

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOL. V—N.º 1



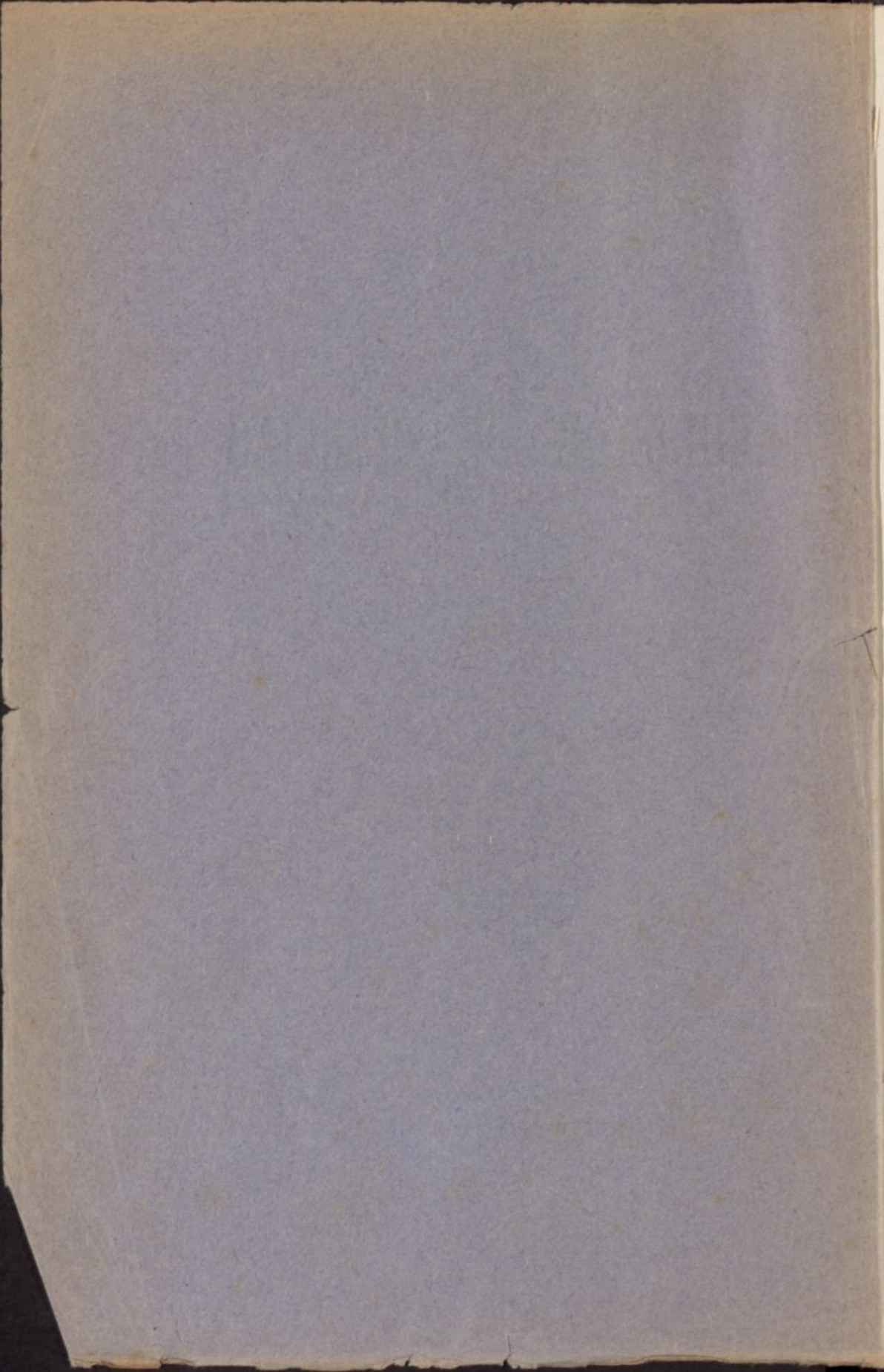
COIMBRA

TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA

1934

A
9
13

P
2
4



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

REVISTA

DA

VOL. V Nº 1
FACULDADE DE CIÊNCIAS

LIMBURGA

IMPRESSÃO DE ATANANDA

1954

INSTITUTO DE COMERCIO

REVISTA

INSTITUTO DE COMERCIO

REVISTA

INSTITUTO DE COMERCIO

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

—
VOL. V — N.º 1

COIMBRA

TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA

1934

ERRATA

De linhas 6 a 9, da página 122, vol. 1, n.º 2 deve ler-se:

• fizemos applicação do principio fundamental estabelecido por Gauss, na teoria dos Erros e Menores Quadrados, segundo o qual o *valor mais provavel é tal que a soma algebrica dos valores residuais deve ser nullo* ».

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOL. V — N.º 1

COIMBRA

TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA

1934

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

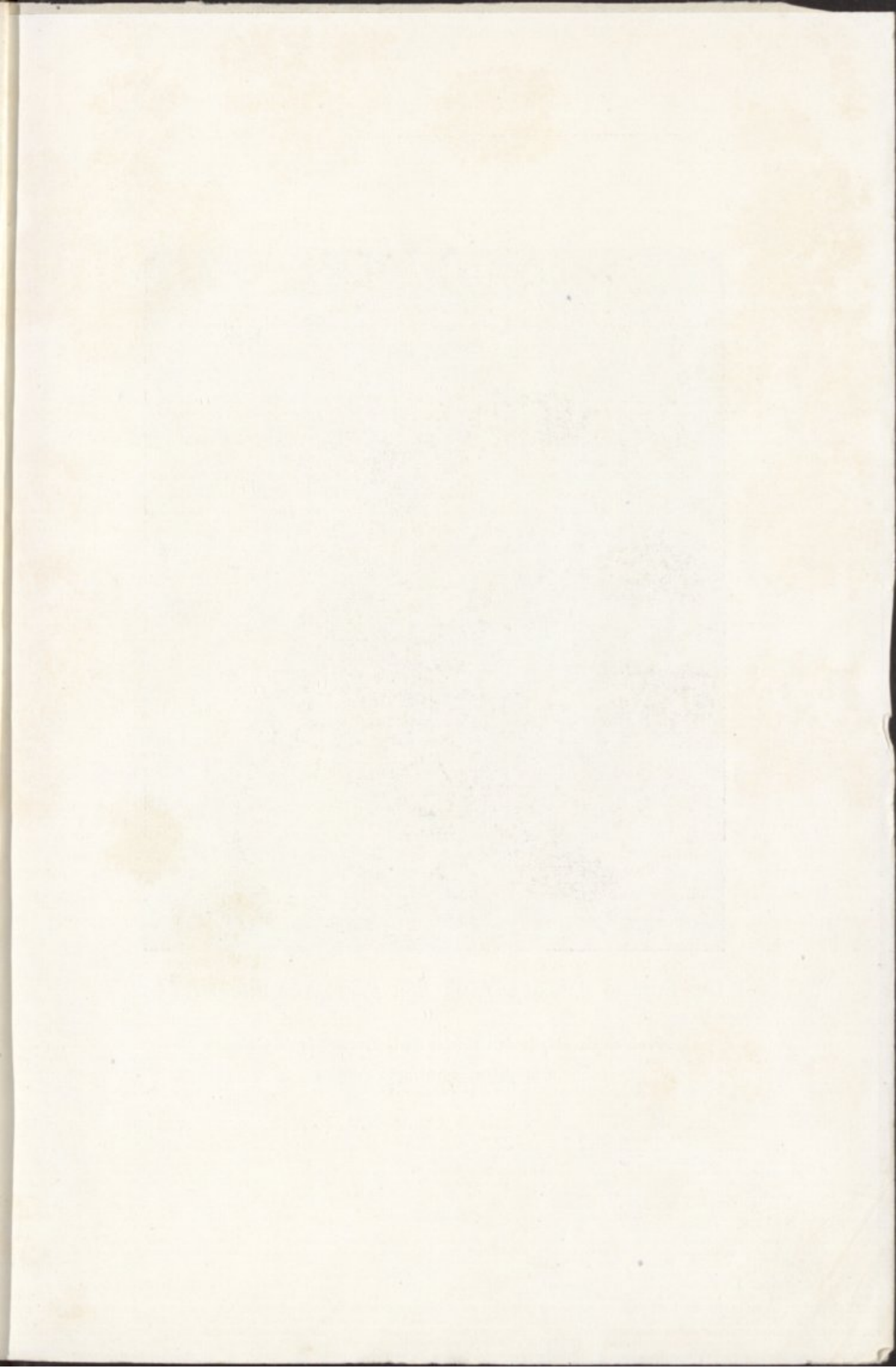
FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOL. V - N.º 1

COIMBRA

TIPOGRAFIA DA ACADEMIA

1974





DR. EUSEBIO BARBOSA TAMAGNINI DE MATOS ENCARNAÇÃO

Prof. da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra
e Ministro da Instrução Pública

Doutor Eusébio Tamagnini

Poucos dias depois da inauguração deste ano lectivo, de 1934 1935, foi encarregado da gerência do Ministério de Instrução Pública o Professor da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, Doutor Eusébio Tamagnini.

Congratula-se a Faculdade de Ciências por ter sido chamado a ocupar tão alto cargo um dos seus professores. Pela dedicação aos serviços da sua Faculdade e de toda a Universidade, sempre firmemente provada por longos anos de trabalho inteligente e fecundo, teem os seus colegas a mais justificada esperança em que, da passagem de S. Ex.^a pela Pasta da Instrução Pública, advenham os maiores benefícios para a antiga e nobre instituição a que pertence.

Competia a um professor da Faculdade de Ciências proferir a lição de abertura do actual ano lectivo. O Doutor Eusébio Tamagnini aceitou o encargo. Declarando-se muito honrada pela forma brilhante e patrioticamente elevada que S. Ex.^a imprimiu a esse trabalho, a Faculdade de Ciências manifesta ao ilustre professor o seu vivo reconhecimento.

Dr. Euzébio Barbosa Tarkowski de Matos Escarnação

Por ser, desde logo, de natureza pública, a
de 1964, em virtude da Lei de 1964, de
Luzia, e a Lei de 1964, de 1964, de
Universidade de Coimbra, e a Lei de 1964,
Constituição da República, e a Lei de 1964,
mas a seguir, de acordo com a Lei de 1964,
dedicada ao ensino superior, e a Lei de 1964,
cidade, e a Lei de 1964, de 1964, de
intelectual e física, e a Lei de 1964, de
esperança que, de acordo com a Lei de 1964,
trabalho, e a Lei de 1964, de 1964, de
e a Lei de 1964, de 1964, de 1964,
Constituição da República, e a Lei de 1964,
a Lei de 1964, de 1964, de 1964, de
Tarkowski, e a Lei de 1964, de 1964, de
força pública, e a Lei de 1964, de 1964,
a esse respeito, e a Lei de 1964, de 1964,
professor, e a Lei de 1964, de 1964,

Dr. Euzébio Barbosa Tarkowski de Matos Escarnação

Prof. da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra

e Ministro da Instrução Pública

Lição inaugural do ano lectivo de 1934-1935

ILUSTRE PRELADO DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA,
SÁBIOS E PRESADÍSSIMOS COLEGAS, ESPERANÇOSA
MOCIDADE ACADÉMICA, MINHAS SENHORAS E MEUS
SENHORES :

Ao aceitar o honroso, mas difficil encargo, da « oração *De sapientia* » com que a praxe académica desta secular e gloriosa Universidade determina que se abram solenemente os estudos de cada novo ano escolar, ponderei devidamente a grande desproporção que existe entre os meus limitados méritos científicos e as enormes responsabilidades que assumia.

Mas, embora os merecimentos sejam pequenos, a boa-vontade é grande, e esta única razão me determinou a aceitar sem reservas a indicação da minha Faculdade.

Feita esta declaração leal e sincera, julgo poder esperar toda a vossa benevolência para as despretenciosas considerações que me proponho expor.

MINHAS SENHORAS E MEUS SENHORES :

Um notável professor norte-americano, *Edward M. East*, da Universidade de Harvard, num livro recente — *Mankind at the Cross-roads* —, sintetisa da seguinte maneira a attitude que a opinião pública tem assumido em face da crise gravíssima, que se aproxima rapidamente, da *falta de subsistências* :

« Na vida militar quem marcha sem armas, sem munições e sem qualquer espécie de previdência, é exautorado ; na vida civil chama-se-lhe porém *optimista* e elege-se *presidente do municipio* ! »

Parece-me interessante aproveitar esta oportunidade, de chamar a vossa atenção para os numerosos e variados problemas que se prendem com o assunto, embora a alguém se possa afigurar estranho que um Professor de História Natural se proponha dissertar sobre questões de Sociologia e Economia Política.

Mas quem devidamente ponderar os factos, reconhecerá facilmente que, muito embora a História, a Sociologia e a Economia Política se encontrem separadamente arrumadas nas estantes das nossas bibliotecas, os problemas de que as referidas disciplinas se ocupam andam mais ou menos estreitamente ligados no espírito de todos nós.

O Homem é um animal; a sua vida, crescimento e morte estão sujeitas às leis naturais. Os seus instintos fundamentais — o da conservação individual e o da perpetuação da raça — são comuns a todo o mundo orgânico.

As suas próprias acções são determinadas pelas potencialidades hereditárias que recebeu dos seus antepassados em reacção correlativa com os factores do ambiente em que se encontra.

Não será portanto ousadia afirmar que, para uma análise coerente das actividades humanas, seja indispensável a apreciação comparativa de todos os que, sob os mais variados ângulos, têm abordado o assunto; e, estamos convencidos, para tal apreciação, as opiniões dos biólogos não podem ser menosprezadas.

Modestamente se declara, porém, que as reflexões que nos propomos produzir mais não são do que a expressão das naturais reacções do estudante de biologia que se interessa pela evolução humana, social e política, sem outra pretensão mais do que a de chamar a atenção para algumas leis naturais a que o Homem, individual e colectivamente, está subordinado, que affectam a sua felicidade presente e futura, mas que, não obstante a sua importância social evidente, quasi sistematicamente tem sido ignoradas por todos quantos superintendem no futuro político do mundo.

* * *

O chamado *problema da população* é evidentemente um problema de *História analítica*; na realidade um tópico histórico, de interesse político, social e económico, que, não obstante, apenas poderá ser convenientemente tratado, se não perdermos

de vista os princípios da evolução e da hereditariedade humanas e não dermos o devido pêsso aos instintos primários herdados pelo Homem, dos antepassados donde provêm. E', por isso, evidentemente, também, um problema de Biologia.

A ideia fundamental, respeitante aos perigos resultantes do aumento rápido e contínuo da população mundial, encontra-se já expressa nas obras de Platão, foi estatisticamente demonstrada, nos fins do século XVIII, por Thomaz Malthus, e constituiu o estandarte de propaganda dos vários ramos da chamada Liga malthusiana.

Mas a necessidade duma rápida revisão do assunto, impõe-se por várias razões.

Primeiramente, porque, apenas há relativamente poucos anos, se dispõe de dados quantitativos suficientemente exactos.

Em segundo lugar, porque as condições mundiais se modificaram tão profundamente no decurso dos últimos decénios que os prós e os contra de há cincoenta anos se podem considerar perfeitamente obsoletos.

Finalmente, os métodos empregados pelos neomalthusianos para a elaboração dos dados estatísticos tem sido tão falhos de critério científico que, pode afirmar-se, com tais critérios não há males que se não possam atribuir ao excesso da população!

Na breve exposição que nos propomos fazer do assunto, abordaremos primeiramente o seu aspecto geral, em seguida faremos algumas considerações relativas às nossas condições nacionais.

As implicações biológicas do problema

Antes porém de entrarmos pròpriamente no assunto, seja-nos permitido fazer uma referência especial à posição paradoxal em que, no conceito da opinião pública, geralmente se encontram os biólogos.

A maior parte das pessoas não manifesta a menor sombra de dúvida em reconhecer que a Biologia é a base da Agricultura, da Zootecnia, da Medicina e da Higiene. Aceita-se geralmente com entusiasmo qualquer avanço dos conhecimentos biológicos que, de qualquer forma, possa mitigar as agruras da vida, mas fazem-se, em regra, as *orelhas moucas* a qualquer sugestão

subjectiva que pretenda colocar o Homem no seu lugar próprio, correspondente à categoria que lhe compete no mundo animal, ou a qualquer medida que intente modificar os hábitos da tradição nacional, de harmonia com os conhecimentos e a razão científica.

A interpretação deste sentimento é feita com notável argúcia por *Vernon Kellogg* — *The biologist speaks of deaths* — *Atlantic monthly*, June, 1921 — *East*, cit. em pg. 15 — que o atribui à limitação e precária exactidão das nossas observações pessoais para a formulação de juízos em assuntos técnicos, cuja razoável compreensão requer uma base de especialização particular.

Segundo Kellogg, as conclusões dos sociólogos e economistas seriam muito mais facilmente aceites por todos, se cada um de nós não fôsse o seu próprio sociólogo e economista!

Todos reconhecemos a autoridade dos professores de *Astronomia*, porque poucos de nós possuímos telescópios.

Sob este ponto de vista os *Biólogos* encontram-se numa posição intermédia.

Quando se fala de micróbios, se disserta sobre a estrutura e funcionamento do fígado ou dos pulmões, ou se fazem considerações acerca da circulação sanguínea, ninguém discute; mas, quando se aborda o problema da conduta humana, a psicologia do Homem, a sua hereditariedade ou a natureza das suas reacções aos agentes naturais ou pedagógicos, então as opiniões concretas e positivas dos biólogos são vivamente contestadas, na base das nossas observações pessoais, — a maior parte das vezes, de carácter heterogénio e confuso — em correlação com os prejuízos, desejos e esperanças de cada um, para serem aceites ou regeitados consoante se encontram, ou não, em concordância com as noções que temos desses mesmos assuntos.

O facto resulta, evidentemente, da tendência natural em se admitir que « a nossa opinião é tão boa como a de qualquer outro » e da falta duma educação biológica eficiente, suficientemente generalizada.

A *Biologia* é uma ciência em parte descritiva e em parte experimental e indutiva.

Quando se disseca um animal, se mostra o seu coração e sistema circulatório e se explica o seu funcionamento, é fácil encontrar um assentimento geral.

São factos facilmente tangíveis; qualquer de nós tem coração e sente-o bater.

Mas quando se afirma que num laboratório, um biólogo, cruzando duas raças diferentes de moscas do vinagre, por exemplo, e seguindo o comportamento hereditário de várias das suas características até à geração da ordem n , chegou a determinadas conclusões relativamente ao mecanismo dessa hereditariedade, entra-se facilmente na reacção antagonista.

Tais conclusões são complexas e a opinião pública requer interpretações simples, fáceis de perceber.

