



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



X Ano - n.º 4

1935



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

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

III SÉRIE — X ANO
N.º 4 — OUTUBRO A DEZEMBRO — 1935

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Eng. J. FERREIRA DA SILVA

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

SUMÁRIO DO N.º 4

(OUTUBRO A DEZEMBRO DE 1935)

ELÍSIO MILHEIRO (Dr.) — O amoniaco urinário — II — Variações Fisiológicas e acidentais ou experimentais	145
CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Huiles de Sardine	163
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	185
<i>REVISTA DAS REVISTAS</i>	186
<i>INFORMAÇÕES</i>	192
<i>SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA</i>	
Actas das sessões do 3.º trimestre de 1935.	205
Biblioteca	206
<i>ÍNDICE ALFABÉTICO DOS AUTORES DO XXV VOL</i>	207
<i>ÍNDICE ALFABÉTICO DAS MATÉRIAS DO XXV VOL</i>	209

O amoníaco urinário

II — VARIAÇÕES FISIOLÓGICAS E ACIDENTAIS OU EXPERIMENTAIS

por *Elisio Milheiro*

Prof. Auxiliar da Fac. de Medicina do Porto

A — AMONIÚRIA NORMAL

Não nos alongamos neste capítulo, que já foi por nós estudado em 1923 (1). Recordamos apenas que as quantidades então encontradas em 17 casos normais nos deram a média, expressão em azoto, de 10,5 mgr. por 24 horas e por unidade de coeficiente urológico calculado segundo a fórmula

$$C = \frac{\frac{4A}{10} + P + \frac{I-30}{2}}{2}$$

em que *A* representa a altura em centímetros, *P* o pêso em quilos e *I* a idade.

Como o coeficiente médio dos portugueses é de 67, a eliminação média será de 703,5 mgr. de azoto amoniacal em 24 horas; e como o volume médio da urina de 24 horas, para o mesmo coeficiente, é de 1.540 cm, a concentração média do azoto amoniacal é de 456,8 mgr. por litro de urina.

B — CAUSAS IMEDIATAS DAS VARIAÇÕES DA AMONIÚRIA

A amoniúria pode oscilar dentro de limites bastante afastados. Em 128 urinas analisadas por nós, urinas de indivíduos normais ou com doenças que não costumam trazer perturbações da nutrição,

(1) *Amoniúria e amino-acidúria*; tese de doutoramento. Porto, 1923.

encontrámos quantidades que iam de 49 mgr. a 1335,6 mgr. de azoto amoniacal por 24 horas.

Como já dissemos no primeiro trabalho desta série (1), *o amoníaco é formado pelo rim em tanto maior quantidade quanto maior é a quantidade de substâncias ácidas a eliminar*, quer essas substâncias sejam formadas no organismo, quer tenham sido nele introduzidas. Este princípio é fundamental e explica as variações do amoníaco urinário, quer no estado normal, quer nos estados patológicos que não affectem o funcionamento renal. Só no caso de insuficiência da função amoniogénia do rim pode haver grande quantidade de ácidos sem formação da quantidade correspondente de amoníaco.

A elaboração de amoníaco pelo rim tem por fim neutralizar os ácidos que o rim tem de eliminar.

Mas a acidez dos produtos eliminados pelo rim não é toda neutralizada pelo amoníaco, porque, se o fôsse, a urina seria neutra, o que não succede. O rim fabrica, é certo, tanto mais amoníaco quanto maior é a quantidade de ácidos, mas a quantidade de amoníaco formado é sempre inferior à dos ácidos a neutralizar.

Em virtude do que acabamos de dizer, a urina fica sempre ácida e tanto mais ácida quanto maior fôr a acidez dos produtos a neutralizar, porque, se o amoníaco aumenta com a acidez dos produtos a neutralizar, o aumento absoluto do amoníaco é inferior ao aumento d'esses produtos; portanto, a uma grande quantidade de ácidos a eliminar pelo rim corresponde grande quantidade de amoníaco formado com o fim de os neutralizar e grande excesso de ácidos por neutralizar, isto é, a urina é mais ácida e contém mais amoníaco. (Nos estudos effectuados em 1923, que citámos mais atraz, verificámos que, no estado normal, o amoníaco neutraliza cerca de metade da acidez dos produtos de desassimilação).

Nas análises que fizemos, encontrámos, em harmonia com o que acabamos de dizer, pequenas quantidades de amoníaco nas urinas pouco ácidas e grandes quantidades nas hiperácidas.

Apresentamos em dois quadros os valores da acidez encontrados em 16 casos de amoniúria baixa (menos de 250 mgr. em 24 horas) e 4 casos de amoniúria ele-

(1) *O amoníaco urinário*: I — Origem do amoníaco urinário. *Rev. Quim. P. Ap.*, III série, VI ano (1931).

vada (mais de 1.100 mgr. em 24 horas). O amoniaco está expresso em miligramas de azoto e a acidez, que foi doscada em presença da fenoltaleína, está expressa em miligramas de ácido fosfórico anidro.

Como se vê pelos números apresentados, a-pesar-da grande diversidade de condições dos indivíduos a quem pertenciam as urinas, nas amoniúrias baixas a acidez é sempre inferior à normal e sempre superior nas elevadas.

NÚMERO	PESO	IDADE	ALTURA	COEFICIENTE UROLÓGICO	N AMONIACAL	ACIDEZ
1	69	51	160	69	49	532
2	70	42	182	74	84,4	851
3	77	53	155	75	87,5	310
4	?	?	?	64	115	447
5	61	38	150	63	140	674
6	69	26	156	65	143	979
7	59	49	167	65	157,5	808
8	60	65	150	60	175	692
9	69	60	161	67	176,2	914
10	50	47	150	59	202	958
11	72	52	167	72	203	958
12	?	?	?	77	216	1.428
13	?	?	140	50?	220,5	390
14	54	34	165	61	220,7	1.038
15	45	53	152	56	222,8	1.042
16	45	26	148	51	239	974
Normal				67	703,5	1.834

Amoniúria inferior à normal

NUMERO	PESO	IDADE	ALTURA	COEFICIENTE UROLÓGICO	N AMONIACAL	ACIDEZ
1	79	23	165	71	1.101,5	3.200
2	84	53	165	78	1.103,9	2.326
3	67	35	171	69	1.193,5	2.400
4	82	36	170	77	1.335,6	3.735
Normal				67	703,5	1.834

Amoniúria superior à normal

Vejamos agora quais são os casos em que a amoniúria varia e o mecanismo pelo qual as causas apontadas a fazem variar.

C — VARIAÇÕES FISIOLÓGICAS

1 — RAÇÃO ALIMENTAR

A ração alimentar tem uma influência enorme sobre a quantidade de amoníaco urinário e essa influência verifica-se relativamente à origem da ração, à sua composição, deficiência, insuficiência ou supressão.

Origem da ração alimentar. — A influência da ração alimentar sobre a amoniúria manifesta-se logo na origem animal ou vegetal dos alimentos que a compõem. Esta diferença é devida, em última análise, às diferenças de composição que existem entre os alimentos animais e vegetais.

A amoniúria é tanto mais intensa quanto mais rica fôr a ração em alimentos de origem animal. No homem ela oscila à roda de 300 miligramas por 24 horas em regime vegetariano, entre 600 e 800 com o regime mixto habitual e é superior a um grama em regime exclusivamente cárneo.

Esta diferença de intensidade da amoniúria não é devida à diferença de acidez dos alimentos, como à primeira vista poderia parecer. De facto, os alimentos de origem animal têm reacção levemente alcalina e os de origem vegetal, sobretudo os frutos, têm reacção ácida. Mas, se a reacção dos alimentos interviesse no caso, os de origem vegetal tornariam a urina mais ácida e, por consequência, com mais amoníaco, e inversamente, os de origem animal torná-la-iam menos ácida e com menos amoníaco. Ora sucede exactamente o contrário: a urina é mais ácida e contém mais amoníaco quando predominam os alimentos de origem animal.

A explicação é a seguinte:

Os alimentos de origem animal são formados, além da água, por sais minerais, hidratos de carbono, gorduras e albuminoides. Os sais minerais são de reacção neutra e não se transformam no organismo; portanto não alteram a reacção da urina. Os hidratos de carbono e as gorduras são degradados no organismo e transformados em água, que é neutra, e em ácido carbónico que, embora de reacção

ácida, é eliminado pelos pulmões ; portanto, também não alteram a reacção da urina.

Quanto aos albuminóides, dão por degradação ácido carbónico, água, ureia, ácido sulfúrico e alguns ainda ácido fosfórico, ácido úrico, etc. ; os primeiros dois produtos não alteram a reacção da urina, como já dissemos, a ureia também não, porque é neutra, mas os ácidos sulfúrico, fosfórico e úrico, que são eliminados pelos rins, vão aumentar a acidez da urina e, em consequência disso, o amoníaco.

Os alimentos de origem vegetal, esses têm os componentes dos de origem animal (com percentagem maior de hidratos de carbono) e além disso sais metálicos de ácidos orgânicos (citratos, malatos, tartaratos, etc.) com excesso destes ácidos no estado livre, o que lhes dá a reacção ácida que geralmente têm. Os proteicos destes alimentos dão por degradação substâncias ácidas, como os de origem animal, mas em menor quantidade, porque os alimentos vegetais são menos ricos em proteicos ; além disso os ácidos orgânicos são oxidados, transformando-se em gaz carbónico, que é eliminado pelos pulmões, e deixam como resíduo as bases, que vão neutralizar os ácidos provenientes da degradação dos proteicos. Nestas condições a urina é pouco ácida, podendo até ser neutra ou alcalina se fôr grande a quantidade de bases libertadas pelos sais de ácidos orgânicos e, como consequência, a quantidade de amoníaco é muito pequena, podendo chegar praticamente a ser nula.

O que acabamos de dizer explica o facto observado nos animais herbívoros, que têm urina neutra ou alcalina e apenas com vestígios de amoníaco, ao passo que a urina dos carnívoros é francamente ácida e contém grandes quantidades de amoníaco.

Ração alimentar deficiente em hidratos de carbono. ---- Quando a ração é pobre em hidratos de carbono a urina contém maior quantidade de amoníaco e tanto maior quanto menor fôr a quantidade de hidratos de carbono da ração.

A ração alimentar habitual, além dos proteicos (que são insubstituíveis, por serem destinados a refazer as perdas de proteicos dos tecidos) contém hidratos de carbono e gorduras, substâncias que têm destino comum, pois são empregadas na produção de energia e, por tal motivo, podem ser substituídas umas pelas outras. Mas, se o organismo pode ir buscar a energia de que precisa à oxidação dos hidra-

tos de carbono ou das gorduras, não o pode fazer com a mesma facilidade num e noutro caso, porque tem dificuldade em oxidar uma grande quantidade de gorduras.

Se o organismo tiver grande quantidade de hidratos de carbono à sua disposição só utilizará uma pequena quantidade de gordura, que oxidará completamente; mas, se a quantidade de hidratos de carbono for pequena ou nula, o organismo terá de utilizar em sua substituição grande quantidade de gordura, que não poderá ser completamente degradada. Essa incapacidade do organismo para oxidar gorduras sem oxidar ao mesmo tempo hidratos de carbono tem sido resumida na seguinte frase: «A combustão das gorduras efectua-se na chama dos hidratos de carbono».

Se as gorduras fossem completamente oxidadas, seriam transformadas em água, substância neutra, e gaz carbónico, a eliminar pelos pulmões, e, portanto, os produtos da sua degradação não influiriam na reacção da urina; mas, na degradação incompleta, uma parte fica sob a forma de substâncias de constituição mais elevada (ácido β -oxibutírico, ácido acetilacético, etc.), substâncias de reacção ácida e não voláteis ou pouco voláteis, de modo que têm de ser eliminadas por via renal. A sua eliminação pelos rins determina um aumento da acidez urinária e, por consequência, uma amoniúria mais forte.

Ração alimentar deficiente em proteicos. — Se a deficiência da ração estiver nos proteicos, os fenómenos são inversos dos que acabamos de citar: a urina é menos ácida e contém menos amoníaco.

Como já dissemos, os proteicos dão, por degradação, ácido sulfúrico e alguns dão ainda outros ácidos. No caso de serem suprimidos os proteicos da ração, continuam estes ácidos ainda a ser formados no organismo, em consequência da degradação dos proteicos celulares; mas a sua quantidade é menor do que quando há proteicos na ração, porque, neste caso, aos ácidos provenientes da degradação dos proteicos celulares juntam-se os que provêm da degradação dos proteicos alimentares que não chegaram a ser assimilados. Portanto, com uma ração deficiente em proteicos, o rim tem menos ácidos a eliminar e, por consequência, fabrica menos amoníaco.

Num indivíduo que esteve dois dias em regime deficiente em proteicos (batatas, arroz e azeite) verificamos uma baixa sensível na acidez e no amoníaco urinários, relativamente ao que o mesmo indivíduo apresentava quando estava em regime de

ração completa. Analisámos a urina dêsse individuo por três vezes em regime completo e encontrámos os seguintes resultados :

1. ^a análise	Acidez: 1.370 mgr.	Amoníaco: 633,9 mgr.
2. ^a análise	» 1.359 »	» 636,6 »
3. ^a análise	» 1.209 »	» 608,6 »

Depois de dois dias de regime deficiente encontrámos :

Acidez: 745 mgr. Amoníaco: 458,6 mgr.

(A acidez está expressa, para todos os casos, em ácido fosfórico anidro e foi doseada em presença da fenolftaleina; o amoníaco está expresso em azoto; os números referem-se à urina de 24 horas).

Jejum e ração alimentar insufficiente. — A insuficiência ou a supressão da ração alimentar têm como consequência um aumento da quantidade de amoníaco urinário, aumento mais nítido com o jejum do que com a ração isuficiente e que se vai acentuando dia a dia à medida que o jejum se prolonga.

Como exemplo do que acabamos de afirmar apresentamos os seguintes casos respigados em vários autores, em que o amoníaco vem expresso em azoto, não na sua quantidade absoluta mas na sua percentagem em relação ao azoto total da urina :

<i>Normal.</i>	4 a 5 0/0
Individuo em jejum de 8 dias.	14,88
Individuo em jejum de 20 dias	20,5
Jejuador profissional em jejum de 23 dias	29
O mesmo em jejum de 29 dias	35,3

Compreende-se o aumento do amoníaco durante o jejum porque o organismo, esgotadas as reservas de glicogénio, que dão para pouco tempo, tem de se nutrir das reservas de gordura e dos proteicos dos tecidos e assim está nas mesmas condições em que estaria se se alimentasse com uma ração sem hidratos de carbono.

No caso de haver apenas insuficiência da alimentação, a quantidade de amoníaco, embora elevada, será tanto menor quanto maior for a quantidade de hidratos de carbono, porque êstes permitem uma oxidação mais perfeita das outras substâncias e, portanto, haverá menor quantidade de produtos ácidos a eliminar pelos rins.

2 — TRABALHO MUSCULAR

O trabalho muscular faz aumentar a quantidade de amoníaco urinário, e tanto mais quanto mais violento é.

Durante o trabalho muscular dá-se, além doutras reacções que não vêm para o caso, a decomposição do lactacidogénio (éster da glicose e do ácido fosfórico) em ácido fosfórico e ácido láctico. Estes ácidos são depois utilizados pelo tecido muscular, que, com eles, regenera o lactacidogénio; uma parte deles, porém, escapa-se, lança-se na circulação e elimina-se pelos rins, aumentando a acidez da urina e, por conseguinte, o amoníaco.

3 — VARIAÇÕES PERIÓDICAS

Além das variações fisiológicas apontadas, o amoníaco urinário tem variações periódicas, cujo ciclo se fecha em 24 horas. Essas variações observam-se comparando a urina emitida durante o dia com a da noite e ainda comparando as porções emitidas às diferentes horas do dia.

Amoníaco de dia e de noite. — A eliminação de amoníaco é mais intensa de noite do que de dia. Fontès e Yovanovitch já tinham observado esse facto e nós também tivemos ocasião de o verificar.

Apresentamos um exemplo nessas condições, em que a urina foi analisada em duas porções separadas, uma correspondente ao período que vai das 8 às 20 horas e outra das 20 às 8 do dia seguinte. O amoníaco está expresso em miligramas de azoto e a acidez em miligramas de ácido fosfórico anidro.

	Amoníaco	Acidez
Dia	219,2	557
Noite	414,7	813

Como se vê, o amoníaco da noite está sensivelmente aumentado em relação ao fabricado durante o dia, o mesmo sucedendo com a acidez; ainda aqui o aumento da quantidade de amoníaco é devido ao aumento da acidez.

Em um caso dos que temos estudado encontrámos o mesmo aumento de amoníaco durante a noite sem que a acidez de titulação acompanhasse esse aumento.

Os resultados foram os seguintes :

	Amoníaco	Acidez	P _H
Dia . . .	209	769	6,5
Noite . . .	256	762	5,6

Ao passo que a quantidade de amoníaco era mais elevada de noite, a acidez de titulação era levemente mais baixa; mas, se o aumento do amoníaco não era acompanhado pelo da acidez de titulação, era-o pelo da acidez iônica, que era mais elevada de noite do que de dia, e são as variações da acidez iônica (nem sempre paralelas às da acidez de titulação) que determinam as da quantidade de amoníaco.

O aumento da acidez da urina durante a noite deve ser devido a uma hypoexcitabilidade do centro respiratório durante o sono, hypoexcitabilidade que terá como consequência uma eliminação menos intensa de ácido carbônico e, portanto, um desvio da reacção do sangue no sentido da acidose. A apoiar esta hipótese há o facto de durante o sono ser maior a tensão do gaz carbônico no ar expirado.

Variações do amoníaco durante o dia. — A elaboração do amoníaco varia pouco durante a noite, mas durante o dia é muito variável, chegando a desvios na proporção de 1 para 3 e ainda maiores.

As oscilações que se verificam durante o dia estão em relação com o trabalho digestivo. No princípio da digestão a quantidade de amoníaco desce abaixo da média para subir algumas horas depois. Nas experiências que fizemos, a eliminação descia ao mínimo cêrca de duas horas depois das refeições e atingia o máximo cêrca de quatro horas depois do mínimo (seis horas depois das refeições).

No gráfico I apresentamos os resultados obtidos numa urina analisada por períodos de duas horas durante catorze horas e apanhando duas refeições. A linha cheia representa o amoníaco eliminado em cada período de duas horas, expresso em miligramas de azoto e multiplicado por 12, para ficar referido a 24 horas (os números que lhe correspondem são os da esquerda); a interrompida representa a acidez em presença da fenolftaleina, expressa em miligramas de anidrido fosfórico e também referida a 24 horas (números da direita); as setas indicam as horas das refeições.

O amoníaco, como se vê claramente no gráfico, desce depois da primeira refeição para subir em seguida, passando muito acima do valor primitivo, atinge o máximo quatro a seis horas depois do mínimo (seis a oito depois da refeição) e volta a descer depois da refeição seguinte. As oscilações da acidez são sensivelmente paralelas às do amoníaco, o que prova que ainda neste caso o amoníaco oscila em relação com ela. Embora nas nossas experiências tenhamos sempre encontrado um

paralelismo sensível entre as oscilações do amoníaco e as da acidez, nem sempre o encontrámos tam nítido como neste caso.

