

TABELA III

Leituras S	Comprimentos de onda, λ , calculados	Elementos a que são atribuídas as riscas	Comprimentos de onda teórica
0,0	—	Ar	5045
7,0	5083,8	Níquel	5081,1
7,2	—	Cádmio (Edder)	5085,8
14,7	5257,1	Estrôncio	5257,1
23,5	5328,4	Cobalto	5342,7
30,8	—	Chumbo (Edder)	5372
40,5	5416,0	Manganésio	5413,9
42,0	5421,8	Manganésio	5420,6
74,0	5505,2	Estrôncio	5504,5
87,8	5527,2	Magnésio	5528,7
92,2	5532,7	Estrôncio	5535,0
102,0	—	Chumbo (Edder)	5545,0

TABELA IV

Leituras S	Comprimentos de onda, λ , calculados	Elementos a que são atribuídas as riscas	Comprimentos de onda teórica
À esquerda do zero da escala, risca última do Níquel:			
0,0	—	Níquel	3619,4 U.
32,5	3948,7	Chumbo (Edder)	3740
35,5	3965,2	Alumínio	3944,2 U.
41,2	3995,3	Cálcio	3968,5 U.
49,8	4038,6	Cobalto	3995,5
72,5	4139,1	Manganésio	4035,9
(a mais intensa do cliché)		Cério	4137,8
82,2	4178,3	Fósforo	4178,5
(bastante intensa)			
À direita a risca última do Cálcio			
101	—	Cálcio	4226 U.
		Chumbo (Edder)	4246

Na identificação das riscas servimo-nos do *Index* de James Pollok (*The Scient. Proceed. of the Royal Dublin Society*, vol. XI (N. S.), n.º 16, July, 1907), do *Handbuch der Spectroscopie*, de Kayser, t. VI, do *Index* de Marshall Watts, *appendix U* (1911). Para a investigação das riscas últimas fizemos

uso da nota mais recente e completa aparecida sobre o assunto, devida ao Conde de Gramont (*C.-R.*, 1920, t. 171, n.º 23, Dezembro).

Conclusões

O meteorite de Ponte de Lima (Minho) é um holosiderite, com uma crusta de magnetite, dando as figuras características de Widmannstätten. Sob o ponto de vista químico a sua composição qualitativa provável, áparte os *metalóides* O, S, etc., é:

Fe, P, Ni, Co, Mg, Al, Mn, Ca, Sr, K e Ce.

Justifica-se que o fósforo se tenha caracterizado por uma risca muito brilhante, a segunda, em intensidade, do *cliché*, pelo facto dêste metalóide se encontrar em quantidade relativamente considerável.

A TOXICIDADE DOS METILARSINATOS

POR

JOSÉ AROSO

Quando iniciámos o estudo terapêutico do cacodilato de sódio e de arrenal em doses elevadas, a princípio em tuberculosos cirúrgicos e depois em afecções de tipo variado, o nosso espírito inquietava-se com alterações orgânicas ou sanguíneas possíveis, obsecava-nos emfim a idea de intoxicação e isso levou-nos a acompanhar a administração do medicamento com o estudo de laboratório julgado necessário. O estado funcional hepático e renal era sumariamente verificado, antes, durante e depois do tratamento; a duração da eliminação do arsénico, a fórmula hemo-leucocitária, a toxicidade determinada em animais faziam ainda parte do consenso médico. Eu me explico: quando se estuda a zona terapêutica manejável do medicamento considerado não tóxico é preciso subordinar aos sinais de intolerância do individuo, a integridade orgânica ou diminuição de resistência deste ou daquele órgão. É preciso contar com a susceptibilidade do individuo aquilo que Landouzy chamou coeficiente de toxicidade pessoal, emfim, a idiosincrasia.

*
* * *

A via de administração do cacodilato e do arrenal que empregámos foi a venosa.

O cacodilato sendo um sal estável apenas decomponível pelo calor a uma temperatura superior a 100 graus, não tem tendência *in vivo* e *in vitro* a dar no meio sanguíneo sal básico insolúvel (causa provável dos accidentes das injeções intravenosas) e por isso a via endo-venosa é tolerada pelo doente sem o menor inconveniente. Pelo contrário, o cacodilato será mais facilmente alterado em meio ácido como o dos tecidos, podendo ser transformado pelos fermentos oxidantes *in loco*

em óxido de cacodilo e até em composto mineral tóxico. A verdade é que o cacodilato administrado pela via sub-cutânea dá às vezes com doses de 5 e 10 centigramas pequenas manifestações de intolerância, ao passo que pela via venosa esses accidentes se não dão. Poderá dizer-se que o cacodilato não é tóxico pela via venosa podendo sê-lo pela via hipodérmica.

As vantagens da via venosa são além disso numerosas mas a sua apreciação não vem a propósito.

O modo de acção do cacodilato não está definitivamente estabelecido e não nos interessa demasiado expôr as hipóteses actuais sôbre a questão.

Nos meus doentes empreguei o cacodilato em séries de doses progressivas tendo atingido embora excepcionalmente 4, 5, 6 e 7 gramas e de arrenal 1 e 2 gramas por injeção com uma tolerância absoluta e resultados às vezes surpreendentes. As séries eram de seis injeções, dadas diariamente, ou em dias alternados, isto em geral, está claro.

As soluções que empregámos eram tituladas, as de cacodilato a 30 e 50 0/0 e as de arrenal a 10 e 25 0/0, esterilizadas por tindalização, em empolas de 1 e 2 cm³. Não está, cremos, bem estabelecida a temperatura a que deve ser esterilizado o cacodilato; nós temos empregado empolas de cacodilato esterilizadas a autoclave a 115 graus sem inconveniente, no entanto, na prática corrente pedimos empolas esterilizadas por tindalização.

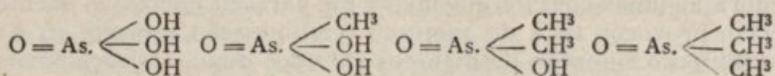
¿ Como é possível utilizar tão grandes doses de medicamento?

Os estudos a êsse propósito são concordantes. Gauthier escreveu: « pour l'usage du cacodilate de soude, continué même des années, on ne remarque ni altération des reins, ni congestion du foie, ni arsenicisme sous aucune de ses formes. Seuls, les cheveux deviennent plus longs, plus opulents, plus fournis, aussi que le système pileux, la voix prend de la clarté et les fonctions semblent rajeunir comme le sang. ». As ideas de Gauthier obtiveram plena sancção e de há muito todos os autores mesmo os mais circunspectos consideram a zona manejável não perigosa dos metilarsinatos muito extensa e as doses já activas de 5 a 20 centigramas são completamente inofensivas. É muito elucidativo o quadro seguinte apresentado por Mouneyart sôbre a tensão em As de diversas preparações arsenicais e a toxicidade das mesmas substâncias.

	M.	Ars. %	Toxicidade por quil. de cobaia em 3 dias
Arsenito de potássio	160	46	1,3 centgr.
Arseniato de sódio	185	40	1,3 "
Atoxil	230	31	7 "
Arsenobenzol	366	40	8 "
Hectina	380	19	14 "
Arrenal	160	40	20 "
Cacodilato de sódio	160	46	25 "

Os nossos ensaios de toxicidade em relação ao coelho em injeção intravenosa empregando produtos rigorosamente puros deram para o cacodilato por quilograma $0,29$ sendo possível por doses progressivas fazer o animal suportar uma dose superior. O arrenal parece bem mais tóxico para o coelho pois que a dose de $0,20$ por quilograma nos meus ensaios foi sempre mortal; no entanto notemos que dá para o adulto a dose tóxica de cerca de 20 gramas de cacodilato e 14 gramas de arrenal.

Se as doses habitualmente prescritas são já activas, é possível atingir doses muito maiores, como se depreende, com uma actividade surpreendente num grande número de entidades mórbidas. Ressalta destas considerações que entre os arsenicais, o cacodilato e o arrenal têm propriedades muito próprias, muito especiais que os outros arsenicais não possuem. Já em 1843 Bunsen antes da aplicação terapêutica do cacodilato considerava o radical cacodilo como um metal muito comparável ao cianogénio, num como noutro destes radicais os elementos que os constituem perderam a maior parte das suas propriedades primitivas para se tornarem inteiramente novos. Rabuteau verificou também por experiências variadas a inocuidade do cacodilo e engenhosamente encadeava a constituição de alguns compostos pretendendo ligá-la com a toxicidade. Estabeleceu a série:



e fazia notar que o ácido arsénico é muito tóxico, o ácido monometilarsénico — donde deriva o arrenal — é muito menos tóxico (entre eles estaria o atoxil, a hectina e arsenobenzoes), o ácido dimetilarsénico menos tóxico e o ácido trimetilarsénico menos tóxico ainda.

O ácido dimetilarsénico ou cacodílico apresenta-se sob a forma de cristais brancos, inodoros, dum sabor levemente ácido. É muito solúvel na água e no álcool e é insolúvel no éter. É deliquescente o que o obriga a guardar em frascos esmerilados e parafinados. O cacodilato utilizado em terapêutica deve ser prática e quimicamente puro. Não deve conter:

- 1) As sob forma mineral (não dando pois a reacção de Marsh directamente nem precipitação pela mistura magnésiana);
- 2) Não deve conter cloro, revelado pelo soluto de nitrato de prata;
- 3) Ausência de oxalatos (revelados pela água de cal);
- 4) Não descorar o permanganato (ausência de compostos orgânicos não oxidados do cacodilo).

Compreende-se que a existência de arsenitos ou arseniotos quando se empregam doses tão grandes de medicamentos conduziriam a intoxicação.

Nos meus doentes procedeu-se sempre à análise sumária da urina no começo do tratamento como no fim do mesmo e com prazer registámos nunca ter encontrado a presença de elementos anormais ou aumento sensível de urobilina. Em dois doentes hospitalizados considerados sensivelmente no mesmo regimen alimentar, o tratamento pelo cacodilato provocou um leve aumento dos fosfatos urinários e um dèles aumento de ureia.