Uma tal situação apenas se poderá modificar em sentido favorável com uma educação secundária melhor orientada, no sentido da cultura do espírito científico no campo dos estudos biológicos.

E, a propósito, seja-nos permitido salientar, com mágua, que, precisamente neste momento em que de todos os lados se manifesta o reconhecimento cada vez mais generalizado da alta importância social dos estudos biológicos, as reformas do ensino secundário português tem completamente desorientado e gravemente mutilado os respectivos programas!

A Biologia tem, com efeito, estabelecido generalizações cuja validade é indiscutível e cujos efeitos, sob o ponto de vista da determinação de uma atitude para com assuntos que constituem os alicerces estruturais das sociedades humanas, são decisivos.

* * *

Seria pedantice entrar neste momento em quaisquer considerações respeitantes aos enormes progressos realizados pelas ciências biológicas no decurso dos últimos decénios.

Baste-vos afirmar, sem receio de contestação, que a ideia da *evolução orgânica* é hoje aceite, como um facto, por todos os biólogos de autoridade.

E, entre os varios campos de investigação que a ideia da evolução orgânica abriu ao pensamento humano, nenhum tem maior importância, no que respeita aos problemas sociais, como o da hereditariedade.

Pode afirmar-se que, para o sociólogo, o conhecimento das leis da hereditariedade é tão indispensável como a geometria ao arquiteto!

Esta propriedade distintiva dos seres vivos, de transmitirem

aos descendentes as suas particularidades características, que ainda há poucos anos constituía um vago e misterioso processo envolto em concepções metafísicas, está hoje suficientemente esclarecido.

O *porque* do fenómeno hereditário, como aliaz a razão última de todos os fenómenos naturais, é-nos desconhecido, mas o *como* do seu mecanismo é susceptível duma descrição verbal tão exacta e duma formulação tão rigorosa como a dos fenómenos físicos ou químicos.

E os avanços neste domínio da investigação científica tem sido tão extensos que se pode afirmar, e demonstrar à evidência, que a hereditariedade dos caracteres humanos se subordina às mesmas leis e princípios que regulam toda a hereditariedade biológica.

Com ligeiras variantes, devidas a causas conhecidas, sabe-se hoje positivamente que o mecanismo da hereditariedade biológico é o mesmo, em todo o reino vegetal e animal, para aquelas formas que se perpetuam pelo processo de reprodução sexuada.

As leis da hereditariedade sexual são as chamadas «leis de Mendel» que, paradoxalmente até, regulam ainda o próprio mecanismo da transmissão dos sexos.

No estado actual dos nossos conhecimentos, sabe-se que as particularidades distintivas de cada individuo são determinadas por *factores*, ou *genes*, localizados em certas particulas constitutivas do núcleo das células germinais, em *chromosomas*.

Sabe-se mais que o número e a forma destes cromosomas, são constantes em todas as células dos indivíduos de cada espécie. Além disso cada cromosoma é constituído por duas metades equivalentes, uma proveniente do pai e outra da mãe, é duplo.

Averiguou-se ainda que no decurso do processo da *maturação dos gametos*, — das células de cuja fusão há-de resultar o óvo — ponto da partida dum novo individuo — as duas metades de cada cromosoma se separam de tal forma que cada gameto — óvulo ou espermatozoide — apenas encerrará um elemento de cada par.

No acto da fecundação sexual os dois jogos de cromosomas simples — um proveniente do pai e o outro da mãe — reúnem-se de novo, restabelecendo a fórmula cromosómica característica da espécie.

A análise, efectuada através de inumeras gerações, do comportamento hereditario de milhares de caracteres, tanto de plantas

como de animais, demonstra à evidência a necessidade de admitirmos a existência de unidades hereditárias elementares, os genes ou factores, que se transmitem independentemente uns dos outros, que são relativamente estáveis, embora susceptíveis de variações, pela acção de vários agentes, uns conhecidos, outros desconhecidos.

E, o que chega até a parecer maravilha, descobriu-se ainda que cada gene tem a sua localização própria num cromosoma particular!

Sabe-se averiguadamente que cada gene ou factor hereditário exerce geralmente a sua acção sobre vários caracteres somáticos, mais fortemente sobre uns, mais fracamente sobre outros, de modo que cada órgão ou estrutura orgânica está na dependência de numerosos genes.

Sabe-se também que a *purêsa duma raça* apenas se pode manter quando, a respeito de qualquer característica, o óvo recebeu dois genes iguais, um proveniente do pai e o outro da mãe.

O conhecimento de todos estes factos permite-nos fazer previsões.

Assim, por exemplo, sabe-se de certeza que, no cruzamento de duas raças de porquinhos da Índia, uma de pelagem branca e outra preta, que sejam puros, isto é, cujas progénies nos endogénios respectivos mantêm inalteravelmente o carácter cromático da respectiva pelagem — todos os descendentes da primeira geração serão pretos.

Mas, deixando reproduzir entre si estes híbridos de primeira geração, a segunda geração será constituída por $\frac{3}{4}$ de indivíduos de pelagem preta e $\frac{1}{4}$ com pelagem branca. O conhecimento de todos estes factos tem permitido a *formação sintética* de muitas raças novas, pela concentração de caracteres previamente escolhidos e naturalmente dispersos nos representantes de várias raças.

Tudo isto se sabe, mas é extraordinário que os geneticistas pouco se tem ocupado em esclarecer a opinião pública acerca da importância com que eles affectam, não somente os indivíduos, mas a própria essência da raça humana!

E, todavia, é isto mesmo que importa saber quere, quando, como cidadãos, nos abalançamos a criticar as fraquezas do próximo, quere, quando legisladores, nos propomos estabelecer regras para a conduta, quere, finalmente, quando sociólogos, nos eleva-

mos às culminâncias da ousadia, preconizando medidas tendentes ao engrandecimento material e moral da Humanidade.

Tudo isto, que os geneticistas tem averiguado, prova exuberantemente que na maior parte dos animais superiores, nos mamíferos em geral, as principais diferenças características são consequência mais da diversidade dos genes que da acção do ambiente.

As grandes diferenças de côr, forma, estrutura e sexo dos nossos animais domésticos são, em regra, o resultado das diferenças originais entre os genes de que os respectivos indivíduos são portadores.

Alterações do ambiente tem relativamente pequena importância sobre a manifestação dessas características.

O mesmo se pode afirmar, sem a menor sombra de dúvida, de muitas características morfológicas humanas. Assim, a grande diversidade que manifestamos na côr dos olhos, por exemplo, é devida a diferenças nos genes. Ninguém ainda foi capaz de alterar a côr dos olhos de qualquer pessoa por modificação do ambiente em que vive.

Bryn demonstrou, por meio de estatísticas convenientemente organizadas, que a côr dos olhos humanos é determinada pela diversidade das combinações fortuitas de vários pares de genes.

A côr e a forma do cabelo está também averiguado que estão na dependência de vários pares de genes, como resulta das investigações de Davempport, Gossage, Beau, Fischer e outros.

As diferenças na côr da pele são determinadas também por diferenças de genes, mas certos factores do ambiente podem também exercer acções modificadoras importantes.

As diferenças na estatura são fundamentalmente originadas por diferenças de genes, embora certos factores externos — alimentação, exercício, etc. — possam ter influência considerável sobre o desenvolvimento deste carácter. Muitas anomalias e doenças são determinadas por diferenças de genes, como por exemplo a braquidactilia.

* * *

Mas não são apenas os caracteres morfológicos que se herdam segundo o esquema mendeliano.

Está provado que muitas particularidades fisiológicas dependem exclusivamente de diferenças nos genes.

Entre os exemplos mais notáveis podemos citar a *diabetes insipida* e a *hemofilia*.

A hemofilia é uma alteração do sangue que se herda segundo um esquema conhecido pelo nome de lei de Nasse.

No sangue dos indivíduos hemofílicos faltam certas substâncias necessárias para a sua coagulação. Nestas condições qualquer pequena ferida pode ser causa determinante da morte em vista da impossibilidade de se fazer cessar a hemorragia.

O defeito é mais freqüente nos homens que nas mulheres e a sua causa determinante está num gene particular, localizado no cromosoma sexual.

Os quatro grupos sangüíneos de Jansky herdam-se segundo um mecanismo que, como exuberantemente demonstrou Bernstein, está na dependência de diferenças em dois pares de genes alelomorfos múltiplos.

* * *

Mas as características humanas que são de importância primordial, não são as físicas, nem mesmo as fisiológicas. São as características mentais e morais, que se revelam na conduta.

Há muito se sabe, pelos estudos estatísticos de Pearson e outros investigadores, que os caracteres mentais e morais se herdam como os morfológicos e os fisiológicos.

As investigações de Hurst, recentemente publicadas na *Eugenics Review*, demonstraram que os vários *graus do intellecto*, isto é, do factor geral de Spearman, comum a todas as nossas capacidades cognitivas, tem uma base genética definida, segundo o esquema mendeliano.

A fórmula proposta por Hurst envolve a consideração de um par de genes fundamentais, cuja evidência é indiscutível, e cinco pares de genes modificadores.

Os dados de Hurst provam também que a influência do ambiente na determinação dos graus do intellecto é tão pequena que praticamente se pode desprezar.

Em resumo, pode considerar-se averiguado que os indivíduos humanos diferem não somente nos genes que tornam uns altos, outros baixos; uns loiros, outros morenos, etc., mas também nas unidades hereditárias que determinam o génio, a mediocridade ou a estupidez.

* * *

Quando se comparam as raças humanas umas com as outras notam-se consideráveis diferenças. Tais diferenças, em vista dos factos averiguados, devem attribuir-se a grandes séries de unidades hereditárias que constituem posse exclusiva de cada uma delas.

Assim, ao passo que as raças brancas revelam qualidades intellectuais de grande superioridade sobre as negras, estas, por sua vez, manifestam-se superiores às brancas, na resistência à malária, por exemplo. Mas, dentro de cada raça, o âmbito das diferenças individuais é ainda maior.

Por exemplo, na capacidade mental, a amplitude das variações individuais dentro das raças brancas é muito maior que a diferença entre os níveis médios mentais das raças brancas e negras.

Além das unidades hereditárias comuns a todos os elementos de cada raça, os indivíduos possuem outras — centenas ou mesmo milhares — que determinam as suas características particulares.

O homem de intelligência mediana possui uma colecção proporcionada de unidades hereditárias boas, más e indiferentes. O homem superior recebeu uma daquelas combinações em que os genes das qualidades boas grandemente superam todos os outros. E diferentes tipos de homens superiores resultam das possibilidades existentes de variadas combinações desses genes.

Contrariamente, o debil mental, o imbecil, foi tão infeliz que recebeu mais do que a dose normal dos genes maus e menos dos outros.

Visto que cada indivíduo recebe numerosos pares de genes dos seus dois progenitores é facil de comprehender que em muitos desses pares um dos genes pode ser bom e o outro mau, como consequência as suas células germinais não podem todas ter iguais potencialidades.

Alguns incluíram uma constelação extraordinaria que conduz à superioridade, a maioria corresponderá à mediocridade, e alguns outros serão potencialmente inferiores.

Se um homem destes se casa com uma mulher de semelhante

constituição genética, facilmente se compreende como os filhos possam apresentar-se muito diversamente dotados.

Existe a possibilidade, embora rara, de alguns resultarem da feliz união de duas combinações de genes excepcionalmente bons — será um génio.

A variedade notável das combinações excepcionais de genes — nos dois extremos da escala do intellecto — pode apreciar-se bem, reportando-nos às investigações já referidas, de Hurst.

Da sua fórmula genética para o intellecto resultam 243 genotipos diferentes, funcionais. Estes genotipos produzem 7 tipos de gametos efectivos que apenas podem produzir os cinco graus superiores do intellecto em 10⁰/₀ da população geral.

A grande variedade no aparecimento de determinadas características compreende-se facilmente, quando tais características estão na dependência de certas combinações particulares de numerosos genes.

No Homem, por exemplo, as células somáticas encerram 24 pares de cromosomas, um elemento de cada par proveniente do pai e outro da mãe. Supondo que uma particularidade qualquer está na dependência duma combinação especial de genes, 18 dos quais devem ser fornecidos pelo pai e 6 pela mãe, por exemplo, e que cada gene está localizada em cromosoma diferente, seria fácil de demonstrar que a probabilidade dessa combinação fortuíta é igual a $\left(\frac{1}{2}\right)^{24}$, isto é, deve produzir-se uma vez em 16 milhões!

Praticamente uma tal probabilidade pode reputar-se nula.

Mas, se por qualquer processo de selecção, natural ou social, os indivíduos que se unem para constituir família são portadores de combinações genéticas particulares, de equivalentes potenciais, compreende-se facilmente como certas qualidades se podem tornar distintivas, ou particularmente frequentes — umas vezes para bem, outras para mal, nessas famílias.

Há famílias de músicos, de poetas, pintores, matemáticos, etc.; famílias de alto nível mental, artístico e de grande valor social.

Há famílias de débeis mentais, vagabundos e pedintes, loucos e criminosos.

Desta longa incursão nos domínios da Biologia resulta evidente que não há o direito de considerar o Homem como um sêr à parte, especialmente encarregado de dirigir a criação.

A sua natureza orgânica não lhe permite desligar-se do seu passado, a que sempre terá de viver acorrentado.

Todas as congeminções de organizações sociais, todos os esquemas políticos e ideias de govêrno que perdem de vista êste facto estão naturalmente condenados ao insucesso.

* * *

O novo idealismo tem-nos levado ao estabelecimento de normas para a conduta em que muito se fala da *fraternidade humana*. De facto existe essa fraternidade, mas é indispensável reconhecer-se que todos os nossos sentimentos altruistas apenas poderão ser efficientes enquanto não se perder de vista o facto essencial da nossa natureza biológica.

E' bom não esquecermos que aquelas qualidades humanas, que nos distinguem tão nitidamente dos outros animais, são aquisições relativamente recentes da história de uma longa evolução natural, e que os nossos instintos mais profundamente enraizados, os instintos básicos da natureza viva, são infinitamente mais antigos e mais generalizados.

A obra de Freud e dos psico-analistas demonstrou de forma irrefutável a importância fundamental do sub-consciente, do *eu* real, liberto dos freios impostos pelo verniz da cultura; e a obra de Sumner Folkways mostrou igualmente como as coisas mais insignificantes da vida tem real importância na determinação dos costumes sociais, tão notavelmente difíceis de modificar.

A nossa natureza animal não se pode negar, nem esquecer; e aqueles instintos que são requisito inofismável da evolução não podem ser fâcilmente anulados por quaisquer artificios da civilização.

O instinto da conservação individual, o instinto da sobrevivência da raça, são a base fundamental do processo evolutivo.

Muito se tem falado em *evolução por cooperação*. Não há dúvida que o homem é um animal social e que, análogamente ao que sucede com muitos outros animais, vive em grupos onde

é evidente o espírito de cooperação. Ninguém discute que semelhante facto se traduz por vantagens evidentes na defesa contra os ataques dos outros organismos; mas não devemos de forma alguma supor que todo o successo da evolução humana se deve exclusivamente a esse facto.

A sua qualidade de ser pensante, fazendo-lhe compreender melhor as vantagens da própria organização social, determinou o estabelecimento de regras da conduta, com o objectivo immediato de melhor garantir o seu sistema de defesa. Apareceram assim as ideias morais, concretizadas posteriormente nos códigos, com os seus castigos e recompensas. E, como defesas secundárias, evoluíram as ideias da recompensa e reparação na vida eterna. A complexidade de todas estas coisas leva-nos muitas vezes a inverter a relação de causa e efeito, e, idealizando o mundo de harmonia com aquilo que imaginamos *dever ser* a ordem moral, desenvolvemos métodos de acção e prègamos ideias que, indo de encontro aos velhos instintos de sobrevivência, não podem produzir resultados vantajosos.

Por outras palavras, o nosso altruismo não se pode pôr em conflito com o nosso individualismo.

O auxílio que prestamos ao nosso vizinho é sempre baseado na esperança, mais ou menos remota, de recebermos dele qualquer compensação; a nossa conduta é mais ou menos honesta, porque ser mais ou menos honesto é considerado política conveniente.

Estas palavras podem ter sabor um tanto repugnante, mas são a crua realidade. E' indispensável dizê-las quando pretendemos descrever o mundo das realidades e não o Reino da fantasia. Que cada um de nós meta a mão na consciência.

* * *

O segundo instinto fundamental do mundo orgânico é o da conservação da espécie — da reprodução. Êste instinto é de tal fôrça que a Natureza o mantém afrontando todos os riscos. A natureza fundamental do instinto sexual não é menos manifesta no Homem do que nos outros animais.

Estudem-se os costumes e tradições dos povos incultos, analise-se toda a literatura, arte, teatro, etc., das nações civilizadas — por toda a parte o motivo fundamental e permanente é só um — o *amor*.

A psico-análise tem revelado as fundas raízes do instinto sexual, não obstante o seu aspecto se encontrar profundamente modificado na vida da consciência.

* * *

Temos assim chegado a um dos pontos críticos fundamentais que me propuz abordar nesta despretenciosa exposição.

O Homem, tanto no seu aspecto morfo-fisiológico como nas suas actividades mentais e nos seus instintos, é o produto final dum longo processo evolutivo.

A sua natureza biológica, inexoravelmente ligada à sua história evolutiva, impõe-nos a obrigação de não nos iludirmos a nós mesmos. Admitamos confessadamente as limitações que nos impõem os nossos instintos de auto-conservação e da conservação da espécie, das nossas capacidades hereditárias individuais e entreguemo-nos sinceramente à modesta função de tentar formar um mundo tão bom quanto possível, baseado mais na realidade que na utopia.

Vê-se claramente como estas reflexões se prendem com o *problema da população*.

O instinto da conservação faz-nos sentir que a vida é boa e obriga-nos a seguir todos os ideais conduscentes à sua prolongação. Donde resulta um mínimo de população.

O instinto da reprodução tende para o mesmo objectivo.

E, como consequência, chegará inevitavelmente um dia em que os dois instintos tem de entrar em conflito, pois é evidente a impossibilidade da população mundial ultrapassar os limites naturais que lhe são impostos pelas subsistências.

Ou a Humanidade adota uma política internacional conduscente a uma limitação sensata das populações, ou a guerra — com todas as suas funestas consequências — permanecerá como eterna ameaça. Esta segunda alternativa parece-nos, infelizmente, a mais natural.

O problema da população no seu aspecto mundial

E' bem sabido que o mérito principal de Malthus não está tanto na originalidade das ideias como na aplicação do método do raciocínio inductivo a factos concretos.

E' evidentemente a esta circunstância que se deve o successo retumbante do seu trabalho, quando estudos muito anteriores de Franklin, Hum, Wallace e Toversend, onde as mesmas ideias fundamentais se acham claramente expressas, não conseguiram despertar interesse.