A concordância verifica-se igualmente se em vez da acidez de neutralização considerarmos a acidez hidrogeniônica. No gráfico II apresentámos os resultados correspondentes a um caso em que a urina foi seguida durante 18 horas, também por períodos de duas horas. A linha cheia representa o amoníaco em miligramas de azoto e referido a 24 horas (números da esquerda) e a interrompida o P_{H} (números da direita); as setas indicam as horas das refeições. As duas linhas têm oscilações manifestamente opostas, o que indica paralelismo entre a quantidade de amoníaco e a acidez, visto que a um P_{H} elevado corresponde uma acidez baixa e inversamente.

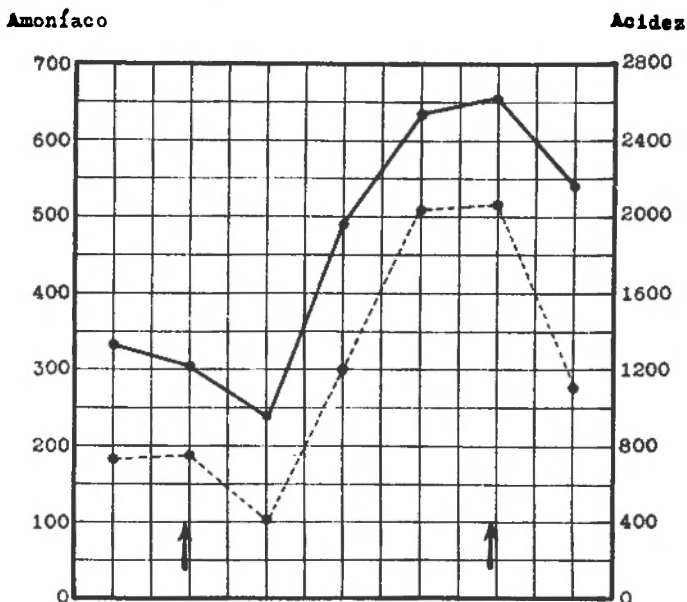


Gráfico I

Também nestes casos as variações do amoníaco têm por causa próxima as da acidez, porque são paralelas umas às outras. Vejamos agora as causas das variações da acidez, que são, portanto, as causas afastadas das variações do amoníaco.

O estômago fabrica ácido clorídrico à custa dos cloretos do sangue, lança o ácido na cavidade gástrica e deixa as bases no meio interno. Essas bases deixadas no sangue vão neutralizar uma grande parte dos ácidos formados na desassimilação, do que resulta a eliminação duma urina menos ácida; se a quantidade de ácido clorídrico fôr muito grande, muito grande será também a quantidade de bases

deixadas no sangue, e a urina pode chegar a ser neutra ou até alcalina. Em suma: quanto maior fôr a quantidade de ácido clorídrico eliminado pelo estômago, menor será a dos ácidos livres eliminados pela urina. Nestas condições, quanto mais intensa fôr a secreção de ácido clorídrico menos intensa será a formação de amoníaco pelos rins e, como a secreção de ácido clorídrico no estado fisiológico é

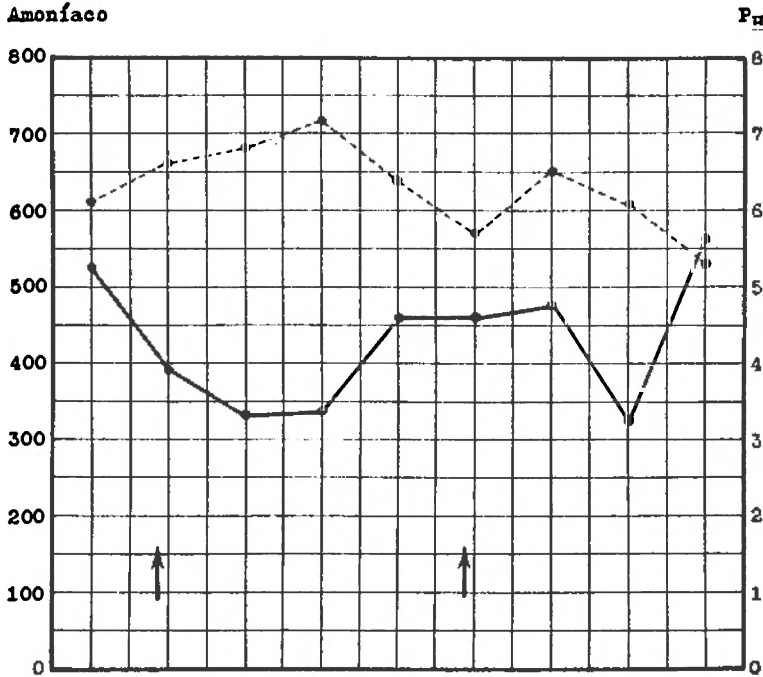


Gráfico II

máxima durante a digestão gástrica, será mínima a formação de amoníaco durante esse período.

Esta interpretação dos factos, além de estar perfeitamente dentro da lógica, tem argumentos experimentais a seu favor:

1.º — Se a ração alimentar fôr muito pobre em proteicos (o que determina menor actividade gástrica), a baixa da acidez e, por consequência, a do amoníaco são menos acentuadas. (Ver mais adiante o gráfico III e a sua descrição).

2.º — Nos casos de anaclorídia absoluta não se observam as baixas da acidez e do amoníaco depois das refeições.

3.º — Também não se observam essas baixas quando se suprime a secreção gástrica por administração de atropina.

Quanto ao aumento da acidez que se observa a seguir ao seu abaixamento, esse é devido à secreção dos sucos pancreático e entérico. Estes sucos são francamente alcalinos devido à presença neles de

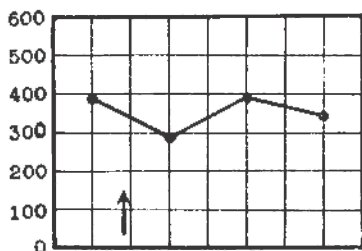


Gráfico III

carbonato de sódio, cuja passagem para o intestino representa uma subtração de base ao plasma. Em resultado desta subtração fica no sangue uma certa quantidade de ácidos por neutralizar, os quais são eliminados pelos rins. A acidez da urina aumenta então e aumenta tanto mais quanto maior fôr a quantidade de carbonato de

sódio subtraído ao sangue e lançado no intestino; em consequência do aumento da acidez há o aumento paralelo do amoníaco urinário.

Para mostrar a influência que tem os proteicos da ração alimentar nestas variações do amoníaco urinário, apresentamos no gráfico III os resultados que obtivemos com uma refeição hipoazotada (batatas, arroz, azeite, um pão). Como nos gráficos anteriores, a urina foi analisada por períodos de duas horas (quatro períodos), as quantidades de amoníaco são referidas a 24 horas e a seta indica o momento da refeição. As quantidades de amoníaco oscilam entre 300 e 400 miligramas; nota-se ainda a baixa da amoniúria depois da refeição e mais tarde uma elevação, mas essas oscilações são quasi nulas se as compararmos com as que se notam com uma refeição habitual.

D — VARIAÇÕES ACIDENTAIS E EXPERIMENTAIS

1 — ADMINISTRAÇÃO DE ÁCIDOS, BASES OU SAIS

A introdução de ácidos, bases ou sais no organismo pode provocar uma variação da amoniúria, variação em harmonia com a natureza da substância administrada.

Ácidos. — Temos de considerar separadamente os ácidos mineis em geral, o ácido carbonico, os ácidos orgânicos de cadeia aberta e os de cadeia fechada.

Os ácidos minerais, em geral, (clorídrico, fosfórico, etc.) não são destruídos no organismo e têm de ser eliminados pelo rim; são neutralizados temporariamente pelas bases da reserva alcalina do sangue e, ao chegar ao rim, este órgão, para não eliminar essas bases e impedir, portanto, uma baixa da reserva alcalina, substitui as bases referidas por amoníaco, que fabrica, e elimina os ácidos sob a forma de sais amoniacaes. Compreende-se, portanto, que a quantidade de amoníaco será tanto maior quanto mais elevada for a quantidade de ácidos administrados. Contudo, o aumento da quantidade de amoníaco é sempre inferior à quantidade de ácidos minerais administrados; por esse motivo os ácidos minerais apoderam-se das bases ligadas aos ácidos orgânicos da urina e deixam estes em liberdade, por serem mais fracos, do que resulta que mesmo assim a urina vem mais ácida do que normalmente, a-pesar-de, o rim fabricar maior quantidade de amoníaco.

O ácido carbónico, a-pesar-de ser ácido mineral, comporta-se de maneira diferente. Em primeiro lugar, este ácido é bem suportado pelo organismo, por ser muito fraco; depois, elimina-se rapidamente pelos pulmões, de modo que não chega a provocar aumento de formação de amoníaco.

Os ácidos orgânicos de cadeia aberta (lático, tartárico, cítrico, etc.) são completamente ou quasi completamente oxidados pelo organismo normal e transformados em água e ácido carbónico; a água não tem influência na amoniogênese, por ser neutra, e o ácido carbónico, como dissemos há pouco, também a não tem. Portanto, os ácidos orgânicos abertos pouco ou nada fazem variar a amoniúria.

O mesmo não sucede com os ácidos orgânicos que tem um núcleo fechado (benzoico, salicílico, etc.). Os núcleos fechados são difíceis de oxidar pelo organismo, de modo que os ácidos referidos são eliminados na sua quasi totalidade sem alteração, o que dá origem a um aumento da acidez da urina e, portanto, da quantidade de amoníaco. Estes ácidos, porém, não são eliminados simplesmente combinados com o amoníaco: o rim combina-os primeiro com glicocola, formando ácido hipúrico (no caso do benzoico), etc., e são os produtos resultantes dessas combinações, também ácidos, que determinam o aumento de produção do amoníaco.

Bases. — As bases que não são transformadas pelo organismo

têm sobre a formação do amoníaco urinário um efeito oposto ao dos ácidos minerais. É o caso das bases metálicas. Estas substâncias, introduzidas no organismo, vão neutralizar os ácidos formados na desassimilação e daí resulta que a urina se torna menos ácida, podendo chegar a ser neutra ou até alcalina, conforme a quantidade de base introduzida. Como conseqüência disso a quantidade de amoníaco diminui.

Com o amoníaco, porém, o caso é diferente. Esta base é transformada em ureia, substância de reacção neutra, e, portanto não modifica a acidez da urina nem a quantidade de amoníaco urinário.

Sais. — A influência dum sal sobre a quantidade de amoníaco urinário está dependente da natureza do ácido e da base que o compõem e não é mais do que o somatório das acções desses componentes.

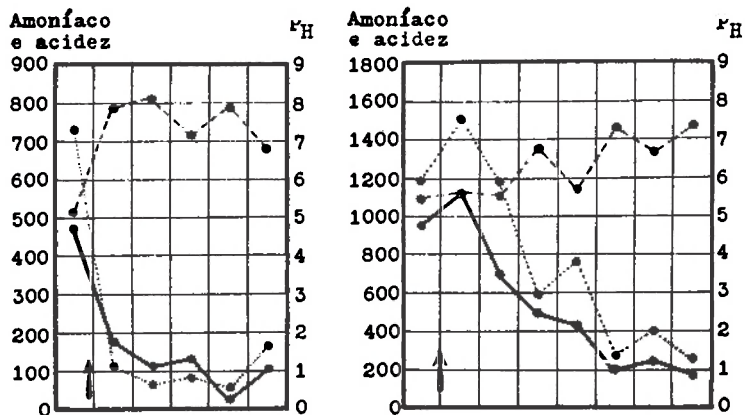
Se se tratar de um sal neutro de ácido e base fixos (cloreto de sódio, sulfato de potássio, etc.) nem um nem o outro dos componentes têm influência sobre a acidez da urina e, portanto, sobre o amoníaco, porque as suas acções, de sentidos contrários e valores iguais, neutralizam-se mutuamente. Se, porém, o sal não é neutro, embora de ácido e base fixos, então domina o componente que estiver em excesso: a urina é mais ácida e contém mais amoníaco no caso de sais ácidos e, pelo contrário, é menos ácida e com menos amoníaco no caso de sais básicos.

Se o sal fôr formado por ácido carbónico e uma base fixa (bicarbonato de sódio, p. e.) actuará como se fôsse só a base introduzida no organismo: a base do sal neutralizará os ácidos da desassimilação, e o ácido carbónico libertado será eliminado pelos pulmões; nestas condições, diminuirá a acidez e o amoníaco urinários. O mesmo se dará quando se tratar de sais de base fixa e de ácido orgânico oxidável pelo organismo (malatos, tartaratos, citratos de sódio ou potássio); o ácido será oxidado e transformado em ácido carbónico e o sal comportar-se-á, portanto, como se fôsse um carbonato de base fixa.

Nos gráficos IV e V apresentamos as modificações observadas em duas urinas depois da administração de bicarbonato e de citrato de sódio.

A urina correspondente ao gráfico IV foi analisada por porções colhidas hora a hora durante seis horas e com o indivíduo em jejum para evitar as variações devidas à digestão.

A linha cheia representa o amoniaco, que está expresso em miligramas de azoto e reduzido a 24 horas (números da esquerda); a linha pontuada corresponde à acidez de titulação doseada em presença da fenolftaleína, a qual está expressa em miligramas de anidrido fosfórico e reduzida também a 24 horas, mas os números estão divididos por 2 para que a linha fique próxima da do amoniaco (números da esquerda); a linha interrompida representa a acidez hidrogeniônica expressa em P_H (números da direita). Depois da primeira colheita de urina (momento indicado pela seta) o individuo tomou 5 gramas de bicarbonato de sódio em 100 gramas de água. O amoniaco, de 472 miligramas por 24 horas antes da administração de bicarbonato, passou a 177 miligramas logo na primeira hora após a administração e nas seguintes ficou a oscilar à volta de 100, chegando uma vez a 29 miligramas; a acidez de titulação, de 1472 miligramas antes, passou a 215 depois e conservou-se durante três horas



Gráficos IV e V

abaixo desta quantidade, para só subir na última hora; o P_H , finalmente, que era de 5,1 (francamente ácido), esteve durante quatro horas acima de 7 (alcalino).

O gráfico V traz os resultados duma experiência com citrato de sódio. A urina foi analisada durante oito horas, também por períodos de uma hora e com o individuo em jejum, como na experiência anterior. A linha cheia representa o amoniaco em azoto e a pontuada a acidez de titulação em anidrido fosfórico (números da esquerda, em ambos os casos referidos a 24 horas); a linha interrompida representa o P_H (números da direita). A seguir à primeira colheita de urina o individuo tomou 6 gramas de citrato trissódico (momento indicado pela seta). Depois duma subida a seguir à administração do citrato, tanto o amoniaco como a acidez de titulação desceram de forma nítida, embora não tão rapidamente como no caso do bicarbonato; o P_H também caminhou para a neutralidade, mas só a atingiu na quinta hora. A acção mais lenta do citrato relativamente à do bicarbonato é devida ao seguinte: o ácido carbónico pode ceder imediatamente a base com que está combinado, ao passo que o cítrico ácido relativamente forte, só a cede depois de oxidado pelo organismo e transformado em ácido carbónico.

No caso de sais de ácido fixo e base transformável pelo organismo (clorêto de amônio, sulfato de amônio) a base é destruída, como se estivesse livre, e fica o ácido em liberdade. Nestas condições, o resultado da administração do sal é o mesmo que o da administração do ácido livre: aumento da acidez e do amoníaco da urina.

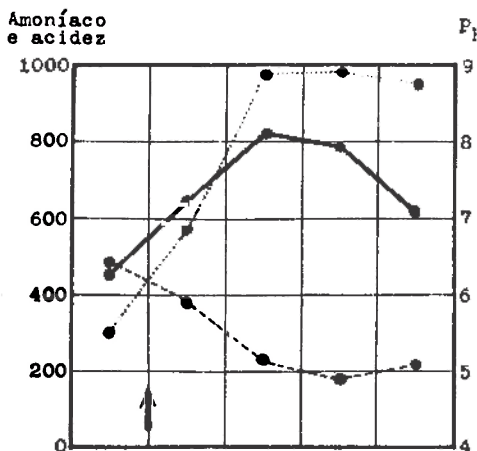


Gráfico VI

O gráfico VI representa os resultados obtidos na urina dum indivíduo que tomou clorêto de amônio.

A urina foi seguida durante cinco horas, também por períodos de uma hora e em jejum. As linhas têm a mesma significação que têm nos dois últimos gráficos e os números estão reduzidos a 24 horas (os números da acidez estão divididos por 2 para que a curva respectiva fique perto da do amoníaco). No fim da primeira hora (momento indicado pela seta) o indivíduo em experiência tomou 2 gramas de clorêto de amônio em 80 gramas de água.

A acidez de titulação sobe rapidamente logo na hora seguinte à administração do clorêto de amônio e conserva-se bastante elevada durante 3 horas; o P_H também se ressentiu logo e conserva-se durante as mesmas 3 horas à roda de 5, o que representa uma acidez notável para a urina; finalmente, o amoníaco sobe também até uma altura notável e lá se conserva durante bastante tempo, embora tenha uma descida sensível na última hora.

Finalmente, os sais amoniacais do ácido carbônico e dos ácidos orgânicos oxidáveis não modificam a reacção da urina e, portanto, não intervêm na quantidade de amoníaco. Com efeito, o amoníaco desses sais é transformado em ureia; quanto aos ácidos, o carbônico é eliminado pelos pulmões e os ácidos orgânicos são-no igualmente depois de oxidados e transformados em ácido carbônico, de modo que não têm influência sobre os rins.

2 — PERDA DE ÁCIDOS E BASES

Há circunstâncias em que o organismo perde ácidos ou bases e essas perdas vão modificar a quantidade de amoníaco urinário.

Vômito. — O vômito subtrai ao organismo uma quantidade por vezes notável de ácido clorídrico. O resultado é semelhante ao que se passa com a digestão gástrica, de que já falamos: a base libertada por decomposição do clorêto de sódio fica no sangue e neutraliza parte dos ácidos da desassimilação, do que resulta que a urina fica menos ácida e com menos amoníaco. A diferença entre o que se passa neste caso e o que se passa no caso da digestão gástrica está em que, no caso da digestão, as baixas da acidez e do amoníaco são seguidas de fenómenos inversos devidos à secreção dos sucos pancreático e entérico, ao passo que, no caso do vômito, às baixas observadas não se seguem elevações acima da média. No caso de vômitos repetidos, a urina, durante o período dos vômitos, conserva-se permanentemente alcalina e só tem vestígios de amoníaco.

Hiperventilação pulmonar. — A hiperventilação pulmonar subtrai ao sangue uma quantidade de ácido carbónico superior à que se vai formando no organismo. Em virtude disso a relação do ácido carbónico livre para o que está sob a forma de bicarbonato, que normalmente é de 1 para 20, passa a ser mais pequena que a normal (1 para 22, para 25; etc.). A reacção do sangue desviar-se-ia no sentido da alcalinidade, mas, para impedir que isso se dê, o rim elimina uma quantidade de bicarbonato em harmonia com o ácido carbónico perdido, de modo a que a relação volte a ser de 1 para 20. O bicarbonato eliminado vai neutralizar parte da acidez da urina e, por conseguinte, faz diminuir a quantidade de amoníaco.

A hiperventilação pulmonar é a causa de terem urina menos ácida e com menos amoníaco os individuos que vivem em altitudes elevadas.

Hemorragias. — Também as hemorragias tem influência sôbre a amoniúria. A perda de sangue traz consigo a perda duma fracção da reserva alcalina, cuja grandeza depende da grandeza da hemorragia. Na ocasião da hemorragia não se nota diferença na amoniúria, mas o organismo, quando começa a refazer o sangue perdido, retem uma parte das bases provenientes do exterior e assim a urina torna-se mais ácida e contém mais amoníaco. A hemorragia equivale, portanto, para o efeito da repercussão sôbre a amoniúria, a uma perda de bases do sangue.

