

George Senter <sup>(1)</sup> leva mais longe as consequencias que decorrem do calculo de Sand. Demonstra elle que, sendo o valor minimo calculado para  $K_D$  muito grande comparativamente com o valor de  $K$  medido por Bredig, a concentração da agua oxygenada á superficie das particulas metallicas não deve differir sensivelmente da concentração media da solução. Se  $K_D$  for  $n$  vezes maior do que  $K$ , será segundo o mesmo auctor

$$Cr = \frac{n-1}{n} C,$$

em que  $Cr$  representa a concentração á superficie das particulas e  $C$  a concentração media.

De facto é, como vimos,

$$Cr = \frac{15}{16} C;$$

o que nos mostra que um augmento na convecção, augmentando  $K_D$ , por maior que seja, nunca poderá tornar  $Cr = C$  e por isso o augmento de  $Cr$  e consequentemente o da velocidade de reacção serão sempre inferiores a  $1/15$  do seu valor.

Por ser  $K_0 Cr = Kc$ , chamando  $K_0$  á constante de velocidade da reacção chimica, segue-se que nesse caso esta constante coincide sensivelmente com a con-

---

<sup>(1)</sup> *Zeit. f. ph. Chem.* — 52; 737.

stante de velocidade medida; logo, das tres hypotheses que podemos formular a respeito do mecanismo d'este processo, de ser a velocidade da reacção muito grande, comparada com a do processo physico (hypothese de Nernst), de serem estas duas velocidades sensivelmente eguaes ou de ser pelo contrario a velocidade de diffusão muito grande em relação á velocidade do processo chimico, é esta ultima a que se nos impõe, suppondo exacto o calculo de Sand.

Como corollario do que precede, não pode accellar-se a explicação dada por este mesmo auctor para esclarecer o facto da velocidade observada crescer mais depressa do que a concentração do catalysador. Consiste ella em admittir que, augmentando a concentração do catalysador, augmenta correlativamente a convecção do liquido, devido ao maior desenvolvimento gazoso, e portanto a velocidade. Ora, segundo acabamos de ver, este augmento na convecção não pode augmentar a velocidade de reacção de mais de  $\frac{1}{15}$ , o que é insufficiente para esclarecer os resultados de Bredig; segundo elles, tornando-se a concentração do catalysador dupla, a velocidade triplica. Temos pois de procurar uma outra explicação, baseada, é claro, em considerações de ordem chimica, o que não parece facil.

Por outro lado, se admittirmos a veracidade da hypothese de Nernst, torna-se muito facil aclarar a referida falta de proporcionalidade, partindo da influencia da convecção sobre a velocidade, bem como outros pontos relacionados com este, para os quaes se não

antevê uma explicação plausível na hypothese que decorre do calculo de Sand.

Se não, vejamos. Augmentando a concentração do catalysador, augmenta o desenvolvimento gazoso e portanto a convecção, o que tem como resultado augmentar  $K_D$ , que, na hypothese de que tractamos, coincide com a velocidade medida. Mas, dir-se-ha, nesse caso, de soluções contendo a mesma quantidade do catalysador e diversamente ricas em peroxydo, deve apresentar maior velocidade a mais concentrada, quando é justamente o contrario que se observa. Com effeito,  $K$  diminue, ainda que muito pouco, quando a concentração da solução em peroxydo augmenta (1). É que, explica Senter, temos aqui a attender a outras circumstancias; assim, a formação de bolhas gazosas á superficie das particulas, interrompendo a camada de diffusão, deve retardar o processo, e este impedimento augmenta, é claro, com a concentração em peroxydo, de maneira a não só contrabalançar, mas mesmo exceder a acção acceleratriz, resultante da maior agitação do liquido. Por outro lado, o impedimento que tem logar em cada particula, não influe em nada o que se dá em qualquer das outras; a conclusão a tirar é de que, se tivéssemos de attender apenas a esta circumstancia, a velocidade deveria ser proporcional á concentração do agente catalytico. Se entrarmos agora em linha de conta com o augmento na convecção,

---

(1) *Bredig und Ikeda; Zeit. f. ph. Chem.* — 37; 1, (1901).

augmento que não provém só do maior desenvolvimento gazoso, mas também de crescer o numero de movimentos broronianos das particulas, temos a explicação cabal da lei que relaciona a velocidade com a concentração do catalysador; e do que fica dito conclue-se também que, para soluções nas quaes o oxygenio desenvolvido não é sufficiente para saturar a solução,  $K$  deve ser independente da concentração do peroxydo e proporcional á concentração do catalysador. É o que na verdade os dados experimentaes de Bredig confirmam (4).