Convém notar que os metilarsinatos parece que se eliminam sem se fixar no organismo e assim o prof. Barthe analisando os órgãos dum individuo submetido seis meses antes à medicação arsénica na dose de 7 gramas dadas em alguns dias, não encontrou As no coração, rins, cérebro, cerebello e fígado. Contudo supõe-se que o As substitui o P nas nucleínas fosforadas provocando êsse facto um aumento de excreção de fósforo.

Chegámos finalmente à parte referente à eliminação do As cacodílico. Esta faz-se por todos os emonctórios, urina, fêses, pele, pêlos, unhas, leite, líquidos menstruais e pulmões.

Por esta última via nota-se às vezes um hálito aliáceo que dura algumas horas e que nunca me pareceu nocivo ao doente nem provocou falta de appetite. A eliminação urinária do As suscitou o emprêgo de métodos variados duma aplicação mais ou menos difficil. Qualquer que seja o processo empregado nunca se pode realizar directamente na urina. O método de Marsh modificado por Gauthier e Bertrand, aplicado após a destruição das matérias orgânicas deve ser considerado como o mais exacto mas é moroso e oferece difficuldades várias ao seu emprêgo.

O ilustre professor da Universidade de Madrid, D. José Carracido, num trabalho sobre o reagente bioquímico refere que o *Penicillium brevicaulis* revela o As na urina com uma sensibilidade que o método de Marsh-Gautier não alcança.

Damos preferência ao método de Bougault ⁽¹⁾ (método de redução pelos hipofosfitos) por ser mais simples e bastar para as investigações clínicas. Este método consiste em tratar a solução arsenical em meio sulfúrico por um excesso de hipofosfito de sódio. Geralmente empregar o reagente sobre a urina desprovida de matéria orgânica do seguinte modo:

100 cm³ de urina à qual se juntam 20 cm³ de No³H e 20 gotas de MnO₂ a 1/100 leva-se à ebulição, cobre-se com um funil, afim de evitar perdas.

Quando o volume da urina estiver reduzido a 20-25 cm³ junte-se de novo 20 cm³ de No³H e aquece-se até à redução a cerca de 12-15 cm³ adiciona-se a seguir 5 cm³ de SO₄H² puro. Aquece-se até ao enegrecimento e emissão de fumos brancos. A descoloração completa da massa termina pela oxidação azótica e o líquido assim obtido é concentrado até um certo volume quasi constante para os ensaios e junte-se água destilada até perfazer um volume determinado.

Dêste líquido assim obtido o As é transformado em ácido arsénico, dêle tomam-se 5 cm³ e igual volume do reagente de Bougault e aquece-se a banho-maria. No fim de algum tempo, 15 minutos, manifesta-se uma cor variando do amarelo a castanho-escuro e até uma turvação conforme a quantidade do arsénio. Os ensaios que realizámos consistiram no seguinte: o doente A. M. faz uma injeção de 1 grama à 1 hora da tarde, às 3 horas vem ao laboratório recolhem-se 100 cm³ de urina que é tratada como indicámos, a reacção foi muito nítida (coloração castanho-escuro). No dia seguinte à mesma hora a reacção foi menos nítida e no segundo dia apenas vestígios, reacção pouco nítida.

Presentemente pensamos utilizar a reacção Bougault para dosear a quantidade de As urinário eliminado para o que apenas se torna necessário preparar solutos tipos de arseniato de sódio com a tensão de As correspondente.

A quantidade de As metalóidico eliminada será expressa em miligramas por 100 cm³ de urina.

A conclusão que desde já pretendemos tirar é que a eliminação do cacodilato é muito rápida quando administrada pela

(1) Reagente de Bougault: A uma solução de 20 gramas de hipofosfito de sódio em 20 cm³ de água destilada, junta-se 200 cm³ de ácido clorídrico (d 1,18), deixar esfriar e filtrar sob algodão.

via venosa o que permite fazer injeções diárias afim de manter uma certa quantidade de cacodilato no organismo, fazendo repousos a seguir às séries.

Sem termos observado sinais de fadiga renal, não podemos ainda afirmar que seja o melhor modo de proceder. Lembro-me, porém, que Sicard na Novarsenoterapia intensiva afim de fazer a impregnação do organismo pelo medicamento chega a fazer injeções de Novarseno em dias alternados e assim procede o professor Politzer, da New-York, obtendo deste modo resultados superiores aos habituais. Procedem assim aqueles autores porque no fim de 48 horas já a eliminação do medicamento é quasi total.

Conclusões práticas

- 1.º A zona terapêutica manejável dos metilarsinatos quando administrados pela via endo-venosa, é muito extensa.
- 2.º É indispensável procurar a tolerância do organismo pelas doses progressivas de medicamento.
- 3.º Os resultados brilhantes que se podem obter não dispensam uma observação clínica cuidadosa dos doentes.

Pôrto, Junho de 1921.

IMPORTÂNCIA BIOQUÍMICA NA SEMIÓTICA DOS DERRAMES PATOLÓGICOS

PELO

PROF. ALBERTO DE AGUIAR

Os derrames patológicos merecem bem o esforço dos analistas, afim de ler na sua delicada crase as origens da sua produção ou os processos patogénicos que os provocam.

Considerados sob o ponto de vista da semiótica analítica, ramo de aplicação laboratorial que mais interessa à clínica, são múltiplas as pesquisas recomendadas para o estudo dos derrames, devendo frisar como dominantes:

O exame citológico compreendendo o número de células por milímetro cúbico, a sua fórmula citológica (endotelial e leucocitária) e especialmente a pesquisa de células atípicas de carácter neoplásico e as células degeneradas dos processos lentos.

O exame microscópico geral, revelando glóbulos rubros intactos, deformados ou hemolisados, goticulos ou granulações gordurosas ou lipoides, cristais de ácidos gordos, lâminas de colessterina, cristais de hematoidina, reticulos fibrinaes e nucleares, elementos parasitários de valor etiológico.

O exame bacteriológico quer directo, quer cultural, quer por inoculação, compreendendo a pesquisa dos agentes microbianos mais comumente produtores dos derrames e a pesquisa tantas vezes negativa do bacilo da tuberculose.

O exame fisico — nomeadamente o espectroscópico, revelando a hemoglobina e seus derivados, os pigmentos biliareos puros ou modificados, os produtos de transformação da hemoglobina nas suas diversas fases de regressão autolítica.

O exame serológico — compreendendo especialmente a pesquisa da reacção de Wassermann e as reacções aglutinantes.

O exame químico. — É este que um tanto despresado merece ser apreciado cuidadosamente pois que pelas modali-

dades da sua crase nos pode dar a chave do problema que se pretende solucionar com a análise dos derrames.

Com os progressos da bioquímica quer analítica e técnica, quer interpretativa, conseguiremos devendar o mistério da sua génese e da sua natureza o que nem sempre os recursos citados, aliás preciosíssimos, conseguem.

Tratando-se de ordinário de quantidades muito pequenas de líquidos obtidos por simples punção exploradora limitada, achamos util indicar as dosagens e os processos de microquímica que utilizámos na nossa prática corrente.

Sob o ponto de vista de determinações analíticas, realisámos tanto quanto possível as seguintes:

Resíduo total e se possível fôr, o resíduo mineral e orgânico, a dosagem das albuminas totais, a dosagem das suas variedades mais correntes: fibrina, hemoglobina, nucleína, mucina, globulina e serina; a dosagem dos cloretos, da ureia, da colessterina e do extracto alcoólico.

Reduzidos aos seus traços essenciais os processos microquímicos que utilizámos empregam cêrca de 1 cc. para cada dosagem, segundo o seguinte esquema técnico.

Resíduo total — em vidro de relógio ou cápsula de vidro tarada, seca-se lentamente a calor brando (40-50°) terminando, se necessário fôr, por passagem pela estufa a 100° durante uma $\frac{1}{2}$ hora — 1 cc. de derrame: pesa-se e a diferença entre este pêsô e a tara do vidro de relógio ou cápsula, dá-nos o pêsô do resíduo total.

Cloretos — opera-se sobre 1 cc. de líquido com 10 cc. de água destilada utilizando o método de Mohr-Charpentier, tendo o cuidado de usar um soluto bem titulado de nitrato de prata, medido por pipeta de precisão ao centésimo. Para correcção de coloração bastam de ordinário 0^{cc},05.

ALBUMINAS.

Total de albuminoides. — Em tubo de centrifuga afunilado e tarado precipita-se 1 cc. de líquido com 5 cc. de álcool absoluto e 1 gota de ácido acético ao meio, depois de cuidadosa mistura e agitação deixa-se em repouso e extracção umas horas, terminando por centrifugação e lavagem do *culot* de centrifugação com álcool. O precipitado ou *culot* final, aglomerado no tubo, é sêco a calor brando nas condições do resíduo total e pesado.

Fibrina. — Separada da totalidade do derrame por batadura e agitação com fio de platina estéril em tórno do qual se aglomera a fibrina. Esgotado e absorvido com papel de filtro o excesso de líquido, separa-se a fibrina do fio e pesa-se depois de sêca.

Nucleína. — Em tubo de centrifuga adiciona-se, sem agitação, 1 cc. de serosidade e 0^{cc.},1 de soluto de ácido acético a $\frac{1}{2}$ normal. Ao fim de 16 a 24 horas de difusão do ácido, a nucleína precipita em ténues flocos que se aglomeram pelo repouso e centrifugação. O culot da centrifugação é lavado rapidamente com um 1 cc. de soro fisiológico acidulado por 0^{cc.},1 de ácido acético $\frac{1}{2}$. O culot sêco nas condições descritas e pesado, dando apròximadamente a dose de nucleína e a pesuiza do fósforo neutro neste culot, identificará a nucleína.