Purgantes. — Os purgantes, sobretudo os salinos, aumentam a intensidade da secreção intestinal, da biliar, ou das duas conjuntamente. Como os líquidos segregados são alcalinos, a sua secreção representa uma perda de base, do sangue e tem por consequência um aumento da acidez da urina e, portanto, do amoníaco.

Notemos que alguns purgantes (sulfatos de magnésio e de sódio, por exemplo) são sais neutros de ácidos e bases fixos e, por conseguinte, não deviam intervir na amoniúria, como dissemos mais atraz. Mas neste caso trata-se de sais com acção especial sôbre o intestino e é por intermédio dessa acção que êles tem repercussão na urina.

3 — RETENSÃO DE ÁCIDO CARBÓNICO

O ácido carbónico, quando introduzido momentaneamente no organismo, não tem tempo de produzir acção sensível sôbre a amoniúria, em virtude da sua rápida eliminação. Nos casos, porém, em que o seu aumento no sangue é demorado, já a sua acção aparece.

O mecanismo é o seguinte: O ácido carbónico livre, no sangue, está para o combinado na proporção de 1 para 20, como já dissemos; se aumentar a porção livre, é forçoso que aumente proporcionalmente a combinada, quando não estabelecer-se-ia a acidose; para que a porção combinada aumente é necessário que uma parte do que está livre se combine com bases, que são, assim, roubadas à eliminação pelo rim, do que resulta um aumento da acidez e, por consequência, do amoníaco.

O aumento de gaz carbónico no sangue verifica-se quando se administra morfina, que diminui a freqüência dos movimentos respiratórios; nos indivíduos que estão numa atmosfera rica em gaz carbónico; naqueles em que a circulação sanguínea é pouco activa; nos casos de asfíxia em que haja retenção de ácido carbónico.

Huiles de Sardine ⁽¹⁾

PAR

Charles Lepierre

Professeur à l'Institut Supérieur Technique (Lisbonne)

Résumé :

Les huiles de sardine ont une composition très complexe, leur préparation est très délicate, leurs caractéristiques analytiques varient selon le procédé d'extraction, l'époque de la pêche (âge du poisson). La variété de composition de ces huiles peut rendre illusoire ou très difficile la recherche des huiles de couverture des conserves.

L'étude des huiles de sardine est intéressante à plusieurs points de vue : 1°) la connaissance scientifique des composants du produit. 2°) les possibilités de ses applications industrielles directes, pour lesquelles la composition exacte de ces huiles joue un rôle secondaire. 3°) le rôle que ces huiles peuvent jouer dans l'industrie des conserves.

Il semblerait que la composition de l'huile de sardine, du point de vue scientifique soit bien établie, la matière première ne manquant pas. Nous verrons plus loin qu'il n'en est rien.

Quant au rôle que l'huile des sardines joue dans les conserves on sait aujourd'hui que la diffusion de cette huile trouble profondément les constantes des huiles de couverture et il peut en résulter des accusations injustes sur la pureté de ces dernières. Nous avons appelé, lors du Congrès de 1931, l'attention sur ces phénomènes (1).

Tout d'abord que faut-il entendre par *huiles de sardine*? La définition est simple apparemment : l'huile de sardine correspond à l'ensemble des corps gras et des substances ayant des propriétés analogues, comme les stérols, les lécithines, etc.

(1) Communication au XV^e Congrès de Chimie Industrielle — Bruxelles — Sept. 1935.

S'il en est ainsi et s'il est facile d'obtenir l'ensemble de ces corps, soit par procédés industriels, soit au laboratoire, la question que je soulève est oiseuse.

En réalité le sujet est complexe et à l'heure actuelle incomplètement résolu; je n'ai pas dans cette note préliminaire la prétention de résoudre le problème, mais simplement d'y apporter ma modeste contribution et d'appeler l'attention sur la question.

La bibliographie nous indique dès le début que les huiles de sardine ont des compositions très différentes, que l'on n'observe pas ou à un degré aussi prononcé pour les autres huiles, les huiles végétales par exemple. Cela tient à plusieurs raisons: les procédés d'extraction, la grande altérabilité de ces huiles, les variations de composition en fonction de l'âge du poisson (époque de la pêche) etc.

Aussi les chiffres présentés par les auteurs pour les diverses constantes sont-ils très différents. Pour plus de facilité nous comparerons seulement les indices d'iode.

HOLDE (2) donne pour l'indice d'iode, des valeurs variant de 156 à 193. MANGRANÉ (3) cite les mêmes nombres.

Ces huiles renferment des glycérides communs aux autres corps gras (la tripalmitine) et des glycérides caractéristiques: la triclupadonine, ester de l'acide clupadonique $C^{23}H^{31}O^2$ (TSUJIMOTO) et peut être la trijécorine; ces glycérides étant toujours accompagnés par d'autres substances extractives (stérols, matières colorantes, traces de protides etc.).

Selon LEWKOWITSCH, d'après FAHRION (4) les huiles de sardine commune (*Clupea sardinus*. L. ou *Sardina Pilchardus*, Walb — ou *Clupea pilchardus*), entre autres constantes, présentent des indices d'iode que varient de 160,9 à 191,7.

MARCILLE (5) avec des huiles de sardine (Nantes 1930-1931), obtenues par ébullition avec de l'eau des déchets de fabrication, a trouvé des indices d'iode de 175 à 185.

VILLAVECCIA (6) pour la Sardine commune (C. Sard.) donne les indices 160 à 193. Pour le Sprat 122 à 142.

OTTO KLEIN (7) qui a appelé le premier l'attention sur la diffusion de l'huile de sardine dans l'huile de couverture a trouvé, pour une huile extraite par l'éther, un indice d'iode de 148,1.

Au cours de notre travail cité plus haut, nous avons obtenu des

indices variant de 140,7 à 175,2 (huiles de corps; les unes, préparées par nous, les autres, industrielles).

GULDBRAND LUNDE et ERLING MATHIESEN (8) ont publié il y a deux ans un excellent travail sur l'huile des poissons norvégiens de la famille des Clupidéés (1); Les huiles de *C. sprattus* (Mai à Décembre 1932) qui se rapprochent le plus de la sardine ordinaire, ont donné des indices variant de 136,2 à 152,6.

HENSEVAL (9) (1903), puis HENSEVAL et DENY (1904), avec les sardines brislings belges, trouvent des indices de 122,5 à 140 (2).

GUSTAVE HINARD et MAURICE BOURY (10) avec des huiles de sardine obtenues par cuisson (Bretagne, campagnes 1931 et 1932 — août, septembre, octobre) ont obtenu les indices d'iode élevés de 190 à 199,8.

Récemment DANIEL WAGNER (11), sur des huiles de sardines préparées par lui, par cuisson à l'eau, a obtenu pour les différents mois de 1934, des indices d'iode variant de 162,8 (Février) à 193,4 (Juillet).

Enfin, en collaboration avec nos assistants M.^{lle} ELVIRA RODRIGUES et ABEL DE CARVALHO, en appliquant les procédés les plus variés d'extraction et en effectuant 36 déterminations d'indice d'iode nous avons obtenu des nombres variant de 132,9 à 179,5. Ces constantes s'appliquent à des huiles de sardine du début de l'année 1935 (Janvier à Mai). Voir plus loin le détail de ces expériences (12).

Ce qui se passe avec les huiles de Sardine s'observent du reste avec les autres poissons. C'est ainsi que LEWKOWITSCH, pour divers Clupidéés, indique les indices d'iode suivants :

Sardine 161 à 193 — Sprat 122 à 142 — Pilchard (?) 150

Sardine du Japon 121 à 187 — Anchois 152 à 189 —

Hareng (Mer du Nord) 123 à 142 — Saumon 161.

Pour ce dernier, par séparation spontanée de l'huile d'une conserve américaine en saumure nous avons trouvé
I = 144,2.

Pour la Morue, VILLAVECCHIA (Chimie analytique) donne pour l'iode les limites de 135 à 182.

(1) *Clupea sprattus* et *clupea harengus*.

(2) Auteurs cités par *Lunde et Mathiesen*.

Remarquons que d'une manière générale les différences signalées plus haut, selon les auteurs, pour les indices d'iode, s'observent aussi pour les autres constantes (densité, indice de réfraction etc.); nous avons choisi l'indice d'iode pour plus de simplicité.

Quelles sont maintenant les causes auxquelles on peut attribuer ces variations ou divergences ?

I — Tout d'abord les *renseignements* sur la *nature exacte* des sardines qui ont servi de base à la détermination des constantes des huiles, telles qu'elles sont publiées, manquent le plus souvent; les auteurs font rarement mention de l'âge du poisson ou de l'époque où il a été pêché, facteurs qui influent sur la valeur des caractéristiques de l'huile. La teneur en huile et l'indice d'iode varient, pour la sardine, selon les mois de l'année et selon que l'on opère sur le poisson entier, ou seulement sur le poisson étêté, étripé, saumuré ou non, (c'est à dire prêt à être mis en conserve). L'huile de tête par exemple a un indice d'iode très bas — 113,6 —⁽¹⁾ alors que les huiles des corps ont des indices de 140 à 190 et plus, selon les auteurs.

Voici, pour les mois de l'année 1934 les résultats obtenus par WAGNER⁽²⁾.

	0/0 de graisse (sardine humide) (3)	I. d'iode (Wij's) (4)
Janvier	13,9	181,3
Février	2,53	162,8
Mars	1,8 et 1,07	171,5
Avril	4,16 et 4,73	177
Mai	5,55	176
Juin	7,12	189,6
Juillet	8,04	193,4
Août	13,6	190,1
Septembre	15	190,1
Octobre	15,8	190,9
Novembre	19,6	189,4
Décembre	13,46	187,6

On savait déjà que les sardines des premiers mois de l'année (de février à juin-juillet), sur les côtes du Portugal, sont maigres, les hautes teneurs en graisse s'observant d'août à février.

(1) Lepierre et Carvalho (loc. cit.).

(2) Loc. cit.

(3) Extraction faite par dissolvant, dont l'auteur n'indique par le nom.

(4) Indices déterminés sur des huiles obtenus par cuisson à l'eau bouillante.

Remarquons que la fabrication des conserves, au Portugal, est défendue de février à mai pour que les produits soient de meilleure qualité.

Les indices d'iode semblent suivre la même loi que la teneur en graisse sans toutefois qu'il y ait proportionnalité. Sans discuter pour le moment la valeur des indices obtenus avec des huiles préparées par cuisson, la comparaison est néanmoins légitime. Si les indices d'iode (et autres constantes) diffèrent, selon l'époque de l'année, en fonction ou non de la graisse, c'est que les huiles des premiers mois ont une composition différente de celles des autres mois.

Il y a là, du point de vue biologique et technique, une étude intéressante à développer.

De notre côté, avec M.^{lle} E. RODRIGUES, nous avons d'abord établi la composition générale des sardines des côtes du Portugal pendant plusieurs mois. Voici nos résultats pour l'année courante, d'avril à août :

Composition des sardines fraîches

CLUPEA SARDINUS L. (étêtées et étripées. 1935) (1)

	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août
	(Setubal) gr.	(Portimão) gr.	(Setubal) gr.	(Setubal) gr.	(Setubal) gr.
Poids moyen (entière)	46,4	34,6	46	41,4	44,5
» » étêtée, étripée	29,3	22,1	31	26,7	29,3
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Eau	73,92	71,08	65,24	66,68	64,04
Graisse	4,12	7,31	7,50	9,80	15,21
Azote (2)	3,03	3,20	4,23	3,91	2,97
Cendres	2,47	2,47	3,10	2,61	2,09
P ² O ⁵	1,87	0,78	1,32	1,43	0,89
Br., Iode	traces	traces	traces	traces	—

(1) Sur 100 sardines.

(2) En admettant, par hypothèse, que tout l'azote soit protéique, les teneurs en azote du tableau correspondent respectivement à : 18,93 — 20,0 — 26,43 — 24,43 — 18,56 0/0.

On voit l'augmentation de la graisse d'avril à août.

Examinons maintenant les procédés d'extraction de l'huile de sardine. Ces procédés se résument à deux 1° cuisson à l'eau bouillante, suivie ou non de pression; 2° extraction par les dissolvants.

1°) Le premier procédé est le plus communément employé dans l'industrie: il est très simple et consiste à faire bouillir la sardine avec de l'eau, décanter ou presser le tout; l'huile se sépare. Ce sont très souvent ces produits qui ont servi de base à l'étude des huiles.

Ces huiles sont couramment employées dans l'industrie et à ce point de vue leurs caractéristiques chimiques doivent être utilisées par le technicien. Mais est-il légitime de les considérer biologiquement et chimiquement comme représentant les corps gras de la sardine? Nous démontrerons qu'il n'en est rien; qu'on ne doit pas utiliser les constantes de ces huiles à l'étude, par exemple, de la diffusion des huiles de sardines dans les huiles de couverture — ou à l'étude des mélanges d'huiles végétales et d'huiles de sardine dans les conserves.

Tout d'abord le procédé de cuisson à l'eau bouillante donne des huiles altérées, car les graisses des poissons sont éminemment oxydables et condensables par suite de la présence, en grande quantité, de composés polyéthyléniques, penta surtout (1). Aussi doivent-elles renfermer des *oxyacides* qu'on ne trouve pas ou seulement en très petite quantité dans les huiles préparées soigneusement (emploi du vide et de dissolvants — voir plus loin). En voici la preuve:

Le dosage des oxyacides a été fait selon LEWKOWITSCH (2); les oxyacides séparés après saponification sont insolubles dans l'éther de pétrole.

Huiles préparées par D. Wagner (cuisson à l'eau)	Oxyacides	Indice d'Iode
Février 1934	1,10	163,5
Avril »	1,04	174,1
Aout »	2,03	190,9
Octobre »	2,75	191,3

(1) L'acide clupadonique $C^{22}H^{34}O^2$ est penta éthylénique (*Tsujimoto*) et fixera 10 atomes d'halogènes — ou 5 d'oxygène, etc.

(2) Huiles et Graisses — Edition de 1929. 325 et suiv.

Huiles extraites par dissolvantes, etc. (1)

I	Nul	146,4
II	0,07	157,0
III	Nul	137,8
IV	Nul	132,9
V	0,02	144,4

De plus les huiles de sardine obtenues par cuisson à l'eau perdent des acides volatils, qui existant dans ces produits comme *O. Klein*, l'a démontré (2) et comme nous l'avons vérifié.

Le cuisson à l'eau ne donne pas non plus des produits homogènes; on sait que par le repos et refroidissement, à la température ordinaire (15 à 20.°) les huiles de sardine se séparent en une partie solide et une partie liquide. Par centrifugation énergique nous avons séparé les deux parties de divers échantillons. Le point de fusion de la partie solide, qui contient beaucoup de tripalmitine, est de 33 à 34.°.

Les indices d'iode différent aussi, ceux de la partie liquide sont plus élevés :

	Huile totale (°)	Partie solide	Partie liquide
Août 1934	190,9	179,4	193
Nov. »	186,6	166,7	191,3

Au point de vue « fabrication de conserves » on conçoit que la diffusion des deux parties ne se fera pas en même temps car la température, sous nos climats, atteindra rarement 33° et la partie concrète restera dans le tissu du poisson sans se répandre aussi vite

(1) Par sardine on sous-entend toujours ici poisson *éteté* et *étripé* :

- I — Fev. 1935 — Sardines séchées dans le vide; extraction par éther à froid; solution évaporée à froid dans le vide.
- II — Fev. 1935 — Sardine non moulue, autoclave à 110.°, 10^m — séchée dans le vide — Ether à froid, solution évaporée dans le vide à froid et atmosphère d'hydrogène.
- III — Mars 1935 — Sardine moulue + sulfate de sodium anhydre + éther à froid; évaporation de la solution à froid, vide et H².
- IV — Avril 1935 — Sardine + sulfate de sodium. Extraction à l'éther de pétrole à froid. Solution évaporée à froid, dans le vide.
- V — Mai 1935 — Sardine + sulfate de sodium. Extraction par CCl⁴ à froid. Solution évaporée à froid, vide et CO².

(2) Loc. cit.

(3) Extraction par cuisson à l'eau bouillante (*Wagner*).

dans l'huile extérieure. Ce qui n'est pas fait, disons-le en passant, pour faciliter l'étude du problème de la composition des huiles contenues dans les boîtes et combien il faut être prudent, au cours de ces travaux, pour en tirer des conclusions valables sur leur teneur en huile de poisson.

On peut déjà conclure de ce qui précède que *l'obtention des huiles de sardine par cuisson à l'eau ne peut donner une huile égale à celle qui plus tard pourra diffuser dans l'huile de couverture.*

Il y a plus: non seulement la simple cuisson donne des graisses solides et liquides de composition différente mais l'expérience nous a démontré (avec M.^{lxx} E. RODRIGUES) que l'on obtient par cuisson *fractionnée* des produits divers selon le temps d'ébullition; le résidu de la cuisson contient encore des lipides dont la composition n'est pas la même. Voici nos résultats:

Février — 1935 — Sardine de Setubal.

	Iode
1. ^{ère} huile. Ebullion de quelques minutes.	172,2
2. ^{ème} huile — Nouvelle ébullition.	164,6

Juin 1935 — Sardine de Lisbonne — Cuisson fractionnée, à l'ébullition, quelques minutes chaque :

	Iode	Réfraction	Der. bromés
1. ^{ère} cuisson	184,1	1,4816	—
2 »	178,6	1,4807	82,1
3 » et expression	190,9	1,4819	90,8
4 Résidu pressé, traité à l'éther (1)	186,6	—	93,4

Juin 1935 — S. de Setubal — Coction fractionnée

	Iode	Réfraction
1. ^{ère} Cuisson	193,8	1,4807
2 »	182,4	1,4816
3 résidu traité à l'éther (Graisse)	177,3	1,482
4 partie solide a 25° (de la solution étherée) (Graisse) (2)	148,2	—

(1) Ce résidu de presse contenait encore 16,2 0/0 d'huile.

Juillet 1935 — S. de Setubal — Cuisson fractionnée :

	Iode	Refraction	Der. bromés
1. ^{ère} cuisson	191,3	1,480.1	94,9
2 »	181,3	1,480.0	92,6
3 »	186,9	1,481.0	95,1
4 Résidu pressé et traité à l'éther	168,9	—	98,2

Août 1935 — S. de Setubal

	Iode	Réfraction	Dér. bromés
1. ^{ère} Cuisson	185,8	1.481	77,8
2 Résidu pressé, puis traité à l'éther (vide, graisse) (1)	155,7	1,4832	61,4

Les huiles des diverses fractions sont donc différentes.

Le procédé par cuisson, suivi couramment dans l'industrie de la conserve, donne donc avec le même poisson des huiles différentes selon le temps de cuisson.

Il faut de plus considérer que ces huiles industrielles sont obtenues en partant de diverses matières premières : têtes, viscères, partie inférieure du poisson, queue, et quelquefois la sardine entière quand celle-ci, pour diverses raisons, est impropre à la fabrication.

Or chacune de ces parties donne des huiles de composition différente : huile de tête, huile du corps, huile de résidus.

Ceci explique en partie la diversité des constantes physiques et chimiques des huiles de sardine, que nous signalions au début de ce travail.

On observe aussi, même avec ces huiles, des différences de composition d'une année à l'autre (*Marcille*).

Il est étrange que des huiles industrielles dont on ignore souvent l'origine et la préparation aient servi de base à des travaux scientifiques sérieux.