Vemos pois que, na hypothese de ser a velocidade medida a do processo physico, todos os factos estudados recebem uma explicação das mais simples.

Notaremos porém que, para o caso de serem  $K_0$  e  $K_D$  sensivelmente eguaes, as considerações anteriores subsistem, posto que d'uma maneira menos nitida. Ellas levam-nos pois a crer, não que a hypothese de Nernst seja a verdadeira, mas simplesmente que  $K_D$  não deve ser muito grande comparado com  $K$ . O que torna mais verosimil a referida hypothese, é, em primeiro logar, o pequeno valor do coefficiente de temperatura, e, depois, as variações á lei logarithmica simples serem independentes do catalysador, o que só se comprehende bem, tractando-se d'um phenomeno physico.

Convencido pois Senter de que os resultados de

---

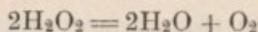
(4) Veja-se: Sand, log. cit., pag. 644.

Sand não são de modo algum verosímeis, procurou ver quaes os erros provaveis commettidos na deducção dos seus calculos.

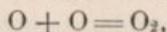
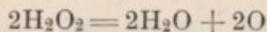
Da discussão por elle feita resulta que se não pode attribuir a discordancia existente entre os valores de  $K_D$  e  $K$ , nem ao valor minimo dado ao coeffericiente de difusão  $D$ , nem tão pouco á grandeza que Sand indigita como maxima para o diametro das particulas. Resta uma terceira causa de erro provavel: supôr-se que toda a superficie de cada particula actua catalyticamente. Ora é bem provavel que nem toda essa superficie seja activa. Varios factos parecem fallar em favor d'esta ultima hypothese; assim, por exemplo, a circumstancia da actividade da platina recrudescer, depois da eliminação de  $CO$ , quando envenenada por este agente. Parece bem que a superficie da platina é por este processo libertada d'alguma impureza que a paralysa em parte. E pode acontecer que esta impureza seja um oxydo intermedio de platina (talvez  $P_tO_2$ ), servindo para o transporte do oxygenio, por meio do qual o metal exerça a sua actividade catalytica. Esta supposição é mais do que sufficiente para dar conta da disparidade entre o valor calculado e o medido, e consequentemente, sem serem feitas experiencias neste sentido, não se pode acceitar a critica de Sand como invalidando a theoria de Nernst. Acresce que na deducção de  $K_D$  não se attendeu á influencia retardatriz que deixámos atraz assignalada, proveniente da formação de bolhas gazosas á superficie das particulas metallicas. Esta causa de erro é

no entanto minima e insufficiente para esclarecer por si só a referida discordancia.

Do estudo feito até aqui devemos concluir que a theoria de Vant'Hoff, segundo a qual, pela lei da velocidade, podemos deduzir o numero de moleculas reagentes, isto é, a ordem da reacção, não se pode applicar sem mais nada aos systemas heterogeneos, porquanto pode acontecer que a velocidade medida seja a d'um phenomeno physico de diffusão e o estudo cinetico nestas condições em nada nos elucidará sobre a marcha da reacção. Por conseguinte a explicação que se dá para assimilar a decomposição da agua oxygenada a uma reacção monomolecular, parece-nos, emquanto o mecanismo do processo não fôr conhecido mais de perto, pelo menos desnecessaria. Consiste ella em suppôr que a reacção



se passa em duas phases :



sendo a velocidade da segunda reacção practicamente infinita, comparada com a da primeira, de modo que a velocidade total medida coincide com esta.

Nernst <sup>(1)</sup> estudou tambem a catályse da mistura

<sup>(1)</sup> *Zeit. f. ph. Chem.* — 37; 448.

oxhydrica pela platina colloidal. Os principaes resultados a que chegou, resumem-se no seguinte :

A platina não perde a sua actividade, mesmo depois de ter transformado uma quantidade milhões de vezes maior do que a sua (em moleculas-grammas) das substancias reagentes.

O producto da reacção é agua, sem vestigios de ozone ou do peroxydo.

Sendo a mistura detonante pura, a velocidade medida segue a lei logarithmica simples.

Se a relação dos volumes gazosos não fôr a normal ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ), o processo decorre como se o gaz que existe em excesso servisse apenas de dissolvente.

O coefficiente de temperatura é muito pequeno e torna-se negativo a altas temperaturas.

Todos estes factos nos levam a encarar ainda a velocidade medida como a d'um phenomeno physico.

