



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



II Anno - n.º 1

1951





Orgão da SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

Fundada em 1905 pelos Professores: A. J. Ferreira da Silva, Alberto de Aguiar  
e José Pereira Salgado

SÉRIE IV — ANO II — JANEIRO A MARÇO — 1951 — N.º 3

*Editor:* PROF. ABÍLIO BARREIRO — *Administrador:* DR. C. CASTRO FERNANDES

## SUMÁRIO

*CENTENÁRIO DO NASCIMENTO DE HENRY LE CHATELIER* — A. B.

*DOSEAMENTOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS* (2.ª Parte) — PROF. PEREIRA FORJAZ.

### *INFORMAÇÕES:*

Biblioteca.  
Actas das Sessões.  
Relatório e Contas.

Dirigir toda a **correspondência** destinada: à **Redacção** ao Prof. Abílio Barreiro,  
à **Administração**, incluindo as importâncias das assinaturas, ao Dr. Castro Fernandes.

LABORATÓRIO FERREIRA DA SILVA — FACULDADE DE CIÊNCIAS  
PORTO



ÍNDICE ALFABÉTICO DOS AUTORES  
DO VOLUME • XXXIII

(SÉRIE IV — ANO I — 1950)

DA

«REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA»

---

	PÁG.
A. B. . . . .	12, 82, 89, 169, 208 e 209
ABÍLIO BARREIRO. . . . .	186
BRANCA EDMÉE MARQUES (de Sousa Torres), Dr. Sc. . . . .	123
CALDIN (E. F.) . . . . .	89
COMPTON (Karl T.) . . . . .	203
DEODATA AZEVEDO (M.) . . . . .	175
EYRING (Henry) . . . . .	79
GUEDES DE CARVALHO (Rodrigo) . . . . .	24
HERCULANO DE CARVALHO (Prof. A.) . . . . .	97
HUNNAM (Mr. R. E.) . . . . .	61
IWOLINSKI (Bruno J.) . . . . .	79
KURT JACOBSON. . . . .	175

	Pág.
LAFUMA (Prof. Henri) . . . . .	42
LEVASSEUR (A.) . . . . .	161
MARGUERITE CORDIER . . . . . 148, 192 e	237
PEREIRA FERJAZ (Prof. A.) . . . . .	13
POLANYI (Michael) . . . . .	81
SALES GRADE (Maria Regina) . . . . .	181
VIEIRA (Eng.º César Augusto) . . . . .	216

ÍNDICE ALFABÉTICO DAS MATÉRIAS  
DO VOLUME XXXIII

(SÉRIE IV — ANO I — 1950)

DA

«REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA»

---

**A**

	Pág.
<b>A Ciência e a Sociedade</b> . . . . .	89
<b>Anidrido carbónico livre nas águas</b> (Um processo de cálculo do) .	99
<b>Aplausos e sugestões</b> . . . . .	237

**B**

<b>Biblioteca</b> . . . . .	82
. . . . .	164
. . . . .	208
. . . . .	238

**C**

<b>Caldas de S. Lourenço</b> (Primeira análise, sumária da nascente das) .	186
<b>Ce que l'on voit dans le ciel</b> . . . . .	192
<b>Chá</b> (Contribuição para o estudo dos Métodos Químico-Analíticos do) .	216
<b>Cloromicetina</b> . . . . .	19
<b>Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos</b> . . . . .	165
<b>Contribuição para o estudo dos Métodos Químico-Analíticos do Chá</b> . . . . .	216
<b>Couros</b> (Palestra sobre recentes progressos no tratamento de couros) .	61

<b>D</b>		PÁG.
<b>Descoberta do electrão</b> . . . . .		205
<b>Distinção entre Ciência Pura e Aplicada</b> . . . . .		169
<b>Doseamentos espectrofotométricos</b> (Vitamina A). . . . .		13
<b>E</b>		
<b>Editorial</b> . . . . .		1
<b>Electrão</b> (A descoberta do) . . . . .		205
<b>Estanho</b> (Um novo método gravimétrico de doseamento do) . . . . .		24
<b>H</b>		
<b>Hidrólise</b> (Sobre a hidrólise biocatalítica da vitamina B <sub>1</sub> ). . . . .		175
<b>I</b>		
<b>Informações</b> . . . . .	78, 159, 205 e	237
<b>Investigação fundamental ou desinteressada</b> (Método e alcance da ciência) . . . . .		210
<b>L</b>		
<b>Le point de vue doctrinal dans les recherches theoriques sur les ciments</b> . . . . .		42
<b>M</b>		
<b>Marguerite Cordier</b> . . . . .		237
<b>Mecanismo das reacções químicas</b> . . . . .		81
<b>Método e alcance da Ciência</b> (Investigação fundamental ou desinteressada). . . . .		210
<b>N</b>		
<b>Novas reacções para o protactínio</b> . . . . .		184
<b>Novos dados sobre o comportamento do Polónio em meio ácido</b> . . . . .		123
<b>P</b>		
<b>Papel Social da Ciência</b> . . . . .		169
<b>Para-amino-salicilato de sódio</b> . . . . .		21
<b>Polónio</b> (Novos dados sobre o comportamento do — em meio ácido). . . . .		123



	Pag.
<b>PH "Ponderado"</b> . . . . .	159
<b>Princípios fundamentais</b> . . . . .	89
<b>Protactínio</b> (Novas reacções para o). . . . .	184

**R**

<b>Relatório</b> . . . . .	87
<b>Revista das Revistas.</b> . . . . . 78 e	205
<b>Rutina</b> . . . . .	20

**S**

<b>Sessões administrativas:</b>	
Sessão de 10 de Março de 1949. . . . .	83
» de 19 de Março de 1949. . . . .	84
» de 19 de Dezembro de 1940 . . . . .	84
» de 27 de Janeiro de 1950 . . . . .	85
<b>Sociedade Portuguesa de Química e Física</b> . . . . .	83

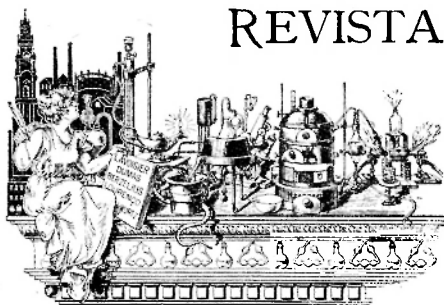
**T**

<b>Teoria do não equilíbrio das velocidades absolutas de reacção .</b>	79
<b>Theorie moderne de la valence</b> . . . . .	148

**V**

<b>Valence</b> (Theorie moderne de la) . . . . .	148
<b>Vitamina A</b> (Doseamento espectrofotométrico da). . . . .	13
<b>Vitamina B<sub>1</sub></b> (Sobre a hidrólise biocatalítica da) . . . . .	175
<b>Vitamina B<sub>12</sub></b> . . . . .	18





# REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

IV SERIE — II ANO — 1951  
(VOL. XXXIV DA COLEÇÃO)

## Centenário do nascimento de Henry Le Chatelier (1)

POR

A. B.

*Tomo a liberdade de recordar que passou este ano (1950), a 8 de Outubro, o centenário do nascimento de HENRI LE CHATELIER e a nossa pobre Sociedade, tão modesta nas suas possibilidades materiais, como ambiciosa nos seus objectivos espirituais não podia deixar de recordar esta data do nascimento dum dos maiores químicos contemporâneos.*

*Investido acidentalmente no desempenho desta missão, por falta de tempo e excesso de ocupações de todos os nossos consócios, nesta época e ambiente em que os cuidados prementes da vida não deixam lugar aos prazeres da curiosidade científica, limitar-me-ei a muito poucas palavras.*

*Na comemoração deste centenário pelo «Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques», PIERRE JOLIBOIS, membro do Instituto, discípulo e sucessor de LE CHATELIER no ensino*

---

(1) Alocução proferida pelo presidente da S. P. Q. F. (núcleo do Porto) na última sessão da Assembleia Geral do fim de 1950.

da química da Escola Nacional Superior de Minas, traçou magistralmente a carreira do sábio em duas páginas pouco compactas que podem ler-se sem precipitação em menos de dez minutos.