Récemment G. HINARD et BOURY, MARCILLE, WAGNER ont eu recours soit à des huiles industrielles *obtenues par cuisson à l'eau*, soit à des huiles obtenues au laboratoire *par le même procédé*, pour

(1) Complètement saponifiable; soluble dans les dissolvants neutres, sauf eau et alcool.

étudier divers problèmes où ces huiles interviennent (détermination de leurs proportions dans des mélanges). Les conclusions de ces travaux, doivent souffrir de bases aussi précaires. Ces auteurs ont toutefois une excuse : ils partaient du principe qu'il n'y a qu'une huile de sardine — ou plutôt que l'huile de sardine est facile à définir du point de vue scientifique.

Nous voyons combien il est loin d'en être ainsi.

Les huiles obtenues par cuisson sont toujours des huiles altérées par l'action de l'air ; formation d'oxyacides, perte de principes volatiles, condensations ; l'eau à chaud hydrolyse certains glycérides etc. La présence de composés polyéthyléniques explique ces phénomènes : les doubles liaisons entre carbones ayant un caractère endothermique, les composés qui en contiennent sont très sensibles aux actions chimiques. (*Lipschütz, 1907*—*Hugouenq, 1929*). Les rayons solaires modifient ces huiles.

Il est néanmoins un fait qui explique l'erreur dans laquelle on tombe quand on considère les huiles de sardine obtenues par cuisson en présence d'eau comme représentant les lipides purs du poisson : c'est leur belle couleur souvent jaune d'or ; c'est là une simple illusion ; par suite d'un véritable collage produit par la coagulation des albumines, l'huile, déjà modifiée par l'ébullition, perd un certain nombre de ses constituants et ne représente plus la totalité des corps gras ou corps analogues qui peuvent diffuser de la sardine dans l'huile de couverture, par exemple.

2.° *Huiles extraites par les dissolvants.* — Serons-nous plus heureux en préparant l'huile de sardine par des dissolvants neutres ?

Du point de vue scientifique il n'y a aucun doute que les huiles de poisson obtenues par extraction au moyen de dissolvants soient plus pures et représentent mieux l'ensemble des lipides du poisson. Encore faut-il se placer dans des conditions telles que l'altération si facile de ces corps soit réduite au minimum : le choix du dissolvant d'après les auteurs les plus spécialisés, tels que LEWKOWITSCH, HOLDE, semble indifférent. Il suffit qu'il soit neutre et que l'extraction à froid ou à chaud puisse se faire sans que la température modifie les lipides.

C'est ainsi que l'éther ordinaire, l'essence de pétrole (30° à 80°), le sulfure de carbone, le tétrachlorure, le chloroforme peuvent être employés. Au point de vue quantitatif nous manquons de données,

dans le cas de la Sardine, pour dire si ces divers dissolvants extrairont, d'un même produit, le même poids de substance ; c'est à dire si les extraits seront égaux ; les quelques expériences que j'ai faites semblent indiquer que les poids sont différents. C'est là un point à élucider. D'une manière générale d'après HOLDE les poids des extraits différent sensiblement quelque soit le produit. Pour cet auteur l'éther de pétrole (30°-70°) serait le dissolvant le plus recommandable «*quana on prétend, dit-il, obtenir une graisse aussi pure que possible*». Après divers essais c'est aussi à l'essence de pétrole (30°-80°) que nous avons donné la préférence quand nous opérons à chaud. Nous employons l'éther ordinaire pour l'extraction à froid.

Il est indispensable aussi, avant l'extraction, d'éliminer l'eau du poisson soit par dessiccation dans le vide, en présence d'acide sulfurique, soit par mélange intime au mortier de 3 à 4 parties de sulfate de sodium anhydre et d'une partie de poisson, passé au hache-viande. Nous employons couramment les deux procédés.

La dessiccation préalable à l'étuve et à l'air ne doit pas être recommandée ; la chaleur et l'air altèrent ces huiles.

La distillation du dissolvant et la dessiccation de l'extrait doivent se faire à froid dans le vide (éther) ou à chaud, (pour l'essence de pétrole. par ex.) dans un courant de gaz inerte. La distillation et la dessiccation de l'extrait obtenu avec l'essence de pétrole *ne peut se faire sans dommage* au bain-marie et à l'air ; on obtient dans ces dernières conditions des résidus ambrés ou chatain, poisseux, souvent presque solides, donnant des indices d'iode divergeant de ceux obtenus avec les extraits à froid et dans le vide.

G. LUNDE et E. MATHIESEN ⁽¹⁾ indiquent les règles à suivre pour l'obtention d'huiles de poissons, *dans un but analytique*: ébullition rapide avec de l'eau, suivie de deux filtrations dans une atmosphère de CO² ; extraction de la pulpe de poisson, après mélange avec SO⁴Na² anhydre, par l'éther dans un Soxhlet, la solution éthérée étant évaporée dans le vide.

En nous basant sur ce qui précède nous avons ainsi appliqué pendant 4 mois, 19 procédés différents d'extraction de l'huile des sardines du début de l'année 1935 (janvier à mai). Les résultats ci-des-

(1) Loc. cit.

sous ne s'appliquent donc qu'aux huiles de cette époque de l'année ; ils seraient certainement différents pour les autres mois, où la sardine est plus grasse. Voici le résumé des procédés et les résultats :

- Procédés — A — 1 — Sardine fraîche, simple cuisson à l'eau.
 B — Sardine en pulpe, séchée dans le vide :
 2 — Extraction par l'éther à froid. Solution évaporée vide, gaz inerte ou non.
 3 — Extraction par éther à chaud (34°). Evaporation vide, gaz inerte ou non.
 4 — Extraction ; par le tétrachlorure de carbone à froid. Evaporation vide, gaz inerte ou non.
 5 — Extraction par le tétrachlorure bouillant (78°). Evaporation vide, gaz inerte ou non.
 6 — Extraction essence de pétrole (30 à 80°) à froid. Evaporation vide, gaz inerte ou non.
 7 — Extraction essence de pétrole à chaud. Solution évap. vide, gaz inerte ou non.
 C — Sardine fraîche, pulpée, humide :
 8 — Extraction à froid par l'éther répétée plusieurs fois. Solution évaporée bain-marie ou vide ; gaz inerte ou non.
 9 — Exctrcion par l'éther bouillant. Solution évaporée bain-marie.
 10 — Extraction par tétrachlorure à froid. Solution évaporée vide.
 11 — Extraction par tétrachlorure bouillant. Solution évaporée vide.
 D — Sardine fraîche entière (étêtée, étripée) :
 12 — Cuit sur gril à l'autoclave à 105°, 10 minutes. Pulper. Sécher vide. Extraction de l'huile par éther froid. Sol. évap. vide.
 13 — Cuite à l'autoclave à 105°, 10^m. Sardine entière épuisée par éther à froid. Sol. évap. vide.
 E — Sardine fraîche, pulpée. Sulfate de sodium anhydre :
 14 — S. mélangée intimement à 3 p. SO⁴Na². Extr. éther froid. Sol. évap. vide, gaz inerte ou non.

- 15 — S. mél. SO^4Na^2 , Extr. éther bouillant. Sol. évap. vide.
- 16 — S. mél. SO^4Na^2 . Extr. tétrachlorure à froid. Sol. évap. vide, gaz inerte ou non.
- 17 — S. mél. SO^4Na^2 . Extr. essence pétrole à froid. Sol. évap. vide, gaz inerte ou non.
- 18 — S. mél. SO^4Na^2 . Extr. essence pétrole bouillant. Sol. évap. vide, gaz inerte ou non.
- F — Sardine fraîche, entière. Traitement à l'alcool et à l'éther :
- 19 — S. épuisée à froid par alcool à 95°, 3 fois — Séparer l'alcool. Traiter ensuite par l'éther à froid, 3 fois-distiller les sol. éthero-alcooliques, en gaz inerte au bain-marie. L'extrait séché vide, est épuisé à l'éther. Sol. évap. vide.

Résultats — Les essais, pour la comparaison, ont été faits en séries en partant de *sardines du même lot* toujours étêtées et étripées.

Quoique ayant fait d'autres déterminations nous n'indiquerons que les indices d'iode et quelques uns de brome.

I Série — Janvier 1935. *Sardine de Setubal*. Les lettres et numéros d'ordre se rapportent au protocole précédent :

N.º du protocole	Ind. d'iode	Der. bromés
A — 1 — Cuisson à l'eau	181,6	71,1 ‰
B — 2 — éther froid	146,4	39,6 ‰
3 — „ bouillant	155	
4 — tétrachlorure froid	147,7	
5 — „ bouillant	149,2	
6 — ess. pétrole, froid	153,6	
7 — „ „ bouillant	160,1	
C — 8 — éther, froid	164,7	
9 — „ bouillant	179,5	
11 — tétrachlorure bouillant	184,4	
D — 12 — autoclave	152,5	

II Série — Février 1935 — S. de Setubal

	N.º du protocole	Ind. d'iode	Der. bromés
A —	1 — Cuisson à l'eau. — 1. ^{er} . Extr.	172,2	
	1 — » » » 2. ^e . »	164,6	
B —	2 — éther froid	148,0 atm. H ²	
	3 — » bouillant	149,8 » »	
	6 — ess. pétrole, froid	152,8	
C —	8 — éther froid	159,0	
	8 — » »	160,4 Sol. dist.	
D —	12 — autoclave	157,0	

III Série -- Mars 1935 — S. de Lisbonne

A —	1 — Cuisson à l'eau	180,5
C —	10 — tétrachlorure à froid	150,2
E —	14 — SO ⁴ Na ²	137,8
	15 — » »	158,7

IV Série — Avril 1935 — S. de Setubal

A —	1 — Cuisson à l'eau	182,3
B —	2 — éther à froid	151,7
D —	12 — autoclave	153,6
E —	14 — SO ⁴ Na ⁴ , à froid	149,6
	15 — » » à chaud	158,1
	16 — » » sol. dist. puis vide	149,3 atm. CO ²
	17 — » » ess. pétr. à froid	132,9
	18 — » » ess. pétr. à chaud	160,8 sol. dist. puis vide

V Série — Mai 1935 — S. de Setubal

A —	1 — Cuisson à l'eau	189,2-187,5	
B —	2 — éther à froid	150,7 Gaz, H ²	81,5 %
	4 — tétrachlorure à froid	146,3 »	
	6 — ess. pétrole à froid	150,6 »	
D —	13 — autoclave	150,7 »	
E —	14 — SO ⁴ Na ² à froid	160,2	
	15 — » à chaud	155,5	

N.º du protocole		Ind. d'iode	Der. bromés
16 —	› sol. dist. puis vide	144,3	
17 —	› ess. pétrole à froid	156,6	62,1
18 —	› › › à chaud	142,9	47,8
F — 19 —	Alcool et éther	166,1	

VI Série — Juin 1935 — S. de Setubal

2 —	éther froid	173,5	87,5
7 —	ess. pétrole à chaud	184,9	108,5

L'examen de ces 44 expériences et l'application de 19 procédés variés montrent *que les huiles extraites ne sont pas tout à fait identiques* car, dans le même série les indices d'iode diffèrent. *Holde* pour les huiles en général fait remarquer que le mode de préparation exerce une grande influence sur cet indice ⁽¹⁾.

La moyenne de 36 dosages, *par les dissolvants* — de janvier à mai inclus — est, pour l'iode de 153; minimum 132,9-maximum 179,5.

J'ai appelé plus haut l'attention sur les produits obtenus par cuisson fractionnée à l'eau bouillante; les fractions ont des indices différents.

Ce qui frappe aussi c'est que les huiles obtenues par l'eau bouillante sont peu colorées — jaune clair ou ambré, alors que les huiles provenant des dissolvants — *quelsqu'ils soient et quelque soit le procédé employé* — sont toujours plus foncées (du jaune foncé au brun). Ceci n'implique évidemment aucune altération.

Pour nous l'huile de sardine pure est naturellement très colorée. La décoloration que l'on observe avec les huiles obtenues par cuisson à l'eau provient d'une altération par fixation des pigments naturels due à un collage au moment de la coagulation des albuminoïdes. L'explication de ce phénomène se rapproche de l'observation de C. FACHINI et G. DORTA (1931) qui font remarquer que, lors de la cuisson de la sardine dans l'eau, la viande coagule vite, les tissus deviennent imperméables à l'huile, en même temps que celle-ci se clarifie et se décolore.

Les indices d'Iode et les autres constantes sont, d'une manière

(1) *Holde*, loc. cit. p. 681.

générale, plus élevés chez la sardine grasse (juin à janvier) que chez la sardine maigre (février à juin).

Nous pouvons maintenant nous demander où commence l'huile de sardine et où finit-elle et si, malgré toutes les précautions prises et après avoir eu recours à une technique très variée, comme on l'a vu, nous avons réussi à résoudre le problème posé, c'est à dire *l'obtention de l'huile de sardine pure*.

Du point de vue scientifique nous avons appliqué les méthodes les plus recommandées et nous n'hésitons pas à dire que l'obtention de cette huile (et de toute huile de poissons) *est très délicate*. Le procédé par coction, excellent et pratique du point de vue industriel, doit être rejeté quand il s'agit de recherches scientifiques étant données les modifications profondes que l'action de l'eau bouillante et de l'air exercent sur ces molécules fragiles. Reste donc l'emploi des dissolvants; la fixation instantanée de l'eau par des substances anhydres, dans une atmosphère inerte — ou la dessiccation préalable dans le vide sulfurique — l'emploi de dissolvants à froid — la distillation et dessiccation dans le vide et gaz inerte, sont certainement *les conditions les plus favorables pour obtenir des produits représentant l'ensemble des lipides du poisson*. Malgré cela les huiles obtenues avec divers dissolvants peuvent ne pas être identiques. *Etude à faire*.

En admettant que nous ayons réussi à séparer ces lipides, l'expérience nous montre que les produits obtenus ne correspondent pas à une espèce chimique définie, mais (comme cela arrive avec les autres huiles et graisses) à *un mélange d'espèces chimiques*; mélange qui, dans le cas des huiles de poisson, est très complexe; glycérides divers, acides libres, volatiles et fixes, stérols, lécithines, matières colorantes, matières extractives azotées, hydrocarbures (insaponifiable) etc. — le tout plus ou moins soluble dans les dissolvants neutres ou *dans les glycérides eux-mêmes*. Quoique les dissolvants neutres aient plus de probabilités de dissoudre ces divers corps, il est facile de prouver que dans le cas des huiles obtenues par coction les glycérides présents dissolvent également d'autres corps (stérols et lécithines par exemple).

On voit combien le problème est compliqué.

Un autre point doit retenir notre attention: quoique les variations naturelles de l'indice d'iode dans les huiles de poisson soient

encore peu connues, comme le disent très bien HINARD et BOURY (1) nous pouvons dire, d'après nos nombreuses expériences que les huiles obtenues par coction ont un indice d'iode (180 à 190) toujours ou presque toujours supérieur à ceux obtenus avec les huiles d'extraction, (140 à 180), tout au moins pour les premiers mois de l'année.

Avant nous, divers auteurs (voir plus haut) avaient obtenu, par l'emploi des dissolvants, des indices de l'ordre de 140 à 150.

Cette complexité des huiles de poissons et de l'huile de sardine en particulier a semblé décourager certains chercheurs: MANGRANÉ (2) dit que les huiles de Poisson sont mal définies; qu'il est impossible de leur appliquer des règles fixes. Il suffit de dire que les limites fixées pour l'huile de foie de morue, par exemple, varient pour l'indice d'iode de 135 à 182 (VILLAVECCHIA) (3).

La difficulté d'un problème n'est pas une raison pour ne pas en rechercher la solution.

Ce que nous devons retenir de ce qui précède et au point de vue scientifique, c'est qu'il est absolument nécessaire quand on parle ou qu'on travaille avec les huiles de sardine, de donner toutes les précisions sur la matière première (age, lieu etc.), procédé de préparation et les caractéristiques physiques et chimiques de l'huile obtenue.

Au point de vue technique la connaissance exacte de la nature de l'huile de sardine est importante quand il s'agit par exemple de suivre l'évolution de cette huile, au cours de la fabrication des conserves et au cours du temps, dans l'huile de couverture.

Ce problème de la diffusion de l'huile du poisson dans l'huile extérieure a été on le sait plusieurs fois abordé depuis quelques années. Nous l'avons signalé au début de cette communication. Il est de tout évidence que l'étude de la diffusion des lipides de la sardine doit avoir pour base la connaissance des constantes physiques et chimiques de ceux-ci. Mais si on ignore au juste quelles sont les constantes que l'on doit appliquer pour fixer la valeur de cette diffusion, le problème devient insoluble ou les solutions présentées sujettes à caution. En effet les huiles obtenues par coction étant différentes entre elles et différentes de celles obtenues par les dissol-

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit., p. 661.

(3) Loc. cit. p. 485.

vants (ces dernières également différentes entre elles) comme nous croyons l'avoir démontré plus haut, quelles sont les constantes à appliquer aux calculs des mélanges avec l'huile de couverture, dont les huiles du poisson modifient à leur tour les caractéristiques ?

Nous nous permettrons d'insister sur un point qui semble avoir échappé à nos prédécesseurs et à nous-mêmes ⁽¹⁾ (au début de nos recherches, il y a quelques années) :

Rien ne prouve — et personne jusqu'à présent ne l'a prouvé — que l'huile de la sardine, obtenue soit par cuisson à l'eau, soit par les dissolvants, soit la véritable huile de ce poisson et *que ce sera cette huile qui diffusera dans l'huile extérieure.*

Il suffit de se rappeler les divergences de composition des huiles préparées par les deux procédés — il suffit de penser à la présence de graisses solides dans les huiles de sardine pour se convaincre que les constantes physiques et chimiques de l'huile de couverture ne sont pas modifiées — ou ne le sont que très lentement — par la graisse intégrale du poisson, mais ne le seront surtout que par la partie liquide de ces graisses.

Pourquoi et comment appliquer alors des constantes à l'étude d'un mélange, quand on ignore au juste ce qui se mélange ?

Ceci indépendamment du fait que la diffusion des huiles de poisson dans l'huile de couverture dépend du procédé de fabrication, de la qualité du poisson, de l'époque de l'année où le poisson a été pêché, du temps écoulé depuis la fermeture de la boîte jusqu'à son ouverture pour les essais.

Toutes données que l'on ignore souvent en analysant une boîte de conserves.

Cette diffusion commence dès les premiers jours de la fabrication ou plus exactement, au moment où le poisson est en contact avec l'huile extérieure (fermeture et stérilisation).

On ne peut donc affirmer que la graisse de poisson qui diffusera dans les boîtes sera la même, c'est à dire aura la même composition, que la graisse obtenue, soit par coction, soit par extraction ; dans les deux procédés la graisse aura toujours à un certain moment le contact plus ou moins intense de l'air, ce qui ne se produit pas

(1) O. KLEIN, HINARD et BOURY, MARCILLE, WAGNER, LEPIERRE et CARVALHO (loc. cit. etc.).

avec le poisson avant ou après la mise en boîte, la graisse de celui-ci reste presque toute et dès le début à l'intérieur des tissus, sans contact avec l'atmosphère.

En résumé *il est inexact et rien n'autorise à affirmer que l'huile de la sardine, obtenue par cuisson à l'eau, par exemple, est en tout identique à celle qui se transmet du poisson à l'huile de couverture.*

Il en est peut-être de même pour les huiles obtenues par les dissolvants.