### Acção das diástases

As reacções provocadas por estes agentes são variadissimas, como decomposições e syntheses, oxydações e reduções, um grande numero de hydratações, acções coagulantes e descoagulantes. O prototypo das decomposições é a fermentação da glycose, dando gaz carbonico e agua em presença da zymase de Büchner. Já vimos ao tractar do equilibrio que as diástases são capazes de realizar muitas syntheses.

As enzymas que favorecem as oxydações em presença do oxygenio do ar, tomam o nome de oxydases, e desempenham, como veremos, um papel importantissimo nos organismos (<sup>1</sup>).

As reductases ainda não estão tão bem estudadas. A fixação dos elementos da agua dá por vezes origem

---

(<sup>1</sup>) Um bello estudo sobre oxydases é o de Paul Sée: *Thèse pour le Doctorat en Médecine. Évreux, 1905.*

a uma simples alteração da função da substancia fermentiscivel, como no caso da urêa, que d'esse modo se transforma em carbonato de ammonio, na presença da uréase; mas quasi sempre ha um desdobramento. Tal é o caso do amido, transformando-se em maltose e dextrina sob a influencia da amylase; da saccharose, da lactose, da maltose, dando glycose, levulose, galactose pela acção das diastases invertina, lactase e maltase; a hydrolise dos glycosídeos com a da amygdalina pela da emulsina. Os fermentos que provocam as decomposições anteriores, dizem-se hydrolyticos. Pertencem tambem a este grupo o succo pancreatico e as lipases, que saponificam as gorduras, transformando-as em acidos gordos e glycerina.

O mesmo se dá com as proteases, como a pepsina e trypsina, que decompõem as materias albuminoides em peptonas, leucinas, tyrosinas, etc.

Entre os fermentos coagulantes, citaremos o fibrinofermimento que faz coagular o sangue, a chimosina que faz coagular o leite e o que produz a formação das gelatinas vegetaes.

Um grande numero de funções vitaes sabe-se hoje que são regidas por enzymas, actuando catalyticamente. Não só a digestão e a assimilação são favorecidas por estes agentes; a combustão do carbone da substancia protoplasmatica, fonte da energia vital, opera-se sob a influencia das diástases a que demos o nome de oxydases.

Com effeito, o oxygenio do ar, á temperatura ordinaria, é um elemento muito pouco activo, incapaz

de promover a reacção citada com uma velocidade apreciavel. Como diz Ostwald, dos tres processos que podem acelerar uma reacção, elevação de temperatura, concentração das substancias reagentes e catályse, é este ultimo o de mais vasto e facil emprego nos diferentes organismos. Os dois primeiros são necessariamente limitados, visto os organismos não poderem subsistir senão entre limites determinados de temperatura e a concentração encontrar um limite natural na solubilidade das substancias. Comprehende-se portanto que uma grande parte da chimica physiologica seja reductivel ao estudo das acções catalyticas. Alguns auctores, como C. Ludwig e F. Hofmeister, não duvidam mesmo affirmar que as multiplas e complexas reacções que tõem logar dentro das cellulas vivas, são todas provocadas por diástases especiaes. Para elles a chimica physiologica não é mais do que um capitulo da catályse.

A applicação dos processos tão fecundos da chimica-physica moderna ao estudo da acção dos fermentos offerece aqui difficuldades extremas, por vezes ainda insuperaveis, em consequencia da extraordinaria facilidade com que estes agentes perdem a sua actividade catalytica. Não é pois de admirar que este estudo permanecesse por fazer até ainda ha poucos annos. Faziam-se, sim, a este respeito investigações experimentaes, mas de ordem meramente qualitativa. A applicação das leis da dynamica chimica e a execução correlativa de medidas quantitativas é que é propriamente recente. Hoje mesmo este estudo ainda está pode

dizer-se em embrião, para o que contribue em grande parte a insufficiente preparação technica e mathematica da maior parte dos biologistas. Não falta, é verdade, o material, e os escriptos sobre este ponto constituem já uma verdadeira litteratura, mas os resultados obtidos num assumpto tão complexo é que permanecem ainda vagos e por vezes mesmo discordantes.

Entre os homens de sciencia que se tõem occupado d'este assumpto, considerado debaixo d'um ponto de vista verdadeiramente moderno, destacam Tompson, O'Sullivan, Tamman, Croft Hill, Duclaux e por ultimo Victor Henry.

Sendo-nos impossivel, dada a indole do nosso trabalho, expor com o desenvolvimento desejavel os methodos empregados e os resultados obtidos, limitarnos-hemos a resumir alguns pontos mais importantes, passando em seguida, como exemplificação, ao estudo d'um caso especial.