Longe de nós intenção de entrar na análise, mesmo resumida, das ideias da Malthus e das críticas que à sua teoria foram dirigidas de todos os lados.

Simplesmente notaremos que muitas dessas críticas não têm o menor fundamento e se limitam a meros jogos de palavras, em tórno de ideias que Malthus nunca perfilhou.

O pensamento fundamental de Malthus pode traduzir-se na seguinte fórmula :

« A população tende a crescer em progressão geométrica enquanto os meios de subsistências apenas crescem em progressão aritmética. »

E, com êste enunciado, pode afoitamente declarar-se que a sua tese está demonstrada.

O mesmo se não pode afirmar com igual facilidade das suas conseqüências sociológicas.

O motivo fundamental que determinou os estudos de Malthus foi o de procurar remédio para as misérias humanas.

Malthus pensava que a causa dessas misérias estava no acréscimo mais rápido das populações relativamente aos meios de subsistência. Por êste motivo julgou ter encontrado nos vários impedimentos ao crescimento da população o remédio para todos os males humanos.

Uma tal conclusão encerra apenas parte da verdade.

Os factos de hereditariedade mostram que, seja qual fôr o sistema social vigente, uma parte da população viverá sempre uma vida de miséria, pela simples razão de que tais indivíduos são dotados duma capacidade mental inata tão baixa que os torna absolutamente incapazes de garantir as suas subsistências diárias e de tomar qualquer atitude de previdência para as suas necessidades futuras. Basta citar os débeis-mentais e os loucos, que constituem uma fracção considerável de qualquer população, e a enorme legião dos que, sem constituirem pròpriamente casos patológicos, são todavia tão mesquinamente dotados que carecem duma acção directiva permanente para a execução dos mais simples misteres e se mostram absolutamente incapazes de qual-

quer progresso educativo. Aqueles que se destinam a cumprir a sentença do profeta:

« Os pobres sempre tereis convosco ».

Muitas pessoas obstinam-se em não reconhecer a existência do problema da população.

São fundamentalmente três as categorias de semelhantes otimistas:

Estão em primeiro lugar os que não consideram o perigo ainda eminente.

Fazendo de contas, em referência ao que se passa no seu país, declaram jocosamente:

« Isso é assunto para resolver daqui a alguns milhares de anos; então falaremos ».

E todavia é fácil demonstrar-lhes que, a manter-se o presente acréscimo natural dos povos, dentro dalgumas dezenas de anos o mundo atingirá o ponto de saturação.

O segundo grupo de otimistas é o daqueles que declaram ter confiança no *engenho do espirito humano*.

Admitindo, para serem agradáveis, que o mundo se aproxima dum momento de crise, crêem todavia, que podemos continuar vivendo tão pròdigamente quanto quisermos, pois inventar-se-hão novos sistemas de agricultura, descobrir-se-hão novas fontes de energia; fabricar-se-hão alimentos sintéticos, etc., etc.

Não merece a pena, afirmam, estar a fazer previsões sôbre tal matéria que, no fim de contas, saiem possivelmente erradas.

Restam-nos, finalmente, os *desconfiados*, aqueles que não estão convencidos da nossa capacidade prática, para dar uma direcção definida à evolução humana.

E' evidente que não podemos prever com exactidão o valor das diferenças entre os resultados duma política de *laissez faire* e os que se obteriam com uma política directiva, mas estamos convencidos que uma população limitada contribuirá melhor para a paz do mundo, a prosperidade nacional, o fortalecimento da família e a felicidade individual.

Devemos observar que o bom-senso exige que não se percam de vista as dificuldades práticas de tôdas as medidas restrictivas e a impossibilidade de se acabar de vez com toda a miséria e infortúnios humanos.

Aspectos nacionais do problema da população

Segundo as estimativas de maior confiança, a população mundial, em 1800, era sensivelmente igual a 850 milhões de almas.

No decurso do século XIX a Humanidade cresceu tão vertiginosamente que ultrapassou o dôbro dêste quantitativo numérico.

Segundo os cálculos de Knibles, um dos mais notáveis estatísticos contemporâneos, a taxa de aumento da população mundial pode reputar-se em 1.16 %, o que significa um acréscimo de cerca de 20 milhões de pessoas por ano.

¿Pensou-se já maduramente no que êste aumento significa sob o ponto de vista dos recursos alimentares e do território habitável?

Os estudos de Pitkin — *Must we fight Japan*, mostram que o indivíduo humano adulto exige para manutenção da sua existência cerca de 450 quilogramas de alimentos (pêso sêco), por ano. Entrando em consideração com as quebras naturais e com as reservas para as sementeiras, para sustentar semelhante aumento populacional, calcula-se facilmente que os agricultores têm, em cada ano, de aumentar a sua produção, em referência à do ano anterior, de 10.500 milhões de quilogramas de alimentos.

Em cada ano a produção de alimentos tem de sofrer um aumento que corresponde à carga de 1.050.00 vagons de 10 toneladas, ou sejam 10.500 combóios!

Já alguém reflectiu no que isto representa sob o ponto de vista dos terrenos necessários?

Está calculado que, em média, para sustentar um homem são necessários os produtos agrícolas de cerca dum hectare de terreno, ou sejam 10.000 m². Por conseguinte em cada novo ano agrícola os lavradores terão de alargar as suas culturas, em relação à superfície cultivada no ano anterior, a cerca de 20 milhões de hectares, a não ser que a Mãe-Terra, para os ajudar, se disponha a desentranhar-se mais produtivamente do que costuma fazer — suposição contra a qual existem fundadas razões.

Com tal taxa de aumento, a população mundial dobrará dentro de 60 anos, e, se fôsse possível mantê-la, os nossos netos teriam

a honra de ser contemporâneos duma população de 7.000 milhões, e no ano 3.000 da nossa era a Terra seria contemplada com a cifra ostupenda de 34.000 milhões de habitantes!

Quere os filósofos e idealistas queiram, quere não queiram, a situação tem de modificar-se, a taxa de aumento da população tem de baixar pela imposição da falta de subsistências.

A crise mundial, que se desencadeou post-guerra, filia-se indiscutivelmente na pressão económica, acentuadamente dominante nos países industriais com superpopulação.

A queda brusca e sensível da natalidade que se regista nos países de civilização ocidental é, na sua maior parte, uma forma de reacção contra as precárias condições da vida actual.

Calcula-se que, excluídas as regiões polares, a superfície terrestre anda à roda de 13.800 milhões de hectares.

E, segundo os cálculos do Instituto Internacional de Agricultura de Roma, nas regiões mais populosas do Mundo, que são também aquelas onde a área cultivada é mais extensa, apenas se cultiva, em média, 40 % da superfície total.

Tomando este número por limite máximo, por certo exagerado, da terra arável disponível, ficamos reduzidos a 5.500 milhões de hectares de terreno disponível para a produção de alimentos.

A manter-se a taxa de acréscimo actual, a Terra em menos dum século atingirá fatalmente o seu ponto de saturação. E nela viverá gente sem fé nem esperança, mas efervescente, lutando pela mera existência animal.

Bem sabemos que se argumenta com os possíveis progressos da agricultura, com o melhoramento dos meios de transporte e armazenagem dos alimentos, com a reorganização da propriedade, com a eficiência do esforço humano, com o tipo e quantidade dos alimentos necessários *per capita*, etc., etc.

Tudo isso são paliativos; a história progressa da civilização não nos dá o direito de supor uma revolução tão profunda num período de tempo tão curto.

* * *

Analiseemos agora o problema sob outro aspecto.

Como se repartem as diferentes raças na massa total da humanidade?

Em 1916, segundo os números publicados por East, o panorama da população mundial era o seguinte:

Raças	Pop. em milhões	Taxa de acr. anual p. 1000	Aumento anual, milhões	Por hab. número de hect:
Branços europeus	650	12.0	7.80	58
» não europeus	60	8.0	.48	87
Malaios e outras raças de pele acastanhada	420	2.5	1.05	278
Amarelos.	510	3.0	1.53	232
Negros	110	5.0	.55	139
Totais	1750		11.41	

As raças brancas aparecem assim superando numericamente quaisquer outras e a sua taxa de aumento é consideravelmente mais alta. Mais de dois terços do aumento anual da população humana pertence às raças brancas.

O perigo duma subversão da cultura ocidental por uma inundação das raças de cor não parece eminente.

Todavia, a queda brusca, que nos últimos anos se tem registado da natalidade na maior parte dos países europeus, queda que de forma alguma pode ser compensada pela diminuição da mortalidade, muda grandemente o aspecto da questão.

Segundo os elementos publicados no *Anuário estatístico de Portugal* (1931), os 8.910.640 hectares do território nacional (continente e ilhas), distribuem-se assim:

	Milhares de hect.	%
Cultivados	2 582	28.9
Incultos, mas prod.	2 073	23.3
Incultos, mas cultiváveis	4.025	45.2
Incultiváveis	231	2.6
	8.911	100.00

Êstes números provam bem quão longe nos encontramos do limite mínimo de terra cultivada — 1 hectare por habitante — indispensável para o povo se contentar com «uma dieta limitada e as pequenas comodidades materiais que constituem a norma corrente nas populações rurais da Europa».

Eles explicam também muita da miséria orgânica da nossa população, que necessariamente passa fome, o nosso baixo nível cultural, a assombrosa taxa da mortalidade infantil e geral e o descalabro formidável que a tuberculose provoca todos os anos.

Note-se que a população portuguesa, de facto, em 1 de Dezembro de 1930 era de 6.825.883 de almas, e que, por conseguinte, não corresponde a cada habitante mais de 0,37 dum hectare de terra cultivada, isto é, pouco mais dum terço do mínimo médio que se reputa indispensável a uma vida modesta e frugal.

E isto um país essencialmente agrícola, cujos recursos industriais são relativamente pequenos.

Note-se ainda que a nossa técnica agrícola está muito longe daquele estado florescente em que se encontra nos países cultos — a nossa produção por hectare de superfície cultivada é a menor da Europa, para todos os cereais — e far-se-há uma ideia clara das privações e extrema miséria a que o nosso povo tem estado condenado.

Tudo isto significa que em Portugal há muito se atingiu o estado de saturação populacional e que a vida nacional apenas poderá sair do estado de decadência e estagnação em que se encontra, quando forem entregues à produção os 4 milhões de hectares de terreno que o Anuário estatístico regista como susceptíveis de serem cultivados.

Note-se ainda que só então — e quando será isso? — se atingirá o mínimo indispensável (1 hectare por habitante) e que os terrenos que ainda se encontram incultos, embora sejam cultiváveis, são de inferior qualidade e que a técnica da nossa agricultura tem de ser notavelmente melhorada.

A prova indiscutível de termos há muito atingido o estado de saturação demográfica é-nos além disso revelada pelo movimento da emigração.

No decénio de 1910 a 1920, todo o acréscimo natural da população portuguesa — que montou a alguns centos de milhares de pessoas — se escoou desta maneira.

Mas esta válvula de segurança encontra-se presentemente fechada; os países para onde habitualmente emigravamos ou se recusam ferozmente a receber emigrantes analfabetos e de pequeno valor económico, ou se debatem inquietantemente numa crise económica tão forte que não oferecem atractivo nem garantia de successo.

Com efeito no decénio de 1920-1930 a população portuguesa aumentou de facto em cêrca de 800.000 almas!

A manterem-se as actuais condições económicas do mundo, e as restrições à emigração, não é fácil prever as conseqüências desastrosas que dos factos expostos advirão para a Nação portuguesa.

As colónias são o nosso único porto de salvamento, mas as dificuldades inerentes ao desenvolvimento duma corrente emigratória colonial intensa, suficientemente forte para absorver o volumoso caudal do nosso excedente demográfico, são enormes.

Que pensem bem na gravidade do momento todos os patriotas, que abatam os estandartes das suas ideologias políticas e sociais, para poderem bem apreciar, sem prejuízos de qualquer espécie o perigo que ameaça o futuro da Nação.

Mas o problema demográfico do momento que passa, não é apenas grave no seu aspecto quantitativo.

As estatísticas mais recentes provam a existência em todos os países cultos de taxas de natalidade diferenciais entre os vários estratos da Sociedade. O que é sobretudo grave, sob o ponto de vista da estrutura das populações atingidas, é que a natalidade diferencial afecta principalmente as classes dirigentes e os elementos de maior valor moral, intelectual, técnico e social.

Reconhecido o carácter hereditário, indiscutível, das aptidões e capacidades humanas, é fácil de profetizar o triste futuro a que estamos necessariamente condenados, se não se adotarem medidas sociais capazes de sustarem a queda para o abismo! E, se nos mantivermos insensíveis à sua clara evidência, não nos teremos de admirar se num futuro bem próximo — se por acaso nos não encontramos já em tal situação — as classes dirigentes não estiverem à altura dos problemas que tem de resolver.

A taxa geral da natalidade portuguesa baixou de 33.60 per mil habitantes, em 1920, para 29.67, em 1930 —. Quais foram os estratos populacionais atingidos?

E' natural, por várias razões, que seria impossível neste momento analisar, que sejam, como de resto em todos os países cultos, as de maior valor social.

A gravidade do perigo impõe o estudo objectivo da questão.

A's Universidades compete êsse estudo; e o Estado, na defesa dos mais altos interesses nacionais, não lhes deve regatear os meios materiais, que são avultados, para isso. As reformas sociais profundas, que se desenham no mundo culto da actualidade, teem de revestir carácter eugénico.

O exemplo está dado.

O actual govêrno alemão decretou uma política administrativa francamente baseada e determinada por princípios eugénicos.

«A questão — como diz Paul Popenhoe — está posta em termos tais que nenhuma Nação, nenhum Povo, pode ignorar».

Podem discutir-se promenores, pode discordar-se de certos processos, mas o que ninguém pode contestar é a seguinte afirmação do Hitler:

«Numa época em que as raças se estão intoxicando a si próprias, o Estado que devote os seus cuidados aos seus melhores elementos étnicos dominará um dia o Mundo».

Longe de nós idéas imperialistas: o que afirmamos é simplesmente a necessidade duma *revalorização nacional*.

Que a Nação portuguesa seja eterna e os seus filhos valores mentais e morais dignos de respeito e consideração no conceito das Nações cultas.

DOUTOR EUSÉBIO TAMAGNINI.

Contribuição para o estudo das águas sulfúreas portuguesas

Método para estabelecer a composição iónica das águas minerais.
Verificação do resultado das análises.

Em 1933 publicámos nesta Revista, vol. III, n.º 3, um artigo intitulado «*Expressão do resultado da análise das águas minerais*», no qual criticámos a forma como tem sido expressa a composição das nossas águas minerais, e expusemos o método de Hintz e Grünhut, aplicando-o a alguns casos particulares.

No método referido, partimos do valor da diferença, $d = S_1 - S_2$, entre a soma dos milivales correspondentes aos catiões e a mesma soma correspondente aos aniões, quando são postos de parte os ácidos fracos, e dos valores das concentrações totais, expressas em milimoles, destes ácidos: $C = [CO_2]$ total, $S = [H_2S]$ total, $Si = [H_2SiO_3]$ total, referindo nos agora apenas aos ácidos cujas concentrações tem valores mais importantes.

Estabelecida a composição iónica da água, a que critérios podemos recorrer para verificar a exactidão da análise? Lembrou-nos deduzir da composição estabelecida o valor de p_H e compará-lo com o determinado directamente. Poderíamos proceder da mesma forma com o valor da *alcalinidade*. É evidente que não podemos encontrar exactamente os mesmos valores, quer de p_H , quer da *alcalinidade*, visto que nas análises químicas há erros inevitáveis e o método de Hintz e Grünhut se funda em hipóteses justificáveis, mas onde há arbitrariedade, e na aplicação da lei da acção de massa que, quantitativamente, não conduz a resultados exactos, mas apenas aproximados. Deve haver, porém, se a análise é bem feita e o método aceitável, concordância entre os valores considerados, dentro de limites razoáveis.

No pequeno número de casos a que aplicámos o método,

excepto na água do Carvalho, encontramos certa concordância entre os valores deduzidos de p_H e da alcalinidade, e os determinados directamente.

No estudo que agora fizemos de um grande número de águas sulfúreas, verificamos, porém, que não existe geralmente tal concordância. Entre os valores de p_H , deduzidos e determinados directamente, encontramos diferenças que vão de 0,08 a 2,43, como se vê no quadro que segue. Os valores de p_H foram determinados nas nascentes pelo assistente de Química da Universidade de Coimbra, A. Viana de Lemos; o método que seguiu e os resultados obtidos são o objecto dum trabalho especial.

Qual será a causa desta discordância? Provirá da falta de rigor das análises ou de imperfeições do método de Hintz e Grünhut?

Para avaliarmos o efeito dos erros cometidos na análise no valor de p_H deduzido, consideremos, por exemplo, a água de S. Pedro do Sul (Pinto Basto — *loc. cit.* pág. 31).

Suponhamos que na determinação das concentrações iónicas, pondo de parte os ácidos fracos, se cometem erros de 2% e que todos estes erros se somam na determinação de d . Em vez de $d = 2,897$ seja $d = 3,012$. É fácil vêr que a variação de p_H , que designaremos por Δp_H , é

$$\Delta p_H = + 0,16.$$

Suponhamos agora que cometemos na determinação de C um erro de 5%. Em vez de $C = 2,458$, seja $C = 2,335$. Será

$$\Delta p_H = + 0,52.$$

Se o erro cometido fôr apenas de 1%, será

$$\Delta p_H = + 0,17.$$

Consideremos agora o caso da variação de temperatura. Suponhamos que se passa da temperatura de 50°, a que se referem os números anteriores, para a temperatura de 25°. A constante de hidrolise do ácido carbónico passa de $K = 1$ para $K = 0,2$. A variação do valor de p_H será

$$\Delta p_H = + 0,74.$$

Principais águas sulfúreas portuguesas

Água sulfúrea	p_{H_2} det. directa- mente	p_{H_2} cal- culado	Diferença	D	S	[H ₂ S] livre
Arsenal	?	6,22			2,372	
Monte Real	7,26	6,47	- 0,79	+ 1,692	0,120	0,060
Caldas da Rainha	7,43	7,07	- 0,36	+ 0,803	0,217	0,093
Alcaçarias do Duque	7,59	8,84	+ 1,25	- 0,433	0,004	0,001
Felgueira (n. fria)	7,77	9,77	+ 2,00	- 0,835	0,017	0,005
Monchique (S. João)	?	8,05			0,004	0,0004
Taipas (b. novo)	7,85	8,68	+ 0,83	- 0,083	0,051	0,012
Felgueira (n quente)	7,91	9,51	+ 1,60	- 0,641	0,035	0,008
Alcafache (bica)	8,04					
Gestal	8,07	9,53	+ 1,46	- 0,456	0,291	0,062
Castanheiros (Eirôgo)	8,11					
Caldas da Saude	8,14	8,77	+ 0,63	+ 0,163	0,424	0,042
S. Jorge	8,16					
Murtas	8,18	10,33	+ 2,15	- 0,761	0,030	0,003
Taipas (b. velho)	8,24	8,32	+ 0,08	+ 0,085	0,116	0,011
Alcafache (banho)	8,24					
Tôrre	8,27	9,03	+ 0,76	- 0,182	0,798	0,060
Carvalho (leprosos)	8,27	10,70	+ 2,43	- 1,948	0,160	0,012
S. Pedro do Sul (27°)	8,30	9,28	+ 0,98	- 0,106	0,155	0,012
S. Vicente	8,34	9,31	+ 0,97	- 0,305	0,903	0,068
Medico	8,40	10,23	+ 1,83	- 1,165	0,295	0,015
Moledo (L. 30)	8,42	9,59	+ 1,17	- 0,403	0,149	0,007
Moledo (L. 28)	8,43	9,66	+ 1,23	- 0,456	0,091	0,004
Canavezes (f. principal)	8,46	9,64	+ 1,18	- 0,426	0,197	0,009
Padreiros	8,51	10,36	+ 1,85	- 2,374	0,151	0,007
Mourisco	8,53	10,25	+ 1,72	- 1,238	0,324	0,014
Arêgos (Ribeiro)	8,54	9,15	+ 0,61	- 0,693	0,170	0,008
Arêgos (f. Figueira)	8,58					
Rio	8,61	10,28	+ 1,67	- 1,297	0,317	0,011

O quadro que apresentamos mostra-nos que as discordâncias entre o valor de p_{H_2} deduzido e o determinado directamente são geralmente muito maiores do que as diferenças que calculamos nos exemplos dados.