Les expériences indispensables qui prouveraient le contraire manquent en effet. Dans le cas spécial des huiles obtenues *par cuisson à l'eau*, il est inadmissible de supposer que de tels produits, oxydés, décolorés, condensés par l'action de l'air et de l'eau et qui ne représentent qu'une fraction des lipides de la sardine (voir plus haut) *soient les mêmes* que ceux qui diffuseront de l'intérieur du poisson dans l'huile de couverture !

Il est, à notre avis, probable qu'il en est de même pour les huiles d'extraction. Les huiles de sardine préparées au laboratoire ou dans l'industrie ne sont pas forcément égales à celles qui diffuseront dans une conserve. Elles sont différentes.

Il résulte de ces observations que l'on ne doit pas appliquer les indices d'iode, de réfraction, de Bellier, etc. à l'étude de mélange des corps gras de la sardine avec les huiles de couverture : nous connaissons les constantes de ces dernières, mais nous ignorons au juste celles de l'huile de la sardine en conserve, l'établissement de règles de mélanges part donc de bases trop fragiles pour donner des indications exactes.

Nous-mêmes, au début de ces recherches il y a cinq ans, nous étions convaincus que la connaissance de l'indice d'iode par exemple d'une huile de sardine suffisait à établir les proportions du mélange de cette dernière avec l'huile extérieure ; nous avons aujourd'hui des idées plus précises sur le sujet et nous n'hésitons pas à abandonner ces principes trop simples. Il en est certes de même pour la plupart des autres constantes analytiques.

C'est alors que nous avons songé, pour résoudre le problème du mélange de l'huile de la sardine (et autres poissons conservés) dans l'huile extérieure, à employer une méthode directe : préparer à l'usine, *dans des conditions identiques à celles de l'industrie*, des conserves

faites en partant d'un poids constant de poisson (pour un certain type de boîte) (1); ajouter l'huile de couverture; fermer la boîte; peser au centigramme.

On a ainsi le poids de la sardine et celui de l'huile. Toutes les autres opérations sont identiques à celles de l'industrie et les poids respectifs, huile et poisson, sont de l'ordre de ceux de l'industrie.

On obtient ainsi des conserves où les deux produits: poisson et huile sont en proportion connue pour chaque boîte numérotée et datée.

Les constantes physiques et chimiques des huiles employées pour l'expérience (huile d'olive pure ou huile d'arachide) sont déterminées avec soin.

On abandonne les conserves à la température ordinaire et au début, toutes les semaines, puis tous les mois, on fait l'analyse de l'huile contenue dans les boîtes, huile qui aussitôt après la fabrication est un mélange de l'huile employée et des lipides et autres corps qui diffusent de la sardine.

Nos expériences commencées il y a quelques mois se poursuivront pendant un an et plus; nous aurons ainsi en main des données analytiques positives sur la manière dont les lipides du poisson agissent sur les constantes de l'huile de couverture. Nous pourrons alors établir, par calcul, quelles sont véritablement les caractéristiques de l'huile de sardine qui nous intéressent du point de vue «conserves» et quelles sont les modifications apportées par ces huiles aux huiles de couverture.

C'est donc en résumé la sardine elle-même qui nous donnera ses indices d'iode, de brome, de réfraction, densité, etc. et cela dans des conditions identiques à celles de l'industrie et à celles où se trouvent les conserves — au lieu que ces indices soient déterminés, comme on l'a fait jusqu'à présent, par cuisson, ou par dissolvants, c'est à dire dans des conditions tout à fait différentes de ce qui se passe dans une boîte de conserves.

Nous pourrons alors appliquer ces constantes analytiques, (modifiées s'il le faut par une étude systématique de l'âge du poisson, époque et lieu de la pêche etc.) à la connaissance de la composition des huiles de conserves et dépister plus sûrement les fraudes.

(1) 90 gr. de sardine étêtée et étripée, pour une boîte 1/4 club normal.

L'application de cette méthode directe nous a déjà donné des résultats intéressants; nous ne voulons rien anticiper et attendrons la fin des expériences pour conclure.

Telles sont les réflexions sur lesquelles nous désirions attirer l'attention de nos collègues: du point de vue scientifique, comme du point de vue technique, l'étude des huiles de sardine (et autres poissons mis en conserve) est très complexe. Nous ne savons au juste ce que c'est que l'huile de sardine. L'étude de la diffusion des lipides du poisson dans l'huile de couverture en est rendue très difficile et les résultats en sont précaires par manque de connaissance de la valeur exacte des constantes physiques ou chimiques à appliquer aux mélanges.

La plus grande prudence doit donc être la règle jusqu'à ce que nous possédions des données plus positives (1).

En terminant je tiens à remercier mes deux assistants M.^{LES} ELVIRA RODRIGUES et ABEL DE CARVALHO pour leur excellente collaboration.

Lisbonne. Août 1935.

(1) Nous avons déjà dit qu'il y a des cas simples où le chimiste peut conclure avec une certaine probabilité d'exactitude; les mélanges récents d'huile d'arachide, qu'il y ait ou non de l'huile d'olive, avec l'huile du poisson sont assez faciles à découvrir, surtout si l'arachide est mélangée d'huile de sésame comme la loi portugaise l'impose.

Toutefois les meilleures méthodes recommandées ne permettent pas de reconnaître avec rigueur moins de 10 0/0 d' h. d'arachide dans un mélange ternaire: h. d'arachide, h. d'olive, h. de poisson, par exemple. C'est là que la présence « légale » de l'h. de sésame est précieuse.

Cette note, présentée à la II^e. Section du Congrès le 23 Septembre 1935, a été suivie de la discussion suivante:

DISCUSSION

M. LE DR. VIOLLIER. — Que pense M. LEPIERRE de la méthode de MM. HINARD et BOURY ?

M. LEPIERRE. — Si l'on a affaire à des huiles d'olive mélangées, le procédé peut être en défaut.

En général, on peut l'employer.

La méthode de VILLAVECCHIA et BAUDOIN, quand on ajoute de l'huile de sésame, est suffisante.

Si on a affaire à des huiles d'olive, d'arachide et de poisson, je ne connais pas de méthode qui puisse la remplacer.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 — CH. LEPIERRE et A. DE CARVALHO. — Huiles et Conserves de Poissons — XI Congrès de Chimie Industrielle. 1931.
- 2 — D. HOLDE. — Huiles et Graisses, etc. — Paris, 1929, p. 714-715.
- 3 — D. MANGRANÉ. — Quim. Anal. y Fisiol. de los Aceites e grasas. — Barcelona, 1929, p. 710.
- 4 — J. LEWKOWITSCH. — Huiles, Graisses et Cires, 1909 — T. II, p. 947.
- 5 — MARCILLE. — An. Falsif. n° 295-296 — Juillet — Août, 1933.
- 6 — VILLAVECCHIA. — Tr. Chimie Analytique Appliquée. — Paris, 1919, T. I. p. 482.
- 7 — OTTO KLEIN. — Rev. química pura e aplicada. — Porto, 1905. V. I. p. 481.
- 8 — GULDBRAND LUNDE et ERLING MATHIESEN. — Z. Für Untersuchung der Lebensmittel. — Oct. 1933. 66 Band. p. 435 à 444. Bestimmung des fischfettes in ölsardinen.
- 9 — HENSEVAL et HENSEVAL et DENY. — Chem. Zentralb. 1903-1904.
- 10 — G. HINARD et M. BOURY. — Rev Trav. Office des Pêches maritimes. — T. VI, fasc. 2, n° 22. Mars, 1933. — Huile de couverture et huile de friture dans les conserves de poisson.
- 11 — D. WAGNER. — Rev. Ass. Engenheiros Civis Portugueses. — Janvier, 1935, n° 715, p. 17 à 27. — Estudos sobre as conservas de sardinhas portuguesas.
- 12 — Ch. LEPIERRE et ABEL DE CARVALHO. — Conservas de sardinha. — Lisboa, Mai, 1935. 44 pages.

Bibliografia

E. HASCHEK & M. HAITINGER. — **Medidas de cores. Bases teóricas e aplicações.** — (Farbmessungen. Theoretische Grundlagen und Anwendungen). 89 pág., 6 figuras e 14 tabelas. Preço 5 M., ed. Emil Haim & C.º, Wien I,

Os autores apresentam nesta obra, com bastante desenvolvimento, as bases teóricas sobre que assenta este novo capítulo da física.

Expõem as teorias de Young e Helmholtz e de König, assim como os princípios estabelecidos pela Comissão Internacional da Iluminação e que servem de base aos métodos de determinação das cores.

Além de muitas outras considerações de ordem teórica ou prática, referem-se um pouco circunstanciadamente aos aparelhos utilizáveis para essa determinação: os fotómetros de Leitz e de Pulfrich, a ocular fotométrica Reichert e a fotocélula de Lange, fazendo a crítica desses aparelhos e indicando as suas aplicações.

Mostram também o que a ciência e a indústria poderão aproveitar com estes novos meios de análise que permitem determinar e comparar cores, não por mera impressão visual, sempre imperfeitamente exprimível, mas por cifras, que tornam possíveis vigorosas medidas quantitativas e fazem com que a cor dos corpos passe a constituir uma constante física como o índice de refração ou o ponto de fusão.

Mostram as aplicações dos fotómetros na determinação do pH cuja medida colorimétrica se torna desse modo mais rigorosa, desenvolvendo também o problema da aplicação dos corpos fluorescentes nessa determinação.

Falam da vantagem destes métodos na análise das ligas metálicas, na meteorologia, etc.

Apresentam numerosas tabelas de grande vantagem na utilização prática do método, que se aplica não só aos corpos macroscópicos mas também aos microscópicos.

Esta obra é valorizada por numerosos dados, resultantes das observações pessoais dos autores.

ÁLVARO R. MACHADO. — **Lições elementares de Física Experimental**, para a 3.ª, 4.ª e 5.ª classes dos Liceus. Porto, 1935, 12.ª Ed.

Elaborada segundo o programa decretado em 28 de Maio de 1935, esta obra compreende os capítulos seguintes: Preliminares, propriedades dos sólidos e fluidos, acústica, óptica, terminologia, mecânica e gravidade, magnetismo e electricidade. Vem acompanhada dum apêndice com questionário e exercícios de recapitulação experimentais e numéricos.

ÁLVARO R. MACHADO. — **Elementos de Física Geral** para uso da 7.ª classe dos Liceus. Porto, 1935, 7.ª Ed.

Elaborado igualmente segundo os últimos programas, versa os seguintes assuntos: óptica, electricidade estática, magnetismo e electricidade dinâmica,

Monografias da Dechema, Vol. VII. — Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Potsdamer Strasse 103 a, Berlin W 35.

Contem as monografias n.ºs 57 a 66 com quatro conferências apresentadas à assembleia geral da *Dechema* (Colonia 1934) sobre « Os laboratórios de investigações científicas e técnicas respeitantes a aparelhagem química » assim como seis conferências feitas por ocasião da *Achema VII* (VII exposição de aparelhagem química).

As 4 conferências são de A. Eucken, de A. Gramberg, de Koeniger que descreve o Instituto de pesquisas sobre técnica do frio e da dessiccação, que êle dirige na Escola Técnica Superior de Berlim e de Kirschbaum, sobre o Instituto para a Construção de Aparelhos de que é director na Escola Técnica Superior de Karlsruhe.

As outras 6 conferências tratam das pesquisas efectuadas pela indústria e dos progressos que elas suscitaram. São da autoria de K. Delme, sobre máquinas e aparelhos de grés, de Th. Frantz, sobre uma instalação em « Dioxsil » (quartzo) para a concentração do ácido sulfúrico, de K. V. Stoesser, sobre aparelhos de grandes dimensões em vidro de Jena, de M. Germar sobre as capas protectoras em cautchu « Durabilit », de W. Joppien, sobre aparelhos para a técnica do frio e do calor e de P. Schafmeister e K. Naumann, sobre aços resistentes à corrosão em particular na indústria do azoto.

Acompanha, esta publicação, uma lista completa das monografias publicadas até agora pela Dechema, com um índice detalhado.

W. WEISS. — **Fólias. Chave de classificação a utilizar nos trabalhos microscópicos** (Blätter. Bestimmungstabelle zur Benutzung bei mikroskopischen Arbeiten). Ed. Buchdruckerei Gittel, Dresden A 1, Annenstrasse 35.

Recebemos as partes I e II desta interessante obra, que tratam respectivamente da determinação das classes e famílias de plantas pela observação microscópica das folhas.

Estas chaves destinam-se particularmente à caracterização de folhas secas ou mesmo pó de folhas, podendo-se dêste modo reconhecer certas fraudes em alimentos ou medicamentos.

Desta obra, que se divide em nove partes, estão em preparação as partes III e IV.

Revista das revistas

C. H. LIBERALLI — **Estudos analíticos sobre os ácidos-alcoois. I Sobre a reacção de Möhler-Denigès para o ácido tartárico.** — (Revista de Química e Farmácia, Vol. I, N.º 1, 1935).

O A. faz um estudo sobre a reacção proposta por Möhler para a pesquisa do ácido tartárico (reacção com o soluto sulfúrico de resorcina) com o fim de verificar as

causas de erro resultantes da presença de outros aníons, concluindo que, embora não de todo específica, é uma das mais recomendáveis.

A. L.

M. CHRISTIAN DUMAZERT — **Estudos sobre a dosagem da glicemia. I — Desproteínização pelo hidrato de cádmio e glicemia.** — (Bull. de la Soc. de Chim. Biol., T.XVII, Nº 7 e 8, 1935).

O fim deste trabalho é o estudo dum micro-método permitindo o doseamento directo da glicemia verdadeira. Emprega, neste doseamento, o método de Hagedorn e Jensen, mas faz a desproteínização pelo hidrato de cádmio, o que, segundo o autor, permite obter filtrados, praticamente desprovidos de resto de fermentação.

O autor applicou esta técnica no estudo da percentagem da glucose sanguínea, no sôro e no plasma, no homem normal e no diabético.

V. C.

M. LEVISON — **Micro-método para a determinação do conteúdo do sangue e da urina em ureia.** — (Bull. de la Soc. de Chim. Biol., T. XVII, Nº 7 e 8, 1935).

O autor apresenta um novo micro-método para o doseamento da ureia no sangue ou na urina, baseado na conhecida reacção do hipobromito sobre a ureia e doseamento iodométrico do excesso do reagente.

Este método, que não exige aparelhagem especial, para a sua execução, é, segundo o autor, muito simples e muito de aconselhar nas análises em série.

V. C.

M. M. K. TAUFEL e F. MAYR. — **Doseamento do ácido cítrico por transformação em acetona.** — (Z. anal. Chem., T. 93, p. 1-20, 1933; seg. Journ. Pharm. e Chim., T. 22, Nº 8, 16 de Outubro de 1935).

Os autores mostram que para transformar integralmente o ácido cítrico em $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, é necessário proteger o ácido acetondicarbónico, formado intermèdiariamente, contra os agentes de oxidação. Para isso o potencial de oxidação óptimo é obtido para $\text{pH} = 1,9-2,3$.

Técnica: adicionar à solução cítrica diluída 2-3 c. c. da solução-tampão (PO_4H_3 100 p. 100: 49 gr. 03; PO_4KH_2 : 68 gr., 03; H_2O q. s. para 1000 c. c.). Colocar a mistura num balão munido dum funil de torneira e ligado por meio dum R. A. a um funil cónico contendo HONa 2N. Levar o líquido à ebulição e lançar gota a gota sobre a solução a oxidar uma solução de MnO_4K a 0 gr., 05 % contida no funil de torneira. Manter a ebulição durante 20 minutos e receber a $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ que distila na solução alcalina. Transformar em seguida $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ em CHI_3 por adição de excesso dum soluto titulado de iodo N/10 e determinar este excesso por adição, após acidulação com SO_4H_2 , dum solução de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10. 1 cm^3 de iodo N/10 = 0mg., 3201 de ácido cítrico. Aplicável ao doseamento do ácido cítrico nos vinhos.

A. P.

M. P. BALÂTRE. — **O amoníaco urinário «verdadeiro».** Comparação do método Ronchese com o chamado método «pelo micro-Schloesing». — (Journ. de Pharm. et de Chim., T. 22, N.º 3, 1 de Agosto de 1935).

Conclusão do autor: para os doseamentos do amoníaco urinário o método de Ronchese é suficiente na maior parte dos casos. Quando é necessário dosear exclusivamente o amoníaco verdadeiro, por exemplo no índice de amino-acidúria, torna-se indispensável recorrer a um método mais específico. Neste caso parece-lhe mais interessante empregar o chamado método «pelo micro-Schloesing» que dá resultados tão precisos como o método-padrão de Schloesing e duma maneira muito mais rápida.

A. P.

LUCIEN LAURENT. — **Doseamento do arsénio nos vinhos.** — (Ann. Chim. Anal. T. 17, n.º 9, 1935).

O A. apresenta um método de doseamento derivado do de Ledebur: evaporar, até consistência xaroposa, 1 litro de vinho, misturar intimamente 10 grs. de óxido de magnésia e secar na estufa.

Calcinar ao rubro sombrio, retomar por 50 cc. de HCl ao 1/2 e alguns cristais de clorato de potássio, fervendo em seguida, para eliminar o cloro.

Num balão munido de refrigerante, juntar ao líquido 5 grs. de cloreto ferroso, dissolvidos em 10 cc. de HCl, e destilar dois terços. Juntar 50 cc. de HCl; destilar novamente e neutralizar o destilado, primeiro com carbonato de sódio, depois com bicarbonato de sódio em leve excesso. Titular pelo iodo em presença do amido. Fazer um ensaio a branco com os reagentes.

A existência de antimónio, segundo o A., falseia os resultados.

A. C. da S.

R. MARCILLE. — **Doseamento do anidrido sulfuroso livre, nos vinhos.** — (Ann. Fals. fraudes, 1935, T. 29, n.º 314. seg. Ann. Chim. Anal. T. 17, n.º 9, 1935).

O doseamento faz-se operando em 10 cc. de vinho. Acidifica-se com 5 gotas de H₂SO₄ ao 1/5, junta-se 1 cc. de cosimento de amido, no caso de vinhos brancos, doseando-se com uma solução de iodo a 4 0/100, até a cor violácea persistir, após agitação rápida, durante 5 segundos.

Nos vinhos tintos, a viragem não é nítida, sendo preciso o método por toque para determinar o fim da reacção.

É necessário corrigir o número obtido por um segundo ensaio, depois da dessulfuração, em virtude da fixação duma certa quantidade de iodo pelo tanino. Um aquecimento mais ou menos prolongado, permite eliminar totalmente o anidrido sulfuroso.

A. C. da S.

G. O. IBANEZ. — **Doseamento do azoto amoniacal na água do mar.** — (An. Soc. Espanhola Fis. e Quim. T. 32, n.º 315, 1934, seg. Ann. Chim. Anal. T. 17, n.º 9, 1935).

Efectua-se tratando directamente pelo reagente de Nessler a água do mar, cujos hidratos de cálcio e magnésio, em presença da soda, não precipitam, se houver o cuidado de adicionar ácido tartárico ou tartarato sódico-potássico.

A água do mar isenta de sais amoniacais prepara-se, juntando um excesso de soda a uma quantidade de água, de cloretagem igual à da água a analisar; dilui-se depois com metade do seu volume de água destilada e leva-se à ebulição, até redução ao volume inicial. Junta-se o HCl necessário para dissolver os hidratos alcalino-terrosos precipitados e conserva-se em frascos, cuja rolha é atravessada por um tubo em U, contendo pedra pomes e ácido sulfúrico.