Para o estudo experimental da influencia das diferentes diástases ser proveitoso, é evidentemente necessario que a actividade catalytica do fermento permaneça inalterada durante a experiencia. Segundo as experiencias de Tamman, um grande numero de fermentos decompõem-se com o tempo em productos não activos, de modo que a sua actividade se vai gastando pouco a pouco. Póde neste caso demonstrar-se, como faz Tamman (1), que a reacção é necessariamente li-

---

(1) Cohen. loc. cit. pag. 27.

mitada, ficando uma parte da substancia sempre por decompôr, mesmo na presença d'uma grande quantidade de enzima actuando durante um tempo indefinido (4).

(4) Eis aqui essa demonstração.

Seja  $a$  a concentração original da substancia  $b$  do fermento e sejam tambem  $a-x$  e  $b-y$  as concentrações correspondentes, depois do tempo  $t$ . Teremos para a velocidade de reacção

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) (b - y),$$

suppondo que a reacção é mono-molecular e admittindo a proporcionalidade entre a velocidade e a quantidade da diástase.

Se agora a decomposição do fermento se der segundo uma equação de primeira ordem, temos por outro lado,

$$C = \frac{1}{t} \ln \frac{b}{b-y},$$

ou, o que vale o mesmo,

$$e^{Ct} = \frac{b}{b-y},$$

d'onde

$$b-y = \frac{b}{e^{Ct}}.$$

A substituição d'este valor na primeira equação dá

$$\frac{dx}{dt} = K (-x) \frac{b}{e^{Ct}},$$

É indispensavel pois, antes de mais nada, certificar-mos se a actividade do agente não declina durante a experiencia. Adeante expomos os processos empregados para este fim por Henry.

O estudo da variação da velocidade com o tempo

ou ainda:

$$\frac{ax}{a-x} = \frac{Kb}{e^{Ct}} dt,$$

e, integrando,

$$\ln \frac{a-x}{a} = -\frac{K}{C} b \left( 1 - \frac{1}{e^{Ct}} \right)$$

Conhecidos  $K$ ,  $e$ ,  $a$ ,  $e$ ,  $b$ , esta formula dar-nos-ha  $x$ , a quantidade da substancia transformada depois do tempo  $t$ . Para  $t = \infty$ , vem

$$\ln \frac{a-x}{a} = -\frac{K}{C} b$$

$$-\frac{K}{e^C} b = \frac{a-x}{a}$$

ou

$$\frac{1}{\frac{K}{e^C} b} = \frac{a-x}{a}$$

d'onde

$$\frac{a}{\frac{K}{e^C} b},$$

quer dizer, mesmo depois d'um tempo infinito, a quantidade  $a$  da substancia primitiva não está de todo transformada.

mostra que a lei da velocidade é alterada pela presença do catalysador e que portanto não se tracta d'uma catályse pura. Esse estudo permite-nos tambem formular hypotheses sobre a maneira por que o agente actua, como, por exemplo, a de que forma com a substancia reagente combinações instáveis, physicas ou chimicas, mediante as quaes se opera a transformação.

Em geral, os productos da reacção exercem uma influencia retardativa sobre ella. Assim a salicina é incompletamente hydrolizada pela emulsina, mas, afastando a saligenina, um dos productos da reacção, saccudindo com ether, toda ella se hydroliza. Póde demonstrar-se tambem esta mesma influencia realizando duas reacções: numa o fermento actua sobre a substancia por transformar; noutra, realizada em condições identicas, adiciona-se a essa substancia uma certa quantidade dos productos da reacção. Verifica-se que a velocidade da primeira é, desde o principio, superior á da segunda.

Um facto bem estabelecido é que estas reacções não apresentam, como se julgava, uma marcha caprichosa, impossivel de formular mathematicamente, mas que seguem, como as demais, as leis da chimica-physica.

Não raro o biologista se encontra em presença d'um extracto organico, que actua sobre diferentes substancias, sem poder assegurar se o liquido em questão contém uma só enzyrna, capaz de provocar varias reacções, ou se, pelo contrario, encerra varias enzyrnas, cada uma peculiar a um processo especial. Para

não citar senão um exemplo: o succo pancreatico digere a albumina do ovo, a fibrina, a caseína, a gelatina, etc.

É practicamente impossivel separar as differentes diástases d'um d'estes extractos. Os diversos methodos empregados são bastante grosseiros e alteram a enzyrna, como a acção dos acidos e das bases, precipitação fraccionada, aquecimento gradual, de maneira a destruir umas e a poupar outras, etc. É aqui que o estudo das velocidades de reacção se mostra d'um grande alcance pratico, como vamos ver.