É essa a minha principal fonte de informação biográfica, e tenho obrigação de não ser mais extenso.

A falta de outro retrato do homenageado, que certamente todos gostariam de ver presente, ofereço-lhes o retrato, que deve ser o mais exacto possível, traçado por JOLIBOIS: «O homem era majestoso, com ar de atleta; um olhar azul-vivo encarando-nos com uma certa ironia; o aspecto geral era o de um militar habituado aos desportos. Nada do exterior do sábio clássico, mas tudo do homem de acção. Passou toda a sua existência até idade avançada com uma só enfermidade, uma surdez que muito o atormentou, porque não gostava do isolamento mas do combate».

A sua fisionomia moral, segundo o mesmo biógrafo, foi determinada pelos hábitos que encontrou à sua volta: O culto da honra, o serviço pela Pátria e um certo desdém jansenista pelos bens materiais.

Filho dum notável engenheiro, LUIZ LE CHATELIER, teria ele também sido um grande engenheiro, diz JOLIBOIS, se as circunstâncias o não tivessem desviado para a carreira científica. Essas circunstâncias foram a influência de SAINTE-CLAIRE DEVILLE, em cujo laboratório era, com seu pai, um convidado dos domingos e do seu mestre MALLARD, professor de cristalografia que o «incitou a colaborar com ele num estudo de ordem prática e fundamental para um engenheiro de minas: o grisú».

Nos domínios da ciência pura e a partir dum problema técnico, o de saber se a potência dos explosivos é limitada pela pressão e, como consequência, a questão da dissociação do gás carbónico em função da pressão, LE CHATELIER descobriu uma das mais belas leis da química, correspondente à lei da acção e da reacção de Newton na física, a lei do deslocamento do equilíbrio químico, segundo a qual «o equilíbrio se desloca em sentido tal que tende a opor-se às acções exteriores» e cuja expressão quantitativa,  $d \log K/dT = - U/RT^2$ , tem o seu nome e o de VAN T'HOFF e a

mesma forma que a de CLAUSIUS-CLAPEYRON,  $d \log p/dT = L/RT^2$ , referida aos calores latentes.

Desenvolvendo a concepção de RANKINE e MAXWELL de que as formas de energia se podem exprimir todos por produtos de dois factores, — um factor de capacidade ou de extensão ligado à matéria e, portanto, descontínuo, e um factor de tensão (factor de intensidade, de equilíbrio ou potencial energético), que determina o sentido das transformações e varia dum modo contínuo, — LE CHATELIER formulou a lei do isoequilíbrio, que representa, como diz D. BERTHELOT, «a maneira mais elegante e mais fecunda de aplicar os dois princípios da Termodinâmica às reacções fisico-químicas, e engloba num mesmo enunciado geral uma série de leis particulares descobertas sucessivamente por CLAPPEYRON, GIBBS, LIPPMANN, etc.».

Com efeito, o primeiro princípio exprime que, num sistema isolado a variação da energia total, soma das variações das diferentes formas e energia, é nula,

$$dH = \Sigma dE = dE_t + dE_e + dE_q + \dots = 0,$$

e, tomando em consideração a concepção de RANKINE e MAXWELL das formas de energia, como produtos de um factor de intensidade,  $i$ , contínuo, e um factor de capacidade,  $C$ , descontínuo, tem-se a expressão do isoequilíbrio

$$dH = \Sigma di \cdot \Delta C = dT \cdot \Delta S + dp \cdot \Delta v + d\varphi \cdot \Delta n + \dots = 0$$

ou

$$dH = T \Delta S \frac{dT}{T} + p \Delta v \frac{dp}{p} + \varphi \Delta n \frac{d\varphi}{\varphi} + \dots = 0.$$

Sob esta forma, D. BERTHELOT, na sua memória sobre «O aspecto químico da teoria dos quantos», designou-a por lei das capacidades moleculares equivalentes e enunciou-a «a soma dos produtos de cada forma de energia pela diferencial logarítmica do seu factor de tensão é igual a zero».

Considerando os dois primeiros termos, energias térmica e elástica, aplicados a uma molécula-grama,  $T \Delta S = -L$ , calor latente de transformação física (produzido) e  $p \Delta v = RT$ , obtém-se a equação de CLAPEYRON

$$-L \frac{dT}{T} RT + \frac{dp}{p} = 0$$

ou

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{L}{RT^2}.$$

Considerando o primeiro e o terceiro termos, energias térmica e química,  $T \Delta S = -U$ , calor de reacção química (absorvido), e unitários ou monomoleculares as pressões ou concentrações iniciais de todos os constituintes duma reacção,  $\varphi \cdot \Delta n = \Delta \Phi = -RT \log K$ , obtém-se a equação do deslocamento do equilíbrio de LE CHATELIER-VAN T'HOFF,

$$-U \frac{dT}{T} - RT \cdot d \log K = 0$$

ou

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{-U}{RT^2}.$$

Do mesmo modo se obteria a lei de LIPPMANN sobre os fenómenos electrocapilares e várias outras leis particulares de que fala D. BERTHELOT.

Nos domínios da química aplicada, quando LE CHATELIER começou a estudar os produtos hidráulicos, verificou que «os conhecimentos teóricos relativos à constituição destes materiais eram rigorosamente nulos», e a sua notabilíssima contribuição para os conhecimentos actuais foi posta em relevo por HENRY LAFUMA, numa brilhante conferência promovida pelo S. P. de Q. F. e pelo Instituto Francês no Porto e publicada no primeiro número da série actual da nossa Revista.