Para a dosagem, juntar 5 cc. de um soluto a 30 0/0 de tartarato sódico-potássico a 100 cc. de água a analisar e, lentamente, adicionar a mistura a 5 cc. de soluto normal de NaOH. Depois de agitar, juntam-se 2 cc. de reagente de Nessler e compara-se a coloração obtida com aquela que se obtém, operando de igual maneira, sobre um mesmo volume de água artificial, a que se juntaram quantidades conhecidas de cloreto de amónio.

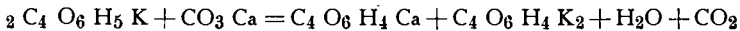
Apresenta alguns resultados obtidos.

A. C. da S.

L. & J. GADAI. — **Doseamento do bitartarato de potássio nos tartaratos de cálcio** — (Ann. de Chim. Analyt. Tomo 17, N.º 10, 1935).

O conhecimento da presença de bitartarato de potássio nos tartaratos de cálcio empregados na preparação do ac. tartárico é de grande interesse prático. O facto de coexistir sempre uma certa quantidade de carbonato de cálcio, impede a dosagem por meio dum sal, alcalino titulado.

A razão disto está na reacção que se passa



Ao ser dissolvido em água fervente o bitartarato ataca o carbonato com libertação de ácido carbónico e formação de tartarato de cálcio e tartarato neutro de potássio, solúvel, de modo que, se a quantidade de carbonato é suficiente para decompor todo o bitartarato preexistente, acontece não se encontrarem vestígios deste último.

Os AA., baseando-se na reacção citada, apresentam um novo método de dosagem.

Num balão, introduzir 10 grs. de tartarato de cálcio previamente lavado pelo alcohol a 95º, juntar 3 grs. de carbonato de cálcio a 150 cc. de água destilada.

Ferver durante 15 min. Deixar arrefecer e completar 205,5 atendendo ao vol. de 10 grs. de tartarato. Filtrar e, se o filtrado é límpido e neutro, tomar 100 cc. para uma cápsula. Evaporar a banho maria até 0,5 cc.; juntar 1 cc. de ac. acético e

agitar; juntar 100 cc. de álcool a 99º e agitar novamente. Filtrar e lavar com álcool a 99º, até neutralização. Colocar o filtro numa cápsula e titular, fervendo com o soluto alcalinoN/2, tendo como indicador o papel de tornesol.

Sendo a o número de cc. gastos, a percentagem de bitartrato analisado será:

$$a > 0,094 < 40$$

A presença de sulfato de cálcio dá erros nos resultados achados.

A. C. da S.

W. R. VAN WILK.— **Novo método para medir a corrosão dos metais.**— (Ind. Eng. Chim., 1935, T. 7, n.º 1, seg. Ann. Chim. Analyt. T. 17, n.º 10, 1935).

Método permitindo medir corrosões muito fracas, nas condições normais, com perfeição e rapidez. Consiste em medir, antes e depois da corrosão, a espessura de camadas metálicas extremamente delgadas, obtidas por sublimação e condensação do metal sobre uma placa de vidro no vácuo. A determinação dessa espessura faz-se por medida da permeabilidade da camada metálica à luz, num aparelho especial.

A. C. da S.

S. AUGUSTI.— **Sobre uma micro-reacção corada do crómio.**
— (Mikrochem., 1935, T. 17, n.º 1, seg. Ann. Chim. Analyt. T. 17, n.º 10, 1935).

Os cromatos e bicromatos dão, com uma solução a 1 0/0 de estricnina em ácido sulfúrico concentrado, uma coloração violeta que depressa vira a vermelha. Os compostos de crómio trivalente devem ser previamente oxidados pela água oxigenada. O limite de reacção corresponde a 0,98 microgramas de CrO_4 ou 0,348 microgramas de crómio. Os iões $Mn..$, $Co..$, $Fe (CN)_3..$ e $Fe (CN)_6..$ prejudicam a reacção; quando existem, convem eliminá-los ou decompô-los previamente.

A. C. da S.

I. M. KORENMANN.— **A sensibilidade da reacção iodo-amido.**
— (J. Prakt. Chem., 1934, T. 7, n. 5, pag. 847-851, seg. Ann. Chim. Analyt. T. 17, n.º 10, 1935).

A sensibilidade da reacção iodo-amido é função de numerosos factores: volume e altura da coluna de líquido, proporção de iodeto de potássio, de ácido ou de bicarbonato de sódio, temperatura, presença de sais exógenos, natureza e intensidade da iluminação, etc. Torna-se, portanto, necessário estabelecer para cada caso a correcção correspondente ao indicador.

A titulação do iodo pelo hiposulfito, em presença de uma grande quantidade de iodeto de potássio, é difícil: observa-se uma série de colorações intermediárias, indo do vermelho-violeta ao castanho-violáceo, ao amarelo e ao incolor. A viragem é lenta e falha de nitidez. Pelo contrário, em presença de fracas quantidades de iodeto de potássio, a viragem do azul ao incolor é rápida e não compreende reacções intermediárias.

Entre a concentração de ácido ou de bicarbonato e a proporção mínima de iodeto de potássio necessário à realisação da sensibilidade máxima, existe uma relação determinada: o producto da normalidade do ácido ou do bicarbonato (N) pela quantidade mínima de iodeto de potássio necessária, em microgramas, por cc. de solução, é constante. Para o ácido sulfúrico o seu valor é 2,5; para o ácido clorídrico 5,0; para o ácido fosfórico 10,0; para o bicarbonato de sódio 2,5 — 5,0.

A. C. da S.

F. P. ZORKINE. — Dosagem do ião bromo em presença de grandes quantidades de ião cloro. — (J. Prikl. Khim., 1934. T. 7, n.º 5, seg. Ann. Chim. Analyt. T. 17, n.º 10, 1935).

Aplicação do método de van der Meulen. Deitar 25 cc. da solução a analisar num balão, juntar 25 cc. de solução saturada de cloreto de sódio e 10 cc. duma solução normal de hipoclorito de potássio e colocar o balão num banho maria fervente.

Ao fim de 3 ou 4 min. adicionar 10 cc. de solução saturada de ácido bórico e continuar o aquecimento durante mais 3 ou 4 minutos. Cobrir o balão com um funil, colocá-lo sobre uma rede de amianto por cima de um bico de Bunsen e juntar 6 cc. de água oxigenada a 3 0/0. Quando a solução começa a ferver, juntar 3 gotas de ac. ósmico a 0,05 0/0. Ao fim de 4 min. de ebulição tirar o líquido do fogo, deixar arrefecer, lavar o funil, juntar 10 cc. duma solução a 10 0/0 de iodeto de potássio, 10 de ac. clorídico a 4 0/0, 1 cc. duma solução de molibdato de amónio a 1 0/0 e, passados 3 ou 4 minutos, titular o iodo posto em liberdade com hiposulfito decinormal em presença duma solução de amido a 1 0/0.

Para pequenas quantidades de ião bromo (de 2 a 5 miligrs.) usar sol. centinormal de hiposulfito.

A. C. da S.

M. MÖLLER. — Emprego do bromocianogénio como agente de titulação universal. — (Z. Analyt. Chim., 1934, T. 99, n.ºs 9-10, seg. Ann. de Chim. Analyt. T. 17, n.º 7, 1935).

O bromocianogénio convém perfeitamente para a titulação das seguintes soluções.

- 1.º Hiposulfito de sódio, e por consequência, também do permanganato de potássio (indirectamente por iodometria);
- 2.º Ácidos, e, por consequência, também das bases;
- 3.º Nitrato de prata o que permite titular também os sulfocianetos.

O equivalente deste composto é relativamente alto: 52,96 no primeiro caso e 105,92 no segundo e terceiro.

A titulação do hipossulfito é feita iodometricamente. O bromocianogénio liberta o iodo do iodeto de potássio, em meio acético.

A purificação deste composto pode realizar-se por destilação sobre o sódio metálico.

A. L.

F. W. GILCREAS — Um método colorimétrico para a determinação do oxigénio dissolvido — (J. of. the Am. Water Works Ass. T. 27, N.º 9, 1935),

Crítica do método de Isaacs que se baseia na acção do oxigénio sobre o amidol, reacção ainda mal conhecida, donde resultam substâncias coradas, sendo a comparação feita com padrão permanente constituído por uma mistura de cloreto de cobalto e de bicromato de potássio em solução aquosa.

O autor estuda as condições em que o método é aplicável, verificando que somente a presença de certos compostos redutores ou oxidantes em doses ultrapassando certos limites, perturbam. A precisão do método, não sendo tão grande como o método padrão de Winkler, não conduz contudo a erros superiores a 5 0/0.

Com certas modificações que o A. introduz no método julga-o para aconselhar, especialmente para ensaios no local.

A. L.

J. A. LABAT — Técnica clínica e rápida para estabelecer a relação serina: globulina do soro sanguíneo. — (Bull. des Travaux de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, Ano 73, Fasc. III, 1935).

Consiste em efectuar um doseamento nefelimétrico das proteínas totais no soro e da serina no soro privado da globulina por insolubilização pelo sulfato de magnésio. A globulina é obtida por diferença. A comparação é feita com a escala-padrão de Mestrezat para o doseamento da albumina no líquido céfalo-raquidiano.

Trata-se dum processo simples e prático que não tendo grande rigor é, segundo o A., aplicável nas análises clínicas do sangue.

A. L.

Informações

Office International de Chimie. — Prof. Dr. Aquiles Machado. — O nosso illustre Presidente Professor Dr. Aquiles Machado, que tinha sido já tão louvavel e honrosamente distinguido pelo «Office International de Chimie» que o nomeara, pelo falecimento do Snr. Painlevé, seu Presidente para o substituir nesse elevado cargo, acaba de novo de ser consagrado.

Em sessão do «Office International de Chimie» de 1 de Outubro do ano corrente, época em que terminava o mandato de Presidente ao Snr. Painlevé, foi o nosso

ilustre consócio escolhido e eleito Presidente dessa importante organização internacional.

Com grande júbilo a Sociedade Portuguesa de Química e Física, congratula-se com a honrosa e elevada distinção com que o «Office International de Chimie» galaridou o nosso eminente consócio e Presidente, professor Dr. Aquiles Machado rendendo-lhe as suas homenagens e felicitando-se por ver nesse elevado e honrosíssimo cargo de Presidente do Office International um portuguez ilustre que à ciência química tem dado o seu concurso e por forma a ser reconhecido como foi nessa Assembleia International.

Prof. Dr. A. Cardoso Pereira. — O nosso consócio e colega Dr. A. Cardoso Pereira que durante mais de vinte anos tem sido o secretário do Núcleo de Lisboa da Sociedade Portuguesa de Química e Física, foi há pouco forçado pela lei a jubilar-se, deixando por isso os seus lugares de Prof. no Inst. S. Technico e Chefe de Serviço do Inst. de Medicina Legal de Lisboa.

De uma grande lucidez de espirito, químico consciencioso e metuculoso professor erudito, o Snr. Dr. Cardoso Pereira em várias comissões de serviço e na nossa Sociedade teve sempre o ensejo de fazer salientar o seu alto valor.

A Sociedade Port. de Quim. e Fis., lamenta que as asperezas da lei tivessem forçado o ilustre prof. a afastar-se da vida activa de professorado, fazendo votos que o seu acrisolado amor no trabalho e à ciencia, que com tanto amor acompanhava, possa ainda por largos anos continuar a brilhar na nossa Sociedade e nas páginas da nossa Revista.

Academia das Ciências de Lisboa. — *Eleição do seu Presidente para o ano de 1936.* — O nosso Presidente professor Dr. Aquiles Machado foi, pela Assembleia Geral da Academia das Ciências de Lisboa, eleito seu Presidente para o ano de 1936.

A Sociedade Portuguesa de Química e Física, embora concededora do alto mérito do seu Presidente, jubilosamente regista mais esta prova de alta consideração e reconhecimento ao seu mérito, que a Academia de Ciências de Lisboa acaba de manifestar ao nosso eminente colega, Dr. Aquiles Machado elegendo-o Presidente para o ano de 1936 e apresenta a S. Ex.^a as suas mais cordiais felicitações.

Répertoire international des Centres de Documentation chimique. 1935, Office International de Chimie, 28, Rue Saint Dominique, Paris, 1935. Volume de formato 21×30, cm. 115 pag.

NOTÍCIA E CONSIDERAÇÕES. — Acompanhada dum officio justificativo e pedido de divulgação, recebemos esta curiosa publicação, destinada a chamar a atenção de todos os investigadores das ciências químicas e afins para a utilíssima existência, em progressiva evolução, dum *Centro internacional de documentação*, destinado a facilitar a

missão daqueles, pela internacionalização, arquivo e fácil consulta dos variadíssimos documentos que interessam à execução dos mais diversos problemas de investigação e aplicação científica, químicas e industriais.

Empresa difícil pela vastidão, variedade, número, origem e natureza dos documentos e sua complicada coordenação e apresentação para consulta, a tentativa está lançada e acarinhada por muitos países e merece que se lhe dedique resumido extracto, aguardando que o problema venha a merecer, como seguramente merecerá das Estações oficiais portuguesas, a devida atenção e assistência económica para sua, embora modesta, efectivação nacional, sob o impulso da nossa *Sociedade Portuguesa de Química e Física*.

Do officio que acompanhava a publicação destacamos os seguintes períodos:

O *Office International de Chimie* que tem por missão estudar com um fim de interesse geral as questões concernentes à organização internacional da documentação química, esforça-se por estabelecer uma ligação permanente entre os diversos centros documentares existentes no mundo inteiro, afim de tornar aproveitável aos investigadores o trabalho que aí está acumulado ».

« Foi assim levado a organizar, sob a responsabilidade dos organismos químicos nacionais, uma lista de centros de documentação cuja actividade interessa à química e sua aplicação. Pareceu-lhe oportuno publicar este Repertório sob a forma de volume a fim de o pôr ao alcance de todos os investigadores que elle é susceptível de guiar, para a Instituição, mais próxima, capaz de lhe fornecer a documentação que necessita ».

A publicação a que este officio se refere comporta um *Prefácio* e *Pedido de Bibliografia* em francês, inglês e alemão, da autoria do notável químico JEAN GERARD e, de páginas 23 a 115, um arquivo pormenorizado dos centros de documentação já organizados na Alemanha, Argentina, Bélgica, Canadá, Estados Unidos da América, França, Grã-Bretanha, Itália, Países Baixos e Polónia.

Como sempre Portugal não figura neste arquivo e fácil é promover a sua adesão por intermédio das suas organizações científicas e técnicas de química!

O prefácio a que nos referimos esclarece concisamente o objectivo da organização e resume na expressão sintética de CRANE e PATTERSON « a pesquisa documentar é uma arte » todas as dificuldades e subtilidades do assunto.

« Estas pesquisas documentares são tanto mais fastidiosas, quanto o volume

das publicações sobre que devem incidir, aumenta diariamente em proporções inquietadoras: a química é uma das ciências mais fecundas em resultados novos, consignados em documentos de carácter muito diverso. Cada ano aparecem mais de dois mil livros interessando os investigadores químicos; mais de três mil periódicos publicam memórias em sua intensão; a estes livros e periódicos devem-se juntar para obter o número total de documentos interessando os químicos, as brochuras, as teses, os brevets e todos os documentos não impressos: fotografias, espectrogravuras, fotogravuras de todos os géneros, os filmes, os estalões, os mostruários, os modelos, etc.

De há muito os espíritos mais avisados reconheceram a necessidade de confiar a especialistas estas pesquisas documentares para que possam ser efectuadas com rapidez e precisão.

Desde 1912, WILHELM OSTWALD chamou a atenção dos meios científicos sobre as vantagens que uma divisão nacional do trabalho traria aos investigadores que, libertos destes trabalhos acessórios, poderiam consagrar todo o seu tempo às pesquisas científicas.

A missão dos centros de documentação é extrair, em proveito do investigador, toda a substância útil contida nos documentos concernentes aos domínios da química e suas aplicações.

Estes organismos diferem muito das Bibliotecas, arquivos do passado, como Museus e Depósitos de documentos. A função destes é passiva.

A do Centro de documentação é activa como conjunto de serviços em que uma documentação geral ou especial, completa ou parcial, é metodicamente organizada e posta à disposição dos interessados.

Um centro de documentação comporta essencialmente uma colaboração entre:

1.º Um serviço que reuna, registre e classifique os documentos (arquivos, bibliotecas, cinemotecas, discotecas, museus, etc.).

2.º Um serviço que retire e evidencie de todos os documentos os elementos utilizáveis para a preparação de repertórios, processos, análises, etc.

3.º Um serviço que os ponha à disposição do público investigador, por informação, comunicação, publicação, reprodução, tradução, etc.

No passado o manuscrito e o impresso eram os únicos documentos considerados; hoje este termo é infinitamente mais extenso e segundo a definição adoptada pelo «Office» é aplicado a toda a base de conhecimento fixo materialmente e susceptível de ser utilizado por consulta, estudo ou prova.

O problema da organização da documentação é fundamental para a vida intelectual contemporânea, já no plano nacional por ligação permanente entre os centros de documentação dum país, já no plano internacional pela união entre os centros dessa mesma disciplina.

Os peritos especializados, creados por convenção internacional inspirada na IX.ª Conferência de Haia, consideram que o «Office» deve realizar três missões distintas.

1.º Tornar acessível a todos os interessados a documentação já existente e acumulada nos diversos centros de documentação, depósitos e colecções.

2.º Canalisar a documentação química em curso de produção em vias que facilitem o seu registo, conservação e difusão pelos métodos julgados os melhores.

3.º Assegurar a coordenação entre a documentação relativa à química e a relativa a outros conhecimentos científicos, no campo da documentação universal.

Propagando a ideia de documentar o «Office» quer provocar a criação de novos centros de que facilitará a organização e coordenação, dando-lhe o fruto da sua experiência e dos seus estudos.

A sua acção estimulante permitirá dotar a química duma documentação correspondente a todas as necessidades dos investigadores.

Promoverá a criação de instrumentos de trabalho que contribuam em larguíssima escala ao progresso da ciência química e suas múltiplas aplicações.

Após o prefácio de que extractamos o indispensável para conhecer a técnica do «Office», segue-se o *Pedido de bibliografia* subordinado ao preceito de que a precisão com que um centro de documentação pode responder às questões que lhe são postas, depende em larga escala da clareza com que se formulem os pedidos de pesquisas documentares a efectuar.

Muitos mal entendidos seriam evitados, muitos trabalhos inúteis dispensados, se o consultante se esforçasse em fornecer ao bibliógrafo todas as indicações indispensáveis para uma eficaz pesquisa documental.

O consultante deve :

- 1.º Pôr a questão duma maneira clara e precisa.
- 2.º Determinar os limites em que a questão lhe interessa, ou, se fôr possível, (sempre com o máximo segredo profissional) as preocupações que a motivam.
- 3.º Precisar os pontos sôbre que deseja especial informe.
- 4.º Indicar se deseja unicamente referências bibliográficas dos documentos (autor, título, envio), ou se elas devem, tanto quanto possível, ser acompanhadas duma nota do documento.
- 5.º — Especificar se quer receber uma bibliografia metódica e completa, citando todos os documentos que a pesquisa documental revele ou, no caso contrário,
- 6.º — Limitar explicitamente a bibliografia a documentos :
 - a) duma certa língua
 - b) dum certo país
 - c) duma certa época
 - d) duma natureza determinada (livros, memorias, brevets, etc.)

O volume termina como dissemos pela enumeração detalhada dos centros de informação: 5 alemães, 1 argentino, 1 belga, 2 do Canadá, 7 dos Estados Unidos, 11 da França, 8 da Inglaterra, 1 da Itália, 7 dos Países Baixos e 2 da Polónia.