Nas análises das nossas águas não tem havido outro critério de verificação além do da alcalinidade: a alcalinidade deduzida

é igual à determinada directamente. Mas, como a expressão do resultado da análise, na parte que diz respeito aos ácidos fracos, se consegue a partir do valor da alcalinidade determinada experimentalmente (P. Basto, lugar cit. pág. 7), decerto a alcalinidade deduzida será igual á observada.

Há sempre maneira de fazer com que a diferença d , entre a soma dos milivales dos catiões e a soma dos milivales dos aniões seja igual a zero, embora nos valores de d , C, S ou Si haja erros importantes. O ácido carbónico total pode distribuir-se de varias maneiras entre o ácido livre, bicarbonato-ião e carbonato-ião, e ainda resta o recurso do ácido silícico total, que se pode supor livre ou distribuido entre o ácido livre e o silicato-ião. A distribuição é feita de modo que se realize a igualdade das alcalinidades, e, portanto, esta realiza-se mesmo que na análise tenha havido erros grosseiros.

É necessário que haja um critério para verificar a exactidão da análise. Do estado em que supomos existirem na solução os ácidos fracos, depende o valor de p_H . O valor de p_H calculado deverá coincidir com o determinado experimentalmente.

Foi a este critério, como já dissemos, que, no nosso artigo referido, submetemos as análises de algumas das nossas águas. Sendo os resultados das análises expressos como teem sido, chega-se, como mostramos, a consequências inadmissíveis na teoria iónica. Exprimindo esses resultados pelo método de Hintz e Grünhut, o critério que propuzemos é satisfeito nalguns casos; mas, como agora verificamos, não é geralmente satisfeito, havendo discordâncias importantes.

Como os resultados das análises das nossas águas não foram submetidos, que nos conste, a nenhum critério seguro de verificação, não devemos pôr de parte a existência de faltas e erros, embora esteja assegurada a pericia dos analistas.

Os antigos métodos de verificação nada nos dizem a respeito dos aniões. O critério dos sulfatos (evaporação da água com um excesso de ácido sulfúrico) sòmente permite fazer a verificação dos catiões; o critério da alcalinidade, pouco rigoroso, exige o estudo prévio do estado dos ácidos fracos, o que sòmente é possível recorrendo à teoria iónica; o critério da alcalinidade restrita, que não é geralmente applicável, sòmente nos permite verificar as dosagens dos catiões; a pesagem do residuo da evaporação nada nos diz também.

É certo que o método de Hintz e Grünhut sòmente conduz a resultados aproximados; e, portanto, podemos atribuir ás suas imperfeições alguma discordância entre os valores de p_H ou da alcalinidade. Não nos parece, porém, razoável, em águas de tão baixa concentração iónica, como as que consideramos, atribuir sòmente a essas imperfeições tão grandes discordâncias.

Depois de estabelecido o método considerado, tem sido feitas muitas determinações experimentais que se relacionam com o problema a resolver. Fundados nestas determinações, imaginamos um outro método de distribuição dos ácidos fracos e verificação dos resultados das análises. Êste método, que seguidamente vamos expor, leva-nos também a discordâncias importantes.

* * *

O método que propomos baseia-se nas curvas de neutralização dos ácidos fracos. É um método gráfico, muito menos trabalhoso do que o de Hintz e Grünhut.

As curvas de neutralização dos ácidos carbónico, bórico e silícico estão bem estudadas. As curvas que apresentamos foram tiradas do livro de Britton — *Hydrogen Ions*, 2.^a edição, págs. 159 e 466.

Não encontramos a curva referente ao ácido sulfídrico. Calculamo-la seguindo o caminho conhecido, exposto, por exemplo, por Kolthoff — *Die Massanalyse*, 1.^o parte.

Consideremos uma solução decimolar de ácido sulfídrico. A primeira constante de dissociação do ácido é $k_1 = 5,7 \times 10^{-8}$; e a segunda é $k_2 = 1,2 \times 10^{-15}$. Considerando o ácido sulfídrico como monoácido, o valor da concentração hidrogeniónica na solução considerada será (Kolthoff, *loc. cit.*)

$$[H^+] = \sqrt{k_1 a}$$

designando por a a concentração total do ácido. No nosso caso é $a = 0,1$. Teremos

$$p_H = -1/2 \log k_1 - 1/2 \log a = 4,12.$$

Suponhamos agora que à solução decimolar do ácido sulfídrico juntamos, pouco a pouco, uma solução decinormal de soda cáustica. O valor de p_H da solução resultante, continuando a

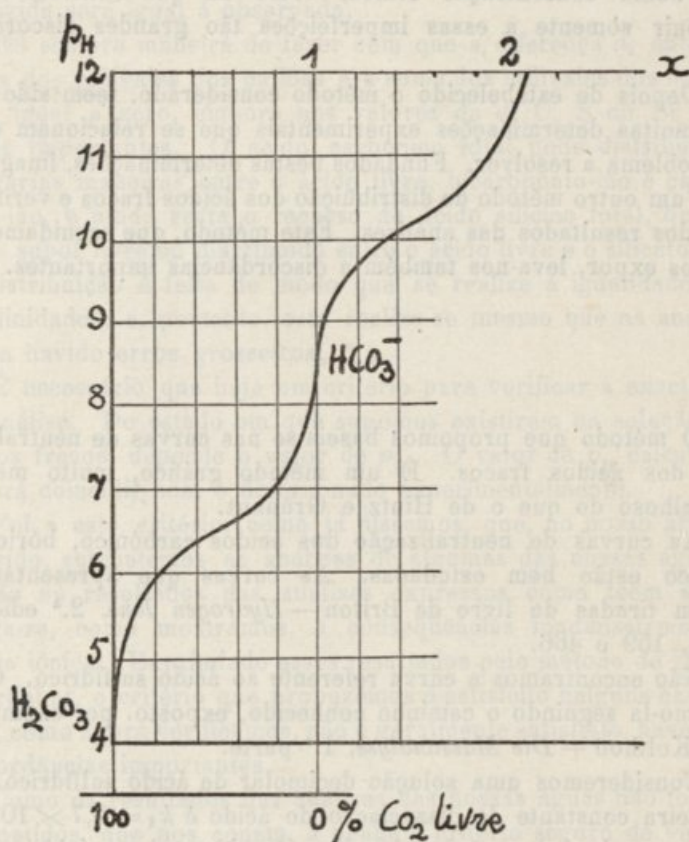


FIG. 1

x — equivalentes de NaOH para 1 mole de H_2CO_3

considerar o ácido como mono-ácido, é dado pela expressão (Kolthoff, *loc. cit.*, pág. 30).

$$p_H = -\log k_1 - \log a + \log b,$$

designando por b a concentração total do sal formado, NaHS.

Suponhamos que a 100 c. c. de H_2S 0,1 *m* juntamos 5 c. c. de NaOH 0,1 *n*, será

$$p_{\text{H}} = -\log k_1 + \log b/a = 7,24 + \log 5/95 = 5,97.$$

Se, ao mesmo volume da solução do ácido sulfídrico juntarmos 10 c. c. de NaOH 0,1 *n*, será

$$p_{\text{H}} = 6,29.$$

Juntando 50 c. c. de NaOH 0,1 *n*, será

$$p_{\text{H}} = 7,24.$$

Juntando 90 c. c., vem

$$p_{\text{H}} = 8,19;$$

sendo 99 c. c., vem

$$p_{\text{H}} = 9,23;$$

e, sendo 99,9 c. c., vem

$$p_{\text{H}} = 10,23.$$

Se juntarmos volumes iguais das duas soluções, obtemos uma solução de NaHS cujo valor de p_{H} , considerando o ácido sulfídrico como biácido, é dado pela expressão (Kolthoff, *loc. cit.*, pág. 32).

$$p_{\text{H}} = 1/2 \log k_1 - 1/2 \log k_2,$$

donde

$$p_{\text{H}} = 11,08.$$

Com os valores calculados construímos a curva que apresentamos. Esta curva deve representar duma forma muito aproximada o que realmente se passa.

* * *

Consideremos uma água mineral, por exemplo, a água de S. Pedro do Sul. A análise deu

$\text{C} = 2,458$, $\text{S} = 0,155$, $\text{Si} = 1,232$ e $p_{\text{H}} = 8,30$, a 27° .

A curva de neutralização do ácido carbónico mostra-nos que, sendo $p_H = 8,30$, o sistema em equilíbrio

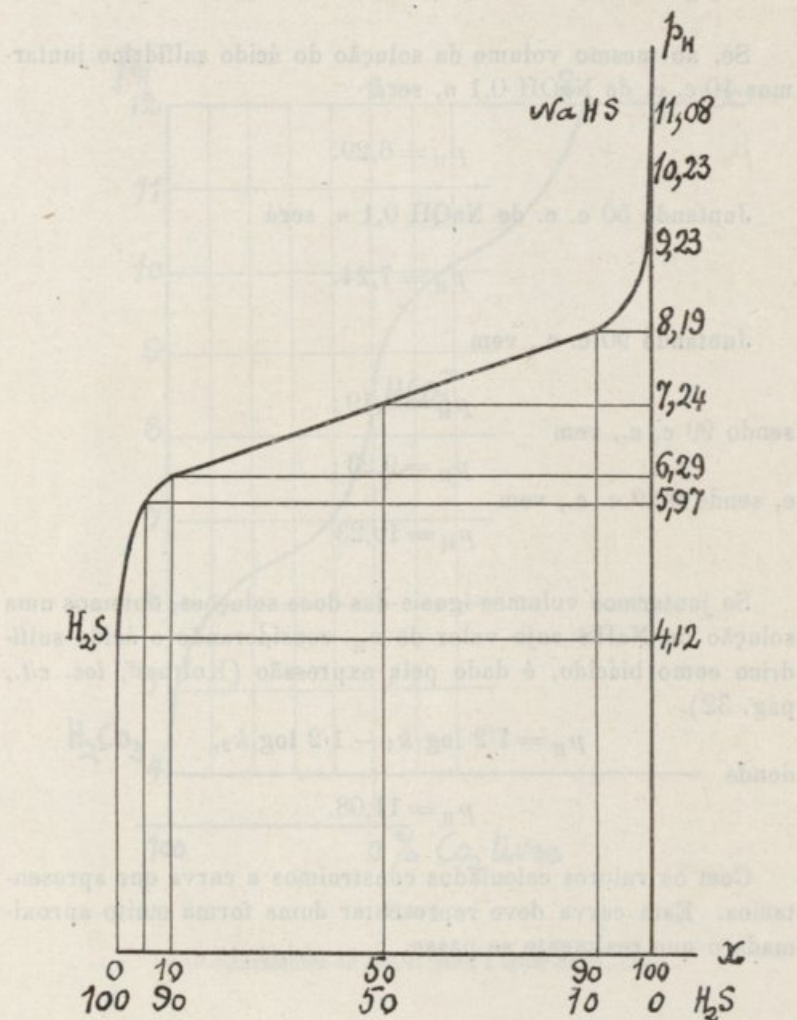
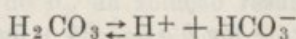


FIG. 2

100 c. c. de $H_2S \text{ } m/10 + x \text{ c. c. de } NaOH \text{ } n/10$

está praticamente todo deslocado para direita. Devemos, portanto, supor

$$[CO_2] \text{ livre} = 0 \quad \text{e} \quad [HCO_3^-] = 2,458.$$

Os colchetes [] representam milimoles e os colchetes { } representam milivales.

A curva de neutralização do ácido sulfídrico mostra-nos que, sendo $p_H = 8,30$, no sistema em equilíbrio

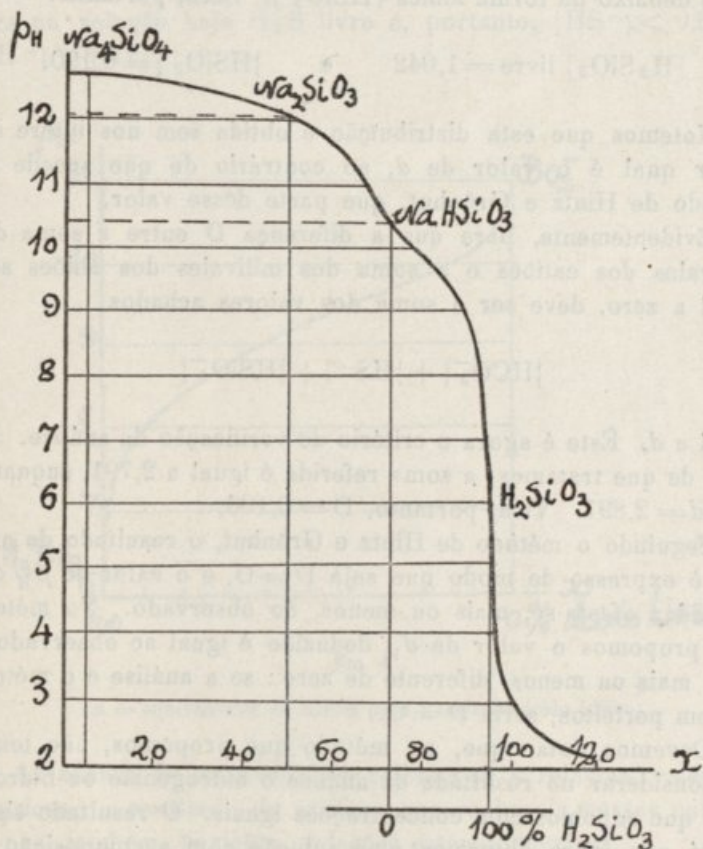
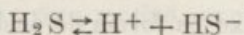


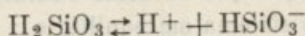
FIG. 3

100 c. c. de uma solução 0,0929_n de NaOH e 0,0222_n
de SiO₂ + x c. c. de HCl 0,0973_n

7,5% de S está debaixo da forma de ácido livre e a parte restante debaixo da forma de hidrosulfureto-ião. Será, portanto:

$$[H_2S] \text{ livre} = 0,012 \quad \text{e} \quad \{HS^-\} = 0,143.$$

A curva referente ao ácido silícico da mesma forma nos diz que no sistema em equilíbrio

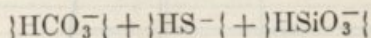


11/13 de Si está debaixo da forma de ácido livre e a parte restante debaixo da forma iónica (HSiO_3^-). Será, portanto :

$$[\text{H}_2\text{SiO}_3] \text{ livre} = 1,042 \quad \text{e} \quad \{\text{HSiO}_3^-\} = 0,190.$$

Notemos que esta distribuição é obtida sem nos interessar saber qual é o valor de d , ao contrário do que sucede no método de Hintz e Grünhut, que parte desse valor.

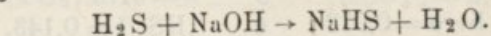
Evidentemente, para que a diferença D entre a soma dos milivales dos catiões e a soma dos milivales dos aniões seja igual a zero, deve ser a soma dos valores achados



igual a d . Êste é agora o critério de verificação da análise. No caso de que tratamos, a soma referida é igual a 2,791, enquanto que $d = 2,897$. Virá, portanto, $D = 0,106$.

Seguindo o método de Hintz e Grünhut, o resultado da análise é expresso do modo que seja $D = 0$, e o valor de p_{H} que se deduz afasta-se, mais ou menos, do observado. No método que propomos o valor de d_{H} deduzido é igual ao observado, e D é, mais ou menos, diferente de zero: se a análise e o método fôssem perfeitos, seria $D = 0$.

Devemos notar que, no método que propomos, não temos de considerar no resultado da análise o hidrogenião ou hidroxilião, que supomos com concentrações iguais. O resultado significará que, para obtermos uma solução com a composição da água mineral, devemos misturar os iões considerados na proporção indicada. Consideremos, para melhor nos fazermos entender, a mistura de 100 c. c. de H_2S m com 100 c. c. de NaOH $0,1 n$. Nós dizemos que nesta mistura não há H_2S livre, mas apenas o ião HS^- . É evidente que esta afirmação somente é verdadeira debaixo do ponto de vista estequiométrico; supomos que se dá a reacção



Mas, de facto, devido à hidrólise do hidrosulfureto, na solução existirá ácido livre e a concentração do hidroxilião será superior à do hidrogenião. Para obter a solução resultante, basta, porém, juntar os iões Na^+ e HS^- em quantidades equivalentes, de modo que na solução resultante as concentrações de cada um sejam 0,05 n. Por êste motivo, exprimimos a composição desta solução dizendo que $\{\text{Na}^+\} = 0,05$ e $\{\text{HS}^-\} = 0,05$, embora na solução haja H_2S livre e, portanto, $\{\text{HS}^-\} < 0,05$ e $\{\text{OH}^-\} > \{\text{H}^+\}$.