*Na metalurgia o papel de LE CHATELIER, no dizer de JOLIBOIS, foi tão importante como na química dos cimentos.*

*Durante o período da sua maior actividade, «de 1884 (época da fundação do nosso L. Q. M. P.) a 1890, «elevando as questões de pura prática aos vértices mais elevados da ciência da sua época, publicou os seus principais trabalhos sobre os equilíbrios, sobre as altas temperaturas e sobre a constituição das ligas hidráulicas».*

*Como professor, ele transformou o ensino da química descriptivo, maçudo, enfadonho, num ensino racional e educativo, recomendando a leitura das próprias memórias originais, e condenando os pedagogos livrescos com esta imagem: «Que se pensaria dum professor que, em vez de pôr as peças de Racine nas mãos dos seus alunos, os fizesse aprender um resumo destas?».*

*Em suma, para terminar:*

*Como homem, como sábio e como professor, LE CHATELIER foi um cultor da honra, da verdade e da educação, cujo exemplo nunca é de mais encarecer, num ambiente em que certos letrados de profissão, — que encontram dentro de si ou nos livros todo o conteúdo da sua linguagem, quando ela tem realmente conteúdo, — para alimentarem de matéria sensível a sua retórica exuberante, se fazem eco indiscriminado do coro vitorioso de ineptos que, duma forma ou de outra, negam dogmáticamente aos cientistas a necessidade de condições indispensáveis a uma actividade séria.*

# Doseamentos espectrofotométricos

(2.<sup>a</sup> PARTE)

PELO

*Prof. Pereira Forjaz*

Da Academia das Ciências de Lisboa

## I. Vitamina E

A vitamina E tem sido considerada uma mistura dos três tocoferóis,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (vitaminas  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ), com predomínio activo do primeiro ( $C^{29}H^{50}O^2$ , derivado do *cromano* ou *benzopirano*), obtido, por síntese, na escola do КАБЕР, por volta de 1938 (1). A sua unidade internacional (U. I.) corresponde a 1 mg do acetato de tocoferol racémico sintético (acetato de dl- $\alpha$ -tocopherol).

O seu espectro de absorção tem um máximo em 298 m $\mu$ , com  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 75$ .  $n_D^{20} = 1,506$ . É sensível aos oxidantes, tais como o ozono, o permanganato de potássio, o sulfato de cério e o tricloreto de ouro, conduzindo, este último, à formação duma toqui-quinona, com ruptura hetero (2). O poder redutor da substância presta-se a uma dosagem colorimétrica, pois o ião ferroso formado a partir do cloreto férrico (0,2%, em álcool) com a  $\alpha\alpha'$  biperidina (0,5%, em álcool) dá um complexo vermelho que se tem aproveitado com este fim (EMMERIE-ENGEL); também, com o mesmo objectivo, é útil a coloração vermelha obtida pela acção do ácido azótico sobre os tocoferóis; aparece uma faixa de absorção numa zona próxima dos 467 m $\mu$  (3) (da qual os responsáveis são os compostos  $\beta$  e  $\gamma$ , ao passo que o composto  $\alpha$ , nas mesmas condições, produz coloração amarelada: *método diferencial de Fisher*). Parece que os coeficien-



tes de extinção são  $(\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 = 1,15$  e  $(\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 = 4,13$ ;  $(\beta) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 = 13,1$  e  $(\beta) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 = 8,6$ ;  $(\gamma) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 = 31,5$  e  $(\gamma) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 = 24,4$  (4).

Na ausência do tocoferol  $\beta$ , representemos por  $C\alpha$  e  $C\gamma$  as concentrações dos tocoferóis  $\alpha$  e  $\gamma$  (em g por 100  $\text{cm}^3$ ) e usemos como dissolvente a mistura de 60 partes de ácido acético para 400 de clorofórmio, em volume, e como reagente o ácido azótico concentrado, fervido, conservado ao abrigo da luz: 9,6  $\text{cm}^3$  da solução acetoclorofórmica para 0,4  $\text{cm}^3$  do ácido azótico. Sejam as extinções,  $E_{490}$  e  $E_{420}$ , após meio minuto. Admitindo que é aplicável a lei da aditividade, teremos:

$$E_{490} = (\gamma) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 \cdot C\gamma + (\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 \cdot C\alpha$$

$$E_{420} = (\gamma) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 \cdot C\gamma + (\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 \cdot C\alpha$$

donde:

$$C\gamma = \frac{(\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 \cdot E_{420} - (\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 \cdot E_{490}}{(\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 \cdot (\gamma) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420 - (\gamma) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 490 \cdot (\alpha) E_{1\text{ cm}}^{1\text{ o/o}} 420} \dots (1).$$

A amostra deve conter de 0,20 a 2,00 mg de tocoferol  $\gamma$  (5).

Por outro lado KARBBER propôs a titulação da mistura dos tocoferóis, com actividade vitamínica E, empregando um soluto hidroalcolóico de tricloreto de ouro, no qual correspondesse cada molécula de tocoferol a dois equivalentes do sal áurico.

Fizemos uso dum macro-eléctrodo de platina e dum outro, normal, de calomelanos, adaptados ao potenciómetro de BECKMAN.

Partimos do conteúdo de ampolas da vitamina E («Azevedos») que foi saponificado com potassa alcoólica, trinormal (*por grama do óleo, 3  $\text{cm}^3$  da potassa alcoólica*); junta-se água, num funil de decantação (idem, 15  $\text{cm}^3$ ) e extrai-se três vezes com éter (idem, 15  $\text{cm}^3$ ). Lavam-se os extractos etéreos com água, duas vezes com  $\text{OHK}_{\text{aq}}$  diluída a 5%, e depois com água, até que o líquido de lavagem não avermelhe a fenoltaleína. Separa-se o éter, seca-se com

sulfato de sódio anidro, evapora-se sob pressão reduzida. O insaponificável dissolve-se em álcool absoluto (*idem*, completando 10 cm<sup>3</sup>). É a técnica FURTER e MEYER, modificada por SANTOS RUIZ e CORREIA RALHA (6), os quais, num ERLLENMEYER, juntam a 5 cm<sup>3</sup> do soluto alcoólico anterior, numa microbureta, 1 cm<sup>3</sup> de NO<sup>3</sup>H a 65 0/0. Fervem 3 minutos em banho-maria, deixam repousar 15 minutos e estudam a coloração no fotómetro de PULFRICH, usando como referência a mistura de 16,7 cm<sup>3</sup> de álcool absoluto e de 3,3 cm<sup>3</sup> de ácido azótico, com filtro correspondente a 463 m $\mu$  (S<sub>17</sub>). Inclina-se os referidos experimentadores para esta técnica pela sua simplicidade e por não ser perturbada pela presença dos carotenóides, os quais, na técnica potenciométrica de KARRER, podem ser considerados da seguinte maneira: faz-se uma dosagem global, e, em seguida, numa amostra igual do insaponificável, convertem-se os tocoferóis em acetatos, não redutores, com acetilação a fundo, por meio de aquecimento, duas horas (a b.m.), com a mistura de piridina e anidrido acético, seguida da diluição com éter do petróleo, lavagem com ClH<sub>aq</sub> e depois com água, até líquido de lavagem neutro, evaporação do éter de petróleo e titulação aurométrica. Também se pode eliminar a vitamina A com Cl<sup>3</sup>Sb clorofórmico nesta segunda amostra.

Na dosagem potenciométrica dos tocoferóis em uma fracção da solução alcoólica do insaponificável deve-se trabalhar a cerca de 50° e ter presente que os potenciais redox só lentamente se estabilizam, o que torna um pouco longo o ensaio (chegando KARRER a aconselhar 3 horas, aproximadamente).

Tendo partido de 10 ampolas, atrás referidas, completámos com álcool 100 cm<sup>3</sup>. Como cada ampola devia conter 20 mg de vitamina E dispúnhamos dum soluto com 2 mg de vitamina E por centímetro cúbico.