A título de pormenor e exemplo arquivamos as 11 organizações francesas que põem à disposição dos interessados os documentos que lhes dizem respeito.

1 — *Association de documentation scientifique, industrielle et commerciale*, criada em 1911. Publicação do Centro: *Bulletin de l'Association de Documentation*.

2 — *Bureau international de documentation scientifique pour le bâtiment et les travaux publics*, 1931. Publicações: « *Notes Périodiques* » trimestrales de la *Féder. Intern du Bâiment des Travaux publics*.

3 — *Centre de documentation chimique* (1917) muito completo, com várias secções para *Química pura* (física, mineral, orgânica e biológica), *Laboratórios e Fábricas*, *Combustíveis*, *Indústrias minérias*, *Indústrias orgânicas*, *Agronomia e indústrias agrícolas*. *Economia química*, departamentos de consultas, de publicações documentárias, de informações científicas e técnicas, de informações económicas e de expansão química e publicações numerosas periódicas e não periódicas de que não podemos dar indicação, para não avolumar demasiadamente esta nota.

4 — *Centre de Documentation sur la propriété industrielle* (Brevets d'invention, dessins, modèles, marques de fabrique, recompenses industrielles), 1901 com publicações no «Office national de la propriété industrielle».

5 — *Institut colonial de Marseille* (1906), com várias publicações, anuarios, catálogos, etc.

6 — *Office Central de l'Acetylene et de la soudure autogène* (1905) com várias Revistas periódicas e não periódicas.

7 — *Office Central de l'Institut international du Froid* (1920) com um Buletin do I. S. F. e C. R. de trabalhos e comunicações.

8 — *Office international du vin* (1928), com uma revista mensal periódica e várias publicações não periódicas.

9 — *Service de la documentation du centre de recherches agronomiques*, (1922), com os seus *Annales agronomiques*.

10 — *Société de Documentation industrielle* (1923) com publicações hebdomárias ou mensais.

11 — *Tables annuelles de constants et données numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie* (1909), com um relatório anual e várias publicações.

Todos estes centros, como os demais internacionais, são subordinados às seguintes 12 informações:

1 — Denominação. 2 — Estatuto legal. 3 — Sede, 4 — Data da criação. — 5 — Objectos e fins essenciais. 6 — Especialidades interessadas — 7, Director e Pessoal. 8 — Condições de admissão. 9 — Consultas de documentos. 10 — Meios de trabalho. 11 — Processo de classificação. 12 — Publicações.

É manifesto o interesse e importância desta organização internacional destinada a facilitar e auxiliar os investigadores em qualquer dos múltiplos domínios químicos a que se dediquem ou em que se especialisem.

Portugal pelos seus já valiosos e especializados organismos de investigação e aplicação química não pode ficar indiferente aos benefícios desta tentativa, sob pena de ver desconhecidos e estiolados os trabalhos dos seus investigadores cujos esforços se inutilizam, isolados do convívio científico internacional.

É porque assim deva ser e porque problema de tal magnitude não pode ficar limitado ao acentuado âmbito duma simples nota

bibliográfica e porque entendo que a *Sociedade Portuguesa de Química e Física* deve tomar a iniciativa, direcção e centralização do movimento, dirigi-me ao Presidente da nossa Sociedade, hoje prestigioso Presidente do «Office international de Chimie» e Presidente da Academia de Ciências, o sábio professor AQUILES MACHADO, a pedir informes sôbre o estado da questão em Portugal.

Em resposta amavel e que reconhecidamente agradeço, o Presidente Geral da *Sociedade Portuguesa de Física e Química* entende igualmente que esta podia ser utilizada como Centro nacional de documentação desde que devidamente apetrechada e, embora sem deixar de afirmar que o assunto é bastante complexo e ainda em período de indecisões e incertezas, promete submetê-lo à ponderação do Núcleo de Lisboa na sua próxima reunião.

Afigura-se-me possível organizar desde já, por acordo e distribuição de funções entre os três Núcleos da Sociedade Portuguesa de Química e Física — em Lisboa, Coimbra e Porto, um serviço de informações, abrangendo os diversos organismos de química científica e tecnica vinícolas, agrícolas e industriais em actividade nas regiões dos respectivos centros, dando informes sôbre as respectivas actividades num entendimento mútuo altamente proveitoso à actividade dos investigadores e à curiosidade dos estudiosos.

Sob a direcção do Núcleo Central, com as instruções tecnicas dimanadas do «Office International de Documentation Chimique» e com a modesta dotação orçamental indispensável para pôr a máquina a funcionar, integrar-se-ia com proveito a actividade portuguesa no prodigioso movimento científico da investigação internacional.

A. A.

A continuação dos trabalhos de Berthelot. — A Comissão de termoquímica da *União Internacional de Química* teve ultimamente, na *Casa da Química*, uma série de reuniões, sob a presidência do Prof. Dr W. A. Roth, da Escola Superior Técnica de Brunswick, com o fim de coordenar os trabalhos dos termoquímicos de todo o mundo.

Estes trabalhos vão chamar a atenção sôbre os problemas mais urgentes a resolver e os novos métodos a aferir ou a controlar.

A determinação das quantidades de energia postas em jogo no decorrer das transformações químicas permite fixar o sentido no qual uma reacção se vai produzir.

Estes trabalhos, começados por Marcelin Berthelot, são da maior importância para o progresso da química.

A coordenação das terminologias químicas. — Cada ramo da química é objecto duma nomenclatura, na qual vêm incorporar-se todos os corpos e produtos novos, criados pela síntese ou descobertos pela análise.

Os progressos notáveis realizados no decorrer destes últimos anos, nos diversos domínios da química, em particular no da química biológica, poseram em evidência a necessidade duma reforma da sua nomenclatura.

A *União Internacional de Química*, com sede em Paris, na *Casa da Química*, reuniu ultimamente os presidentes das comissões de reforma da nomenclatura, os Professores A. Harden (Londres), W. P. Jorissen (Leiden) e P. Verkade (Roterdão), para estabelecer o programa da coordenação das terminologias químicas.

Exposição de aparelhagem química. — A «Achema» (exposição de aparelhagem química), organizada pela «Dechema» — Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (Sociedade Alemã para aparelhagem química) terá lugar em Francfort sobre o Mena em 1937, no começo de setembro por ocasião da 50.^a assembleia geral da Associação dos Químicos Alemães (Verein Deutscher Chemiker). A escolha dessa cidade provêm de ter sido aí fundada, em 1887, a «Dechema», assim como a recomendam a sua situação geográfica e económica.

Relatório da actividade da «Dechema» em 1934. — O relatório da «Dechema» (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) que nos informa duma maneira muito concisa sobre a sua actividade em 1934 mostra eloquentemente um novo levantamento da vida económica na Alemanha. O número de informações fornecidas a respeito de aparelhos e de máquinas para a indústria química aumentou de 64 % em relação a 1933.

Mostra também o sucesso da VII exposição de aparelhagem química («Achema VII») realizada em 1934 em Colónia.

Outras notícias igualmente interessantes sobre trabalhos de numerosas comissões científicas, etc.

Este relatório que poderá interessar a fabricantes, químicos e engenheiros, será fornecido gratuitamente contra o envio de 0.25 RM., para despesas de porte, pela «Dechema», Potsdamerstr, 103-A, Berlin W 35.

Revista de Química e Farmácia. — Iniciou a sua publicação em Julho deste ano, esta interessante revista brasileira, mensal, que trata de assuntos científicos e de interesses profissionais. É seu director e redactor chefe o Sr. Dr. Carlos Henrique Liberalli, sócio correspondente da nossa Sociedade.

Este primeiro número traz um trabalho do Prof. Oswaldo Almeida Costa sobre a bioquímica do zinco e outro sobre a reacção de Mohler-Deniges da autoria do Dr. Liberalli e do qual fizemos, para o presente número da nossa Revista, um pequeno extracto.

Seguem-se variadas informações de carácter científico e, num capítulo à parte, trata de vários problemas respeitantes ao exercício e ao ensino de farmácia no Brasil. A redacção desta revista é, provisoriamente, na R. S. José, 42, Rio.

Desejamos para esta publicação uma vida longa e próspera para bem da ciência e dos interesses da classe farmacêutica no Brasil.

Quinto Relatório da Comissão dos pesos atômicos da União Internacional de Química, 1935—(Bull. Soc. Chim. de France, n.ºs 8, 9 Août-Septembre 1935, pág. 1245).

Durante o ano que acaba de decorrer o Comité assinala a perda irreparável de M.^{me} Curie, Professora na F. S. da Universidade de Paris e faz referência à única mudança efectuada na actual tabela dos pesos atômicos, em que o nióbio (colúmbio) passa de 93,3 a 92,91.

O 5.º Relatório do Comité compreende o período de 12 meses decorridos entre 30 de Setembro de 1933 e igual dia de 1934.

O Comité pede a todos os autores de memórias concernentes a pesos atômicos o envio o mais cedo possível de separatas a cada um dos quatro membros do Comité: o Prof. G. P. BAXTER, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass U. S. A.; Prof. HÖNIGSCHMID, Sophienstrass, 9, Munchen, Deutschland; P. LEBEAU Prof. à la Faculté de Pharmacie, 4 avenue de l'Observatoire, Paris (6^e), France; Prof. R. J. MEYER, Landshuterstrass, 11-12 Berlin N. 30, Deutschland.

Damos a seguir, em antes de arquivar a tabela dos pesos atômicos, algumas das notas referentes aos pesos atômicos do C, C e N, Na, Ca, etc.

Carbono — BATUECAS (S. Chim. Phys. 1934, **31**, 165) determina a massa de litro normal do propileno a 0º sob as pressões de 1, $\frac{2}{3}$ e $\frac{1}{2}$ atmosferas.

Indica a preparação utilizada para o propileno, dá os resultados obtidos e suas médias e termina pelos seguintes valores, suposta linear a variação PV em função de P:

$$\begin{aligned} 1 + \gamma &= 1,0204 \\ CIII^b &= 42,062 \\ C &= 12,005 \end{aligned}$$

Carbono e azoto — MOLES e SALAZAR (An. Soc. Esp. Fis. Quim. 1934, **32**, 954) determinaram de novo as densidades do oxigénio, do oxido de carbono e do azoto, utilizando para os 3 gazes um novo aparelho apropriado, permitindo atingir uma maior precisão.

Depois de indicar o modo de preparação e purificação dos 3 gazes e arquivar os resultados obtidos, os autores concluem pelos seguintes valores:

$$C = 12,006 \quad N = 14,0083$$

Azoto — MOLES e SANCHO (An. Soc. Esp. Fis. Quim., 1934, **33**, 931) encontram para o azoto o valor de 14,008, mas o cálculo deste valor contem erros ariméticos, segundo o Relatório do Comité.

Sódio — JOHNSON (J. Phys. Chim. 1933, **37**, 923) mede a relação do cloreto de sodio à prata, indica os métodos de purificação utilizados e resultados obtidos, terminando por assinalar ao sódio o peso atômico de 22,994, inferior em 0,003 ao valor internacional (22, 997).

Cálcio — SMITH e TAIT (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1934, **54**, 88) compararam o cálcio extraído de minerais geologicamente antigos, ricos em potássio, pobres em cálcio, com o cálcio comum. Pegmatites de Portsoy, Banffshire (Escocia) e Rhiconich,

Sutherlandshire (Escocia) foram submetidas à extração com ácido clorídrico e tratamentos variados, empregando como termo de comparação, duas preparações tratadas identicamente a partir das conchas marinhas do Fifeshire (Escosia) e calcário coralico das Bermudas.

PESOS ATÓMICOS DO CÁLCIO

Calcário coralico	média de 5 ensaios	40,077
Conchas marinhas	» » 6 »	40,076
Pegmatite Portsoy	» » 6 »	40,087
» Rhiconich	» » 6 »	40,092

O pêso atômico encontrado para o cálcio comum (40,076) não é muito afastado do obtido por RICHARDS e HÖNIGSCHEMID (40,074) mas mais fraco que o deste último autor e KEMPTON (40,084).

As diferenças entre o pêso atômico do cálcio de proveniências diversas são utilizadas para calcular a vida do $41k$ (Ver 4º Relatório do Comitê).⁽¹⁾

Kripton — HEUSE e ORTO (Phys. Zeitsch. 1934, **35**, 57) determinaram a densidade do kripton cuidadosamente purificado, obtendo para a média das densidades e pêso atômico os valores de 3,743 e 83,66.

Nióbio (colúmbio) — HÖNIGSCHMID e WINTERSBERGER (Z. anorg. allg. Chem. 1935, **219**, 161) determinaram a relação do pentacloreto de nióbio à prata, obtendo pêsos atômicos que variaram entre 92,886 e 92,927 com uma média de 92,909. Este valor médio do pêso atômico do nióbio, 92,91, coincide quasi exactamente com o resultado de ASTON, que chegou à conclusão de que o nióbio é provavelmente um elemento simples, de pêso atômico de 92,90 na escala química.

O valor 92,91 substitui na actual tabela o antigo valor de 93,3.

Molibdenio — LAUTÉ (C. R. 1933, **197**, 1730) determinou de duas maneiras a relação Mo/MoO_3 , obtendo os valores 0,66669 e 0,66668; estes números correspondem respectivamente aos pesos atômicos de 96,01 a 96,02 (o valor da tabela internacional é de 96,0).

IODO, CARBONO e SÓDIO — BAXTER e HALE (J. Amer. Chim. Soc. 1934, **56**, 615) compararam por neutralização o carbonato de sódio com o anidrido iódico devidamente preparados e purificados.

Os pesos atômicos obtidos foram:

Para o iodo com $C = 12$: 126,914 ($Na = 22,997$); 126,905 ($Na = 22,995$).

Para o cabónio com $I = 126,92$: 12,004 ($Na = 22,997$), 12,00 ($Na = 22,994$).

Para o sódio, com $I = 126,90$ e $C = 12$: 22,999.

Césio — BAXTER e THOMAZ (J. Amer. Chim. Soc. 1934, **56**, 1108) prosseguiram os seus trabalhos sobre o cloreto de césio e sua análise pelo método convencional de comparação com a prata; a média de valores de 7 observações assinalaram ao césio o peso atômico de 132,91. O valor 132,91 foi adoptado para a tabela internacional de 1933.

(1) Neste Relatório assinala-se para o feldespató de Rhiconich 1000 milhões de anos e para a pegmatite Portsoy 600 milhões de anos.

Terras raras — ASTON (Proc. Roy. Soc. A. 1934, 146, 46) determinou a composição isotópica e os pesos atômicos das terras raras, com os resultados seguintes:

	N.º atom. (1)	Valores deduzi- dos espectros de massa	Valores internacionais	Diferenças
Lantânio . . .	57	138,91	138,92	— 0,01
Cério	58	140,13	140,13	0,00
Prasiódimo . . .	59	140,91	140,92	— 0,01
Niódimo	60	143,5	144,27	— 0,8
Samário	62	150,1	150,43	— 0,3
Európio	63	151,90	152,0	— 0,1
Gadolinio	64	156,9	157,3	— 0,4
Térbio	65	158,91	159,2	— 0,3
Disprósio	66	162,5	162,46	0,0
Hólmio	67	164,91	163,5	+ 1,4
Érbio	68	167,15	167,64	— 0,5
Túlio	69	168,91	169,4 (2)	— 0,5
Itérbio	70	173,2	173,04	+ 0,2
Lutécio	71	174,91	175,0	— 0,1

Emquanto que em muitos casos a concordância dos valores físico e químico é tão perfeita quanto se pode esperar, as divergências são por vezes frisantes.

Nota que as divergências são particularmente notáveis com os elementos mais complexos (ricos em isótopos) como niódimo, samário, gadolinio e érbio.

O Comité é de opinião que, à espera de novos dados, não deve propor mudança nos quadros dos valores relativos a este grupo de elementos

Tântalo — HÖNIGSCHMID (Naturwiss. 1934, 22, 463) analisou o pentacloreto de tântalo purificado por sublimação no vacuo. O peso atômico resultante para o tântalo 180,89 coincide exactamente com o valor de ASTON, mas é mais fraco que o valor internacional (181,4).

Chumbo — MARBLE (J. Amer. Chem. Soc. 1934, 56, 854) determinou o peso atômico do chumbo de origem rádio-activa, extraído da pechblenda encontrada perto do lago Grande Urso.

O valor medio das determinações foi de 206,054. O valor encontrado por AUSTEN a partir da constituição isotópica do mesmo chumbo é referido à escala química de 206,8. A diferença não excede a precisão actual do espectrógrafo de massa, mas é maior que a incertesa aparente do método químico.

(1) Arquivamos, com os valores obtidos, os números atômicos dos respectivos elementos englobados sobre a designação de terras raras, para mais fácil elucidação do quadro.

(2) Na tabela de que extratamos estes números indicava-se o valor de 176,4 (Engano).

RADIO e PROTACTÍNIO. Duas pesquisas sôbre os elementos radio-activos foram publicadas muito tarde para serem incluídas neste Relatório.

HONIGSCHMID e SACHTLEBEN encontram para o Rádío um pêso atômico de 226,05 e para o protactinio o valor de 230,6.

Publicamos a seguir, extraída do mesmo Relatório a tabela dos pesos atômicos para 1935, designando-os de preferência como massas atômicas, conforme a orientação hoje corrente.

A ordem alfabética dos elementos usada nessa tabela, não podia ser mantida na versão portuguesa pelas diferenças ortográficas das duas línguas; ela traria uma alteração profunda na disposição com que os elementos são habitualmente apresentados.

Não a adoptamos, como não adoptamos geralmente a distribuição por ordem alfabética dos símbolos dos elementos, embora as diferenças não fossem tão acentuadas.

Preferimos pois a ordenação pelos números atômicos (1).

A. A.

(1) Pareceu-nos interessante não nos subordinar à ordem alfabética pela qual estão dispostos os elementos na tabela que extractamos, não só porque essa ordem alfabética alteraria mais a sua ordenação na versão portuguesa, mas porque o número atômico constitue uma das características mais notáveis dos elementos e indica a sua situação natural na classificação periódica dos corpos simples.

Esta ordenação tem ainda a vantagem de fixar, pelo menos provisoriamente, o lugar dos elementos desconhecidos e que, tudo leva a crer, serão descobertos, preenchendo aqueles lugares vagos.

Esta ordenação corresponde muito sensivelmente aos valores crescentes das massas atômicas cuja determinação definitiva está à mercê da precisão, nem sempre fácil de atingir, dos processos técnicos para tal fim utilizados a do número e valor dos *isótopos*, assim chamados porque com a mesma colocação na série dos elementos químicos (o mesmo número atômico) têm pesos e massas atômicas diversas, embora proximas da média determinada (valor internacional) para cada elemento.

Tais variedades distintas pela sua massa, mas com a mesma carga nuclear (o mesmo número atômico) podem caracterisar-se por esse número atômico Z e pela massa M , número inteiro o mais próximo da massa atômica.

LAPORTE (Descobertas recentes sôbre a constituição dos núcleos atômicos — Bul. Soc. Chim. de França 1935, pág. 1045), adopta a notação proposta pelo Congresso de Bruxelas (1934) e segundo a qual cada núcleo é representado pelo símbolo químico do elemento com dois números à esquerda, o superior o número de massa da variedade isotópica e o inferior o número atômico.

Segundo esta notação os dois isótopos do cloro são designados por ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ e ${}^{37}_{17}\text{Cl}$.