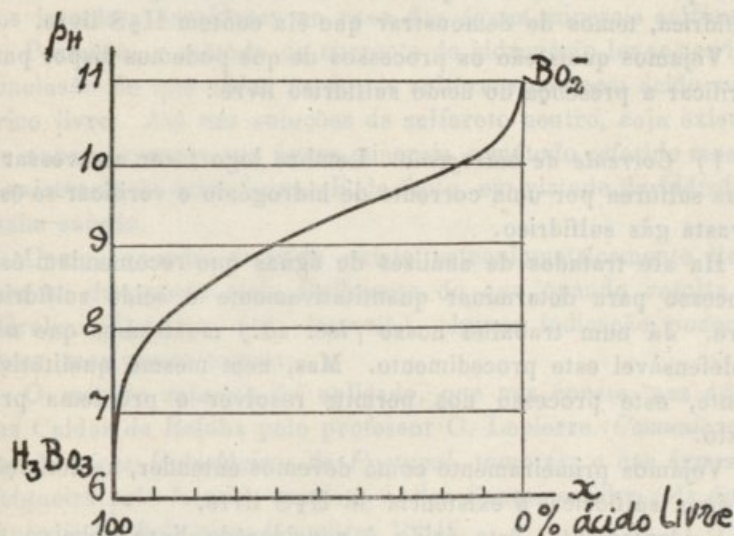


FIG. 4

x = equivalentes de NaOH para 1 mole de ácido bórico

As curvas de neutralização referem-se a relações estequiométricas; o resultado da análise, que se baseia nessas curvas, dá-nos, também, portanto, relações estequiométricas.

* * *

Hintz e Grünhut dão a seguinte definição de *águas sulfúreas* (*Handbuch der Balneologie* — Dietrich e Kaminer. Vol. 1, pág. 177):

« São águas que contêm hidrosulfureto-ião, algumas vezes tiosulfato-ião e muito freqüentemente também ácido sulfídrico

livre, em quantidades tais que um quilograma de água contém, pelo menos, 0,001 gr. de enxofre doseavel pelo iodo».

Os mesmos hidrologistas devem assim as águas sulfúreas :

- 1) Águas sulfúreas no sentido mais restrito, que não contem nem CO_2 livre nem H_2S livre (não dissociado);
- 2) Águas sulfúreas sulfídricas, que contem H_2S livre e também, com raríssimas excepções, CO_2 livre.

A denominação de *águas sulfídricas* é geralmente dada ás águas sulfúreas que contem ácido sulfídrico livre. Portanto, para podermos afirmar que uma determinada água sulfúrea é sulfídrica, temos de demonstrar que ela contem H_2S livre.

Vejamos quais são os processos de que podemos dispor para verificar a presença do ácido sulfídrico livre :

- 1) *Corrente de hidrogénio*. Lembra logo fazer atravessar a água sulfúrea por uma corrente de hidrogénio e verificar se este arrasta gás sulfídrico.

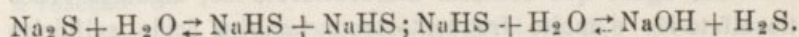
Ha até tratados de análises de águas que recomendam este processo para determinar quantitativamente o ácido sulfídrico livre. Já num trabalho nosso (*loc. cit.*) mostramos que não è defensável este procedimento. Mas, nem mesmo qualitativamente, este processo nos permite resolver o problema proposto.

Vejamos primeiramente como devemos entender, na definição de água sulfídrica, a existencia de H_2S livre.

Evidentemente, este ácido é considerado livre debaixo do ponto de vista estequiométrico.

Se, a uma solução de hidrosulfureto de sódio juntarmos outra de ácido sulfídrico, este fica existindo, na solução resultante, em liberdade. Se juntarmos duas soluções, uma de sulfureto neutro de sódio e outra de ácido sulfídrico, em quantidades quimicamente equivalentes, estequiométricamente, não há ácido livre na solução resultante, mas sim apenas hidrosulfureto de sódio. Se a um certo volume de H_2S 0,1 *m* juntarmos o volume duplo NaOH 0,1 *n*, na solução resultante existe apenas, estequiométricamente, o sulfureto neutro Na_2S .

Mas, em virtude da hidrolise dos sulfuretos, há sempre, nas soluções destes, ácido sulfídrico livre :



Se fizermos passar através da solução do hidrosulfureto uma corrente de hidrogénio, liberta-se gás sulfídrico, embora mais lentamente do que no caso de o hidrogénio atravessar uma solução onde o ácido exista estequiometricamente livre (Desgrez, Lescoeur e Mlle Manjean, C. R., 1926, 2.º semestre t. 183, n.º 14). Os autores citados verificaram que, no caso de uma solução 0,02 n de NaHS, no fim de 10 minutos se liberta 8% de S, e, no fim de 7 horas, 50%; no caso de uma solução de Na₂S, a libertação de gás sulfídrico ainda se realiza, mas é muito mais lenta. Este último caso não é, porém, como veremos, o que nos interessa considerar no caso das águas minerais sulfúreas.

Portanto, o método da corrente de hidrogénio levar-nos-ia à conclusão de que tôdas as águas sulfúreas contem ácido sulfídrico livre. Até nas soluções de sulfureto neutro, cuja existência nunca supomos nas águas minerais, o método referido mostra a existência de ácido livre. E de facto, em virtude da hidrolise, assim succede.

Como, quando o ácido existe estequiometricamente livre, este se desprende mais facilmente do que quando resulta da hidrolise (Desgrez, etc., *loc. cit.*), alguma indicação podemos obter, mas pouco segura.

O método referido foi aplicado, que nos conste, nas águas das Caldas da Rainha pelo professor C. Lepierre (*Comunicações dos Serviços Hidrológicos de Portugal*, tomo 1); e nas águas da Felgueira pelo falecido analista J. dos Santos e Silva (*As águas minerais da Felgueira*, Coimbra, 1884).

Chega o primeiro analista à conclusão de que 50% do ácido sulfídrico da água das Caldas da Rainha está livre, e o segundo concluiu que está livre todo o ácido sulfídrico das águas da Felgueira. Criticaremos adiante estes resultados.

2) *Método de Hintz e Grünhut.* Estes hidrologistas admitem que uma água sulfúrea contém ácido sulfídrico livre quando é $d < C + S$, ou quando, sendo $d > C + S$, fôr $d' < C + S$, representando por d' a diferença entre d e a soma das concentrações dos ácidos bórico e arsenoso.

Este último caso não se verifica nunca nas nossas águas. Nestas haverá, portanto, ácido sulfídrico livre quando fôr $d < C + S$. A concentração do ácido livre determina-se fazendo uso das expressões conhecidas (Pinto Basto, *loc. cit.*). É este

o método indicado por Treadwell no seu bem conhecido tratado de Análise Química.

Aplicando este método às águas sulfúreas portuguesas, cujas análises conhecemos, chega-se à conclusão, como adiante mostraremos, de que são sulfídricas as seguintes :

	[H ₂ S] livre	}HS-}
Arsenal	2,063	0,309
Monte Real	0,094	0,026
Caldas da Rainha	0,105	0,112
Monchique (S. João)	0,0004	0,0036
Taipas (Banho velho)	0,005	0,101
Caldas da Saude	0,009	0,415

O resultado a que se chega aplicando o método da corrente de hidrogénio concorda sensivelmente com o agora obtido no caso das águas das Caldas da Rainha. As águas da Felgueira, onde Santos Silva, empregando o primeiro método, concluiu que todo o sulfídrico estava livre, não devem ser consideradas sulfídricas, segundo o método de Hintz e Grünhut.

Seguindo este método, a classificação de uma água em sulfídrica ou não sulfídrica depende dos valores de d , C e S . Os erros cometidos na análise podem, portanto, influir na classificação.

3) *Curva de neutralização do ácido sulfídrico.* Conhecendo o valor de p_H duma água mineral sulfúrea, o exame da curva de neutralização do ácido sulfídrico mostra-nos logo, independentemente do resultado da análise, se a água é ou não sulfídrica e qual a percentagem do ácido total que existe no estado livre.

Examinando a curva que apresentamos, calculada com o possível rigor, chegamos à conclusão de que, visto o valor de p_H das nossas águas sulfúreas ser inferior a 9, todas estas águas devem ser consideradas sulfídricas. Em todas deve haver, estequiometricamente, ácido sulfídrico livre, embora nas de p_H mais elevado a sua percentagem relativamente ao ácido sulfídrico total seja muito pequena. O valor de p_H da maior parte das nossas águas minerais sulfúreas está compreendida entre 8 e 9; a concentração do ácido sulfídrico livre é, portanto, como mostra o gráfico, geralmente inferior a 10% da concentração total.

No caso da água das Caldas da Rainha, o valor p_H leva-nos

à conclusão de que 43% do ácido sulfídrico está livre. Este resultado não difere muito daquele a que se chega nos métodos anteriores. No caso da água da Felgueira, os valores de p_H levam-nos à conclusão de que na nascente fria há livre 28,5% e na nascente quente 22% do ácido sulfídrico. Este resultado está mais em harmonia com o encontrado pelo método da corrente de hidrogénio do que pelo método de Hintz e Grünhut. E o facto de Santos Silva ter encontrado uma quantidade maior de ácido livre pode ser explicado pelo resultado das experiências já referidas de Desgrez, etc.

Julgamos que este método é que permite chegar a resultados mais seguros. É independente do resultado das análises; a sua exactidão depende do rigor com que foi construída a curva de neutralização do ácido sulfídrico e da aplicabilidade da lei da acção de massa no caso das águas minerais. Parece-nos que estas condições são suficientemente satisfeitas; as constantes de dissociação do ácido sulfídrico estão bem determinadas e as águas consideradas têm quasi todas concentração iónica muito pequena. Os resultados obtidos devem ser muito aproximados.

* * *

Vamos, seguidamente, para cada uma das águas sulfúreas cujas análises conhecemos, indicar os resultados a que se chega aplicando o método de Hintz e Grünhut e aquele que propomos.

Consideramos as águas pela ordem dos valores de p_H , determinados por Viana de Lemos nas nascentes.

Arsenal

Análise do Dr. Agostinho Vicente Lourenço (*Águas minerais de Portugal*, Alfredo Luiz Lopes, pág. 145).

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 10,455, \quad C = 30,465, \quad S = 2,372, \quad Si = 0,222$$

É

$$d < C + S$$

e, portanto, a água é sulfídrica.

Calcula-se:

$$\begin{array}{r} [\text{CO}_2] \text{ livre} = 20,319 \\ [\text{H}_2\text{S}] \text{ livre} = 2,063 \\ [\text{H}_2\text{SiO}_3] \text{ livre} = 0,222 \end{array} \quad \begin{array}{r} \{\text{HCO}_3^-\} = 10,140 \\ \{\text{HS}^-\} = 0,309 \\ \hline 10,456 \end{array}$$

Deduz-se

$$p_{\text{H}} = 6,22.$$

Monte Real

(Fonte n.º 1)

Análise de C. Lepierre, publicada pela empresa exploradora.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2.176; \quad C = 4,546, \quad S = 0,120, \quad \text{Si} = 0,243$$

E'

$$d < C + S$$

e, portanto, a água é sulfídrica.

Calcula-se:

$$\begin{array}{r} [\text{CO}_2] \text{ livre} = 2,396 \\ [\text{H}_2\text{S}] \text{ livre} = 0,094 \\ [\text{H}_2\text{SiO}_3] \text{ livre} = 0,243 \end{array} \quad \begin{array}{r} \{\text{HCO}_3^-\} = 2,150 \\ \{\text{HS}^-\} = 0,026 \\ \hline 2,176 \end{array}$$

Deduz-se:

$$p_{\text{H}} = 6,47$$

O valor de p_{H} determinado directamente é 7,26. Há, portanto, uma diferença igual a - 0,79.

Método gráfico

$$p_{\text{H}} = 7,26, \text{ a } 22^\circ$$

Os gráficos dão:

$$\begin{array}{r} [\text{CO}_2] \text{ livre} = 4,5/27 \quad C = 0,757 \\ [\text{H}_2\text{S}] \text{ livre} = 50\% \quad S = 0,060 \\ [\text{H}_2\text{SiO}_3] \text{ livre} = 12/13 \quad \text{Si} = 0,224 \end{array} \quad \begin{array}{r} \{\text{HCO}_3^-\} = 3,789 \\ \{\text{HS}^-\} = 0,060 \\ \{\text{HSiO}_3^-\} = 0,019 \\ \hline 3,868 \end{array}$$

Será

$$D = 3,868 - d = + 1,692.$$

Caldas da Rainha

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 5,652, \quad C = 7,096, \quad S = 0,217, \quad Si = 0,297$$

E'

$$d < C + S$$

e, portanto, a água é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 1,556	}HCO ₃ ⁻ { = 5,540
[H ₂ S] livre = 0,105	}HS ⁻ { = 0,112
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,297	5,652

Deduz-se:

$$p_H = 7,07.$$

O valor de p_H determinado directamente é 7,43. Há, portanto, uma diferença igual a - 0,36.

Método gráfico

$$p_H = 7,43, \text{ a } 22^\circ$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 3/27 C = 0,788	}HCO ₃ ⁻ { = 6,308
[H ₂ S] livre = 43 % Si = 0,274	}HS ⁻ { = 0,124
[H ₂ SiO ₃] livre = 12/13 Si = 0,274	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,023
	6,455

Será

$$D = 6,455 - d = + 0,603$$

Alcaçarias do Duque

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 4,190, \quad C = 4,013, \quad S = 0,004, \quad Si = 0,494$$

$$\text{É} \quad d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

$$\begin{array}{r} [\text{CO}_2] \text{ livre} = 0 \\ [\text{H}_2\text{S}] \text{ livre} = 0 \\ [\text{H}_2\text{SiO}_3] \text{ livre} = 0,494 \end{array} \quad \begin{array}{r} \} \text{HCO}_3^- \{ = 3,853 \\ \} \text{CO}_3^{2-} \{ = 0,320 \\ \} \text{HS}^- \{ = 0,004 \\ \} \text{OH}^- \{ = 0,013 \\ \hline 4,190 \end{array}$$

Deduz-se:

$$p_H = 8,84, \text{ a } 31^\circ.$$

O valor de p_H directamente determinado é 7,59 (Peres de Carvalho). Há, portanto, uma diferença igual a + 1,25.

Método gráfico

$$p_H = 7,59$$

Os gráficos dão:

$$\begin{array}{r} [\text{CO}_2] \text{ livre} = 2/27 C = 0,297 \\ [\text{H}_2\text{S}] \text{ livre} = 35\% S = 0,0014 \\ [\text{H}_2\text{SiO}_3] \text{ livre} = 12/13 Si = 0,456 \end{array} \quad \begin{array}{r} \} \text{HCO}_3 \{ = 3,716 \\ \} \text{HS} \{ = 0,0026 \\ \} \text{H}_2\text{SiO}_3 \{ = 0,038 \\ \hline 5,7566 \end{array}$$

Será

$$D = 3,7566 - d = -0,433.$$

Felgueira

(Nascente fria)

Análise de J. dos Santos e Silva.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,973, \quad C = 2,176, \quad S = 0,017, \quad Si = 0,756$$

$$\text{É} \quad d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,516
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 1,320
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,680	}HS ⁻ { = 0,017
	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,076
	}OH ⁻ { = 0,044
	2,975

Deduz-se

$$p_H = 9,77, \text{ a } 17^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 7,77. Há, portanto, uma diferença igual a + 2,00.

Método gráfico

$$p_H = 7,77, \text{ a } 27^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 5% C = 0,109	}HCO ₃ ⁻ { = 2,067
[H ₂ S] livre = 28,5% S = 0,005	}HS ⁻ { = 0,012
[H ₂ SiO ₃] livre = 12/13 Si = 0,697	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,059
	2,138

Será

$$D = 2,138 - d = - 0,835.$$

Monchique

(S. João)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,746, \quad C = 2,825, \quad S = 0,004, \quad Si = 0,238$$

É

$$d < C + S$$

e, portanto, a água é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0,0826	}HCO ₃ ⁻ { = 2,7424
[H ₂ S] livre = 0,0004	}HS ⁻ { = 0,0036
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,238	2,746

Deduz-se :

$$p_H = 8,05.$$

Taipas

(Banho novo)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 1,584, \quad C = 1,481, \quad S = 0,051, \quad Si = 0,462$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,438
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,086
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,462	}HS ⁻ { = 0,051
	}OH ⁻ { = 0,009
	1,584

Deduz-se

$$p_H = 8,68, \text{ a } 28^{\circ},7$$

O valor de p_H determinado directamente é 7,85. Há, portanto, uma diferença igual a + 0,83.

Método gráfico

$$p_H = 7,85, \text{ a } 22^{\circ}.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 1/27 C = 0,054	}HCO ₃ ⁻ { = 1,427
[H ₂ S] livre = 24% S = 0,012	}HS ⁻ { = 00,39
[H ₂ SiO ₃] livre = 12/13 Si = 0,427	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,035
	1,501

Será

$$D = 1,501 - d = -0,083.$$

Felgueira

(Nascente quente)

Análise de J. dos Santos e Silva.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 3,488, \quad C = 2,846, \quad S = 0,035, \quad Si = 0,848$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 2,309
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 1,074
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,848	}HS ⁻ { = 0,035
	}OH ⁻ { = 0,070
	3,488

Deduz-se:

$$p_H = 9,51, \text{ a } 32,5^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 7,91. Há, portanto, uma diferença igual a + 1,60.

Método gráfico

$$p_H = 7,91, \text{ a } 31,5^\circ.$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 1/27 C = 0,105	}HCO ₃ ⁻ { = 2,741
[H ₂ S] livre = 22% S = 0,008	}HS ⁻ { = 0,027
[H ₂ SiO ₃] livre = 11,8/13 Si = 0,769	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,079
	2,847

Será

$$D = 2,847 - d = - 0,641.$$

Gestal

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,708, C = 1,974, S = 0,291, Si = 0,710, [H_3BO_3] = 0,024$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,580
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,788
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,710	}HS ⁻ { = 0,291
[H ₃ BO ₃] livre = 0	}BO ₂ ⁻ { = 0,024
	}OH ⁻ { = 0,025
	2,708

Deduz-se :

$$p_H = 9,53, \text{ a } 15,6^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,07. Há, portanto, uma diferença igual a + 1,46.

Método gráfico

$$p_H = 8,07, \text{ a } 29^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0,5/27 C = 0,036	}HCO ₃ ⁻ { = 1,938
[H ₂ S] livre = 21,5 % S = 0,062	}HS ⁻ { = 0,229
[H ₃ SiO ₃] livre = 11,5/13 Si = 0,628	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,082
[H ₃ BO ₃] livre = 46,9/53,4 B = 0,021	}BO ₂ ⁻ { = 0,003
	2,252

Será

$$D = 2,252 - d = -0,456.$$

Caldas da Saude

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,347, \quad C = 1,943, \quad S = 0,424, \quad Si = 1,598$$

É

$$d < C + S$$

e, portanto, a água é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0,011	}HCO ₃ ⁻ { = 1,932
[H ₂ S] livre = 0,009	}HS ⁻ { = 0,415
[H ₂ SiO ₃] livre = 1,598	2,347

Deduz-se

$$p_H = 8,77, \text{ a } 26,5^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,14. Há, portanto uma diferença igual a + 0,63.