Globulina. — 1 cc. da serosidade é adicionado e misturado com 4 cc. de soluto concentrado de sulfato de magnésio a 20-25^o, depois de precipitação lenta ou aprecia-se a quantidade de globulina por diafanoscopia ou filtra-se por pequenos filtros, lava-se com 2 cc. de soluto concentrado do sulfato de sódio e redissolve-se a globulina em água destilada, passando e repassando o soluto pelo filtro e recolhendo o filtrado final e água de lavagem em tubo de centrifuga. Acidulado êste soluto final, por ácido tricloroacético (2 gotas de soluto a $\frac{1}{4}$) precipita-se a banho-maria. O precipitado separado e lavado por centrifugação é sêco e pesado nas condições dos anteriores.

Serina. — É a diferença entre a cifra dos albuminoides totais (não compreendendo a fibrina) e a sôma da nucleína e globulina.

Hemoglobina. — Avaliada pela intensidade do exame espectral.

Mucina ou mucinoides. — 1 cc. de derrame é adicionado de 0,5 de ácido acético a $\frac{1}{4}$ que dissolve a nucleína e mantém precipitada a mucina; esta avalia-se pela abundância do aglomerado mucínico ou por pesagem nas condições descritas.

Extracto alcoólico. — É o residuo deixado pelos líquidos alcoólicos da albumina total, que foi recolhido e sêco num vaso tarado subtraído dos cloretos dissolvidos pelo álcool e que se doseiam pelo mesmo processo Mohr-Charpentier.

Ureia. — 2 cc. do derrame são precipitados e digeridos em minutos a banho-maria por 8 cc. de álcool levemente acidulado por ácido acético. O soluto alcóolico com uns 5 cc. de álcool de lavagem é adicionado de uns 2 cc. de água. Evaporando o álcool a banho-maria procede-se à dosagem da ureia sôbre o residuo aquoso final, pelo hipobrometo em ureómetro adequado.

Procedendo com método, isto é:

- 1.^o Retirando tôda a fibrina.
- 2.^o Centrifugando assêticamente para clarificar e obter um culot destinado a exame citológico e bacteriológico.

- 3.º Realizando o exame físico espectroscópico sobre o derrame límpido separado do centrifugado.
- 4.º Distribuindo para exame químico, aproveitando naturalmente o derrame que serviu ao exame físico.

êste complexo de ensaios pode ser realizado com um volume mínimo de 100 cc. de derrame, obtendo-se documentos altamente preciosos para a determinação da natureza e patogenia dos derrames.

Abstraindo dos resultados dos exames citológicos e bacteriológicos e serológicos unânimemente considerados como elucidativos, os nossos resultados, ainda em estudo e confirmação, permitem-nos estabelecer as seguintes orientações:

O excesso de substâncias albuminoides variando entre 3 a 6%, nomeadamente globulina (1-2), com excesso franco de fibrina (0,5-1%), de resíduo total e de extracto alcoólico e vestígios francos de nucleína e a baixa de cloretos (0,5-0,6) definem os derrames inflamatórios; a bacteriologia, a citologia e a serologia tentarão destrinçar a sua natureza etiológica.

A fraqueza de resíduo total e de albuminoides, a quasi ausência de nucleína e de fibrina, a pequena dose de globulina e o excesso de cloretos, definem os derrames mecânicos que por vezes se apresentam ricos em lipoides, nos casos de participação linfática ou de compressões quilíferas.

O excesso de cloretos e de ureia define especialmente os derrames mecânicos por insuficiência renal.

A presença de hemoglobina e sobretudo o excesso de nucleína (0,3-0,6) associado a regular eliminação dos demais albuminoides — doses intermédias entre a dos transudatos e dos derrames inflamatórios — define os derrames neoplásicos.

O exame citológico vem esclarecer brilhantemente esta conclusão química para a qual já chamei a atenção.

Esta notável propriedade dos derrames neoplásicos está em relação com a intensidade do processo reprodutivo que os provoca; a autólise nuclear das células em plena actividade imprime aos derrames esta característica notável e ainda mal conhecida.

Deve notar-se que a autólise leucocitária nos casos de derrames purulentos aumenta igualmente a quantidade de nucleína.

Em tal caso porém a diferença é manifesta; os derrames neoplásicos são transparentes ou opalinos, os purulentos são opacos e absolutamente característicos.

30 de Junho de 1921.

OBSERVAÇÃO E ESTUDO

DE UM FENÓMENO DE REDUÇÃO LENTA
PRODUZIDO PELO LEITE SOBRE NITRATOS,
NITRITOS E DICROMATO DE POTASSIO
E SUA IMPORTANCIA NA FISCALIZAÇÃO QUÍMICO-SANITÁRIA

POR

JOSÉ ANTÔNIO DOS SANTOS

Químico-chefe do Laboratório de Higiene do Pôrto
e Director e Prof. de Química do Instituto Superior de Comércio da mesma cidade

A determinada amostra de leite por mim analisada no Laboratório de Higiene do Pôrto, a requisição do Delegado de Saúde da mesma cidade, e que havia sido considerada como leite falsificado com água, e esta água classificada de impura, por se ter verificado a presença de nitratos, requereu o interessado, como era do seu direito, uma análise de contraprova ao duplicado da referida amostra.

Procedendo-se a esta análise em que me competia intervir com mais dois peritos, concluiu-se:

1.º Que o duplicado da amostra sôbre que recaiu a análise de contraprova, havia sido conservada pelo dicromato de potássio, conforme as Instruções officiais e se mantinha sem alteração visível não obstante ter êste leite mais de um mês de idade;

2.º Que os resultados analíticos obtidos por esta análise de contraprova, concordaram sensivelmente com os da primeira análise, *excepto quanto à presença de nitratos ou de nitritos que foi negativa*. A pesquisa dos nitratos foi feita, conforme as Instruções officiais, pela difenilamina dissolvida em ácido sulfúrico, não se produzindo a menor coloração azul. Concluía-se, pois, que a primeira análise estava errada quanto à indicação da presença de nitratos.

Não obstante, a convicção em que estava de ter verificado nitidamente a presença de nitratos que agora não apareciam no duplicado da mesma amostra de leite, acrescida da circunstância de ter o leite desta última amostra mais de um mês de idade, no momento em que foi analisada, despertaram a minha

atenção, levando-me a admitir a possibilidade de ter havido redução ou assimilação dos nitratos que poderia, talvez, ser produzida pela acção de diástases reductoras existentes no leite. Considerando necessário esclarecer este caso que, por agora, me interessava principalmente sob o ponto de vista analítico, fiz uma série de ensaios que foram orientados e conduzidos da seguinte forma.

1.º Preparação de amostras de leite a ensaiar:

- a) Leite com a densidade de 1,029 a 15º, isento de nitratos adicionado de água dum poço fortemente nitrada até se obter a densidade de 1,024;
- b) Leite isento de nitratos adicionado de nitrato de potássio na proporção de 80 miligr. por litro;
- c) Leite isento de nitratos adicionado de nitrato de potássio na proporção de 40 miligr. por litro;
- d) Leite isento de nitratos adicionado de nitrato de potássio na proporção de 40 miligr. por litro e fervido;
- e) Leite isento de nitratos, adicionado de nitrato de potássio na proporção de 40 miligr. por litro.

A cada uma das amostras *a*), *b*), *c*), *d*) foi adicionado como conservador 1 cm³ duma solução de dicromato de potássio com a densidade de 1,032 por cada decilitro de leite, conforme o disposto nas Instruções oficiais respectivas.

A amostra *e*) não foi adicionado conservador algum.

Cada uma destas amostras foi distribuída por quatro frascos pequenos que foram rolhados, lacrados e guardados num armário à luz difusa.

2.º Pesquisa periódica dos nitratos nas amostras (1). Resultados obtidos:

(1) A pesquisa dos nitratos foi feita, conforme as Instruções oficiais, pela difenilamina dissolvida em ácido sulfúrico, depois de eliminado o dicromato de potássio, empregado como conservador, pelo processo do cloreto de bário que tive a honra de apresentar à Sociedade Química Portuguesa. *Bol. da Soc. Quim.*, 8.º ano, n.º 6, pág. 181.

Natureza da amostra	Cór produzida pela difenilamina com 0,5 cm. do líquido filtrado da amostra coagulada				Cór das amostras			
	No momento da sua introdução nos frascos	Ao fim de 8 dias	Ao fim de 15 dias	Ao fim de 30 dias	No momento da sua introdução nos frascos	Passados 8 dias	Passados 15 dias	Passados 30 dias
a)	Azul intensa	Azul menos intensa	Azul desmaiado	Azul leve	Amarela	Amarela, menos intensa	Amarelo esverdeado	Verde
b)	»	»	»	»	»	»	»	»
c)	»	»	Azul leve	Azul muito leve	»	»	»	»
d)	»	»	»	»	»	»	»	»
e)	»	Vestígios de cór azul	Nula	Nula	Cór natural do leite	Cór natural do leite	Cór natural do leite	Cór natural do leite

As amostras *a)*, *b)*, *c)*, *d)* que foram adicionadas de conservador, estavam ao fim de 30 dias completamente coaguladas.

A amostra *e)* que não foi adicionada de conservador e apenas de nitratos mantinha-se, ao fim de 26 dias, em bom estado de conservação.

3.º Conclusões que se podem tirar dos resultados obtidos nestes ensaios:

- 1.ª — Que o leite exerce uma acção redutora, embora lenta, sobre nitratos, nitritos e até sobre o dicromato de potássio, adicionado como conservador que passa da cor amarela à verde.
- 2.ª — Que a redução sobre estes compostos oxigenados é exercida pelo leite mesmo depois de fervido (1).
- 3.ª — Que nos casos especiais das análises químico-sanitárias de leite, se deve ter este facto em vista, sempre que haja necessidade de investigar os nitratos em leites com mais de 8 dias de idade.
- 4.ª — Que o leite nitrado se conserva mais tempo e melhor do que adicionado de dicromato de potássio.