* As vagas dos elementos químicos com os números atômicos de 84, 89, 91 que não vem indicados na tabela que se segue, estão hoje preenchidos por Po (84) = 210, Ac (89) = 227 e Pa (91) = 231.

Tabela de massas atômicas (pêso atômicos) 1935

Por ordem dos números atômicos

Elementos	Simbolos	Números atômicos	Massas atômicas	Elementos	Simbolos	Números atômicos	Massas atômicas
Hidrogênio	H	1	1,0078	Prata	Ag	47	107,880
Hélio	He	2	4,002	Cádmio	Cd	48	112,41
Lítio	Li	3	6,940	Índio	In	49	114,76
Glucínio (Berílio)	Gl (Br)	4	9,02	Estanho	Sn	50	118,70
Boro	B	5	10,82	Antimônio	Sb	51	121,76
Carbono	C	6	12,00	Telúrio	Te	52	127,61
Azoto	N	7	14,008	Iodo	I	53	126,91
Oxigênio	O	8	16,000	Xénon	Xe	54	131,3
Fluor	F	9	19,000	Césio	Cs	55	132,91
Néon	Ne	10	20,180	Bário	Ba	56	137,36
Sódio	Na	11	22,997	Lantânio	La	57	138,92
Magnésio	Mg	12	24,32	Cério	Ce	58	140,10
Alumínio	Al	13	26,97	Prasidímio	Pr	59	140,92
Silício	Si	14	28,06	Neodímio	Nd	60	144,27
Fósforo	P	15	31,02	—	—	61	—
Enxofre	S	16	32,06	Samário	Sm	62	150,43
Cloro	Cl	17	35,457	Európio	Eu	63	152,0
Árgon	A	18	39,944	Gadolínio	Gd	64	158,3
Potássio	K	19	39,096	Terbio	Tb	65	159,2
Cálcio	Ca	20	40,08	Disprosio	Dy	66	162,46
Escândio	Es	21	45,10	Hólmio	Ho	67	160,5
Titânio	Ti	22	47,90	Érbio	Er	68	167,64
Vanádio	V	23	50,95	Túlio	Tm	69	169,4
Crômio	Cr	24	52,01	Itérbio	Ib	70	173,04
Manganésio	Mn	25	54,90	Lutécio	Lu	71	175,0
Ferro	Fe	26	55,84	Céltio (Háfnio)	Ct (Hf)	72	178,6
Cobalto	Co	27	58,94	Tântalo	Ta	73	181,4
Níquel	Ni	28	58,69	Tungstênio (Wolfrâmio)	W (Tu)	74	184,0
Cobre	Cu	29	63,57	Rênio	Re	75	186,31
Zinco	Zn	30	65,38	Osmio	Os	76	191,5
Gálio	Ga	31	69,72	Iródio	Ir	77	193,1
Germânio	Ge	32	72,60	Platina	Pt	78	195,23
Arsênio	As	33	74,91	Ouro	Au	79	197,0
Selênio	Se	34	78,96	Mercúrio	Hg	80	200,61
Bromo	Br	35	79,916	Tálio	Tl	81	204,39
Kripton	Kr	36	83,7	Chumbo	Pb	82	207,22
Rubídio	Rb	37	85,44	Bismuto	Bi	83	209,00
Estrôncio	Sr	38	87,60	—	—	84	* —
Ítrio	Y	39	88,92	—	—	85	—
Zircônio	Zr	40	91,20	Radon	Rn	86	222
Nióbio (colúmbio)	Nb(Cb)	41	92,91	—	—	87	—
Molibdênio	Mo	42	96,0	Rádio	Ra	88	225,97
—	—	43	—	—	—	89	* —
Rutênio	Rn	44	101,7	Tório	Th	90	232,12
Ródio	Rd	45	102,91	—	—	91	* —
Paládio	Pd	46	106,7	Urânio	U	92	238,14

Sociedade Portuguesa de Química e Física

ACTAS DAS SESSÕES DO 3.º TRIMESTRE DE 1935

Núcleo do Porto

Sessão Ordinária Científica de 3 de Julho de 1935

Aos três dias do mês de Julho de mil novecentos e trinta e cinco reuniu-se, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e Física sob a presidência do Prof. Doutor Alberto de Aguiar secretariado pelos consócios Eng. Henrique Serrano e Lic. Alberto de Brito, com a seguinte ordem do dia :

1.º Expediente ; 2.º comunicações do Ex.º Senhor Dr. Bettencourt Ferreira, sobre « O emprego do soro de cobra em terapêutica ».

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

O consócio Doutor Armando Laroze, que está doente, pediu para participar que o 2.º número de 1935 da Revista sairá dentro de breves dias.

Os consócios Eng. Ferreira da Silva e Prof. Doutor Pereira Salgado pedem a palavra para prestarem homenagem, a que toda a Assembleia se associa, ao Senhor Presidente pela sua « Festa Jubilar ». O Senhor Presidente agradece muito comovido.

Em seguida foi dada a palavra ao consócio Prof.-aux. Doutor Bettencourt Ferreira para fazer a sua anunciada conferência sobre : Toxicologia animal — Veneno de cobra — Composição Química — Preparação de laboratório e aplicação à terapêutica. Sua Excelência antes de começar o seu trabalho diz que quiz que a sua comunicação coincidissem com a « Festa Jubilar » do Senhor Presidente para lha dedicar como preito de homenagem pela muita consideração que dedica a sua Excelência. Faz em seguida a sua comunicação cujo sumário é do teor seguinte :

« Definição de tóxico animal — Aplicações à terapeutica : Na antiguidade, na Idade Média e na Renascença. Nos tempos actuais. Investigações químicas e fisiológicas sobre os venenos animais e em particular sobre o veneno de cobra. Atenuação das peçonhas e imunidade natural e adquirida. Sorologia : Soro antiofídico. Diferenças de constituição química das peçonhas ofídicas, correspondentes a efeitos fisiológicos diversos. Acção nos tecidos. Trabalhos de Laboratório. Venenos titulados (Vital Brasil). Emprego terapêutico actual. Parte experimental e parte clínica. Tratamento da febre amarela pelo soro antiofídico. Experiências do Dr. Bettencourt Rodrigues, no Brasil. Tratamento da epilepsia, da lepra e do cancro (América do Norte). Efeitos neurotóxicos e analgésicos. Experiências de Nonaclessner, Lovertine, Koressine. Aplicações do método de A. Calmette. Resultados estatísticos ».

Terminada a comunicação o consócio Dr. Fânzeres faz algumas referências e felicita o conferente.

O Senhor Presidente agradece a oferta deste trabalho e fala sobre a influência dos venenos cujo estudo, sob o ponto de vista químico está ainda atrasado.

Como estamos no fim do ano escolar os trabalhos foram suspensos até Outubro. Não havendo mais nada a tratar o Senhor Presidente encerra a sessão.

BIBLIOTECA

Livros recebidos

Alvaro R. Machado. O curso de física geral experimental (projecto de programa) — Porto, 1935.

Gerhard Nilsson — Die Ursache der atmosphärischen Unruhe und der tektonischen Beben, Stockholm, 1935.

Gerhard Nilsson — Temperaturen im Weltraume, Stockholm, 1932.

Revistas recebidas

American Journal of Science — Vol. XXX — Série V — N.º 178 e 179 — Outubro e Novembro.

Anales de Farmácia y Bioquímica — Tomo VI — N.º 2, Junho.

Anales de Farmácia y Bioquímica (Suplemento) — Tomo VI, N.º 5, Julho.

Boletim da Associação Central de Agricultura Portuguesa — Ano XXVIII Vol. XXVIII — N.º 3 — Setembro.

Bolletino Chimico Farmaceutico — Vol. XIII — Ano LXXIV — N.ºs 18 a 21, 30 de Setembro a 15 de Novembro.

Chimica (La) — Ano XI, N.ºs 8 a 10, Agosto a Outubro.

Industrial and Engineering Chemistry — Vol. 27, N.º 6, Junho.

Journal (The) of the Society of Chemical Industry, Japan — Vol. 38, n.ºs 10 e 11, Outubro e Novembro.

Portugal Médico — Vol. XIX, N.ºs 9 e 10, Setembro a Outubro.

Revista da Associação dos Engenheiros Civis Portugueses — N.º 723 — Setembro.

Revue Générale des Matières Colorantes — Ano 39 — N.ºs 465 a 467 — Outubro a Dezembro.

Revista de Química e Farmácia — Vol. I, N.º 1, Julho.

Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia, Vol. VII, Fasc. IV.

ÍNDICE ALFABÉTICO DOS AUTORES DO XXV VOL.

(III série, X ano, 1935)

DA

«REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA»

	Pág.
ANNE (P.)	34
ANTOINE (G.)	79
ASTRUC (H.) & CARTEL (A.)	130
AUGUSTI (S.)	190
BALATRE (M. P.)	129 e
BARLIE (J.)	35
BROUSSE (Henri)	35
CARPIO (I. del)	77
CHAMBARD (P.) & Wou-TCHIH-TCHH	74
COSTANZO (Dr. Giovanni)	106
CUVELIER (V.)	84
DUMAZERT (M. Christian)	187
FORJAZ (Prof. Dr. D. António Pereira)	97
GADAIS (L. & J.)	189
GILCREAS (F. W.)	192
GIROUD (A.), RATSIMAMANGA (A. R.) & LEBLOND (P.)	84
GROS (M. Raoul)	129
HANSEN (K.), RUSTUNG (E.) & HVEDING (J.)	83
HARBAUER & GEORGI	76
IBANEZ (G. O.)	189
IONESCU-MATIN & SANDOVICI (M.)	36
JEAN (M. M. L.)	32
JOSLYN (M. A.) & MARSH (G. H.)	73
JULIEN (M. Louis)	131
KAHANNE (Ernest)	77
KORENMANN (I. M.)	190
LABAT (J. A.)	192
LACHELE (C. E.)	129
LACET (E.)	82
LAROZE (Dr. Armando)	19
LAVOLLAY (M. J.)	84
LEMARCHANDS & LE VIET KHOA	33
LEMOIGNE (M.), RESVEAUX (R.) & MONGUILLON	34
LEPIERRE (Prof. Charles)	49
LEROUX (L.)	82
LEVISON (M.)	187
MACHADO (Prof. Álvaro R.)	3
MALIAROV (K.) & JOUDEMITCH (T.)	130
MEURICE (R.) & MARTENS (P.)	77

	Pág.
MILHEIRO (Dr. Elísio)	145
NÖLLER (M.)	191
MORIN (M. Ch.)	131
MOXON (Alvin M.) & FRANKE (Kurt W)	73
NITZESCU (S.) & SECAREANU (St.)	83
PAGET (M.) & DUPONT (Yvonne)	76
PANDALAI (M.) & GOPALARAO	75
PEREZ (M. M.)	132
POUKIREV (A.) & MASLOVA	130
QUARTAROLI (A.)	81
RANDOIN (M. ^{me} Lucie)	125
RANGIER (M.)	84
SANCHEZ (Juan A.)	78 e 79
SCHWARTZ (M. C.)	80
STAMM (Hellmuth)	131
SWANK (H. W.) & MELLON (M. G.)	80
TAUFEL (M. M. K.) & MAYR (F.)	187
TAVARES (Dr. Acácio da Silva)	61
WIJK (W. R. van)	190
ZORKINE (F. P.)	191

ÍNDICE ALFABÉTICO DAS MATÉRIAS DO XXV VOL.

(III série, X ano, 1935)

DA

«REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA»

A

	Pág.
Academia das Ciências de Lisboa — Eleição do seu Presidente para o ano de 1936	193
Acido arcórbico (O) e a clorofila	84
Acido carbónico agressivo (O) nas águas do Porto	19
Acido cítrico (Doseamento do) por transformação em acetona	187
Acido úrico urinário (O) e o urocromio	84
Acidos-alcoois (Estudos analíticos sobre os). — I Sobre a reacção de Møhler-Denigés para o ácido tartárico	186
Actividade enzimática (Efeitos de certos sais sobre a)	73
Agua pesada (Ensaio sobre o conteúdo em) das águas minerais francesas e de algumas outras	83
Alteração dos productos medicamentosos (Contribuição para o estudo da) pela determinação do pH.	36
Amoniaco urinário (O) — II Variações fisiológicas e acidentais ou experimentais	145
Assembleia geral da «Dechema»	90
Azoto amoniacal (Doseamento do) na água do mar	189

B

Barbitúricos (Doseamento alcalinimétrico dos)	131
Bibliografia	
Almeida (Luís Anibal Valente) — Subsídios para o estudo químico-biológico do mel nacional	125
Dechema (Monografias da), Vol. VII.	186
Haschek (E) & Haitinger (M) — Medidas de cores. Bases teóricas e aplicações	185
Kely (C. I.). — The «R. E. F. U. T. A. S.» Viscosity — Temperatur Chart	125
Machado (Prof. Dr. Alvaro R.) — Lições elementares de Física Experimental, para a 3. ^a , 4. ^a e 5. ^a classe dos Liceus	185
Machado (Prof. Dr. Alvaro R.) — Lições elementares de Física Experimental — Elementos de Física Geral	32
Machado (Prof. Dr. Alvaro R.) — Elementos de Física Geral para uso da 7. ^a classe dos Liceus	185
Weiss (W) — Folhas. Chave de classificação a utilizar nos trabalhos microscópicos.	186

	Pág.
Bitartarato de potássio (Doseamento do) nos tartaratos de cálcio . . .	189
Brometos (Determinação de diminutas quantidades de) em presença dum grande excesso de cloretos	49
Bromocianogénio (Emprego do) como agente de titulação universal . . .	191

C

Chimie (Nouvelles de la)	39
Cinética (Contribuição para o estudo da) química electromagnética	97
Cloro activo (Pesquisa e doseamento rápido do) muito diluído na água . .	82
Cloro no sangue (Técnica da determinação e distribuição do)	61
Cobre (Doseamento colorimétrico de vestígios de) pelo dietilditiocarbonato de sódio	82
Cobre (A dosagem do) por meio duma solução de cianeto de potássio . . .	76
Conferência (Relatório da segunda) internacional para o aferimento das vitaminas	125
Congresso da Associação dos Químicos da Indústria Textil	133
Congresso de Química Biológica	41
Congresso de Química Industrial	41
Congresso destinado ao estudo da corrosão	132
Congresso Internacional de Farmácia	41
Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada	87
Congresso Internacional Técnico e Químico da Indústria Agrícola	41
Continuação (A) dos trabalhos de Berthelot	198
Coordenação das terminologias químicas	198
Corrosão (Novo método para medir a) dos metais	190

D

Defecação do sangue (Sobre o emprego dum novo agente de) Aplicação à determinação da cloremia	76
Doseamento colorimétrico (O) por meio de precipitados corados	84

E

Eliminação do ionte fosfórico (Sobre a) na análise qualitativa sistemática . . .	77
Espectrometria infravermelha (A) e as suas aplicações	85
Exposição de Aparelhagem química	199

F

Ferro (Micro e sub-microdosagem colorimétrica do)	84
Ferro (Doseamento do) e do cobre nos mostos de uva e no vinho	130
Fibras texteis (A produção mundial das)	134

G

Glicemia (Estudos sobre a dosagem da) I— Desproteínização pelo hidrato de cádmio e glicemia	187
Grau de oxidabilidade (Determinação do) nas águas comuns e nas águas residuais	131

H

Huiles de sardine	Pág. 163
------------------------------------	-------------

I

Ião bromo (Dosagem do) em presença de grandes quantidades de ião cloro .	191
Identificação do sangue (Método preciso de) nas manchas	77
Indicador fluorescente (A betametilombeliferona)	130
Indústria (A) alemã da celulose	133
Instituto de Química em Montpellier	39
Instituto Nacional dos Combustíveis Líquidos de Espanha	133
Insulina (Novo método de precipitação da). Processo rápido para controlar « in vitro » o grau de purificação das insulinas comerciais	83
Iodetos (Método de doseamento de pequenas quantidades de)	32
Ionte magnésio (Sobre uma reacção corada do)	130

K

Kjeldahl — (Veja-se método)

M

Magnésio (Pesquisa microquímica do)	81
Máquinas de corrente contínua (O inventor das) e da sua reversibilidade (António Pacinotti)	106
Método Hidrotimétrico (Estudo crítico do)	33
Método de Kjeldahl (Comparação do) com o de Dumas para alguns pro- dutos agrícolas	34
Método de Kjeldahl (Nota sobre o valor do)	34
Micro-reacção (Sobre uma) corada do crómio	190
Morfina no ópio (Microdoseamento da) e suas preparações: tintura e láu- dano de Sydenham e no xarope de cloridrato de morfina	79

N

Necrologia — Emanuel Paterno	42
Nitratos (Sobre a dosagem precisa dos)	77
Nitratos da água (Escala colorimétrica estável para o doseamento rápido dos)	129
Nitritos (Comparação entre os métodos de doseamento dos); método rápido de doseamento de pequenas quantidades destes compostos	53
Nomenclatura fisico-química (Questões de)	7

O

Office Internacional de Chimie — Prof. Dr. Aquiles Machado	192
Organização do ensino da Física e da Química nas Faculdades de Ciências	135
Oxixelulose (Caracterização da)	128
Oxigénio dissolvido (Um método colorimétrico para a determinação do) .	192

P

Palha (A) como matéria prima para o fabrico do álcool	135
Pigmentos hiliares (A pesquisa dos) na urina	129

	Pag.
Pilocarpina (Novo método para o doseamento da) e dos seus sais	78
Prata (Doseamento da) nos medicamentos orgânicos. Aplicação ao estudo da pomada de prata coloidal	79
Produção italiana (A) da Rayonne	134
Produção do ácido sulfúrico em Inglaterra	132
Programa de física e de química para a admissão ao estágio nos liceus normais	38
Programas de física e química (Novos) para o ensino nos Liceus	37
Proposta para reorganização das cadeiras de física nas Faculdades de Ciências	88

R

Rancidez (O doseamento da) nas farinhas, sémolas e massas alimentícias	35
Reacção corada do cloral (Sobre uma nova) e sua aplicação à identificação do xarope de cloral	132
Reacção iodo-amido (A sensibilidade da)	190
Relação (Técnica clínica e rápida para estabelecer a) serina: globulina do soro sanguínea	192
Relatório da actividade da «Dechema» em 1934	199
Relatório (Quinto) da comissão dos pesos atômicos da União Internacional de Química, 1935	200
Repertoire internacional des Centres de Documentation Chimique	193
Revista de Química e Farmácia	199

S

Sílica (Padrões colorimétricos para a)	80
Sílica na água das caldeiras (Doseamento colorimétrico da)	80
Sociedade Portuguesa de Química e Física.	
Actas das sessões do 1.º trimestre de 1935	92
Actas das sessões do 2.º trimestre de 1935	138
Actas das sessões do 3.º trimestre de 1935	205
Relatório e contas referentes ao ano de 1934	44
Sódio (Doseamento colorimétrico de pequenas quantidades de)	130
Soluções crômicas (Análises das) destinadas ao cortume a cromo e dos banhos residuais deste cortume	74
Soluto de adrenalina ao milésimo (Sobre um) de reacção sensivelmente neutra e de boa conservação	131
Sorodagnóstico da sífilis (Reacções de hemólise-Reacções de floculação para o)	35
Sulfuretos (Determinação de mínimas quantidades de)	129

T

Tabela de massas atômicas (pêso atômicos) 1935	204
---	-----

U

Ureia (Micrométodo para a determinação do conteúdo do sangue e da urina em)	187
--	-----

V

Variedades (A Farmácia mais antiga do mundo)	137
Vinho (Efeito da armazenagem a frio e da congelação na composição do)	73