Método gráfico

$$p_H = 8,14, \text{ a } 25^\circ.$$

Os gráficos são:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,943
[H ₂ S] livre = 10% S = 0,042	}HS ⁻ { = 0,382
[H ₂ SiO ₃] livre = 11,5/13 Si = 1,413	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,185
	2,510

Será

$$D = 2,510 - d = + 0,163.$$

Murtas

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 1,608, \quad C = 0,749, \quad S = 0,030, \quad Si = 0,613$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 0,292
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,914
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,399	}HS ⁻ { = 0,030
	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,214
	}OH ⁻ { = 0,158
	1,608

Deduz-se

$$p_H = 10,33, \text{ a } 18^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,18. Há, portanto, uma diferença igual a + 2,15.

Método gráfico

$$p_H = 8,18, \text{ a } 26^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 0,749
[H ₂ S] livre = 10% S = 0,003	}HS ⁻ { = 0,027
[H ₂ SiO ₃] livre = 11,5/13 Si = 0,542	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,071
	0,847

Será

$$D = 0,847 - d = -0,761$$

Castanheiros (Eirógo)

A análise desta água, feita em 1883 por José Júlio Rodrigues, (*As águas minerais de Portugal* — Alfredo Luís Lopes, pág. 250), não está completa: não foi doseado o ácido carbónico total, e, portanto, não podemos determinar a acidez real. O resultado apresentado mostra, porém, que $d < C$ e $d < C + S$. Se há CO₂ livre, é $d < C$, e se há apenas o CO₂ indicado no resultado da análise, é $d = C$; em qualquer hipótese é $d < C + S$. Portanto, em face da análise, segundo Hintz e Grünhut, a água deve ser considerada sulfídrica, como faz Alfredo Luís Lopes.

Viana de Lemos achou $p_H = 8,21$, a 23° .

Taipas

(Banho velho)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 1,578, \quad C = 1,500, \quad S = 0,106, \quad Si = 0,443$$

É

$$d < C + S$$

e, portanto, a água é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0,023	}HCO ₃ ⁻ { = 1,477
[H ₂ S] livre = 0,005	}HS ⁻ { = 0,101
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,443	1,578

Deduz-se

$$p_H = 8,32.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,24. Há, portanto, uma diferença igual a + 0,08.

Método gráfico

$$p_H = 8,24, \text{ a } 27^\circ.$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,500
[H ₂ S] livre = 0,1 S = 0,011	}HS ⁻ { = 0,095
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,375	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,068
	1,663

Será

$$D = 1,663 - d = + 0,085.$$

Tôrre

Análise de A. J. Ferreira da Silva.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 4,027, \quad C = 2,995, \quad S = 0,798, \quad Si = 0,727$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 2,769
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,452
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,727	}HS ⁻ { = 0,798
	}OH ⁻ { = 0,008
	4,027

Deduz-se

$$p_H = 9,03, \text{ a } 17,7^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,27. Há, portanto, uma diferença igual a + 0,76.

Método gráfico

$$p_H = 8,27, \text{ a } 24^\circ.$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 2,995
[H ₂ S] livre = 7,5% S = 0,060	}HS ⁻ { = 0,738
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,615	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,112
	3,845

Será

$$D = 3,845 - d = -0,182$$

Carvalho

(Leprosos)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 3,420, \quad C = 1,160, \quad S = 0,160, \quad Si = 1,061$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 0,265
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 1,790
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,530	}HS ⁻ { = 0,160
	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,530
	}OH ⁻ { = 0,675
	3,420

Deduz-se

$$p_H = 10,7, \text{ a } 25^\circ,$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,27. Há, portanto uma diferença igual a + 2,43.

Método gráfico

$$p_H = 8,27, \text{ a } 25^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,160
[H ₂ S] livre = 7,5 0/0 S = 0,012	}HS ⁻ { = 0,148
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,897	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,164
	1,472

Será

$$D = 1,472 - d = -1,948.$$

S. Pedro do Sul

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,897, \quad C = 2,458, \quad S = 0,155, \quad Si = 1,232$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 2,197
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,521
[H ₂ SiO ₃] livre = 1,232	}HS ⁻ { = 0,155
	}OH ⁻ { = 0,024
	2,897

Deduz-se

$$p_H = 9,28, \text{ a } 25^\circ,$$

O valor de p_H directamente determinado é 8,30. Há, portanto, uma diferença igual a + 0,98.

Método gráfico

$$p_H = 8,30, \text{ a } 27^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 2,458
[H ₂ S] livre = 7,5 0/0 S = 0,012	}HS ⁻ { = 0,143
[H ₂ SiO ₃] livre = 11,13 Si = 1,042	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,190
	2,791

Será

$$D = 2,791 - d = -0,106.$$

S. Vicente

Análise de C. Lepierre.

Método de Grünhut

$$d = 4,363, \quad C = 3,054, \quad S = 0,903, \quad Si = 1,097$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 2,662
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,783
[H ₂ SiO ₃] livre = 1,097	}HS ⁻ { = 0,903
	}OH ⁻ { = 0,015
	4,363

Deduz-se

$$p_H = 9,31, \text{ a } 18^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,34. Há, portanto, uma diferença de + 0,97.

Método gráfico

$$p_H = 8,34, \text{ a } 21^\circ.$$

os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 3,054
[H ₂ S] livre = 7,5% S = 0,068	}HS ⁻ { = 0,835
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,928	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,169
	4,058

Será

$$D = 4,058 - d = - 0,305$$

Médico

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 3,206, \quad C = 1,571, \quad S = 0,295, \quad Si = 1,230, \quad B = 0,002$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ = 0,756
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ = 1,631
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,922	}HS ⁻ = 0,295
	}HSiO ₃ ⁻ = 0,308
	}BO ₂ ⁻ = 0,002
	}OH ⁻ = 0,214
	3,206

Deduz-se

$$p_H = 10,23 \text{ a } 25,0$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,4. Há, portanto, uma diferença de +1,83.

Método gráfico

$$p_H = 8,4 \text{ a } 26,5,0$$

Este valor é a média dos valores de p_H das duas águas que se misturam.

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ = 1,571
[H ₂ S] livre = 5% S = 0,015	}HS ⁻ = 0,280
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 1,040	}HSiO ₃ ⁻ = 0,190
[HBO ₂] livre = 80% B = 0,0016	}BO ₂ ⁻ = 0,0004
	2,0414

Será

$$D = 2,041 - d = -1,165$$

Moledo

(Lameiras 30)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,494, \quad C = 1,845, \quad S = 0,149, \quad Si = 0,677$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,453
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁼ { = 0,784
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,677	}HS ⁻ { = 0,149
	}OH ⁻ { = 0,108
	2,494

Deduz-se

$$p_H = 9,59, \text{ a } 39^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,42. Há, portanto, uma diferença igual a + 1,17.

Método gráfico

$$p_H = 8,42, \text{ a } 31^\circ.$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,845
[H ₂ S] livre = 5% S = 0,007	}HS ⁻ { = 0,142
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,573	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,104
	2,091

Será

$$D = 2,091 - d = - 0,403.$$

Moledo

(Lameiras 28)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

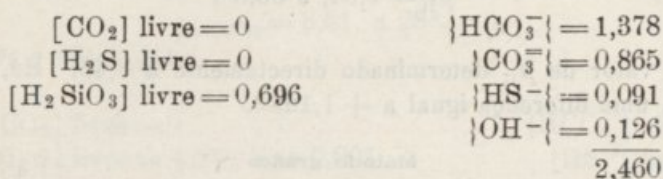
$$d = 2,460, \quad C = 1,811, \quad S = 0,091, \quad Si = 0,696$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :



Deduz-se

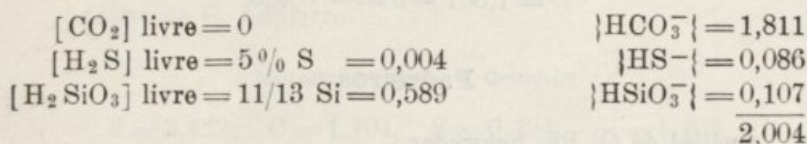
$$p_H = 9,66, \text{ a } 37^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,43. Há, portanto, uma diferença igual a + 1,23.

Método gráfico

$$p_H = 8,43, \text{ a } 32^\circ.$$

Os gráficos dão :



Será

$$D = 2,004 - d = - 0,456.$$

Canavezes

(Fonte principal)

Análise de C. Lepierre.

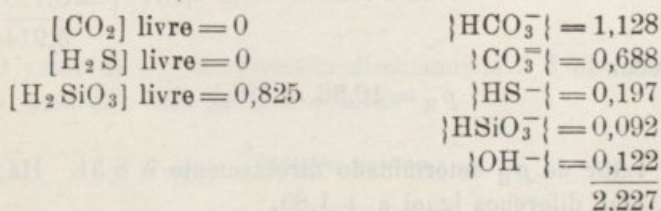
Método de Hintz e Grünhut

É $d = 2,227, C = 1,472, S = 0,197, Si = 0,917$

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :



Deduz-se

$$p_H = 9,64, \text{ a } 35,3^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,46. Há, portanto, uma diferença igual a +1,18.

Método gráfico

$$p_H = 8,46, \text{ a } 27^\circ.$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,472
[H ₂ S] livre = 4,5% S = 0,009	}HS ⁻ { = 0,188
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,776	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,141
	1,801

Será

$$D = 1,801 - d = -0,426.$$

Padreiros

Análise de G. Ph. Schweder.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 5,914, \quad C = 3,300, \quad S = 0,151, \quad Si = 0,624$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,225
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 4,150
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,406	}HS ⁻ { = 0,151
	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,218
	}OH ⁻ { = 0,170
	5,914

Deduz-se

$$p_H = 10,36, \text{ a } 18^\circ,5.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,51. Há, portanto, uma diferença igual a +1,85.

Método gráfico

$$p_H = 8,51, \text{ a } 28^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 3,300
[H ₂ S] livre = 4,5% S = 0,007	}HS ⁻ { = 0,144
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,528	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,096
	3,540

Será

$$D = 3,540 - d = -2,374.$$

Vizela

(Mourisco)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 3,422, \quad C = 1,704, \quad S = 0,324, \quad Si = 1,103$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 0,808
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 1,792
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,827	}HS ⁻ { = 0,324
	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,276
	}OH ⁻ { = 0,222
	3,422

Deduz-se

$$p_H = 10,25, \text{ a } 25^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,53. Há, portanto, uma diferença igual a +1,72.

Método gráfico

$$p_H = 8,53, \text{ a } 31^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,704
[H ₂ S] livre = 4,5 ⁰ / ₀ S = 0,014	}HS ⁻ { = 0,310
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,933	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,170
	2,184

Será

$$D = 2,184 - d = - 1,238.$$

Arégos

(Ribeiro)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 2,856, \quad C = 1,844, \quad S = 0,170, \quad Si = 1,019$$

É

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,359
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ { = 0,970
[H ₂ SiO ₃] livre = 1,019	}HS ⁻ { = 0,170
	}OH ⁻ { = 0,357
	2,856

Deduz-se :

$$p_H = 9,15, \text{ a } 50^\circ.$$

O valor de p_H directamente determinado é 8,54. Há, portanto, uma diferença igual a + 0,61.

Método gráfico

$$p_H = 8,54, \text{ a } 50^\circ.$$

Os gráficos dão :

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ { = 1,844
[H ₂ S] livre = 4,5 ⁰ / ₀ S = 0,008	}HS ⁻ { = 0,162
[H ₂ SiO ₃] livre = 11/13 Si = 0,862	}HSiO ₃ ⁻ { = 0,157
	2,163

Será

$$D = 2,163 - d = - 0,693.$$

Vizela

(Rio)

Análise de C. Lepierre.

Método de Hintz e Grünhut

$$d = 3,503, \quad C = 1,650, \quad S = 0,317, \quad Si = 1,299$$

E'

$$d > C + S$$

e, portanto, a água não é sulfídrica.

Calcula-se:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ = 0,746
[H ₂ S] livre = 0	}CO ₃ ⁻ = 1,808
[H ₂ SiO ₃] livre = 0,909	}HS ⁻ = 0,317
	}HSiO ₃ ⁻ = 0,390
	}HO ⁻ = 0,242
	3,503

Deduz-se:

$$p_H = 10,28, \text{ a } 25^\circ.$$

O valor de p_H determinado directamente é 8,61. Há, portanto, uma diferença igual a + 1,67.

Método gráfico

$$p_H = 8,61, \text{ a } 38^\circ.$$

Os gráficos dão:

[CO ₂] livre = 0	}HCO ₃ ⁻ = 1,650
[H ₂ S] livre = 3,5 % S = 0,011	}HS ⁻ = 0,306
[H ₂ SiO ₃] livre = 10,5/13 Si = 1,049	}HSiO ₃ ⁻ = 0,250
	2,206

Será

$$D = 2,206 - d = + 1,297.$$

Os resultados obtidos estão resumidos no quadro da pág. 31.

Na primeira coluna indicamos os valores de p_H determinados directamente nas nascentes por Viana de Lemos. Na segunda coluna figuram os valores de p_H deduzidos das análises pelo método de Hintz e Grünhut, e na terceira as diferenças entre estes valores e os determinados directamente. Na quarta coluna indicam-se os valores de D, diferença entre a soma dos milivales dos catiões e a soma dos milivales dos aniões que figuram no resultado das análises expressas pelo método gráfico que propomos. A quinta coluna contém os valores de S, concentração do ácido sulfídrico total, e a sexta a concentração do ácido sulfídrico livre, calculado pelo método gráfico.

Mostra o quadro que entre os valores de p_H , deduzido e determinado directamente, há, geralmente, diferenças muito importantes. Também vemos que, geralmente, os valores de D são muito diferentes de zero. Os dois critérios de verificação das análises conduzem sensivelmente aos mesmos resultados; quanto maior é a diferença entre os valores de p_H , mais se afasta de zero o valor de D correspondente.

Estas discordâncias serão apreciadas pelos nossos analistas, se as acharem dignas de ponderação. Dentro de que limites devem estar compreendidas as diferenças consideradas numa análise feita com a possível exactidão, e atendendo ao valor dos critérios de verificação propostos? Julgamos que se trata dum problema de grande interêsse na análise química hidrológica.

Poderíamos, partindo dos valores de p_H e das constantes de dissociação dos ácidos, calcular, fundados na lei da acção de massa, a distribuição dos ácidos fracos.

Porém, para evitar dificuldades (ácido bórico e silíceo, por exemplo), julgámos preferível contentarmo-nos com relações estequiométricas e basearmo-nos nas curvas de neutralização. Estas curvas desenhadas em escala grande, permitem a resolução rápida do problema.

Notemos ainda que as curvas de neutralização de que nos servimos não correspondem exactamente às concentrações médias das substâncias dissolvidas nas águas minerais. Assim, por exemplo, a curva de neutralização do ácido sulfídrico refere-se a soluções aproximadamente 0,1 m, e, nas águas minerais, a concentração total do ácido sulfídrico é muito menor. As soluções

de ácido sulfídrico 0,1 m teem $p_H = 4,12$, como vimos, enquanto que as soluções 0,0001 m teem $p_H = 5,62$. Mas, como é fácil de verificar, o erro das determinações que fazemos, devido a esta causa, é pouco importante (Ver Prideaux — *The Theory and use of indicators*, págs. 286-287). De resto, o método que propomos é susceptível de ser aperfeiçoado, e nós apenas desejamos lançar as suas bases.

É de notar que o valor de p_H deduzido é quasi sempre maior do que o determinado directamente, e que o valor de D é quasi sempre positivo.

Notemos ainda que, entre os valores de p_H da mesma água, determinados por observadores diferentes, se encontram discordâncias. Citaremos um exemplo. No caso da água da Torre, Peres de Carvalho (*Communications présentées aux XIII Congrès I. d'Hidrologie*) achou valores de p_H compreendidos entre 6,77 e 7,5. Ferreira da Silva (*Memória e estudo químico sobre as águas minero-medicinaes de Entre-os-Rios, 1896*) diz: «juntando 3 gotas do soluto de fenoltaleína a 500 c. c. de água, esta fica distintamente avermelhada». Conclui-se que o valor p_H da água da Torre deve ser igual ou maior do que 8,2. Viana de Lemos achou, na nascente, o valor 8,27.

A razão desta discordância parece-nos fácil de explicar.

Desgrez, H. Bierry e L. Lescoeur (*Contribution à l'étude des eaux sulfurées — Annales de l'Institut d'Hidrologie et Climatologie — Out. e Dez. de 1924*) averiguaram que o valor de p_H das águas sulfúreas mais alcalinas vai diminuindo com o tempo quando estão sujeitas à acção do anidrido carbónico e oxigénio do ar; nas águas sulfúreas mais ácidas o valor de p_H aumenta nas mesmas condições.

Assim, por exemplo, as águas de Allevard teem na nascente $p_H = 6,9$; abandonadas ao ar, passados três dias, o valor de p_H é 7,2. As águas de Luchon (Pré n.º 2) teem na nascente $p_H = 8,9$; passados três dias é $p_H = 6,6$.

É provável que a água estudada por Peres de Carvalho não tenha sido cuidadosamente engarrafada.

O conhecimento do valor de p_H duma água mineral, cuidadosamente determinado, tem grande importância.

Expressando resultado da análise pelo método de Hintz e

Grünhut, é necessário conhecer o valor de p_H para submeter a água a um critério de verificação. É do valor de p_H de que partimos quando exprimimos o resultado da análise pelo método que propomos.

O valor de p_H permite-nos, até certo ponto, prever e explicar as transformações que sofrem as águas sulfúreas quando expostas ao ar. Desgrez, etc. (*loc. cit.*) fizeram experiências interessantes sobre este assunto.

Entre as nossas águas sulfúreas, poucas são ricas em cálcio. A quantidade de cálcio existente numa água mineral carbonatada é limitada pelo pequeno produto de solubilidade do carbonato de cálcio.

A relação

$$\frac{[H^+] \times [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = 6 \times 10^{-11} \text{ (20°)}$$

mostra-nos que, para um dado valor de C, quanto maior fôr o valor da concentração hidrogeniônica tanto menor será a concentração do carbonato-ião, e, portanto, tanto maior será a quantidade de cálcio que pode existir na água sem ser excedido o produto de solubilidade do $CaCO_3$.

As nossas águas sulfúreas ricas em cálcio são, como se compreende bem depois do que dissemos, as que tem menor valor de p_H : Monte-Real, Caldas da Rainha e Arsenal.