Se tivermos duas reacções independentes, effectuando-se a um tempo no mesmo meio, em virtude do principio da coexistencia, ellas não se devem influenciar mutuamente, cada uma deve decorrer como se tivesse logar de per si só. Este principio é corroborado por numerosas experiencias relativas á velocidade e ao equilibrio. Como consequencia, duas reacções dependentes de catalysadores differentes não se devem influenciar, quer a catályse seja pura, quer mediata. Mas já não podemos fazer a mesma affirmacão, quando se tracta de duas reacções reguladas pelo mesmo agente catalytico; se ambas as reacções são catályses puras, o principio ainda é applicavel; se uma d'ellas é uma catályse pura e a outra uma catályse mediata, a velocidade d'esta ultima não deve ser alterada, mas sim a da primeira que diminue. Se ambas são catályses mediatas, como parece ser o caso para as diástases, a velocidade de qualquer das reacções deve evidentemente diminuir, visto o agente accelerador se repartir

por ambás ellas, quer dizer, neste caso a velocidade de transformação da mistura deve ser inferior á somma das velocidades de transformação de cada substancia em separado.

Temos assim á mão um meio precioso para avaliar se duas fermentações differentes são ou não aceleradas pelo mesmo fermento. Para isso estudaremos a velocidade de cada uma em particular e depois a velocidade de transformação da mistura; conforme esta fôr inferior ou egual á somma das outras duas, concluiremos que cada fermentação é favorecida pela mesma ou por differentes diástases.

Passamos agora ao estudo d'um exemplo bem conhecido a

#### Acção da invertase

O'Sullivan e Tompson <sup>(1)</sup> tinham chegado á conclusão nos seus trabalhos relativos á acção da invertase sobre a saccharose, que a velocidade de transformação d'esta ultima era regida pela lei logarithmica, tal qual como em presença de acidos diluidos. Este resultado foi porém devido a meras circumstancias occasionaes. Os mesmos auctores não estudaram a influencia da concentração da solução de saccharose sobre a velocidade de reacção, pois um tal estudo mostrar-lhes-ia logo que a velocidade não segue a lei da acção de

---

(<sup>1</sup>) Invertase. *Journ. of. Chem. Soc.* 1890, 57; 834 a 930.

massa, da maneira por que esta lei é applicada no caso dos acidos.

Foi Duclaux (1) o primeiro a fazer a critica d'estas experiencias, mostrando que, entre limites determinados, a velocidade é independente da concentração do assucar. Generalizando esta conclusão, admite que a velocidade não depende da quantidade da substancia a transformar e que é constante

$$\frac{dx}{dt} = K,$$

reduzindo-se a curva de reacção a uma linha recta.

Isto, no principio da reacção. Observando já tambem por outro lado a influencia retardativa, exercida pelos productos da fermentação, entra em linha de conta com ella, mas d'uma maneira arbitraria, chegando a uma formula, que contém duas constantes. Como a generalisação do principio mencionado é falsa e Duclaux suppõe que a acção das diástases é uma acção especial, «*sui generis*», não seguindo a lei da acção de massa, a sua formula não pode servir para representar a lei da hydrolise da saccharose, em presença da invertase.

A. Browre (2), em 1902, tentou dar uma explicação d'este processo, admittindo a formação d'um composto

---

(1) *Traité de Microbiologie*, 1899.

(2) *Enzyme Action. Jour. of. Chem. Soc.*, abril, 1902, 373 a 388.

intermedio da saccharose com a invertase, mas não attende á influencia que exercem sobre a velocidade os productos da reacção.

Ao mesmo tempo H. Brown e Glendinning (1) admittem tambem que a diástase forma com o assucar de canna uma combinação intermedia com uma velocidade practicamente instantanea, combinação que se desdobra dando os productos da reacção e regenerando a invertase. Suppondo mais, como fazem estes auctores, que essa reacção intermedia é completa recaímos no caso já anteriormente tractado a pagina 53 e a expressão da velocidade será dada pela formula :

$$\frac{dx}{dt} = K.$$

Como atraz dissemos, quando a quantidade da substancia que se transforma fôr inferior á do catalysador a velocidade deve seguir a lei logarithmica. Este modo de encarar os phenomenos dá pois conta do facto observado da velocidade ser independente da concentração para diluições medias e variar proporcionalmente a ella para diluições extremas. Mas tal theoria mostra-se impotente para abranger todos os factos estudados, nomeadamente os que dizem respeito á influencia dos productos da reacção.

---

(1) *Jour. of. Chem. Soc.*, abril, 1902; 388 a 700.

## Experiencias de Victor Henry

V. Henry que estudou minuciosamente esta acção, collocando-se no campo da chimica-physica, chegou a estabelecer uma formula geral, satisfazendo aos requisitos scientificos e que representa satisfactoriamente todas as observações experimentaes até hoje realisadas.