*
* *

Não me foi possível completar agora estes ensaios que continuarei com o fim de investigar:

a) Qual a percentagem, e sua constância, de nitratos que pode ser reduzida pelo leite, conservado pelo dicromato de potássio, antes de se produzir a sua coagulação.

b) Quais os produtos resultantes da transformação dos nitratos.

c) Se o nitrato de potássio pode efectivamente ser utilizado como conservador do leite.

Os resultados que obtiver nestes ensaios comunicá-los-hei oportunamente à Sociedade Químico-Portuguesa.

Pôrto, 26 de Junho de 1921.

(1) Este facto parece-me ter uma certa importância sob o ponto de vista químico-biológico.

A ACÇÃO DA LUZ SOBRE OS HALETOS DE PRATA, COBRE E MERCURIO

POR

MATEUS DE ALBUQUERQUE

É muito conhecida a propriedade dos sais de prata de serem sensíveis à luz. Raras vezes porém se menciona a do cobre (monovalência) ou a do mercúrio (monovalência). Afim de esclarecer o quimismo desta propriedade encetei o estudo que passo a expor.

A sensibilidade à luz dos haletos das monovalências de prata, cobre e mercúrio só parece existir em presença da água ou outra substância líquida ou sólida ionizante. Assim o álcool etílico, o glicerol e o manitol favorecem-na tanto ou mais do que a água. Pelo contrário os hidrocarbonetos do petróleo insaturados, a benzina, naftalina e a fenil-metil ketona, não a facilitam. Vê-se que não basta a simples insaturação ou a presença do oxigénio para a acção luminosa se exercer. Creio haver um certo interêsse neste resultado para a teoria da insaturação tipo oleifina e do poder ionizante.

A parte do espectro visível que actua, é a que vai do azul ao roxo (violeta). É notável que a sua acção seja redutora no caso dos haletos de prata e cobre, mas de elevação valencial (ao menos aparentemente) no do mercúrio. Veremos se será possível explicar esta excepção.

Nos haletos de prata e cobre (monovalências) a sensibilidade à luz faz-se mais fraca quando se passa do cloreto ao iodeto. A dos fluoretos respectivos igual ou maior que a dos cloretos; ao contrário a sensibilidade dos mono-haletos de mercúrio cresce do cloreto ao iodeto, que se aproxima agora do fluoreto.

Os produtos são para a prata, Ag_2X' e talvez também Ag_4X . Para os haletos cuprosos tem-se um corpo insolúvel cinzento ou preto, depois um verde amarelado, verde claro, depois amarelo e ainda castanho. Pelo menos três. Todos

insolúveis ou solúveis com precipitação do metal, como sucede com os sub-haletos de Ag^+ . Esta solubilidade (em amoníaco, KCN, etc.) com precipitação do metal em parte e supervalenciação do restante que lembra o que sucede no caso dos sais mercuriosos dificulta muito a análise dos haletos (sub) de prata e de cobre.

Alguns autores crêem que os chamados sub-haletos são simples soluções sólidas dos metais nos respectivos compostos da monovalência. Não creio fácil explicar porque razão parte do haleto permanece intacto para servir de solvente, nem como se assiste, no caso dos cloretos de Ag^+ e Cu^+ , a uma sensibilidade à luz, em série de produtos distintos, conforme o tempo de exposição (sais cuprosos) e conforme à qualidade das radiações incidentes (sais de prata). Este último caso é uma perfeita sintenização. (Não pude obter todas as cores mas apenas os azuis, violáceos, vermelhos, amarelos-sujos e apenas uma vez o verde). Mas outros autores dizem tê-las obtido. Devo notar que é sempre o espectro azul e violeta que inicia a redução (prata e cobre).

As soluções em NH_3 , KCN, KI, piridina, dos haletos de prata e cobre não parecem ser sensíveis.

Em relação a estes solventes os haletos mercuriosos comportam-se como misturas de haletos mercúricos, que se dissolvem geralmente (e são insensíveis), e mercúrio metálico.

Discussão dos resultados

A propriedade do iodo de dificultar ou impedir a sensibilidade à luz dos mono-haletos de prata e cobre parece-me explicável pela presença no I de capacidade secundária de combinação. Como são necessárias, pelo menos, *mols* do sal para se produzir $\text{M}_2\text{X}'$ compreende-se que se tivermos $\text{M}-\text{I}$ (represento por traço cheio a união valencial vulgar e por pontuado a secundária) não é possível a ligação de sequer um mínimo de 2 moléculas e portanto não é $\text{M}_2\text{X}'$ produzido.

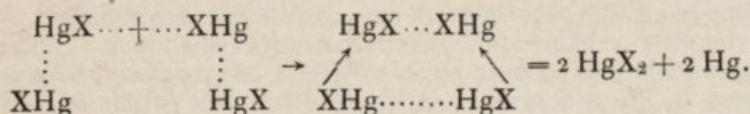
Confirma-me nesta hipótese o vêr que a formação de complexos com NH_3 , CN' ... impede por forma igual a subvalenciação das monovalências da prata e cobre ($\rightarrow \text{M}_2\text{X}$).

Nos fluoretos parece a causa ser outra. O F' aproxima-se muito do I' na facilidade com que entram como coordenados em radicais que tornam robustos. Distancia-se o F' do I' pela faculdade que êste último possui, de também poder ser átomo central dum radical, o que nunca se vê com o F. Basta

citar $(IO_3)'$ $(IO_4)'$ $(IR)''$ $(IR)'''$, ... incontestavelmente robustos. Assim vê-se que tem precedentes a semelhança do F' com o I' por um lado, por outro a sua oposição. Portanto parece-me poder-se admitir como hipótese a verificar com o tempo, que na redução dos haletos pela luz é a possibilidade do I' funcionar como elemento central, num radical, que a impossibilita. Na supervalenciação dos haletos mercuriosos para mercúricos pelo contrário parece actuar aquilo e em F' e I' é comum, o originarem radicais, figurando como coordenados. Evidentemente poder-se há tentar o estudo da hipótese que emprego, ulteriormente em outras reacções pela luz (e pelo calor, visto que em geral umas marcham *pari passu* com as outras).

Num trabalho meu, em 1919, menciono que as reacções dos compostos halogénicos do mercúrio (monovalência) se não conformam com a fórmula molecular simples, indicada em certos casos única e excepcionalmente pela evidência de ordem mais física que química, nem com uma valência inferior à dos derivados mercúricos. Entre outras aponte as reacções $Hg_n X_n + KCN \rightarrow Hg^{++} CN_4 - K_2 + Hg$, ou $+ KI \rightarrow Hg^{++} I_4 K_2 + Hg$. Ainda a não existência de $Ag_n R_n$ ($R =$ alkilo ou arilo), a acção do calor produzindo $Hg^{++} X'_2 + Hg$ (metal), a acção das radiações reductoras $\rightarrow Hg^{++} X'_2 + Hg$ (metal). Lembro que talvez se possam explicar estas propriedades, considerando os sais mercuriosos como um radical derivado de tetravalência assim: $(Hg^{++} \dots Hg^{iv})^{++} X'_2$ tinha assim a causa da redução pela luz, $KCN, KI \dots$ mas além de ter que admitir uma valência não conhecida (embora provável) seria difícil vêr o motivo pelo que o flúor e iodo a facilitavam; a não ser que o seu papel fôsse alheio à acção exercida pela luz e que apenas a aproveitassem, devido à sua faculdade de formarem uniões secundárias, expulsando Hg metálico e produzindo $Hg^{++} = I_2$. Existem hoje métodos óticos que talvez pudessem ser usados para nos dizerem se mesmo e independente da qualidade de X' há qualquer diferença nos sais mercuriosos expostos às radiações luminosas, na aparência insensibilizados.

Uma outra hipótese é supor que ou por acaso ou por uma disposição semelhante à das isomerias trans e anti; um dos X ocupa uma posição que favorece a sua captação por certos $HgX \dots XHg$. Dêste modo:



Idêntica explicação para o fluoreto como para o iodeto mercurioso. Possivelmente um ou outro pela faculdade de que falei originaram em primeiro lugar o radical $(\text{HgX}_4)^{\text{II}} \text{Hg}^{++}$ e somente depois $2 \text{HgX}_2 + \dots$. A união dos $\text{X} \dots \text{X}$ modificaria as ligações entre os Hg, de maneira a estes tenderem a substituir os seguintes Hg (que ficariam livres) pelos X juntos a estes Hg.

Quando um radical ou um átomo se salifica, a estabilidade do sal resultante depende dos elementos em presença que reciprocamente se modificam. Apenas nós não vemos a dentro deles nem a transformação acabada (estática) nem a efectivar-se (dinâmica e cinética). Ora são precisamente estes fenómenos que nos radicais se tornam patentes. Um átomo ou radical é influenciado (muda de posição, de ligação ou os seus componentes) por um modo visível pelos outros componentes do radical. E estes por sua vez se lhe adaptam e por igual modo visível. O estudo dos radicais orgânicos e inorgânicos adquire assim um valor especial e único para o estabelecer das correspondências supra.

CORRESPONDENCIAS QUÍMICAS

POR

MATEUS DE ALBUQUERQUE

A lei das fases de Gibbs, o teorema de Vant'Hoff e le Chatelier regem como é sabido quantitativamente os equilíbrios químicos inter-moleculares. O presente estudo visa a estender aos equilíbrios intra-moleculares, intra-atomoídicos (radicais) e pelo menos entre certos limites, intra ou endo-atômicos, leis análogas. Mas, é aqui o ponto que nitidamente as diferenciará das primeiras, o seu carácter e espirito tenderá a abranger outras relações que são as exclusivamente numéricas. Das matemáticas extrair-se-há o que elas possuem de fecundo, não só pela precisão de números, mas principalmente pelo seu simbolismo.

São conhecidas em vários campos da ciência moderna, as aplicações de relações simbólicas e creio que com belos resultados; penso que útil emprêgo delas se poderá fazer em Química e portanto não me demorarei aqui a defendê las.