Consideremos 1 cm<sup>3</sup> deste soluto, a que se adicionaram 10 cm<sup>3</sup> de álcool. Esta amostra tem um potencial, de início, de + 0,024.10<sup>2</sup> milivolts. Duma microbureta deixámos escorrer o titulante, o cloreto áurico 0,01 N, em que 1 cm<sup>3</sup> equivale a 0,00216 g de tocoferol, aproximadamente 0,0022 g.

Após adição lenta do quarto décimo de centímetro cúbico o potencial já subira a 1,610.10<sup>2</sup> mv.

Em seguida:

0,5 cm <sup>3</sup> .....	2,000.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,300.10^2$ mv
0,6 cm <sup>3</sup> .....	2,300.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,300.10^2$ mv
0,7 cm <sup>3</sup> .....	2,600.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,380.10^2$ mv
0,8 cm <sup>3</sup> .....	2,980.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,340.10^2$ mv
0,9 cm <sup>3</sup> .....	3,320.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,600.10^2$ mv
1,0 cm <sup>3</sup> .....	3,980.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,280.10^2$ mv
1,1 cm <sup>3</sup> .....	4,200.10 <sup>2</sup> mv	$\Delta = 0,320.10^2$ mv
1,2 cm <sup>3</sup> .....	4,520.10 <sup>2</sup> mv	

Portanto, dando como terminada a oxidação após a adição dos nove décimos de centímetro cúbico:

$0,9 \times 0,0022 = 0,00198$ ; cada centímetro cúbico da solução alcoólica da amostra conteria 1,98 mg. e os 100 cm<sup>3</sup>, correspondentes às dez ampolas, 198 mg (em vez de 200 mg, seja um desvio da ordem de 1 %).

Partindo de uma amostra de 1 cm<sup>3</sup> de Evion «Merck», que devia conter 0,03000 g de acetato de dl- $\alpha$ -tocoferol, completando 10 cm<sup>3</sup> a partir do insaponificável e empregando 1 cm<sup>3</sup> gastamos num ensaio potenciométrico análogo (com adições sucessivas de 0,025 cm<sup>3</sup>) 1,25 cm<sup>3</sup>, e portanto, achamos  $1,25 \times 0,022$  g = 0,0275 g, e, por ampola, 0,0275 g (desvio de 8 %).

Pelo método diferencial de FISHER, partindo de 10 mg de vitamina E («Azevedos») em meio acetoclorofórmico, achamos, no espectrofotómetro de COLLEMAN, com o comprimento de onda 420 m  $\mu$ , a densidade óptica 0,339, e, com o comprimento de onda 490 m  $\mu$ , 0,156. Substituindo estes valores na fórmula (1) vem

$$C \gamma = \frac{1,15.0,33 - 4,13.0,156}{24,4.1,15 - 4,13.31,5} = 0,0025 \text{ g} - 100 \text{ cm}^3^{-1}$$

de tocoferol  $\gamma$  (dois miligramas e meio). Enfim pela técnica FURTER e MEYER modificada por SANTOS RUIZ e CORREIA RALHA achamos (com 5 cm<sup>3</sup> da solução alcoólica correspondentes a 0,010 g da vitamina E «Azevedos»):

$\lambda$	T %	D
350	36,0	0,44
375	31,0	0,51
400	28,0	0,55
425	27,5	0,56
440	28,0	0,55
450	26,5	0,58
460	27,5	0,56
463	27,5	0,56
470	27,5	0,56
475	27,0	0,56
500	28,5	0,54
525	31,2	0,50
550	37,2	0,42

E com 5 cm<sup>3</sup> da solução alcoólica, correspondentes a 0,015 g de «Evion» em 450 m $\mu$ , T = 26,0 (com ou sem filtro PC 4).

CONNOR JOHNSON, na sua recente obra *Methods of vitamin determination* prefere a técnica de EMMERIE-ENGEL.

Estes simples apontamentos de laboratório trazem à nossa memória as primeiras conferências que ouvimos, de M.<sup>me</sup> RANDOIN (tratada então como *visionária*); e o curto período da nossa permanência no Instituto Bioquímico Italiano, de Milão, com o Prof. GANASSINI, que acabava de publicar a sua obra *Come si estraggono e come si titolano le vitamine*, e nos dizia, a propósito de doseamentos: «*i metodi chimici hanno soltanto un valore di orientamento*». Efectuava-se, simultaneamente, o 1.º Congresso de Londres. É já longo o caminho percorrido!

#### BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) Helv. Chim. Acta, t. 21, p. 309, 1938.
- ( 2 ) Id., t. 21, p. 939, 1938.
- ( 3 ) Id., t. 22, p. 240, 1939.

- ( 4 ) Rosenberg, Methods of Vitamin Assay — The Association of Vitamine Chemists, Inc, 1947. Morton, the Applic. of Absorp. of Spectra to the Study of Vitamins. 1942.
- ( 5 ) A. Fernandes Costa e J. Cardoso do Vale — Métodos de Análise dos corpos gordos. Coimbra, 1949 (p. 470).
- ( 6 ) A. Santos Ruiz e A. J. Correia Ralha — El Monitor de la Farmácia, n.º 1.437, 20 de Abril de 1948: Observaciones acerca de la valoracion de vitamina E por método químico.

## II. Vitaminas K

As vitaminas K, anti-hemorrágicas ou de coagulação, liposolúveis mas termo-estáveis, encontram-se em diferentes formas e foram descobertas em 1935 por DAM, de Copenhague.

A  $K_1$   $C^{31}H^{46}O^2$ , 2 metil-3 fitil-1,4 naftoquinona, mais abreviadamente a filoquilona, encontra-se nas plantas verdes (particularmente na luzerna): *tem origem vegetal*.

A  $K_2$   $C^{41}H^{56}O^2$ , 2,3 difarsenil-1,4 naftoquinona, existe nos líquidos — no fígado do porco, no queijo, na sardinha, aumentando gradualmente com a putrefacção desta última: *tem origem animal*.

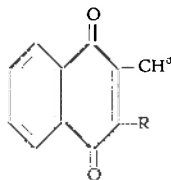
Ambas estas formas correspondem a derivados da 1,4 naftoquinona, com as cadeias lineares fitil e esqualeno, respectivamente.

A vitamina  $K_3$  (que se prepara oxidando com ácido crómico o 2 metil-naftil-naftaleno) é a 2 metil-1,4 hidroxi-naftoquinona ( $C^{11}H^8O^2$ ) vulgarmente designada com o nome de *menadiona* (nome aceite pela Associação Médica Americana). A vitamina  $K_4$  é a 2 metil-1,4 naftoquinona. A vitamina  $K_5$  é o cloridrato de 2 metil-4 amino-1 naftol (Journal of the Am. Pharm. Assoc. 39, 127, 1950).

Os equilíbrios redox correspondem em regra às formas quinona-hidroquinona.