É do methodo por elle seguido e dos principaes resultados a que chegou que passamos a occupar-nos.

Em primeiro logar é necessario que as differentes experiencias sejam comparaveis entre si, quer dizer, que a actividade do fermento seja a mesma em todas ellas. Ora uma solução opalescente de invertase depois de ter sido filtrada varias vezes não é ainda comparavel a si mesma; é indispensavel deixar que se formem, abandonando-a algum tempo a si, espontaneamente precipitados que se não podem evitar.

Em seguida outro ponto capital a que já nos referimos é o de reconhecer se essa actividade se conserva constante durante cada experiencia.

Henry tendo chegado por um processo empirico a uma formula com uma unica constante e a que satisfazem os dados experimentaes, aproveitou-a para este fim.

Para isso preparava uma solução de saccharose a que juntava uma certa porção de invertase. Suppondo a concentração inicial da saccharose egual a  $a$  pas-

sado um certo tempo essa concentração passava a ser « $a - x$ ».

Nesta altura preparava uma segunda solução na qual a concentração do assucar de canna era a mesma  $a - x$  e a que juntava assucar invertido de modo á sua concentração ser igual a  $x$ ; a esta solução adicionava em seguida a mesma quantidade de invertase que na solução anterior. Comparava assim a velocidade d'uma reacção em que a diástase tinha ja invertido  $\frac{x}{a}$  da saccharose com a d'outra na qual essa diástase ainda não tinha actuado.

Essa comparação era feita, calculando pela formula empirica as constantes para as duas reacções, constantes que resultavam eguaes; d'onde concluia que a actividade da enzyrna não era alterada pela reacção.

Chegou por outro lado tambem ao mesmo resultado, preparando uma solução de saccharose que fragmentava em volumes eguaes a que adicionava a mesma porção de invertase. Juntando a cada um d'estes volumes a mesma porção de saccharose em momentos differentes, e calculando a seguir pela referida formula as respectivas constantes, obteve sempre o mesmo valor.

Posto isto, passou ao estudo cinetico da reacção.

Estudou em primeiro logar a influencia retardativa que sobre a velocidade exercem os productos da reacção, verificando que:

Primeiro. Esta acção é tanto mais intensa, para a

mesma quantidade inicial de saccharose, quanto maior fôr a quantidade de assucar invertido.

Segundo. A mesma porção de assucar invertido retarda tanto mais, quanto menor fôr a quantidade de assucar primitivo por inverter (importante).

Terceiro. Esta acção é devida quasi unicamente á levulose.

Em seguida passou ao estudo do modo de variação da velocidade com a concentração da saccharose. Esta variação é muito diversa da que exige a lei da acção de massa, para o caso d'uma reacção monomolecular simples.

Senão vejamos :

Para soluções diluidas, isto é, inferiores á decinormal, a velocidade augmenta com a concentração; mas tal não succede já para soluções medias, entre a  $\frac{1}{10}$  — e a  $\frac{5}{10}$  — normal, e para soluções mais concentradas; para as primeiras, a velocidade é independente da concentração e para as segundas, diminue, á medida que esta augmenta.

O principio da proporcionalidade entre a velocidade e a quantidade do catalysador ainda aqui se mantém; com effeito, Henry achou que a velocidade de inversão é proporcional á quantidade de invertase.

Baseando-se nas suas experiencias que deixamos resumidamente expostas, procurou Henry estabelecer uma theoria da reacção que lhe permitisse chegar a uma formula racional, representando o andamento do phenomeno chimico. A formula empirica a que nos referimos, além do defeito da sua procedencia, dá va-

lores diferentes para a constante, conforme a concentração da saccharose.

Considerando que a reacção decorre, como se a invertase se repartisse pela saccharose e pelo assucar invertido, supõe elle que a diástase se combina por um lado com o assucar de canna e por outro lado com a levulose, e que estas combinações, sendo incompletas, dão logar a equilibrios regidos pela lei da acção de massa. A combinação da enzyma com a saccharose é que depois, decompondo-se, dá os productos da reacção produzindo assim o phenomeno da fermentação.