Sem querermos meter foice na seara alheia, julgamos que debaixo do ponto de vista terapêutico ou farmacológico também deve ser interessante o conhecimento do valor de p_H . Usando as águas sulfúreas internamente, é natural supor que todo o ácido sulfídrico se liberta (Dr. Hans H. Meyer — *Osterreichisches Bäderbuch*, pág. 82), mas, externamente, é possível que tenha importância o valor da concentração do ácido sulfídrico livre. Ao enxofre existente nas águas sulfúreas no estado coloidal tem sido atribuída grande importância debaixo do ponto de vista terapêutico (Dr. Axel Winckler, *Bäder Almanach* — 16 Band, pág. 410); para o estudo deste sole deve ter importância a consideração do valor de p_H . As nossas águas sulfúreas não teem sido estudadas debaixo deste ponto de vista.

O estabelecimento da composição iónica das águas minerais é problema muito complicado que, evidentemente, não pretende-mos resolver com o que acabamos de expor.

Foi apenas intenção nossa reunir e criticar o que sabemos sobre a composição iónica das nossas águas sulfúreas, e contribuir, porventura, se os nossos hidrologistas e analistas considerarem o que dissemos digno de atenção, para uma discussão que julgamos importante.

* * *

Já depois de feito o trabalho que acabamos de expor, foi publicado pelo Prof. C. Lepierre um estudo intitulado — « *Expressão do resultado da análise das águas minerais* » — em resposta ao trabalho nosso com o mesmo título.

Como se trata do mesmo assunto que expozemos, vamos seguidamente fazer algumas considerações sobre o trabalho do Prof. Lepierre.

No trabalho que publicámos, e o Prof. Lepierre critica, não pretendemos dizer tudo que se tem feito e se sabe a respeito da expressão do resultado da análise das águas minerais. Apenas nos interessou um aspecto da questão. É evidente.

Não trato das *tabelas salinas* ou *quadros de reconstituição salina*, de que fala o Prof. Lepierre, porque esse assunto não me interessou. Pelo facto de Hintz e Grünhut terem tratado dele não se segue que eu também faça o mesmo e concorde com esse modo de exprimir o resultado das análises. Não chega a tanto a minha simpatia, que o Prof. Lepierre admitte sem prova pelos autores referidos.

O facto de H. e G. terem indicado um modo de calcular o grau de dissociação médio dos sais que supõem dissolvidos na água (*König-Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung*, vol. III, 3.^a parte), não nos obriga a tratar desse assunto. Não é necessário para a resolução do problema que pusemos, debaixo do ponto de vista estreito em que nos collocámos.

Suposemo-nos dentro da antiga teoria iónica, e admitimos que os electrolitos fortes estão nas águas minerais completamente dissociados. Seria escusado o Prof. Lepierre salientar que rigorosamente não é assim. Dizêmo-lo no nosso trabalho

várias vezes. Mas é indispensável fazer esta hipótese para resolver o problema, e, geralmente, o erro cometido não é grande. Pretendemos resolver o problema duma forma *aproximada*, o mais possível de acôrdo com a antiga teoria iónica.

Não consideramos a moderna teoria iónica porque esta está em formação e, a nosso ver, não permite ainda resolver o problema duma forma aproximada satisfatória. Isto não quer dizer que não sejam louváveis e necessárias as tentativas, como a de Betti e Bonino, para resolver a questão. Mas não foi este o ponto de vista em que nos pusemos, e não cabe nos limites do nosso trabalho, tal como o planeámos, a crítica dessas tentativas. É assunto muito interessante, mas do qual não nos propusemos tratar.

O problema que primeiramente se põe e mais nos interessa por enquanto é o da determinação das concentrações das substâncias dissolvidas e o da expressão do resultado da análise o mais possível de harmonia com a antiga teoria dos iões. Foi unicamente dêste problema que nos ocupámos.

Devemos ainda esclarecer os seguintes pontos.

Diz o Prof. Lepierre: «Querendo ser rigoroso, o Prof. Pinto Basto não devia falar em águas ácidas, não ácidas, neutras e alcalinas, à heliantina ou à fenolftaleína, em vez de se referir ao seu p_H . O artigo de H. e G. é de 1907; se o método proposto pelo Prof. Pinto Basto é a actualização dêsse trabalho, para que considerar, em 1933, uma linguagem antiga e bastante imprecisa?»

Nós expusemos e aplicámos o método de H. e G. exactamente como estes químicos o fizeram. As expressões usadas são as que eles usaram. O Prof. Lepierre não é, porém, justo connosco com respeito à actualização dêsse método no que diz respeito à reacção das águas. Precisamente uma das partes do nosso trabalho que é da nossa exclusiva responsabilidade é tudo o que dissemos a respeito do p_H .

Diz ainda o Prof. Lepierre: «O A. adopta a teoria iónica porque as suas conseqüências «estão de harmonia com os nossos actuais conhecimentos», como «veremos». E vemos afinal que esta harmonia se traduz na previsão do p_H e da alcalinidade da água, sendo, aliás, os prévios conhecimentos desta, que serviram de base ao cálculo!»

Julgamos que o Prof. L. está enganado. A aplicação do método de H. e G. não exige evidentemente o conhecimento prévio nem do p_H nem da alcalinidade. O valor de p_H e da alcalinidade deduzem-se dos resultados a que se chega quando se aplica o método, como mostrámos no nosso trabalho. No caso da água de S. Pedro do Sul, a alcalinidade deduzida e a directamente determinada são pouco diferentes; no caso da água do Carvalhal diferem bastante. O Prof. L. diz, a propósito da água do Carvalhal, que não compreende como nós apresentamos uma alcalidade tão elevada. O cálculo está feito no nosso trabalho e parece-nos que está certo. Qual será a origem da diferença: defeito do método de H. e G. ou defeito da análise? É o que nos resta averiguar. O que é certo é que o Prof. L., quando estabeleceu o resultado da análise, não entrou em consideração com a alcalinidade dos silicatos, que é importante, como fizemos notar no nosso trabalho na página 36.

Diz o Prof. L., a propósito da água de Valbom: «O facto bem averiguado da não existência de carbonatos no resíduo não prova, de modo algum, como supõe o Prof. Pinto Basto, que a água só contém ácido carbónico livre, porque etc.».

Digo que, no caso da água de Valbom, se deduz do facto de o ácido carbónico existir todo livre que no resíduo da evaporação não deve haver carbonatos. Mas não digo, de modo nenhum, que, quando no resíduo da evaporação duma água não aparecem carbonatos, a água apenas contém ácido carbónico livre. É evidente.

O Prof. L. diz que não quis analisar as expressões «ácido livre», «moléculas dissociadas», «moléculas indissociadas», que a ciência caminha no sentido das «médias estatísticas», que os iões são acompanhados por um cortejo de moléculas de água, e que, em face de uma tal complexidade, na expressão do resultado das análises nos deveríamos limitar ao que *de certeza* sabemos. Se nos quizessemos limitar ao que *de certeza* sabemos, as análises das águas minerais seriam todas expressas assim:— Não sabemos como esta água é constituída.— Temos de nos guiar pelas teorias que, numa determinada época, explicam, dum modo mais ou menos perfeito, determinada classe de factos. Em todo o mundo, com raríssimas excepções, o resultado da

análise das águas é expresso de harmonia com a antiga teoria dos iões. Aceite este critério, devemos nos manter dentro desta teoria o mais possível, conformando-nos com as suas imperfeições.

Dizemos no nosso trabalho que o Prof. Ricardo Jorge propõe o termo oligo-salinas para designar as águas com pequena concentração iónica. O Prof. L. diz que o prefixo oligo e a expressão oligo-salina não são da autoria do Prof. R. Jorge. No livro «As Caldas do Gerez», 1888, a pág. 112, diz o Prof. R. Jorge: «A estas três categorias de água proporei que se intitulem respectivamente água *hypersalina*, *meso-salina* e *oligo-salina*, ou, para evitar que o termo se preste a confusão, *hyper-mineral*, *meso-mineral* e *oligo-mineral*». Julgo, portanto, que posso manter a afirmação que fiz.

O Prof. L. cansa-se em demonstrar que o método de H. e G. assenta em hipóteses mais ou menos arbitrárias. E' verdade, e isso mesmo dizemos no nosso trabalho várias vezes. Ao mesmo tempo, porém, afirmámos que não conhecíamos melhor caminho do que o indicado por aqueles hidrologistas, e o contrário não demonstrou o Prof. L. Não dispomos de um método perfeito; contentemo-nos com o menos arbitrário.

Consideremos, por exemplo, a questão do ácido carbónico livre. Dizemos no nosso trabalho que, como o ácido carbónico se encontra dissociado em anidrido e água, tanto é justificável considerar no resultado da análise o ácido como o anidrido. Concordamos, porém, visto que a quantidade do ácido por decompor é relativamente muito pequena, em que é mais razoável considerar o anidrido. E assim fazemos em todos os exemplos que apresentámos. Não nos parece que seja difícil alcançar a nossa opinião, como o Prof. L. diz.

Dissemos, *dentro do critério de H. e G.*, que na água de S. P. do Sul, por exemplo, não é admissível supor a existência de anidrido carbónico livre. Bem sabemos que, rigorosamente, não é assim; por mais alto que seja o valor de p_H , há sempre, segundo a teoria iónica, CO_2 livre. Quando a água é alcalina relativamente à fenoltaleína, H. e G. desprezam o ácido livre, e não cometem grande erro, como vamos mostrar.

Das equações

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = k_1, \quad \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2$$

e

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] = C$$

deduz-se facilmente

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{C}{\frac{k_1}{[\text{H}^+]} + \frac{k_1 \times k_2}{[\text{H}^+]^2} + 1}$$

Consideremos, por exemplo, a água de S. P. do Sul à temperatura de 27°. O seu valor de p_{H} , determinado por Viana de Lemos, é 8,30. Teremos:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \frac{2,458 \times 10^{-3}}{\frac{3 \times 10^{-7}}{10^{-8,3}} + \frac{3 \times 10^{-7} \times 6 \times 10^{-11}}{10^{-16,6}} + 1} \\ &= 0,039 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

ou

$$\text{CO}_2 \text{ livre} = 1,7 \text{ mgr.}$$

Portanto, supondo aplicável a lei da acção de massa, a quantidade de CO_2 livre na água, à 27°, será de 1,7 mgr. H. e G. supõem que não existe CO_2 livre, e o Prof. L., por entender que «o campo das hipóteses deve ser reduzido ao mínimo» supõe que existem 51,29 mgr. de CO_2 livre! Quem avança mais no campo das hipóteses? Notemos que o valor de p_{H} considerado está no limite mais baixo da zona sensível da fenoftaleína, e, portanto, neste caso o erro cometido por H. e G. é máximo. E, a nosso ver, a hipótese de H. e G. tem fundamento, despreza pequenas grandezas, enquanto que a do Prof. L. não se pode basear na teoria iónica.

Diz o Prof. L.: «Não me parece razoável, para nos subordinarmos a uma teoria falível, pôr de parte os factos químicos, tendência que está infelizmente na moda». Então será um facto químico a existência de tão grande quantidade de CO_2 livre, como o Prof. L. supõe, na água de S. P. do Sul, na qual, a 50°, Viana de Lemos achou $p_{\text{H}} = 8,14$?

Notemos que a 50° , $p_H = 8,14$, já H. e G. não desprezam o CO_2 livre, e, contudo, como é fácil de calcular, neste caso é CO_2 livre = 2,5 mgr. apenas.

Consideremos agora, ainda a propósito da água de S. P. do Sul, o bicarbonato e carbonato-ião. A teoria dos iões, como o método de H. e G. mostra, conduz a admitir a existência, na referida água, dos dois iões, cujas concentrações calculámos. O mesmo calculo se pode fazer, partindo do valor de p_H , servindo-nos das equações atrás consideradas. Consideremos a água a 50° , com $p_H = 8,14$. Teremos, com já vimos:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,057 \times 10^{-3}$$

Será

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= \frac{K_1 \times [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{3 \times 10^{-7} \times 0,057 \times 10^{-3}}{10^{-8,14}} \\ &= 2,36 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

e

$$[\text{CO}_3^{--}] = (2,458 - 0,057 - 2,36) \times 10^{-3}$$

ou

$$\{\text{HCO}_3^-\} = 2,36$$

e

$$\{\text{CO}_3^{--}\} = 0,082,$$

exprimindo as concentrações em milivales.

A teoria iónica leva-nos, portanto, à conclusão de que, na água de S. P. do Sul, a 50° , é $\{\text{CO}_3^{--}\} = 0,082$, existindo quasi todo o ácido carbónico debaixo da forma de bicarbonato-ião. O Prof. L. supõe, atendendo à elevada temperatura da água e à sua reacção alcalina, que todo o ácido carbónico existe debaixo da forma de carbonato-ião, sendo $\{\text{CO}_3^{--}\} = 2,585$. Notemos que, no cálculo feito, supomos que a temperatura é de 50° , pouco diferente da verdadeira ($67,5^\circ$). Quem avança mais no campo das hipóteses? Porventura é *um facto químico* a existência na água considerada de uma tão grande quantidade de CO_3^{--} ? As hipóteses de H. e G. tem fundamento na teoria iónica, mas a do Prof. L. não tem fundamento algum.

Com respeito ao ácido sulfídrico, o que dizemos na primeira parte dêste trabalho dispensa-nos novas considerações.

A propósito do ácido fosfórico, não compreendemos bem o que o Prof. L. quer dizer. H. e G. convencionam, desde que a água não seja ácida relativamente ao alaranjado, exprimir a concentração dos fosfatos em HPO_4^- ; é o que dizemos a páginas 10. A página 13, a propósito da água de Vidago, $p_{\text{H}} = 6,3$, dizemos que a convenção estabelecida por H. e G. é arbitrária visto que nesta água se deveriam considerar iões H_2PO_4^- e HPO_4^- . Vejamos se o que dissemos está ou não certo. Das equações

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 1,1 \times 10^{-2}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 2 \times 10^{-7},$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^-]} = 3,6 \times 10^{-13}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}] = P$$

deduz-se facilmente:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P}{30,756}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P}{1,36}$$

$$[\text{HPO}_4^-] = \frac{P}{1,36} \times 0,4$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P}{1,36} \times 0,4 \times 3,6 \times 10^{-6,7}.$$

Estes mesmos valores encontrará o Prof. L. nas tabelas de que se serve, e nós não possuímos. Vê-se, portanto, que os valores de $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ e $[\text{PO}_4^{3-}]$ se podem desprezar em face dos valores de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ e $[\text{HPO}_4^-]$, que são da mesma ordem de grandeza. O que dissemos está, portanto, certo.

É evidente que, diminuindo o valor de p_{H} , aumenta $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ e diminui $[\text{HPO}_4^-]$; quando o p_{H} aumenta, sucede o contrário.

Como o valor da concentração dos fosfatos influi muito pouco na distribuição dos ácidos fracos e, como o Prof. L. diz, os fos-

fátos « teem pouca importância nas análises das águas e nas suas applicações à terapêutica », achamos bem considerar apenas um dos dois iões a que nos referimos. Mas, como já frizámos no nosso primeiro trabalho, trata-se duma hipótese arbitraria. Que há hipóteses arbitrarias no método de H. e G., temo-lo repetido várias vezes. Mas, não é ainda mais arbitrário supôr que todo o ácido fosfórico existe debaixo da forma PO_4^- , como faz o Prof. L.? Será *facto químico*?

A hipótese que fizemos da existência do ião AlO_2^- nas águas minerais é fundamentada. Citámos os trabalhos em que nos baseámos, e poderíamos agora desenvolver mais o assunto. Mas, para que encher de mais cálculos o nosso trabalho? Julgámos que a nossa opinião teria interesse, pelo menos teórico. O Prof. L. desconsolou-nos; não lhe acha interesse debaixo de nenhum ponto de vista. Não é bem a nossa opinião, mas que dizer?

Vejamos o que diz respeito ao ácido bórico. Shelton (Z. phys. Ch.-43-49-1903) chegou ás seguintes conclusões no estudo das soluções de borax: o borax hidroliza-se dando ácido bórico (H_3BO_3) e um borato que contém apenas um átomo de boro. Este borato pode ser o NaH_2BO_3 ou o metaborato NaBO_2 . Shelton supoz que seria o metaborato porque ainda não foi isolado nenhum ortoborato, e porque, quando à solução de borax se junta azotato de prata, por exemplo, precipita o metaborato de prata.

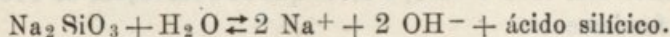
Posteriormente, Grünhut (Z. phys. Ch. 48 576-1904), estudando as soluções de borax, chegou ás seguintes conclusões: o borax em solução aquosa diluida está completamente dissociado em metaborato e ácido bórico livre. Se dirigirmos para esta solução a frio, gás carbónico, fica também em liberdade o ácido metabórico e forma-se bicarbonato de sódio. Se juntármos, além do gás carbónico, ácido bórico, e a quantidade molar do último exceder a do primeiro, forma-se novamente, em virtude da lei da acção de massa, metaborato, mas em pequena quantidade. Nas águas minerais que contem ácido carbónico livre sómente uma parte muito pequena do ácido bórico que contem deve existir debaixo da forma de ácido ortobórico.

Por outro lado, põe-se em dúvida que o ácido H_3BO_3 conserve a sua individualidade em solução. Os factos observados teem levado alguns químicos a supôr que na solução existe o ácido HBO_2 ou um polímero (P. Pascal — *Traité de Chimie Minérale* — Tomo IV-580).

H. e G. fazem figurar no resultado das análises o ácido HBO_2 ou este ácido e o metaborato-ião, conforme a acidez real da água. O Prof. L. considera B_2O_3 .

E' evidente que podemos exprimir a concentração dos boratos em borax, ácido ortobórico, ácido metabórico, anidrido bórico, bóro, etc. O mais simples até seria exprimir a concentração em bóro. Mas, depois do que dissemos, pode-se duvidar de que a convenção de H. e G. é a menos arbitrária? Julgamos que não. E' a que está mais em harmonia com o que hoje sabemos ácerca das soluções dos boratos.

Com respeito ao ácido silícico, não nos custa reconhecer que o Prof. L. tem alguma razão. Consideremos por exemplo, uma solução de silicato de sódio:



Não podemos, rigorosamente, dizer que na solução existe, em virtude da hidrolise quasi completa do silicato, ácido silícico. Parece, em vista dos mais recentes trabalhos, que, logo a seguir à reacção se dar, se forma uma solução ordinária, mas, com o tempo, esta se transforma numa solução coloidal na qual as partículas, com composição variável, são constituídas por produtos de condensação e desidratação do ácido ortossilícico inicialmente presente na solução ordinária (*Freundlich Kapillar-chemie*, vol. II, 396). Vê-se, portanto, que na solução não existe, de facto, o ácido silícico H_2SiO_3 .