No seu estudo adoptou-se em tempos a unidade bioquímica Dam, vinte vezes maior do que uma outra, também antiga, Almquist. Uma unidade Dam corresponde a 0,085  $\gamma$  de vitamina  $K_1$  ( $\gamma = 0,001$  mg) e a 0,125  $\gamma$  da vitamina  $K_2$ . Tem-se admitido ainda a seguinte correspondência entre as unidades usadas: uma unidade Yhayer-

-Doisy = 0,5 unidades Ansbacher (ou Thayer) = 10 unidades Dam.  
O agrupamento estrutural característico de todas as vitaminas K é



Este núcleo naftoquinónico é o responsável pelo papel primordial de todas estas vitaminas nos processos metabólicos redox: as naftoquinonas seriam provitaminas. A designação de vitaminas K proveio do facto delas serem *anti-hemorrágicas*, terem sido descobertas em 1929 pelo professor de Copenhague, DAM, e da letra K ser a inicial da palavra dinamarquesa «Koagulation».

Duas origens são as principais responsáveis de vitaminas K: os vegetais *clorofilinos* — e as *bactérias*.

As bactérias intestinais asseguram aos mamíferos as quantidades que lhe são necessárias de vitaminas K (sendo necessária, para a sua absorção, a chegada da bilis ao intestino).

Várias preparações comerciais se encontram no mercado, desde os injectáveis Roche *Synkavit*, *Ketamin* (Alter) e *Kaergona* (Ibys) até ao *Hemodil* (Bayer), *Klotogen* (Abbott), *Karanum* (Merck).

A vitamina K<sub>2</sub> foi especialmente estudada por HALBROOK, em 1935, que a descobriu fazendo fermentar farinha de peixe húmida e reconhecendo as notáveis propriedades anti-hemorrágicas que a mesma farinha adquiria. Hoje extrai-se das sardinhas putrefactas: os radicais farnesílicos que possui relacionam-se com os hidrocarbonetos espinacéticos C<sup>30</sup>H<sup>50</sup>, presentes nos óleos de peixe.

No mercado farmacêutico os produtos naturais cederam o passo ao produto sintético registado com o nome de *menadiona*. As técnicas analíticas desta preparação foram descritas sistematicamente primeiro por ROSSIN, ROSENBLUM e MACK, depois por GYÖRGY e RUBIN.

A farinha de peixe desengordurada, humidificada, é abandonada à putrefacção durante 2 ou 3 semanas. Seca-se o residuo. Depois de seco temos de o exaurir com éter de petróleo. O soluto vitamínico-

-etéreo lança-se numa coluna de permutite, que adsorve a vitamina  $K_2$ . A fracção correspondente da coluna é tratada com benzeno e o soluto benzénico evaporado: o residuo retoma-se, por fim, pela mistura álcool-éter do petróleo.

Observemos, antes de os descrevermos, que os doseamentos da vitamina K tem particular interesse no quadro vitaminológico, bromatológico e higiénico.

A vitamina  $K_1$  em solução alcoólica dá com o alcoolato sódico coloração azul-violácea intensa (que vira depois até ao castanho). O metilato sódico, coloração vermelha. Tais reacções serviram aos primeiros ensaios analíticos qualitativos e quantitativos de KARRER (1).

## A — Métodos Rosin

### I — *Redox*:

A menadiona é extraída pelo clorofórmio em meio aceto-clorídrico. Separa-se do meio líquido por evaporação deste. Retoma-se o residuo pela mistura aceto-clorídrica, fazendo-se a redução da vitamina com zinco. Filtra-se sobre algodão, completa-se um volume determinado com água e titula-se com sulfato cérico 0,1 N usando o o-fenantrolina T. S. como indicador.

1  $\text{cm}^3$  de sulfato cérico corresponde a 8,609 mg de menadiona.

### II — *De Bromação*:

Pela quantidade de bromo que uma determinada amostra de menadiona é capaz de fixar.

## B — Método colorimétrico de Kofler

Baseia-se no aproveitamento da cor que a menadiona produz com o ciano-acetato de etilo, algum tempo depois da mistura ser feita, aproveitada ao espectrofotómetro, ao colorímetro foto-eléctrico ou no fotómetro PULFRICH, previamente graduados.

### C — Método colorimétrico de Irreverre e Sullivan

Aproveita-se nesta técnica como reagente o ditiocarbonato de etilo em presença de soda alcoólica. A estabilidade da cor varia com a concentração e com o tempo, como aliás no método anterior.

### D — Método colorimétrico de Scudi e Buhs (2)

Reduz-se a quinona com a liga níquel-alumínio e soda, em solução butílica, empregando-se a fenosafranina como indicadora, na ausência do ar e tendo-se adicionado um excesso de 2,5-diclorofenol-indofenol.

A vitamina  $K_1$  tem quatro máximos de absorção, no ultravioleta, em

248	261	270	328 m $\mu$
-----	-----	-----	-------------

A vitamina  $K_2$  em

243	249	260	270 m $\mu$
-----	-----	-----	-------------

A primeira, óleo amarelado, congela a 20° C. Tem potencial redox igual a +0,005 v.

A segunda, sólido amarelo-cristalino, funde a 53,5°-54,5°.

A dosagem espectral foi tentada, pela primeira vez, por PINDER e SINGER (3), por volta de 1940.

A estas técnicas devemos acrescentar uma outra indicada por estes mesmos autores, baseada na redução quantitativa das quinonas e hidroquinonas por meio do cloreto titanoso, avaliando-se o termo de ensaio com a fenosafranina ou com o indigodisulfonato de potássio (trabalha-se em solução aceto-alcoólica, em presença de carbonato de sódio e de tartarato duplo de sódio e potássio). Este cloreto titanoso, enérgico redutor, obtém-se a frio pela acção do amálgama de sódio sobre o cloreto titânico  $Cl^iTi$ , e foi usado pela primeira vez para a redução das quinonas por KNECHT e HIBBERT.

Três factores contrariavam a aplicação destas técnicas (4):

1) O espectrofotómetro COLEMAN, 14, de que, por enquanto, só



podemos dispor, não permite o estudo do ultravioleta longínquo, além dos 325 m $\mu$ , o que o torna inútil para a dosagem da vitamina K<sub>2</sub>, a mais interessante do ponto de vista bromatológico.

2) As colorações obtidas são fugazes, alterando-se grandemente de minuto em minuto.

3) O método de SCUDI, talvez o mais usado neste momento nos laboratórios especializados do estrangeiro, como de resto os seus congêneres, é longo, fastidioso, exigindo aparelhagem própria.

Nestas condições lançámo-nos noutras vias, sobretudo com o intuito de procurarmos uma técnica rápida para a dosagem da menadiona, tão importante para a farmacologia e da vitamina K<sub>2</sub>, índice do grau de conservação das sardinhas e doutros alimentos, importante até em bacteriologia.

\*

\*

\*

## I — Técnica espectrofotométrica

Empregámos sempre soluções butílicas das vitaminas K, a 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

As cores verdes obtidas, por exemplo, com o indofenol e com o azul de metileno não tem interesse analítico.

Reconhecemos, porém, que a cor verde produzida pela adição de soda, que facilmente se altera, com escurecimento, se mantém muito mais tempo inalterável, em presença de cloreto de ruténio, Cl<sup>1</sup>Ru.

Num pequeno funil de decantação lançamos 2 cm<sup>3</sup> da solução butílica da menadiona, 2 cm<sup>3</sup> de álcool butílico (iso), 0,5 cm<sup>3</sup> de OHNa aq a 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 0,5 cm<sup>3</sup> de Cl<sup>1</sup>Ru aq a 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Decantámos e comparámos ao espectrofotómetro com a mistura butílica ruténica alcalina.