Sejam  $a - x$  a quantidade da saccharose depois do tempo  $t$ ,  $X$  a porção do fermento por combinar,  $Y$  a pue está combinada á saccharose e  $Z$  a quantidade reunida á levulose, teremos, pela applicação da lei de Guldberg e Waage aos dois equilibrios

$$X.(a - x) = K.Y \quad \text{e} \quad X.x = K'.Z;$$

por outro lado se a porção do fermento addicionada no principio da experiencia foi  $q$ , será tambem

$$q = X + Y + Z.$$

A resolução d'estas tres equações dá

$$X = \frac{q}{1 + \frac{1}{K}(a - x) + \frac{1}{K'}x}$$

$$Y = \frac{q \frac{1}{K} (a-x)}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K'} x}$$

$$Z = \frac{q \frac{1}{K_1} x}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K'} x}$$

A concentração do composto formado pela diástase e pela saccharose é também Y e a sua velocidade de decomposição ser-lhe-á proporcional, isto é,

$$\frac{dx}{dt} = K_1' \cdot Y = K_1' \cdot \frac{q \frac{1}{K} (a-x)}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K'} x}$$

Para uma concentração determinada da diástase é

$$K_2 = K_1' \cdot q \cdot \frac{1}{K} = \text{const.}$$

e a velocidade da reacção vem representada por

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a-x}{1 + \frac{1}{K} (a-x) + \frac{1}{K_1} x}$$

Fazendo

$$m = \frac{1}{K} \quad \text{e} \quad n = \frac{1}{K_1}$$

e integrando de maneira a determinar a constante de integração pela condição de ser  $x=0$  para  $t=0$ , obtem-se para o valor de  $K_2$  a equação

$$K_2 = \frac{a}{t} \left[ (m-n) \frac{x}{a} + n \ln \frac{a}{a-x} \right] + \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Uma vez determinadas pelos dados experimentaes as constantes  $m$  e  $n$ ,  $K_2$  deve conservar sempre o mesmo valor, qualquer que seja a concentração da saccharose e a quantidade de assucar invertido presente na solução. É na verdade o que demonstram todas as experiencias executadas por Henry neste sentido, cabendo todos os factos até hoje conhecidos dentro d'esta formula. Não quer isto, é claro, dizer que a hypothese de Henry seja a verdadeira, passando-se os phenomenos realmente assim. Mas o valor d'uma theoria mede-se pela sua importancia practica, devendo servir para conduzir e orientar a experimentação, e a que acabamos de expôr satisfaz justamente a todos estes requisitos, pois mediante ella foi possivel estabelecer mathematicamente a lei da velocidade de reacção, tendo falhado pelo contrario todas as tentativas para induzir uma formula empirica conveniente.

Vejamos rapidamente como a formula anterior está de accordo com as conclusões experimentaes que expuzemos.

A velocidade no principio da reacção, obtem-se fa-

zendo  $x = 0$ , logo

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a}{1 + \frac{1}{K} a}$$

Se  $a$  for muito pequeno,  $\frac{a}{K}$  pode desprezar-se em relação á unidade e temos  $\frac{dx}{dt} = K_2 a$ , quer dizer, para soluções muito diluidas a velocidade é proporcional á concentração, como tínhamos visto.

Se pelo contrario o valor de  $\frac{a}{K}$  for muito grande relativamente á unidade, vem  $\frac{dx}{dt} = \text{const.}$ , isto é a velocidade é independente da concentração (1).

A expressão da velocidade toma a forma

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a_1 - x}{1 + \frac{1}{K} (a_1 - x) + \frac{1}{K_1} (x + i)}$$

para o caso de no principio da reacção estar presente a quantidade de assucar invertido  $i$ . A velocidade inicial é então

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{a_1}{1 + \frac{a_1}{K} + \frac{i}{K_1}}$$

---

(1) Comparar com pag. 151.

Esta formula mostra: que, quanto maior for  $i$ , sendo  $a_1$  constante, tanto menor será essa velocidade (primeira lei); que, para o mesmo valor de  $i$ , a diminuição da velocidade será tanto maior quanto menor for  $a_1$  (segunda lei).

Recentemente (1) o mesmo chimico apresentou a seguinte formula

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K \times F \times a}{1 + ma + ni},$$

em que  $K$  é uma constante,  $F$  a quantidade do fermento,  $a$  porção da substancia que se transforma no tempo  $t$ ,  $i$  a dos productos da reacção no mesmo tempo e  $m$  e  $n$  duas constantes relativas á influencia retardativa que a substancia reagente e os productos da reacção exercem sobre a diastase. Esta lei, em que se attende á quantidade do fermento, é mais geral, abrangendo segundo Henry os casos da invertina, emulsina, maltase, amylase e trypsina.

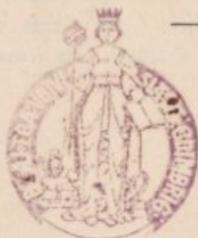
---

(1) Congresso dos Physiologistas em Bruxellas, 30 de agosto a 3 de setembro de 1904.