A relação molecular quantitativa, talvez mais importante até hoje conhecida, é a lei de A. Werner, sôbre o número de valência externa dum radical (atomoide) em funções do número e sinal dos átomos ou radicais coordenados, da sua valência e do número valencial do elemento central. Aproximação preciosa do fim que tenho aqui em vista, mas ainda imperfeita. Com efeito, e não falando na sua inaplicabilidade quando os radicais são pouco robustos, ela fornece-nos apenas o número e sinal da valência exterior, nada sôbre a sua intensidade.

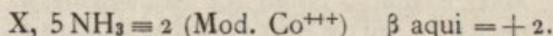
*
* * *

Definirei correspondência química a relação lógica em quantidade e qualidade entre os elementos, actividades, estruturas, ligações, posição, etc., duma molécula ou dum atomoide, sendo fixo um destes elementos (base ou fundamento, β) ou como

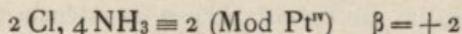
tal considerado e fazendo-se substituir (variar) um dos restantes. Poderia chamar-se também a tal relação congruência química, mas não vejo especial vantagem nisso e teria o contra de fazer presupôr certos moldes que creio prematuro estabelecer. Algumas vezes as relações de que falo obrigam elementos materiais a deslocarem-se para fora da molécula ou radical como se verá. A parte que varia, por substituição chamarei módulo (Mod.).

É meu desejo que o presente ensaio seja apreciado como tal. No seu presente estado inicial é difícil apresentar todos os exemplos dignos de interêsse das relações mencionadas, nem tão pouco analisá-los por completo. Vou expôr alguns casos e de passagem farei uma ou outra observação que me pareça notável.

São do conhecimento químico os sais purpureo-cobálticos (melhor sais de X' cobalto-pentamina) (alguns autores adoptam amina). Será a primeira correspondência que mencionarei. Assim temos em símbolos

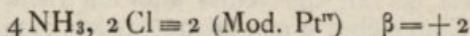


Nos compostos amoniados da platina há a dicloro platini-tetramina bivalente que traduzida da mesma maneira conduz à expressão:

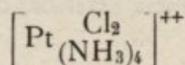


Não trato aqui das intensidades das bivalências em questão que serão sem dúvida um pouco diferentes. Temos portanto assim a possibilidade de estatuirmos em quantidade e qualidade uma relação intra-molecular entre os metais Co^{+++} e Pt^{iv} que servirá de sinal para intimamente definir as valências três e quatro dos metais cobalto e platina.

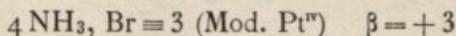
Seja agora a expressão



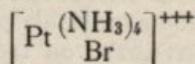
tira-se da fórmula



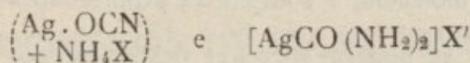
e a expressão



proveniente da estructura



vem como consequência uma relação entre as monovalências do Cl e do Br. Passemos agora a outro domínio. Seja

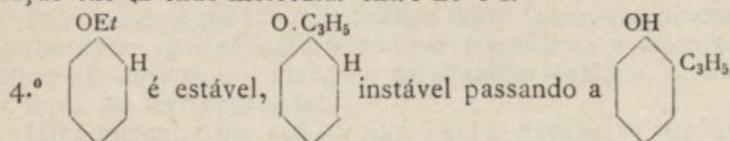


teremos: $2 \text{NH}_2, \text{CO} \equiv \text{Ag}$ (Mod. Ag, temperatura: t) $\beta = \text{Ag}$ com módulo complexo: βAg e t . Este equilíbrio é fragil e passa a t' , para $\text{Ag} \cdot \text{ONC} + \text{NH}_4 \cdot \text{X}'$, exemplo de certos elementos materiais saírem para o exterior da molécula. E assim temos uma relação entre t , Ag e $t' \text{Ag}$. Sendo desnecessário detalhes nos exemplos a seguir vou mencioná-los mais brevemente e apenas como correspondências.

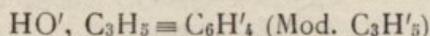
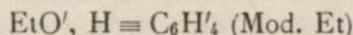
1.º N^{\cdot} ; $\cdot \text{C} \equiv 1$ (Mod. Ag) N'^{\cdot} ; $\text{C}'' \equiv 1$ (Mod. K) exemplo de ligações estruturais.

2.º HN^{\cdot} ; $\text{CO}_2\text{H} \equiv \text{CH}_2$ (Mod. Ag) NH^2 ; $\text{CO}_2 \equiv \text{CH}_2$ (Mod. K) outra relação estrutural e ainda funcional entre Ag e K.

3.º Cobre, val. $2 \equiv \text{O}$ (Mod. Br) Cobre, val. $1 \equiv \text{O}$ (Mod. I). Relação exo \rightleftharpoons endo-molecular entre Br e I.



portanto



que nos relaciona $\text{C}_2\text{H}_5 = \text{Et}$ com $\text{C}_3\text{H}'_5$ em posição ou melhor orientação e ligação química.

Evidentemente quando indico como constante uma valência um grupo (CH_2) , etc., subentendo certas outras constantes como em certos casos sejam a temperatura ou a pressão, a luz, etc.

As leis quantitativas de que falei no principio dêste assunto não se aplicam senão a casos, como bem claramente afirma Urbain (de Paris) em que não haja coacção química. As leis que tento aqui iniciar serão, quando atingirem a sua perfeição, utilisáveis no campo total da Química. \rightleftharpoons quasi certo que elas permitirão classificar os corpos químicos, distinguindo-os quando, por exemplo, isovalentes por uma mais rica, mais profunda diferença, sobretudo positiva propriedade química. Com efeito nem sempre se nota que o que química-

mente sabemos e exprimimos com a comum notação é apenas, e duma forma tãda estática, o que obtemos pela sua negação, destruindo a molécula, e com ela as propriedades que a individualisam.

Julgo que se poderá abranger nestes estudos de correspondência os fenómenos de equilibrio keto-enolico, inversão de Walden (stereoisomerismo), orientação nos corpos cíclicos mutação do ácido maleico \rightarrow fumárico, etc.

FENÓMENOS DE BIORREDUÇÃO

ENSAIO REALIZADO COM COMPOSTOS DE BISMUTO
E MOLIBDENO

POR

MANUEL RODRIGUES FERRO

Doutor em Farmácia pela Universidade Central de Madrid

1.^a PARTE

Fenómenos de biorredução

Redução é uma operação que consiste em subtrair oxigénio aos corpos compostos, quer para abaixar-lhes o grau de oxidação, quer para desoxidá-los inteiramente.

Para darmos um exemplo prático deste fenómeno, diremos que se opera uma redução quando se transforma o ácido sulfúrico em sulfuroso, o litargirio em chumbo metálico, o óxido de ferro em ferro puro, etc.

Geralmente, para reduzir um óxido, aquece-se até alta temperatura em presença de um corpo capaz de tirar-lhe o oxigénio. Os agentes de redução mais empregados nesta operação são o carbono e o hidrogénio que formam com o oxigénio dos óxidos, CO - CO^2 e H^2O .

Com os micro-organismos, como com os agentes químicos, a redução também se produz em determinadas condições e então neste caso toma a designação de *biorredução*.

Os fenómenos de biorredução foram observados pela primeira vez pelo professor italiano Bartolomeu Gosio.

Tendo notado que algumas criptogâmicas formavam compostos arsenicais voláteis em presença do arsénio no estado livre ou combinado levou as suas investigações até aos compostos de fósforo e de antimónio e viu que possuíam as mesmas propriedades. Mais tarde Klett, guiado pela analogia química estudou a redução operada pelos micro-organismos sobre os compostos de selénio e de telúrio, especialmente sobre os selenitos e teluritos alcalinos.

A verdade é que estas investigações foram o feliz início de outras que depois se fizeram e relativamente à sua aplicação prática estamos convencidos de que muito há a esperar.

Por reconhecermos as estreitas relações que existem entre o bismuto e arsénio e como com este elemento Gosio tinha obtido já biorreducção, preparámos um sal alcalino de bismuto com o qual realizámos as nossas primeiras investigações.

Os resultados obtidos foram animadores e a redução produziu-se pela formação de um pó negro pulverulento de bismuto metálico.

Com o molibdeno também obtivemos biorreducção. Para chegarmos a estes resultados, necessário se tornava seguir sempre a analogia química, sem o que, a tarefa seria demasiado árdua e por certo pouco proveitosa.

Se consultarmos a classificação periódica dos elementos químicos de Mendelejeff veremos que os biorredutores arsénio e selénio estão dispostos no seu 5.º e 6.º grupos, não tendo aparecido até agora em quaisquer outros, elementos que revelassem propriedades de biorreducção.

Em presença de vida bacteriana obtivemos com o bismuto uma redução completa sob a forma de pó negro pulverulento, e com o molibdeno uma coloração que ia desde azul claro a escuro, que atribuímos ao óxido azul de molibdeno.

Parece-nos que deveríamos obter biorreacção, igualmente com os compostos de cromo e de urânio, dada a sua posição no v e vi grupos da classificação de Mendelejeff. Os sais de urânio porém, tendo a propriedade de precipitar as substâncias albuminóides, seriam um obstáculo para a experiência, a não ser que se tentasse fazê-la num meio de cultura composto exclusivamente de substâncias minerais.

Biorreducção dos compostos de bismuto.

Durante muito tempo foi o bismuto confundido com o chumbo. No começo do século xvi, Agricola descreveu-o no seu trabalho *De Natura Fossilium* com o nome de wismuth, chumbo cinzento, marcassite branca, etc.

No sistema periódico de Mendelejeff, este elemento encontra-se no mesmo grupo que o arsénio e o antimónio, mas por causa do seu peso atómico elevado, perdeu os caracteres dos metalóides e pela ausência de um derivado hidrogenado gasoso e pelo character básico do seu óxido é considerado como metal.