Infelizmente os primeiros resultados animadores não se confirmaram.

## II — Técnica fluorimétrica

Quando se junta à solução butílica amarela duma vitamina K, umas gotas de solução alcoólica, incolor, de ortofenilenadamina, a mistura toma um tom avermelhado e submetida à activação ultravioleta manifesta fluorescência azul. Em 5 cm<sup>3</sup> duma solução pode-se

caracterizar assim 0,1 g (seja 0,0001 mg) de vitamina K. Diluímos o soluto a 0,5 % de menadiona em álcool butílico a 1 para 10 e tomámos 2 cm<sup>3</sup> que contém um mg de vitamina K<sub>3</sub>: adicionámos 2 cm<sup>3</sup> de solução alcoólica de ortofenilenadamina a 1 %, comparámos, ao fotofluorímetro, com o padrão constituído pela mistura de 2 cm<sup>3</sup> de álcool butílico com 2 cm<sup>3</sup> da ortofenilenadamina, a 1 %. Mas os resultados colhidos também não nos satisfizeram.

### TÉCNICAS, COLORIMÉTRICA E ESPECTROFOTOMÉTRICA, DE AFERIÇÃO

Para uma simples aferição dum soluto de menadiona em oleato de etilo (que devia conter 5 mg de menadiona por cm<sup>3</sup> do soluto) basta um fotocolorímetro, como o de LEITZ. Faz-se um soluto-padrão com menadiona pura. O soluto pode ser diluído com álcool etílico a 1 para 5, ficando 1 cm<sup>3</sup> a conter, teoricamente, 1 mg de menadiona; à mesma diluição se submete o soluto-padrão de referência, ficando este a ter 1 mg de menadiona por cm<sup>3</sup>. Com a mistura pura de oleato de etilo e álcool etílico levou-se a agulha do galvanómetro à divisão média de escala, 50. Com o soluto a aferir a agulha foi à divisão 61,5; com o soluto-padrão a 62,5. O título desconhecido é pois  $\frac{11,5}{12,5}$ , seja 0,92 mg-cm<sup>3</sup>-<sup>-1</sup> (com um desvio de 8 %).

No espectrofotómetro COLLEMAN, modelo 14, com tinas de 1,2 cm comparou-se nas diferentes regiões do espectro um soluto de vitamina K<sub>3</sub> (menadiona: 2-metil-1-4-naftoquinona em oleato de etilo e cloretona, a 5 mg-cm<sup>3</sup>-<sup>-1</sup>, com a mistura simples do oleato e cloretona que correspondia à divisão 100). Eis os resultados obtidos:

350 m $\mu$ .....	93
400 m $\mu$ .....	71,5
420 m $\mu$ .....	64,5
425 m $\mu$ .....	63,5
428 m $\mu$ .....	63,2
430 m $\mu$ .....	63,0

432 m $\mu$ .....	63,2
435 m $\mu$ .....	63,8
440 m $\mu$ .....	64,0
450 m $\mu$ .....	67,0
500 m $\mu$ .....	97,0
550 m $\mu$ .....	99,5

o máximo de absorção foi fixado, pois, em 430 m  $\mu$ . A transmissão correspondia a densidade óptica 0,2. Portanto

0,2 = K.1,2.0,5 e coeficiente de extinção

$E_{1\text{ cm}^3}^{1\text{ cm}} = K = 0,333$ , no excipiente referido.

No laboratório da C. R. P. Q. F. o Sr. Dr. Almeida Baltazar procede do seguinte modo para aproveitar a coloração rósea da menadiona e dos seus derivados hidrosolúveis por aquecimento com ácido clorídrico em banho de água fervente (*Jornal dos Farmacêuticos*, n.ºs 73-74, 1950, p. 57-58): 0,1 cm<sup>3</sup> — 0,5 cm<sup>3</sup> do soluto alcoólico da substância (— 0,5 mg·cm<sup>3</sup> —<sup>1</sup>) + 1 cm<sup>3</sup> de Cl H conc. é aquecido 5 minutos. Adiciona mais 1 cm<sup>3</sup> do ácido, agita, aquece mais 10 minutos. Arrefece, junta 5 cm<sup>3</sup> de álcool e completa 20 cm<sup>3</sup> com álcool, após transferência e lavagem. O soluto tem absorção máxima em 520 m  $\mu$ , radiação que se aproveita no espectrofotómetro para a calibragem.

# Informações

**Instituto Português-Peruano de cultura.** — Em 2 de Março corrente inaugurou-se na Legação de Peru em Lisboa esta simpática Instituição na presença dos Senhores : Ministro da Educação ; Dr. Jorge Mac Lean, Ministro de Peru ; Dr. Júlio Dantas, presidente da Academia de Ciências e daquele Instituto, etc.

O esforço científico de Peru — pelo que conhecemos dos substanciosos boletins da sua Sociedade de Química, em publicação regular, que nem todas as Sociedades congêneres conseguem manter, e pelas actas e trabalhos do 3.º Congresso Peruano de Química, a que nos referimos no número anterior, — imprime um interesse muito particular para nós às relações desse progressivo País.

Por isso, nos cumpre aproveitar esta oportunidade para proclamar os nossos votos de que esses laços espirituais não sejam exclusivamente literários e de ciência aplicada, mas integrem também a ciência para, fundamental e desinteressada, a química e a física, tão esquecidas nestes intercâmbios culturais, mas que não devem ser inteiramente ignoradas nem da Filosofia, que tem na ciência pura os fundamentos do seu edifício, ou os limites do seu domínio, nem das letras que só podem enobrecer-se exaltando os instrumentos pacíficos e as conquistas científicas contemporâneas, como a literatura clássica se perpetuou cantando as armas bélicas e os varões assinalados doutras eras.

A. B.

## Biblioteca

### Livros recebidos :

*Allgemeine und Anorganische Chemie*, GEROLD SCHWARZENBACH — Ein einfaches Lehrbuch auf neuzzeitlicher Grundlage, 1950, IV ed. 474 pg. , 107 fig., Ed. Georg Thieme, Stuttgart.

O Professor Scharzenbach da Universidade de Zurich apresenta uma quarta edição (a primeira imprensa em 1941) duma obra cujo fim em vista se encontra expresso no subtítulo : Uma exposição simples sobre bases modernas.

Trata-se dum livro orientado no sentido do estudo teórico das bases necessárias para o conhecimento da análise química, no que ocupa 246 páginas, sendo uma segunda parte destinada à descrição das propriedades (de interesse analítico) dos diferentes corpos.

Escrito numa linguagem muito clara, o Autor teve o cuidado de fazer uma escolha criteriosa dos dados modernos da química-física, de interesse para o fim em vista, apresentando os assuntos sob uma forma agradável e sugestiva.

Os principais assuntos versados na primeira parte são os seguintes :

O conceito de corpo puro e os processos de purificação ; as propriedades físicas dos corpos ; as transformações químicas ; a estrutura atômica ; as modernas teorias da valência ; tipos de reacções químicas ; propriedades dos electrólitos ; os equilíbrios iónicos ; a estereoquímica e a química dos cristais ; os isótopos e as reacções nucleares.