## BIBLIOGRAPHIA DA CATÁLYSE

- Arrhenius (Svante) — *Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten.* (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. v, pag. 1).
- Bodenstein (Max.) — *Katalyse und Katalysatoren.* (*Chem. Zg.* t. xxvi, pag. 1075 a 1079.) *Heterogene katalytische Reaktionen: I, II e III* (*Zeit. f. ph. chem.*, 46, 725; 49, 41 e 53, 166).
- Botazzi — *Chimica-fisica*, 1906 — (capitulos IV e V.)
- Bredig (G.) — *Anorganische Fermente* (*Habilitationsschrift, Leipzig*, 1901); veja-se tambem *Zeit. f. ph. chem.*, 37, p. 1 a 68, 31, 258, (1899). *Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung.* (*Ergeb. der Physiol.* — 1902, t. I, pag. 134 a 212).
- Brunner (E.) — *Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Auszug aus der Göttinger Dissertation*, 1903. (*Zeit. f. ph. chem.*, 1904, t. XLII, p. 56).
- Conroy (James T.) — *La catalyse et ses applications.* — *Mon. Scient.* — 1903, t. 59, p. 182.
- Cohen (Ernst) — *Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie.* — 1901. — Segunda e terceira preleção.
- Collan (Uno) — *Ein Beitrag zur Kenntniss der Autokatalyse.* (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. x, p. 130).
- Ernst (Carlo) — *Über die Katalyse Knallgases durch kolloidales Platin.* — (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. xxxvii, p. 448 a 484, 1901).
- Euler. — *Zur theorie der Katalyse.* (*Berich der deut. chem. Gesel.* t. 33, p. 3202). (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. 36, p. 641; t. 47, p. 353, 1904; t. 28, p. 619).
- Henry (Dr. Paul.) — *Über die wechselseitige Umwandlung der Laktone und der Oxysäuren.* (*Zeit. f. ph. Chem.* t. x, p. 120).
- Henry (V.) — *Lois generales de l'action des diastases*, 1903.

- Hugues (R. E.) — *Action catalytique de l'eau*. (*Philosophical Magazine and jour. of sc.*, t. XXXIII, p. 531 a 534 e t. XXXIII, p. 471).
- Konowalow — *Über die Bildung und Zersetzung der Ester*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. II, p. 6).
- Kohn (E.) — *Idées nouvelles sur les phénomènes catalytiques* (*Chimie Biol.*, p. 433).
- Kullgren (Carl) — *Einige Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Eine Erwiderung an Herrn Euler* (*Zeit. f. ph. Chem.*, 1905, t. LI, p. 108).
- Lewis (Gilbert N.) — *Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse*. — (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. LII, p. 310, 1905).
- Nernst (W.) — *Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, 1904, t. XLVIII, p. 52). *Katalitische Wirkungen* (*Theoretische Chemie*, 1898).
- Ostwald — *Katalitische Wirkungen* (*Lehrbuch der allgemeinen Chemie*). *Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse* (*Grundriss der allg. Chem.* 3<sup>te</sup> Auflage. Leipzig). *Ueber Katalyse* (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1901, fasc. 72, p. 999).
- Sand (Henry J. S.) — *Die Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle*. (*Zeit. f. phys. chem.*, 1905, t. LI, p. 641).
- Seé (Pierre) — *Oxydases et métaux ferments* 1905.
- Senter (George) — *Die Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds von Standpunkte der Difusion*. (*Zeit. f. ph. chem.*, 1905, t. LII, p. 737).
- Sammel (A. A. Noyes e G. V.) — *Recherches pour expliquer différentes types d'action catalytique*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. XLI, pag. 11 a 27).
- Trevor (J. E.) — *Über die Messung kleiner Dissociationsgrade*. (*Zeit. f. ph. Chem.*, t. X, p. 321).
- Zengelis (C.) — *Zür Theorie der chemischen Katalyse*. (*Ber. ch. Ges.*, t. XXXIV, p. 198 a 199).



/3-3-909

# INDICE

---

Prefacio.....	Pag. VII
---------------	-------------

## PARTE I

### Generalidades sobre as acções catalyticas

A catályse na historia da chimica .....	3
Catalysadores.....	13
Theorias da catályse.....	28
Estudo positivo da catályse .....	40

## PARTE II

### Alguns casos de catályse

A catályse pelo vapor d'agua .....	79
A catályse nas misturas homogeneas.....	95
A catályse nas misturas heterogeneas .....	104
Acção das soluções metallicas colloidaes .....	122
Acção das diástases .....	138
Bibliographia da catályse.....	157

---