Aparece geralmente nos terrenos de transição no estado nativo acompanhando sob esta forma os minérios de cobalto, níquel e prata. Também se encontra debaixo da forma de sulfureto (Bi_2S_3) conhecido pelo nome de bismutina.

Apresenta estreitas relações com os metalóides da familia do azoto e particularmente com o antimónio.

É sólido, branco, quebradiço, com reflexos avermelhados, o que o distingue do antimônio, que é branco azulado.

Para realizarmos o ensaio de biorredução empregámos uma solução aquosa de um sal alcalino de bismuto contendo por cento 0,137 de Bi.

Para a preparação dêste soluto partíamos de 0,20 de sub-nitrato de $AzO^3 - Bi(OH)^2$ que tratávamos a quente pela NaOH.

Do tratamento do azotato básico de bismuto por soda, resulta finalmente: $AzO^3 - Bi(OH)^2 + NaOH = AzO^3Na + BiO(OH) + H^2O$.

Feita a solução era medido o volume certo de 100 c. c. e seguidamente esterilizada na autoclave. Em vários tubos contendo cada um 10 c. c. de caldo de cultura também convenientemente esterilizado juntávamos solução alcalina de bismuto na proporção de $\frac{1}{10}$.

A mistura de cada tubo era respectivamente inquinada por *Colibacilo*, *Bacilo diftérico*, *Bacilo tífico*, *Micrococcus melitensis*, *Stafilococo* e *Bacilo anthracis*.

Para cada série de ensaios empregávamos um tubo testemunho contendo somente o meio nutritivo adicionado da solução de bismuto para verificar se só o meio de cultura seria suficiente para operar a redução.

QUADRO N.º 1

Ensaio com o bismuto

Culturas feitas em caldo comum adicionado de um sal alcalino de bismuto contendo por cento 0,137 de bismuto

	Depois de 24 horas	Depois de 48 horas	Depois de 72 horas	Depois de vários dias
Tubo testemunho	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Límpido côr normal
Colibacilo	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Precipitado negro	Precipitado negro
Bacilo diftérico	Límpido côr normal	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro
Bacilo tífico	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Precipitado negro	Precipitado negro
Micrococcus melitensis	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Precipitado negro	Precipitado negro
Stafilococo	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Precipitado negro	Precipitado negro
Bacilo anthracis	Límpido côr normal	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitado negro

A glucose, sendo um hidrato de carbono, tem a propriedade de aumentar o poder redutor dos micro-organismos.

Empregámo-la portanto nos ensaios que realizámos com o molibdeno, adicionando-a ao meio nutritivo. Com o bismuto, os ensaios foram realizados só em caldo simples atendendo a que a glucose tem a propriedade de reduzir o bismuto em meio alcalino.

Só 48 horas depois de colocada a cultura na estufa se obteve redução sob a forma de pó negro pulverulento com os bacilos do carbúnculo e diftérico. Ao fim de 72 horas a redução era completa em todos os tubos.

Biorredução dos compostos de molibdeno

O molibdeno que com o tungsteno e o urânio forma uma família, apresenta analogias com o cromo. É um metal pouco abundante, de cor branca, muito duro e quebradiço.

Para realizar os ensaios de biorredução empregámos o molibdato de amónio $\text{Mo}^7\text{O}^{24}(\text{AzH}^4)^6, 4\text{H}^2\text{O}$ que geralmente se encontra nos laboratórios.

Fizemos uso de uma solução a 1% em água destilada, convenientemente filtrada e esterilizada que adicionávamos ao meio de cultura também esterilizado e contido em tubos, na proporção de 1 para 10 e seguidamente inquinávamos a mistura com os micro-organismos.

Numa série de experiências empregámos o caldo comum como meio de cultura adicionando o molibdato na proporção de 1%.

Os micro-organismos empregados foram o *Colibacilo*, *Bacilo diftérico*, *Bacilo tífico*, *carbúnculo*, *micrococcus melitensis*, *Stafilococo* e *Prodigioso*.

Empregámos um tubo testemunho para cada série de ensaios, contendo só o meio de cultura sem o redutor e com o reagente.

Desta forma desaparecia a dúvida de que só o meio de cultura seria suficiente para operar a redução.

QUADRO N.º 2

Ensaio com o molibdeno

Culturas feitas em caldo comum
adicionado de molibdato de amónio a 1%.

	Depois de 24 horas	Depois de 48 horas	Depois de 72 horas	Depois de vários dias
Tubo testemunha	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Límpido côr normal
Colibacilo	Límpido côr normal	Precipitado azul	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Bacilo diftérico	Límpido côr normal	Precipitado azul claro	Precipitado azul	Precipitado azul escuro
Bacilo tífico	Límpido côr normal	Precipitado azul claro	Precipitado azul	Precipitado azul escuro
Micrococcus melitensis	Límpido côr normal	Precipitado azul	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Stafilococo	Límpido côr normal	Precipitado azul claro	Precipitado azul	Precipitado azul escuro
Bacilo anthracis	Límpido côr normal	Precipitado azul claro	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Bacilo prodigioso	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Precipitado violeta	Precipitado violeta (1)

Numa outra série de ensaios empregamos como meio de cultura o caldo glucosado a 1%, visto estar demonstrado que os hidratos de carbono e particularmente a glucose ou a sacarose favorecem a acção redutora dos micro-organismos.

Nas culturas em caldo simples, sem adição de glucose, só depois de 48 horas havia redução, excepto com o Bacilo Prodigioso que reduzia depois de 72 horas de formação de precipitado de cor violeta.

Esta coloração deve atribuir-se à união do vermelho, cor da cultura normal do prodigioso e do azul do composto do molibdeno.

No meio da cultura em que se adicionou glucose, o Bacilo coli revelou um maior poder redutor, vindo logo a seguir o tífico e o micrococcus melitensis, observando-se precipitado azul depois de 24 horas. A biorredução era completa só depois de 48 horas.

(1) Coloração atribuída à união do vermelho, cor da cultura normal do prodigioso e do azul do composto de molibdeno.

A côr azul que apresenta o precipitado obtido pela acção dos micro-organismos sôbre os compostos do molibdeno tem o aspecto do *óxido azul de molibdeno* ao qual Muthmann attribui a fórmula $\text{Mo}^3\text{O}^8, 2\text{H}^2\text{O}$.

QUADRO N.º 3

Ensaio com o molibdeno

Culturas feitas em caldo glucosado a 1%,
adicionado de molibdato de amónio a 1%.

	Depois de 24 horas	Depois de 48 horas	Depois de 72 horas	Depois de muitos dias
Tubo testemunha.	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Límpido côr normal	Límpido côr normal
Colibacilo.	Precipitado azul	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Bacilo diftérico	Límpido côr normal	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Bacilo tífico	Precipitado azul	Precipitado azul	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Micrococcus melitensis .	Precipitado azul	Precipitado azul	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro
Stafilococo.	Límpido côr normal	Precipitado azul claro	Precipitado azul	Precipitado azul escuro
Bacilo anthracis	Límpido côr normal	Precipitado azul	Precipitado azul escuro	Precipitado azul escuro

Sensibilidade de biorredução

Os fenómenos de biorredução não se produzem em todos os casos com a mesma intensidade; estão sob a influência do poder redutor do micro-organismo e do elemento empregado como revelador.

Como qualquer célula viva, o micro-organismo para vegetar necessita de alimentos apropriados, tais como o carbono, o oxigénio e o hidrogénio com os quais elabora os produtos ternários que compõem uma grande parte da massa celular.

Há compostos, dos quais basta uma quantidade pequeníssima para produzir biorredução, ao passo que de outros é necessário empregar mais, para que o fenómeno se produza de uma forma evidente e característica.

O revelador, como mais adiante dizemos, parece ser tanto

mais activo quanto menos elevado fôr o pêso atómico do elemento de que provém.

O micróbio privado de clorofila não pode roubar ao ar o carbono de que necessita; vai portanto buscá-lo aos produtos ternários elaborados.

Com a adição de hidratos de carbono ao meio da cultura, especialmente glucose ou sacarose na percentagem de 1 a 2% facilita-se muito a acção dos micro-organismos chegando por êste processo a operar-se a redução em menos tempo empregando mesmo menos quantidade de revelador.

A reacção do meio tem grande importância neste caso porque a resistência microbiana é diferente, conforme o meio é neutro, alcalino ou ácido. A maior parte dos micróbios exigem um meio neutro ou ligeiramente alcalino.

Pasteur, tinha utilizado a acção redutora dos micro-organismos com substâncias orgânicas. Empregava o *Penicillium glaucum* para desdobrar um ácido racémico nos dois ácidos que o formam. Neste caso o micro-organismo consome o ácido direito e deixa livre o esquerdo, do que se deduz que ataca o isómero dextrogiro de preferência ao levogiro porque êste revela-se duas vezes mais tóxico para os mamíferos que aquele.

No nosso trabalho, dos micro-organismos que empregamos, os que revelaram maior poder redutor foram o *coli* vindo logo a seguir o *tífico*, *prodigioso* e *estafilococo*.

Se apreciarmos a sensibilidade dos elementos que dão uma biorredução entrando em conta com a percentagem empregada e o tempo necessário para que a reacção se produza veremos que deverá figurar em primeiro lugar o Arsénio de pêso atómico = 74,9, vindo logo a seguir o Selénio, pêso atómico = 78; Telúrio, pêso atómico = 125; Molibdeno, pêso atómico = 95,8 e Bismuto, pêso atómico = 210.

Há portanto uma relação entre o pêso atómico de cada elemento e a sensibilidade de biorredução, do que se deduz que

As sensibilidades dos reveladores de vitalidade bacterica estão entre si na razão inversa dos seus pesos atômicos.

Pela ordem natural, o molibdeno de pêso atómico = 95,8 deveria ser mais sensível do que o telúrio de pêso atómico = 125, mas não tivemos tempo de fazer a verificação.