Na segunda parte há os seguintes capítulos : Principais corpos não polares e voláteis ; corpos de natureza salina ; corpos com a estrutura do diamante e da grafite ; corpos metálicos.

A. L.

### Revistas recebidas :

- Anuário Académico da Academia de Ciências de Lisboa*, 1951.  
*Anais do Instituto de Medicina Tropical*, vol. VII, 1950.  
*Anais do Instituto do Vinho do Porto*, 1.º e 2.º vol., 1949.  
*Análise — Boletim Analítico das Revistas Técnicas Francesas* — I. F. P. Março de 1951.  
*Arquivos do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana*, tomo IX — Fascículo III, 1949.  
*British Abstracts*, Maio a Agosto, 1950.  
*British Abstracts — Index*, 1948.  
*Boletim da Academia de Ciências de Lisboa* — Novembro, 1950.  
*Boletim da Associação da Filosofia Natural* — Universidade do Porto — vol. II, n.º 15, Outubro, 1950: «*Les Dolérites Pigeonitiques du Karroo de l'Est d'Angola*» por Miguel Montenegro de Andrade, Assistente da F. de C. de Coimbra.  
*Boletim da Direcção Geral dos Serviços Industriais*.  
*Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa*, Maio-Junho de 1950, 68.ª série.  
*Boletim de la Sociedad Química del Peru*, n.º 3-1950. Série xv.ª  
*Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux*. Fascic. IV-1950.  
*Collected Papers from the Faculty of Science, Osaka, University*, 1950.  
*Gazeta de Normalização* — Inspeção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, Ministério da Economia, ano I.º, n.ºs 1 a 12, 1950.  
*Índice Cultural Espanol*, Madrid, ano VI, n.º 60, 1951.  
*Jornal dos Farmacêuticos*, vol. IX, n.ºs 73 e 74, 1950.  
*Quinto Congresso Sudamericano*, 4 a 11 de Maio, 1951. (Regulamento e informações) Lima-Peru.  
*Revista da Faculdade de Ciências*. Coimbra, vol. XIX, 1950.  
*Revista da Faculdade de Engenharia*. Porto, vol. XV, 1950.  
*Revista da Ordem dos Engenheiros*. Ano VIII, n.º 32, 1950.  
*Portugal Médico*, Janeiro e Fevereiro de 1951.

## Sociedade Portuguesa de Química e Física

**Sessão Administrativa Ordinária (1.<sup>a</sup> convocação).** Aos 16 dias do mês de Janeiro de 1951, reuniu-se no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da S. P. Q. F., sob a presidência do Prof. Dr. Abílio Barreiro, secretariado pelos Prof. Armando Laroze Rocha e engenheiro Custódio Guimarães. Aberta a sessão às 18 horas, verificou-se, em harmonia com o disposto no artigo 13.<sup>o</sup> dos Estatutos, não haver número legal de sócios para funcionar a assembleia. Por este motivo o Presidente marcou nova reunião para o dia 19 do corrente mês às 17 horas, como está mencionado na convocação.

(aa) *Abílio Barreiro, Armando Laroze Rocha, Custódio Guimarães.*

**Sessão Administrativa (2.<sup>a</sup> convocação).** Aos 19 dias do mês de Janeiro de 1951 reuniu-se no Anfiteatro da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e Física sob a presidência do Prof. Abílio Barreiro, secretariado pelos Prof. Armando Laroze Rocha e engenheiro Custódio Guimarães, com a seguinte ordem do dia: 1.<sup>o</sup> Expediente e assuntos de interesse para a Sociedade; 2.<sup>o</sup> Apresentação do Relatório e Contas; 3.<sup>o</sup> Eleição dos Corpos Gerentes para o ano de 1951.

Aberta a sessão às 18 horas, foi lida e aprovada a acta da sessão anterior e dado conhecimento do expediente.

O Sr. Presidente explicou que, devido à necessidade de incluir nas contas o subsídio dado pelo Instituto para a Alta Cultura referente ao último trimestre do ano findo e, ainda, a despesa feita com o 4.<sup>o</sup> número da *Revista*, não pôde efectuar esta sessão dentro do mês de Dezembro como é do Regulamento.

A seguir, o Sr. Presidente refere-se ao centenário em Outubro último do nascimento do eminente químico francês, Le Chatelier. E, não tendo podido a Sociedade comemorá-lo oportunamente, nessa data, pediu licença para o fazer nesta sessão, o que fez numa alocução (1) sobre a vida e obra de Chatelier que a assembleia aplaudiu e deliberou publicar na *Revista de Química Pura e Aplicada*.

O Sr. Engenheiro Custódio Guimarães propôs e foi aprovado que se enviasse a alocução proferida ao Prof. H. Lafuma, amigo de Le Chatelier e cientista que honrou este Núcleo com uma conferência.

O Sr. Professor Mendonça Monteiro no uso da palavra disse que, tendo já tomado conhecimento das contas — expostas no quadro negro da sala, as aprovava e propunha a reeleição da actual Direcção, pedindo licença para se retirar, por necessidade urgente de visitar sua Mãe hospitalizada.

O Sr. Engenheiro Custódio Guimarães propôs um voto de pronto restabelecimento daquela Ex.<sup>ma</sup> Senhora, o que foi aprovado por unanimidade. Procedeu-se

---

(1) Ver pág. 1 deste número.

à leitura do Relatório, o qual foi aprovado por unanimidade, tendo-se resolvido que fosse publicado na *Revista de Química Pura e Aplicada*. Foram eleitos por unanimidade os seguintes novos sócios: Fernando Ferreira da Silva e Sá, Francisco Berredo Correia da Silva, João Alves da Silva, Luísa Vasco Nogueira Prista, Joaquim José Nunes de Oliveira, Ana Maria Lobo de Mesquita e João António Afonso de Oliveira e Silva.

Procedeu-se finalmente à eleição dos Corpos Gerentes para o ano de 1951, verificando-se que a Direcção cessante tinha sido reeleita por maioria de votos. Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão.

(aa) *Abílio Barreiro; Armando Laroze Rocha, Custódio Guimarães.*

## Relatório

### EX.<sup>MOS</sup> CONSÓCIOS:

A actividade da Comissão Administrativa que hoje vem depor o seu mandato nas mãos da assembleia geral da nossa Sociedade quase se limitou a congregar os esforços dos seus Ilustres Consócios e colaboradores na publicação regular na *Revista de Química Pura e Aplicada*.

Por intermédio do Sr. Professor Villemar, director do Instituto Francês no Porto, tivemos uma notável conferência de Mademoiselle Marguerite Cordier, professora do Instituto francês em Barcelona, sobre a «Teoria Moderna da Valência» que foi publicada no número 2 da quarta série da nossa Revista.

A Direcção cumpriu o dever de saudar o Sr. Prof. Egas Moniz pela conquista do prémio Nobel e o Sr. Prof. Gustavo Cordeiro Ramos, presidente do I. A. C., pelas justas distinções que lhe foram conferidas com a imposição das insígnias do grau de Doutor Honoris Causa, pela Universidade de Santiago de Compostela e de Académico de Honra da Real Academia Galega.

Manifestou o seu pesar pelo falecimento da viúva do Prof. Alberto de Aguiar, a mais veneranda relíquia do que foi durante muito tempo a alma da nossa Sociedade; e pelos falecimentos dos sócios Prof. Manuel Pinto e do Dr. Manuel Rodrigues Ferro.

