São do eminente professor de química, na Universidade de Leipzig, o dr. CARLOS DRUCKER, as curtas, incisivas e merecidas expressões que vamos reproduzir:

«MÁRIO WAGNER era um cientista com rara inteligência, muito estudioso e, por índole, um grande investigador, cujos trabalhos estavam despertando muito interêsse, sendo altamente apreciados pelas maiores notabilidades em química-física na Alemanha».

«Parece-me», diz o director do liceu de Dresde (e professor cremos que de matemática) referindo-se ao seu estimado discípulo, «vê-lo ainda, com tôda a frescura da sua juventude, na aula, diante de mim, deligenciando, com o seu lúcido espirito, apoderar-se activamente da ciência que lhe era ministrada».

Por fim, acrescentaremos ainda que, celebrando o alto conceito em que MÁRIO era tido pelos sábios alemães, publicou o dr. H.

MASBAUM, na *Chemiker Zeitung* (gazeta química), uma curta notícia biográfica, que será lida com interesse pelos amigos daquele nosso desditoso compatriota.

Mostram-nos estes póstumos elogios quanto êle em vida estava sendo bafejado pela aura da estima e do louvor que os seus mestres lhe consagravam quando, dum momento para outro, o destino adverso se lhe torna, e a morte ímpia e barbaramente o arrebatava, em plena floração da existência — pois contava apenas trinta e cinco anos de idade — à família, aos amigos, à sciência, sem ter chegado a ver a coroação do seu esforço, sem ter assistido ao successo completo da carreira brilhante que, cheio de entusiasmo, tinha começado a percorrer.

Á efêmera, embora muito sentida homenagem que, hoje, com a triste comemoração de tão infausto acontecimento, aqui celebramos, uma outra homenagem que perpétuamente recordasse o nome de tão illustre cientista quiseram seus desolados pais acrescentar e, por isso, criaram um valioso prêmio pecuniário que denominaram MÁRIO WAGNER, e que será anualmente conferido ao aluno do Instituto Superior Técnico que tiver concluído o seu curso de química e obtido, entre os seus condiscípulos graduados com a classificação de distintos, o número de valores mais elevado.

Para o fim da nossa modesta e comovedora homenagem, positadamente guardei, por querer assim terminá-la com o melhor remate, a citação dêste nobilíssimo acto, que tão eloqüentemente traduz a piedosa devoção dos consternados pais, pela memória do seu filho exemplaríssimo, o seu estremecido MÁRIO.

Nenhum outro acto, mais consoladoramente do que êste, poderia confortar, no actual momento, o coração amargurado de quem tal benemerência pratica, com o benéfico intuito de estimular, naqueles que iniciam agora as suas carreiras escolares, uma devotada applicação ao estudo das sciências que, para o chorado MÁRIO, eram o encanto único e a razão de ser de tãda a sua existência espiritual.

## Bibliografia

FRED. SWARTS, professeur à l'Université de Gand — *Cours de chimie inorganique* (1 vol., 19,5 cm. × 11,5 cm., 734 págs., Maurice Lamar-tin, Bruxelles, 1921).

— *Cours de chimie organique*, idem, idem. 674 págs.

Nesta 3.<sup>a</sup> edição o autor procurou esclarecer muito cuidadosamente todos os assuntos à luz das modernas teorias químicas, algumas das quais se não encontram ainda noutros livros de curso.

As noções de equilíbrio químico e reversibilidade, que, ao lado da teoria iónica, vão invadindo e dominando os novos tratados de análise, tornando-os cada vez mais interessantes e racionais; o princípio de LE CHATELIER, que é uma restrição da vasta síntese newtoniana da acção e reacção e indica o sentido em que as condições físicas orientam as transformações químicas; a radioactividade, que sugeriu a RUTHERFORD a complexidade do átomo; a formosa e recente concepção de BOHR e SOMMERFELD, tão belamente resumida por SWARTS, sobre a constituição do átomo, verdadeiro sistema planetário com o seu núcleo central positivo e as suas massas electrónicas de cargas negativas girando, conforme à teoria dos quanta, em órbitas determinadas e circulares ou elípticas, ou, segundo LANDÉ e LANGMUIR, oscilando em volta de posições diferentes, embora fixas em relação ao núcleo; as noções actuais de número atómico, número de electrões e ao mesmo tempo carga nuclear do átomo, e de isotopos, descobertos por SODDY em 1911 e identificados por THOMSON e ASTON (1919-1921), noções que até agora se não viam senão em monografias originais e revistas da especialidade; a catálise, de tão progressiva aplicação industrial; a termoquímica, um pouco esquecida depois de BERTHELOT; e finalmente a electroquímica, para não citar senão algumas das teorias químicas mais modernamente concebidas ou desenvolvidas, — mereceram algumas vezes ao sábio professor SWARTS capítulos especiais duma exposição notavelmente clara e por vezes profunda, e, sempre que podiam trazer alguma claridade, elas foram invocadas para suavizar a exposição e iluminar a inteligência dos assuntos.

Na Química Orgânica, que não é mais do que a química dos compostos de carbono e por conseguinte se subordina às teorias gerais, o autor seguiu naturalmente a mesma orientação, e, além de desenvolver e invocar também em todas as oportunidades as mesmas doutrinas, salientou aquelas que, pela aplicação particular aos compostos orgânicos ou

pelo carácter das suas reacções geralmente lentas e reversíveis, têm especial interesse, como a teoria da destilação fraccionada, as noções de cinética química, a teoria das valências residuais de THIELE, as acções catalíticas, em suma tôdas as mais modernas concepções da química e tudo quanto a física pode fornecer para o esclarecimento dos resultados experimentais, que são também apresentados com vista às applicações industriais, o que dá ao livro um duplo valor teórico e prático consoante à louvável tendência dos modernos tratados.

A obra do prof. SWARTS é assim um excelente livro de curso, tanto para a Química Mineral como Orgânica, em que os professores têm um repositório de conhecimentos expostos com o melhor espirito scientifico e que cada um poderá facilmente adaptar ao seu critério e modalidade pessoal de ensino, com a adição de poucas e ligeiras notas, entre as quais algumas deducções de ordem matemática que o autor propositadamente dispensou e muito bem, para se não alongar demasiadamente, e em que os estudantes de química encontrarão uma exposição completa, metódica e clara de tudo que mais pode interessar-lhes.

A. B.