Dentre os elementos reveladores, os compostos de selénio e de telúrio devem ser os preferidos, especialmente o telurito de potássio, o qual pela sua sensibilidade reagindo da dose de $\frac{1}{25000}$ e até mesmo $\frac{1}{50000}$, satisfaz a todos os requisitos de um bom revelador.

O seu emprêgo junto a outras substâncias para hipodermia

em nada prejudica o organismo, antes pelo contrário activa as suas funções e aumenta o apetite.

Para sabermos se num dado líquido houve biorredução basta ter em vista que o molibdeno produz coloração azul devida à formação de um óxido inferior, ao passo que com o arsénio, selénio, telúrio e bismuto, etc., a formação de um sedimento negro de metal extinto em um líquido orgânico contendo como revelador um sal dos elementos indicados será indicio de uma multiplicação bacteriana e tanto mais abundante quanto mais rica e vital fôr a germinação.

QUADRO N.º 4

Classificação periódica dos elementos químicos (Mendelejeff)

(Classificação por grupos e séries)

Grupos	Tipos de combinação	Série I	Série II	Série III	Série IV	Série V	Série VI	Série VII	Série VIII	Série IX	Série X	Série XI	Série XII
1	RH R'O	H = 1	Li = 7,01 Gl = 9,3	Na = 23,0 Mg = 24,0	K = 39,1 Ca = 39,9	Cu = 63,3 Zn = 65	Rb = 85,2 Sr = 87,2	Ag = 107,66 Cd = 111,6	Cs = 132,15 Ba = 136,8	—	—	Hg = 199,8	—
2	RH RO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	RH R'O	—	Bo = 11,0 C = 12,0	Al = 27,3 Si = 28,0	Sc = 44,0 Ti = 48,0	Ga = 69,9 Ge = 72,3	Y = 89,6 Zr = 90,0	In = 113,4 Sn = 117,8	La = 138,5 Ce = 141,5 Pr = 147,0	—	Er = 166,0	Tl = 203,6	—
4	RH RO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pb = 206,4	Th = 233,9
5	RH R'O	—	Az = 14,0 O = 15,06	P = 31,0 S = 31,98	V = 51,2 Cr = 52,1	As = 74,9 Se = 78,0	Nb = 94,0 Mo = 95,8	Sb = 122,0 Te = 127,0	—	—	Ta = 182,0	Bi = 210,0	—
6	RH RO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Tu = 184,4	—	U = 240,0
7	RH R'O	—	Fl = 19,1	Cl = 35,37	Mn = 54,8	Br = 79,75	—	I = 126,53	—	—	Os = 191,0	—	—
8	—	—	—	—	Fe = 56,0 Ni = 58,0 Co = 58,0	—	Ru = 101,5 Rh = 104,2 Pd = 106,3	—	—	—	Ir = 192,5 Pt = 194,4 Au = 196,2	—	—

2.ª PARTE

Condições práticas para reconhecer a esterilidade

Ordinariamente acontece que o médico ou o farmacêutico que se encontram na ocasião de usar ou de vender um produto de cuja esterilidade devem estar seguros, tendo de servir por exemplo para hipodermia avaliam da preparação observando a limpidez, ou fazendo um ensaio microscópico ou bacteriológico para concluir se o método empregado foi suficiente para tornar e manter o liquido aséptico.

Mas a observação da limpidez, ou da turvação acompanhada por vezes com sedimento, não garante de uma forma absoluta nem a esterilidade, nem o inquinamento.

Pode um liquido estar no máximo de transparência no momento em que o preparador o põe à venda sem contudo se poder garantir a sua esterilidade. Também pode apresentar-se turvo, mesmo com um sedimento, estando todavia aséptico, como acontece tratando-se de soros, ou de liquidos orgânicos, nos quais pode dar-se uma precipitação das substâncias albuminóides ou colóides contidas na empola, apezar de bem esterilizada.

Em outros casos, o médico pode encontrar-se na dúvida de empregar ou não uma empola para injecções, ainda perfeitamente utilizável e quando por qualquer motivo o não faça não fica absolutamente tranquilo.

O critério pois de avaliar pela limpidez ou pela turvação é pouco seguro, podendo mesmo dar-se o caso de a substância a empregar ficar em suspensão num liquido como acontece com a lecitina que se apresenta turva desde a sua origem.

Para estas preparações, quer o farmacêutico quer o médico devem ter a certeza de que o método usado foi perfeito.

O perigo de inquinamento é menor, quando a substância possa ser esterilizada directamente na empola, mas esta pode ainda ficar mal fechada, como na prática se observa todos os dias, ou sofrer uma quebradura já depois de acondicionada.

Quando se trate de substâncias não esterilizáveis como acontece com alguns produtos opoterápicos, lecitina, etc., o perigo de inquinamento deve temer-se mais.

É portanto para estes casos que o emprêgo de um revelador de inquinamento pode ter um bom emprêgo e a propósito diremos que actualmente já alguns institutos estrangeiros estão empregando com bons resultados, selenitos e teluritos, para este fim, sendo de esperar que o emprêgo dêstes ou dou-

tros reagentes, se vulgarize por forma a facultar um método prático de *esterilidade visível*.

O seu emprêgo é superior aos tubos testemunhas de temperatura que se empregam para verificar se as temperaturas de esterilização foram realmente atingidas pelos objectos a esterilizar e que consiste em colocar no interior dos autoclaves pequenos tubos de vidro fechados nas duas extremidades contendo uma substância fusível à temperatura a verificar. Neste caso, a fusão torna-se manifesta pela coloração muito viva formada pelo conteúdo dos tubos aos quais se junta previamente fucsina ou azul de metileno.

Os indicadores de temperaturas que geralmente se empregam nos autoclaves estão resumidos no quadro seguinte:

QUADRO N.º 5

Exalgina	102°	Naftol B	123°
Pirocatechina	104	Sulfonol	125
Benzonaftol	110	Ureia	133
Acido pirotártárico	111	Aspirina	135
Antipirina	113	Acido cítrico	153
Acetanilide	114	Fenilureia	157
Pirogalol	121	Acido salicílico	157
Acido benzóico	121	Santonina	178
Acido pícrico	122	Salofena	188

A temperatura atingida que é revelada pela exalgina desde 102° c. pode ir até 188°, ponto de fusão da salofena e dar-nos uma indicação de boa ou má esterilização, mas é um método muito falível. O produto que neste caso funde, tem evidentemente de ser quimicamente puro para não fornecer uma indicação falsa e além disto, ainda tem o inconveniente de fundir, logo que seja atingida a temperatura crítica, sem fornecer a menor indicação da duração do aquecimento que nestes casos é importantíssimo.

Quando se opera a esterilização pelo calor, as formas vegetativas das bactérias morrem entre 60° a 70° c., mas os esporos têm uma resistência mais considerável podendo resistir alguns minutos à temperatura de 120° numa atmosfera saturada de vapor de água e a 150° no ar sêco.

Para utilizar de uma forma segura a acção bactericida do calor devemos ter sempre em vista as regras seguintes:

- a) Levar os objectos a esterilizar a uma temperatura suficiente para destruir os esporos e as formas vegetativas;
- b) Prolongar suficientemente a duração do aquecimento;
- c) Notar a reacção do meio e a natureza das espécies microbianas.

Segundo Christen, em meio húmido, os esporos do bacilo subtilis, morrem ao fim de 30 minutos numa temperatura de 115 a 120°, resistem 5 minutos a 130° e 1 minuto a 135-140°.

A reacção do meio tem grande importância neste caso, porque a resistência é diferente, conforme o meio é neutro, alcalino ou ácido.

¿Em vista disto podemos confiar de alguma forma nas indicações fornecidas pelos tubos testemunhas? Evidentemente que não.

Além doutras aplicações, na esterilização de produtos gelatinados destinados a serem empregados por via hipodérmica podem os elementos biorredutíveis prestar relevantes serviços.

A gelatina, que se emprega no soro gelatinado e outras preparações, é um derivado do tecido conjuntivo ósseo e cartilágineo; obtém-se por hidratação da osseína dos ossos e da queratina dos cartilágineos dos mamíferos.

Foi aplicada em terapêutica em 1875, quando Carnot reconheceu as suas propriedades hemostáticas locais e gerais. Sendo um produto essencialmente delicado, requiere uma preparação cuidadosa e uma esterilização perfeita, principalmente quando se destina a ser usado pela via hipodérmica. A gelatina que se encontra à venda no comércio, de proveniência de animais de saúde incerta, causou nos primeiros tempos em que começou a ser aplicada *gravísimos casos de tétano*.

Fazer portanto uso de uma gelatina mal preparada é expor-se às suas consequências desagradáveis.

O emprêgo de um revelador, pode pois indicar visivelmente a boa ou má esterilização do produto.

Neste caso, a gelatina deve apresentar-se perfeitamente transparente e sem precipitado. Se porém apresentar coloração, ou flocos negros ao longo das paredes do recipiente deve ser inutilizada como imprópria, porque é indicio seguro de inquinamento posterior à preparação.

Conclusões

I

Os elementos que sofrem biorredução encontram-se dispostos nos grupos V e VI da classificação periódica dos elementos químicos de Mendelejeff.

II

A sensibilidade dos elementos considerada sob o ponto de vista de biorredução é inversamente proporcional aos seus pesos atómicos.

III

A biorredução dos compostos de bismuto é semelhante à do selênio e do telúrio, mas menos sensível, devido ao seu pêso atômico elevado.

IV

Com os compostos de molibdeno, em presença de microorganismos, contrariamente ao que sucede com os de bismuto, arsênio, telúrio, etc., que são reduzidos à forma de pó negro de metal extinto, só se obtém um óxido inferior de coloração azul.

V

Como ótimo revelador de inquinamento, quer pela sua sensibilidade, quer por ser inofensivo para o organismo, optamos pelo telúrito de potássio que reagindo perfeitamente na dose de $\frac{1}{25000}$ satisfaz a todos os requisitos de um bom revelador.