Tem o prazer de comunicar as melhoras de saúde do Sr. Prof. Amândio Tavares, Ilustre Reitor da nossa Universidade, e faz votos pelo seu pronto e completo restabelecimento.

Faz também votos pelas melhoras do nosso Consócio Dr. António Fânzeres.

Propõe um voto de louvor e agradecimento ao Consócio Dr. Castro Fernandes pela sua dedicação como administrador da Revista.

Comemorando o centenário de Le Chatelier, o Presidente da Direcção do Núcleo do Porto fez uma ligeira alocação sobre a vida desse sábio francês.

E apresenta à Assembleia as contas do ano corrente, aberto com saldo de 18.386,20 e encerrado agora com um saldo apenas de 5.705,80.

Há precisamente um ano que a actual Direcção deu conta dos seus primeiros trabalhos, e, reeleita na mesma sessão, esboçou o seu programa, reproduzido no Editorial do primeiro número da nossa Revista por estes termos:

«A Direcção desta Sociedade (Núcleo do Porto), — exercendo a sua actividade num pequeno gabinete de sobreloja, cedido pela Faculdade de Ciências, com a ínfima superfície de cerca de 17 metros quadrados de pavimento e as paredes completamente forradas com estantes cheias de livros e revistas, sem espaço para mais, — aproveitando o ano santo, de 1950, vésperas do centenário do nascimento de Ferreira da Silva, julga-se na obrigação inadiável de começar por garantir a sua própria vida (com os fins designados pelos estatutos, particularmente a instalação de uma biblioteca e gabinete de leitura para os Sócios e a publicação da Revista) pelo estabelecimento de condições residenciais, económicas e científicas, tendo como epílogo a consagração individuada dos nossos físico-químicos mais eminentes»; e, em seguida, fazia-se o desenvolvimento, que seria bom não esquecer, de cada parte deste programa.

Ao dar novamente conta da sua missão, a Direcção confessa, com profundo pesar, que, neste segundo ano da sua gerência, além da publicação da Revista, deixa a Sociedade, em todos os aspectos, em piores condições do que a encontrou e volta, por isso, a recomendar o mesmo programa.

Quanto às condições residenciais, instalação dos seus serviços, da biblioteca e do gabinete de leitura para os Sócios, nada, absolutamente nada, se conseguiu e até, por triste fatalidade, a sua instalação, que era péssima, ainda piorou por imposição de obras a realizar, tendo de passar do pequeno gabinete de sobreloja que ocupava, para outro, também de sobreloja, de menor capacidade, em que os livros estão em grande parte amontoados no chão.

Este desconforto deu em resultado a falta de frequência dos Sócios, apesar de possuirmos algumas revistas interessantes cuja leitura, noutras condições, sem dúvida os sollicitaria.

Mas se esta circunstância, sobrevinda inesperadamente, torna inadiável a mudança de instalações, mesmo provisoriamente, ou até o regresso ao primitivo gabinete, cedido em tempo pelo director dos serviços de zoologia, doutor Augusto Nobre, a aproximação do centenário do nascimento de Ferreira da Silva em 1953, torna cada vez mais urgente a realização da casa da química com o museu Ferreira da Silva.

Quanto às condições económicas, elas são também piores hoje do que eram há um ano. Temos de rectificar o quantitativo dos subsídios pelo I. A. C. de 1947/48/49, que calculamos em  $3 \times 3.600,00 = 10.800,00$ , contando receber esses três anos, quando, de facto, se não recebeu o subsídio correspondente a 1949, o que torna o saldo recebido para 1950 de 18.386,20 em vez de 21.986,20, que tínhamos anunciado. Também o subsídio deste ano diminuiu, porque foi na importância de  $12 \times 270,00 = 3.240,00$  em vez de 3.600,00 dos anos anteriores.

Além disso, a despesa que fizemos com a publicação regular dos quatro números, foi, de 14.022,40, o + 2.944,50 = 17.966,90 que, com outras despesas, vai até 19.370,40, enquanto que a receita das quotas, assinaturas e vendas das



revistas é de 3.450,00, o que diminui enormemente o saldo em relação ao ano passado.

Finalmente nada podemos ainda fazer para a consagração individuada dos nossos químicos mais eminentes, por falta de casa, a que chamamos casa da química, para instalação do museu Ferreira da Silva, cujo centenário do nascimento em 1953 se avizinha, e para outras homenagens devidas a outros cientistas falecidos, de Lisboa, Coimbra e Porto, entre os quais os saudosos professores Alberto de Aguiar e Pereira Salgado.

Tudo é para desalentar.

Mas não desesperemos:

Em ofício de 16 de Abril último o secretário do Instituto para a Alta Cultura, Sr. Dr. Medeiros Gouveia, pediu-nos o «plano de actividades desta Sociedade» para informação da Direcção desse Instituto e, em conversa pessoal, dirigiu ao presidente da Direcção as melhores palavras de boa vontade, confirmando a protecção amiga que temos tido no seu vice-presidente, Sr. Dr. Amândio Tavares, ilustre Reitor da nossa Universidade.

Com tal boa vontade e tais advogados, cremos poder alimentar boas esperanças.

Mas a Direcção não pode entregar-se exclusivamente a essas esperanças e esquecer que o prestígio do sábio que elevou o Laboratório Municipal, foi ferido em pleno apogeu, por fúteis motivos de ordem económica, e que as forças de destruição que o desabaram em tal vigor, não devem ter desaparecido completamente.

Propõe por isso, a eleição, sem demora, de comissões compostas de homens de prestígio e de boa vontade que pela sua influência e actividade nos possam auxiliar, perante as entidades oficiais e as forças vivas, no lançamento das bases para a fundação da Casa da Química e, portanto, para a instalação urgente do museu Ferreira da Silva, com as recordações dos seus notáveis colaboradores, e para alojamento dos serviços da Sociedade Portuguesa de Química e Física e da *Revista de Química Pura e Aplicada*, que foram sua obra, ainda há pouco entorpecida num silêncio letárgico: perante a Universidade que foi o último refúgio de Ferreira da Silva e dos seus companheiros de trabalho; perante a Câmara que teve como Presidente o Dr. Correia de Barros, fundador do Laboratório Químico Municipal do Porto, e perante as forças vivas, Indústria e Comércio, em que a química aplicada e a tecnologia desempenham um papel cada vez mais predominante.

Porto, 19 de Janeiro de 1951.

A DIRECÇÃO.

## RECEITAS :

Receita: Saldo de 1949. . . . .		18.386\$20
Quotas dos Sócios . . . . .		2.700\$00
Vendas e assinaturas . . . . .		750\$00
Subsídio pelo Instituto Alta Cultura para 1950 . . . . .		3.240\$00
		<hr/>
		25.076\$20

## DESPESA :

Expediente e transportes. . . . .	1.403\$50	
Impressão dos 4 números e separatas . . . . .	17.966\$90	19.370\$40
	<hr/>	
Saldo para 1951 . . . . .		5.705\$80

O PRESIDENTE,

(a) *Abilio Barreiro.*

O TESOUREIRO,

(a) *J. J. Ferreira da Silva.*