VI

A indicação de vitalidade bacterica será dada, pelos compostos de bismuto, selênio, telúrio, etc., pela formação de pó negro pulverulento de metal extinto e pelos de molibdeno, pelo aparecimento de coloração azul claro ou escuro de óxido azul de molibdeno.

VII

Os tubos testemunhas que se empregam nos autoclaves para verificar as temperaturas atingidas, apresentam vários inconvenientes, bastando não fornecer indicação alguma da duração do aquecimento que nestes casos é importante.

VIII

As preparações tendo por base a gelatina que muitas vezes anda inquinada de tétano e também alguns produtos opoterápicos que não possam sofrer uma esterilização conveniente e que tenham de ser aplicados por via hipodérmica, como garantia de esterilização devem ser adicionados de um revelador de inquinamento.

BIBLIOGRAFIA

Agenda Dunod (chimie), 1920.

Jules Courmont — *Précis de bacteriologie pratique*.

Maurice Arthus — *Précis de chimie physiologique*.

P. E. Alessandri — *Manual Prático de Farmácia*.

L. Troost — *Traité de chimie*.

Muthmann — *Ann. chim. Pharm.*, 1888.

WASSERMANN-MERCÚRIO LANDAU-iodo

POR

JOÃO ALBERTO DE SOUSA VIEIRA

Médico

As considerações que seguem são inspiradas pelos resultados clínicos que a reacção do dr. W. Landau, abandonada entre nós, mas acariciada, pelo menos, pelos analistas e clínicos de Viena, nos tem fornecido.

Diz-se que tal reacção tem apresentado de quando em vez resultados bizarros. Assim será. Contudo, pelo que nos diz respeito e, dadas as condições duma técnica rigorosa, condição *sine qua non* de resultados elucidativos, não a desprezamos, antes a aconselhamos como recurso clínico de urgência que uma Wassermann oportunamente feita no laboratório confirma ou regeita.

Colocamos a reacção química de Landau na vanguarda das que são conhecidas pelos nomes de Porgès, de Schumann, de Bauer, etc.

Preparação do reagente

Num pequeno almofariz de vidro pesam-se 25 miligramas de iodo em 0,2 cc. de álcool (uma pequena vareta de vidro para dissolver). Verte-se esta solução num tubo de ensaio munido numa rolha de vidro e junta-se aí vaselina líquida quimicamente pura até atingir o volume de 50 cc. Pela agitação obtém-se uma cor vermelho-violeta. O amido, que se emprega como indicador, deve ser recentemente feito (cozimento a 1 0/0).

Técnica da reacção

Deita-se no tubo de Landau 0,2 cc. de soro e junta-se o reagente até ao traço. Agita-se enérgicamente até obter uma mistura homogénea (o reagente descora-se cada vez mais);

tapa-se o tubo com uma rôlha de borracha e conserva-se na obscuridade. De 2 em 2 horas, juntam-se umas gotas de amido. Os soros normais tornam-se azul, azul carregado, azul escuro. Os sífilíticos, tomam a côr amarelo-escuro ou mesmo branco. Os fracamente sífilíticos apresentam traços azues. Devemos anotar, como observação importante, que a reacção deve ser feita em soros muito frescos.

Em 150 Landaus simultâneos com o Wassermann, obtivemos os seguintes resultados: 111 W. positivos e 91 L. positivos. Há, pois 20 casos em que falhou o Landau. Mas, nestes 20 casos, 15 eram de indivíduos (Clínica do dr. José Figueirinhas) que tomavam substâncias iodadas.

Em face destes dados e abstraindo, ainda, de doenças não sífilíticas em que a reacção de Wassermann pode ser positiva, como a lepra, a escarlatina, tripanosomiase, etc., concluímos:

1.º Ocupa o primacial lugar, entre as reacções biológicas, o Wassermann, como diagnóstico laboratorial da avariose, falhando, como é sabido, em indivíduos que tomaram mercúrio e persistindo a negatividade, consoante a intensidade da doença ou as doses terapêuticas.

2.º Ocupa um lugar de destaque entre as reacções químicas, acessíveis a todo o clínico, como diagnóstico da avariose, a reacção do dr. W. Landau, falhando em indivíduos que tomaram iodo e persistindo a negatividade consoante a intensidade da doença ou as doses terapêuticas.

Pôrto, 6 de Junho de 1921.

The first part of the book is devoted to a general history of the United States from its discovery to the present time. It covers the early years of exploration, the struggle for independence, and the formation of the federal government.

The second part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1789 to the present time. It covers the early years of the republic, the struggle for reform, and the rise of the industrial revolution.

The third part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1848 to the present time. It covers the struggle for reform, the rise of the industrial revolution, and the formation of the modern United States.

The fourth part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1868 to the present time. It covers the struggle for reform, the rise of the industrial revolution, and the formation of the modern United States.

The fifth part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1898 to the present time. It covers the struggle for reform, the rise of the industrial revolution, and the formation of the modern United States.

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

The sixth part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1918 to the present time. It covers the struggle for reform, the rise of the industrial revolution, and the formation of the modern United States.

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

The seventh part of the book is devoted to a detailed history of the United States from the year 1938 to the present time. It covers the struggle for reform, the rise of the industrial revolution, and the formation of the modern United States.

ÍNDICE

	Pág.
Sôbre as noções fundamentais da análise infinitesimal	5
Sôbre o determinante de Ronsky	25
Sôbre uma representação geométrica das raízes da equação do terceiro grau	39
A numeração fraccionária no papiro de Rhind e em Herão de Alexandria	43
Ligação da divisibilidade com as dízimas	94
Sôbre o método das tangentes de Descartes	100
Sôbre o abaixamento das equações	107
Sôbre o desenvolvimento do $\cos n\alpha$	114
Sôbre as séries de Fourier	117
Contribuição portuguesa para um célebre problema de Algebra	122
O ensino matemático das Universidades portuguesas	133
Modificação do método do picnómetro para determinar a densidade dos sólidos	152
Nota sôbre a crioscopia das águas minero-medicinaes portuguesas	156
Dedução das fórmulas destinadas a calcular a energia calorífica de um carvão, baseadas nos resultados da sua análise	163
Anomalias observadas na produção da emanação dos minérios radi-feros de Portugal	171
A petrografia do Céu	177
A toxicidade dos metilarsinatos	183
Importância bioquímica na semiótica dos derrames patológicos	189
Observação e estudo de um fenómeno de redução lenta produzido pelo leite sôbre nitratos, nitritos e dicromato de potássio e sua importância na fiscalização quimico-sanitária	193
A acção da luz sôbre os haletos de prata, cobre e mercúrio	197
Correspondências químicas	200
Fenômenos de biorredução	205
Wassermann-mercúrio. — Landau-iodo	218

Nota. — Outros trabalhos portugueses foram apresentados nestas secções do Congresso, mas ou não ficaram arquivados na respectiva Secretaria ou foram já publicados.

INDEX

1. Introduction 1

2. The History of the Church 2

3. The Doctrine of the Church 3

4. The Ministry of the Church 4

5. The Sacraments of the Church 5

6. The Church and the World 6

7. The Church and the Future 7

8. The Church and the Present 8

9. The Church and the Past 9

10. The Church and the Future 10

11. The Church and the Present 11

12. The Church and the Past 12

13. The Church and the Future 13

14. The Church and the Present 14

15. The Church and the Past 15

16. The Church and the Future 16

17. The Church and the Present 17

18. The Church and the Past 18

19. The Church and the Future 19

20. The Church and the Present 20

21. The Church and the Past 21

22. The Church and the Future 22

23. The Church and the Present 23

24. The Church and the Past 24

25. The Church and the Future 25

26. The Church and the Present 26

27. The Church and the Past 27

28. The Church and the Future 28

29. The Church and the Present 29

30. The Church and the Past 30

31. The Church and the Future 31

32. The Church and the Present 32

33. The Church and the Past 33

34. The Church and the Future 34

35. The Church and the Present 35

36. The Church and the Past 36

37. The Church and the Future 37

38. The Church and the Present 38

39. The Church and the Past 39

40. The Church and the Future 40

41. The Church and the Present 41

42. The Church and the Past 42

43. The Church and the Future 43

44. The Church and the Present 44

45. The Church and the Past 45

46. The Church and the Future 46

47. The Church and the Present 47

48. The Church and the Past 48

49. The Church and the Future 49

50. The Church and the Present 50

51. The Church and the Past 51

52. The Church and the Future 52

53. The Church and the Present 53

54. The Church and the Past 54

55. The Church and the Future 55

56. The Church and the Present 56

57. The Church and the Past 57

58. The Church and the Future 58

59. The Church and the Present 59

60. The Church and the Past 60

61. The Church and the Future 61

62. The Church and the Present 62

63. The Church and the Past 63

64. The Church and the Future 64

65. The Church and the Present 65

66. The Church and the Past 66

67. The Church and the Future 67

68. The Church and the Present 68

69. The Church and the Past 69

70. The Church and the Future 70

71. The Church and the Present 71

72. The Church and the Past 72

73. The Church and the Future 73

74. The Church and the Present 74

75. The Church and the Past 75

76. The Church and the Future 76

77. The Church and the Present 77

78. The Church and the Past 78

79. The Church and the Future 79

80. The Church and the Present 80

81. The Church and the Past 81

82. The Church and the Future 82

83. The Church and the Present 83

84. The Church and the Past 84

85. The Church and the Future 85

86. The Church and the Present 86

87. The Church and the Past 87

88. The Church and the Future 88

89. The Church and the Present 89

90. The Church and the Past 90

91. The Church and the Future 91

92. The Church and the Present 92

93. The Church and the Past 93

94. The Church and the Future 94

95. The Church and the Present 95

96. The Church and the Past 96

97. The Church and the Future 97

98. The Church and the Present 98

99. The Church and the Past 99

100. The Church and the Future 100