É certo também que na solução não existe o óxido SiO_2 . E, quando o óxido silícico existe em liberdade, a sua fórmula não é SiO_2 , como mostram no quartzo as figuras de Laue, mas, sim $(\text{SiO}_2)_n$. Se é convenção arbitrária o figurar no resultado das análises H_2SiO_3 , também com o óxido SiO_2 succede o mesmo.

Porém, estequiometricamente, as coisas, até certo ponto, passam-se como se, na reacção que consideramos, se produzisse o ácido H_2SiO_3 . Evaporando a solução obtem-se silicato, como se o hipotético ácido H_2SiO_3 reagisse com a soda cáustica à maneira ordinária. A convenção de H. e G. tem a seu favor esta circunstancia.

Nas soluções recentemente preparadas de ácido silícico, que se obtem, por exemplo, pela acção dos ácidos sobre os silicatos, existe em solução ordinária, como já dissemos, o ácido silícico;

sòmente com o tempo as soluções se tornam coloidais. Segundo Freundlich (*loc. cit.*), nas soluções ordinárias predomina, porém, o ácido ortossilícico. Mas, desde que se admite, em certos casos, a existência nas águas minerais dos iões HSiO_3^- e SiO_3^{2-} do ácido metassilícico, parece-nos mais em harmonia com esta convenção a de se considerar no resultado das análises este último ácido. E, as águas minerais serão soluções suficientemente velhas para assegurarmos que o ácido silícico existe no estado coloidal? Julgamos que sim, mas este assunto não está estudado.

E', de facto, convenção arbitrária admitir a existência do ácido H_2SiO_3 , mas é prática corrente quando principalmente se consideram relações estequiométricas; por êste motivo assim procedemos no método que propomos na primeira parte do nosso trabalho. Em todo o caso, é certo que as observações do Prof. L. tem fundamento.

Finalmente, o Prof. L. convida-nos a exprimir o resultado da análise da água da Foz da Sertã segundo o método de H. e G. Diz que esta água não cabe dentro do sistema que defendemos, e que se trata dum caso real e não dum caso hipotético arquitetado pará nos fazer arreliar. Cita outras águas portuguezas de p_{H} muito baixo, que nós realmente não conheciamos. Prometemos ao Prof. L. a publicação de um trabalho especial sòbre essas águas, que faremos logo que os nossos afazeres o permitam. Estamos convencidos de que êste estudo não nos trará nenhuma arrelia.

Terminando, cumpre-nos agradecer ao Prof. L. a atenção que deu ao nosso trabalho, e a correcção e amabilidade com que o criticou. Estamos convencidos de que, para os especialistas, a nossa discussão terá interesse, e por isso desejamos que ela continue, se o Prof. L., cuja competência é desnecessário salientar, entender que êste trabalho lhe deve merecer a mesma atenção.

Coimbra, Outubro de 1934.

EGAS F. PINTO BASTO

Professor de Química na Universidade de Coimbra

Notas para a História das Longitudes em Portugal

RELATORIO

dos bolseiros no país José António Madeira e José Baptista Lopes ao

Exm.º Senhor

Presidente da Junta de Educação Nacional

Coimbra, em 30 de Junho de 1934.

EXCELÊNCIA :

Em 1 de Outubro de 1933, deviam iniciar-se os trabalhos da determinação internacional das longitudes, nêles colaborando o Observatório Astronómico de Coimbra.

A êste Observatório faltava, porém, o pessoal indispensável para assegurar a realização das observações.

Perante esta emergência grave, o Director do Observatório de então, Excelentíssimo Senhor Doutor Costa Lobo, expôs à Junta de Educação Nacional, em officio de 1 de Julho do mesmo ano, uma solução, que mereceu aprovação, e que consistia na concessão de duas bolsas de estudo, para investigações no país, aos signatários dêste relatório, que as aceitaram, embora sem a significação de remuneração condigna do seu trabalho.

Pôsto isto, é nosso desejo fazer preceder a descrição dos trabalhos realizados no Observatório Astronómico de Coimbra, durante a campanha finda da determinação das longitudes, dalguas considerações que reputamos necessárias para bem se avaliar da urgência em se proceder à rectificação das longitudes

astronómicas dos Observatórios e, conseqüentemente, à das geodésicas dos pontos fundamentais da triangulação portuguesa, harmonizando-as com a indispensável segurança e estudando com cuidado as causas das suas variações bem como os desvios relativos, absolutos e topográficos da vertical, fazendo acompanhar estas observações, tanto quanto possível, de novas determinações de latitudes.

Sôbre os valores das longitudes dos Observatórios Astronómicos do continente, adoptados a partir de 1800

Há algumas deficiências no arquivo do Observatório Astronómico de Coimbra.

No entanto, socorrendo-nos do que foi possível reunir e consultar, organisámos um quadro sintético onde se evidenciam as sucessivas rectificações dos valores das longitudes do Observatório de Coimbra e dos de Lisboa, com indicação dos processos de determinação, sua evolução cronológica e autoridades.

Adoptou-se como origem das investigações o ano de 1800 porque foi depois desta época que o Observatório de Coimbra entrou em plena actividade.

A primeira efeméride foi publicada em 1803 para o ano de 1804, tendo sido observados e calculados todos os elementos pelo pessoal superior do Observatório, como se determinava na carta régia de 4 de Dezembro de 1799, que lhe dava regulamento, e como *«pedia o bem comum e convinha ao crédito e à glória da Universidade e da Nação Portuguesa, que em outro tempo foi a primeira, que abriu o caminho às outras nações neste género de estudos»*.

A *Connaissance des Temps* de 1796 já inseria o valor de $42^m. 56^s,0$ para a longitude do Observatório de Coimbra, referida a Paris, sem indicação de autoridade.

É porém o primeiro Director do Observatório, Dr. Monteiro da Rocha, quem faz publicar, na sua efeméride para 1804, o valor de $43^m. 00^s,0$, em relação à mesma origem.

Se considerarmos os aparelhos e os métodos de observação astronómica então empregados, reconheceremos a excelência relativa do valor então encontrado.

Posteriormente, nova determinação astronómica da longitude

é feita por Franzini, obtendo um valor publicado na « *Connaissance* » de 1836 e absolutamente concordante com o do Dr. Monteiro da Rocha, quando referidos à origem Greenwich.

Sob a direcção do Dr. Sousa Pinto, executaram-se no Observatório trabalhos de determinação de longitudes pelos métodos de distâncias lunares e eclipses, desde o ano de 1857 até 1867 (Posição geographica do Observatorio Astronomico da Universidade de Coimbra — 1867).

Neste folheto, a pág. 33, diz: « A combinação d'este resultado com o das culminantes parece-nos mostrar que a differença de longitudes entre os Observatorios astronomicos de Coimbra e Greenwich não se afastará muito de $33^m 34^s,5$ ». Foi este o valor adoptado.

A págs. 35 da mesma publicação diz mais o eminente Astrónomo :

« Á vista do que fica exposto, julgamos que se pode, com bastante probabilidade em quanto á latitude, e com menor, mas sem receio de erro considerável, em quanto á longitude, adoptar as seguintes coordenadas do Observatorio astronomico da Universidade de Coimbra (centro do Observatorio): Latitude $40^{\circ} 12' 25'',85$ N; Longitude $33^m 34^s,51$ W. ».

Comparando com os resultados de investigações recentes havia uma divergência de 3,050 metros, aproximadamente, para Leste.

Por volta de 1872, o General Folque determina geodèsicamente para o Observatório de Coimbra o valor de $33^m 36^s,0$, valor este que se mantem até 1886 nas tábuas da « *Connaissance* » passando, neste ano, para $33^m 34^s,0$, sob a mesma autoridade.

Na Efeméride Astronómica do Observatório de Coimbra para o ano de 1888, a págs. 304 diz o Dr. Sousa Pinto: « Os artigos das presentes Ephemerides, por serem calculados com antecipação differente, não correspondem todos á longitude occidental $33^m 43^s,1$ contada do meridiano do Observatorio de Greenwich, *que adoptamos agora; . . .* » Não diz como foi obtido este valor, que ainda hoje se mantém, e que pouco poderá talvez diferir do resultado da última companhia. É de supôr, no entanto, que tenha sido obtido apoiando-se telegráficamente no valor adoptado para o Observatório da Tapada, onde já tinham sido feitas determinações de longitude com rigôr, como adiante se verá. Deve ter sido empregado o processo telegráfico, pois que já desde 1866 havia no Observatório de Coimbra uma estação telegráfica com-

pleta que lhe assegurava as comunicações com o Observatório da Marinha, de Lisboa.

Nas determinações geodésicas de 1895 e 1897 é obtido o valor de $33^{\text{m}}. 42^{\text{s}}, 0$.

O Observatório de Lisboa (Tapada), cuja fundação data de 1861, figura no Nautical Almanach do ano 1877 com o valor de $36^{\text{m}}. 36^{\text{s}}, 14$ para a sua longitude, sem indicação de autoridade. Nos dois anos seguintes, numa missão de oficiais da marinha norte-americana, chefiada pelo C.^{el} Green, procedeu, em Lisboa, à determinação da longitude do Observatório da Tapada por ligação telegráfica com Greenwich (V. *Telegraphic determination of longitudes on the East Coast of South American in 1878 and 1879*, p. 83).

O valor encontrado foi de $36^{\text{m}}. 44^{\text{s}}, 68$ W. Greenwich. Esta rectificação foi de $8^{\text{s}}, 54$ ou sejam aproximadamente 3070 metros para leste, isto é, um desvio da mesma ordem de grandeza e no mesmo sentido que o encontrado em Coimbra.

No ano de 1880, o sábio astrónomo do Observatório da Tapada, Almirante Campos Rodrigues, por observações meridianas da Lua, obtinha um valor para a longitude bastante concordante com o da missão norte-americana.

H. G. van de Sande Bakhuysen, sob o título de « *Resultats d'une compensation du réseáu des longitudes déterminées depuis 1860 en Europe, en Algérie et en quelques stations en Asie* », atribui à longitude da Tapada o valor de $36^{\text{m}}. 44^{\text{s}}, 68$, igual ao valor encontrada pela missão norte-americana e ainda hoje adoptado.

O Observatório da Marinha (Lisboa), o mais antigo Observatório português, figura na « *Connaissance des Temps* » também desde 1796, pelo menos, apresentando para a sua longitude discordâncias acentuadas de companhia para campanha e segundo as autoridades, até que, desde a estada da missão norte-americana em Portugal, o seu valor se estabiliza em $36^{\text{m}}. 33^{\text{s}}, 6$ W. de Greenwich.

A longitude do sinal geodésico do Castelo de S. Jorge (antigo Observatório da Casa Pia) foi determinado geodésicamente por intermédio do Observatório da Tapada, apoiando-se no valor de $36^{\text{m}}. 44^{\text{s}}, 68$ (V. *Coordenadas Geographicas dos Pontos Geodesicos de primeira ordem — D. G. dos T. Geodesicos — 1889*, pág. 22).

O seu valor é de $36^m 31^s,65$ que ainda hoje se mantem.

No entanto, a « *Connaissance des temps* » dos anos de 1896 e 1899 insere o valor de $36^m 27^s,7$, com a autoridade de *Geodesia de Portugal* de 1895.

A radiotelegrafia na determinação rigorosa das longitudes

Com a introdução da T. S. F. nos serviços astronómicos, assegurando comunicações directas com as estações emisoras dos sinais horários, foi possível, mercê de procedimentos especiais, determinar com bastante rigor, para o instante a que se produziu um dado fenómeno, as horas locais dos lugares cuja diferença de longitudes se deseja conhecer.

Ainda, visando ao mesmo fim, se acrescentaram a esta descoberta os progressos sensíveis da mecânica e da ótica.

Impunha-se pois uma rectificação geral dos antigos valores das longitudes.

E assim, por iniciativa do General Ferrier, do Bureau des Longitudes de Paris, em 1921 foi elaborado um projecto de estabelecimento à superfície da Terra dum polígono em cujos vértices se procederiam a determinações rigorosas periódicas das longitudes, de modo a rectificar as suas posições geográficas e a esclarecer os altos problemas de física do globo, como as hipóteses de Wegener (translação dos continentes no sentido E—W), as de M. Vening Meinesz (enrugamentos submarinos junto das costas), etc.

No Congresso de Roma, de 1922, a União Astronómica Internacional e a União Internacional de Geodesia e Geofísica resolveram constituir uma comissão mixta para elaborar um programa detalhado das operações a realizar.

No Congresso de Madrid, de 1924, são feitas diversas sugestões sobre o assunto.

No Congresso de Cambridge (Inglaterra), de 1925, as Uniões Internacionais de Astronomia e de Geodesia e Geofísica aprovaram o programa na sua forma definitiva e fixaram a data de Outubro e Novembro de 1926 para a realização da primeira campanha internacional da determinação das longitudes.

Prometeram colaboração 53 Observatórios.

Pelas instruções que foram então distribuídas e cujos pontos principais se transcrevem, verifica-se que, para a realização de um trabalho proveitoso, era indispensável que os estabelecimentos em questão se apetrechassem convenientemente.

Assim recomendava-se :

I) *Petites lunettes des passages.*

a) Les instruments seront munis de micromètres impersonnels avec entrainement mécanique du fil.

b) On recommande l'usage des niveaux à double fiole et il est prudent d'emporter en expédition une fiole de rechange. Si l'on peut disposer du matériel nécessaire, on contrôlera, au cours de la campagne, la valeur d'une partie de chaque fiole qui sera déterminée avant et après les opérations.

c) A titre de contrôle, on procédera au début et à la fin de la série à une détermination de l'inclinaison par l'emploi du bain de mercure.

d) On attire l'attention sur la nécessité d'un oculaire nadiral de bonne construction pour éviter l'écueil d'erreurs systématiques. La lumière réfléchie, émanée de la source latérale, doit couvrir tout l'objectif.

e) On fera usage d'écrans pour uniformiser l'éclat des étoiles.

II) *Grands instruments méridiens.*

a) Au cas où de grands instruments méridiens (de l'ordre de 1^m,50 à 2^m de distance focale), pourvus de micromètres impersonnels, coopéreraient au travail, ils seraient vraisemblablement confiés aux observateurs qui s'en servent d'habitude, les ont étudiés on connaissant les particularités (flexion, retard de la vis, inégalité des tourillons), et savent les précautions qu'ils nécessitent.

b) L'inclinaison de l'axe, dont le coefficient est *sec. φ* devra être mesurée avec grand précision.

c) On fera usage d'écrans pour uniformiser l'éclat des étoiles.

III) *Aparelhos radiotelegráficos.*

Por serem extensas e muito detalhadas as respectivas instruções, damos apenas uma ideia sucinta das suas principais características.

Assim :

a) Os aparelhos receptores deverão ser bastantes selectivos e permitirem o registo oscilográfico.

b) As recepções deveriam ser feitas de preferência em ondas compridas, tendo neste caso como acessório um quadro móvel orientável para eliminação das estações estranhas.

No número de 53 Observatórios, acima citado, estão incluídos os Observatórios de Coimbra, Lisboa (Tapada) e Lourenço Marques.

Apenas onze deixaram de colaborar nestes trabalhos, estando neste número incluídos os três observatórios portugueses.

Dum rápido exame às possibilidades dos nossos observatórios, uns quanto a material somente, outros quanto a material e a pessoal principalmente, ressaltam evidentes as causas fundamentais da nossa abstenção em face das exigências técnicas atrás indicadas e da extensão do trabalho a realizar, quanto a observações e a cálculos.

Assim, no que respeita ao de Coimbra, o pessoal superior estava reduzido ao seu director.

O material adequado encontrava-se no estado seguinte :

a) *Pequeno instrumento de passagens Repsold (1866)*: — Instalado no terraço superior do observatório sobre pilar sem a necessária estabilidade, estava desprovido de qualquer micrómetro impessoal. O nível de inclinação era apenas um e de baixa categoria.

b) *Grande círculo meridiano Repsold (1877)*: — Por providência do director, encontrava-se em Paris todo o sistema ocular para lhe ser adaptado o micrómetro impessoal, não tendo infelizmente chegado a tempo; não tinha iluminação eléctrica; estava desprovido de ocular nadiral e a instalação do banho de mercúrio era imprópria. O sis-

tema nivelador era deficiente tendo apenas um nível de grosseira sensibilidade. Também havia sido adaptado a cadeira de observações um sofá de uso doméstico.

c) *Pêndula Leroy de pressão constante*: — Instalada na cave do observatório, estava incapaz de um funcionamento regular devido ao excesso de humidade do meio em que se encontrava, produzindo-lhe a oxidação de algumas peças.

d) Os cronógrafos, de sistemas antiquados, estavam incapazes de ser utilizados vantajosamente neste género de observações.

e) As instalações receptoras radiotelegráficas, pertença do Ministério da Marinha, compostas de aparelho receptor de T. S. F. e oscilógrafo Abraham-Carpentier, apenas permitiam recepção acústica dos sinais horários, nunca tendo sido alcançado o registo oscilográfico.

Colocado o director do observatório em face desta conjuntura, procurou dar algum remédio a tantos inconvenientes. Assim, em Dezembro de 1926, consegue dos poderes públicos as nomeações do Observador-Chefe e do segundo ajudante de observador. Este pessoal lança-se com entusiasmo na tarefa da determinação da longitude do Observatório cujas observações se desenvolvem nos meses de Fevereiro a Abril de 1927, seguidas de cálculos exaustivos durante alguns meses mais, esperanças em que o seu trabalho e esforço fôsem úteis.

Infelizmente, resultou tudo em pura perda por ter sido feita fora da época marcada pelo Congresso de Cambridge, de 1925, e, principalmente, por não ter sido possível melhorar a aparelhagem utilizada.

Aperfeiçoamentos nos instrumentos como preparação para a campanha de 1933

Em fins de 1927, chegou de Paris o sistema ocular do Círculo Meridiano contendo já um micrómetro impessoal de deslocamento manual.

Procedeu-se, em seguida, à instalação da iluminação eléctrica em todo o círculo meridiano (microscópios do círculo, campo da luneta, nadir e micrómetros de ascensão recta e declinação).

Idêntica iluminação foi adoptada para os colimadores.

Montou-se uma tina própria para o banho de mercúrio e obteve-se também uma ocular nadial provisória que, com a tina atrás indicada, permitia já observações nadirais em condições satisfatórias.

Compraram-se dois níveis de alta precisão que foram montados com espelho.

Quanto à pêndula, procurou-se melhorar as condições do seu funcionamento, especialmente no que respeitava à humidade.

Feito isto, começou o estudo das diversas constantes instrumentais no sentido do seu conhecimento e estabelecimento dos respectivos regimes de variação.

A nova campanha internacional da determinação das longitudes, que veio a realizar-se em 1933, foi objecto de estudos e pareceres dos Congressos de Praga (1927), Leyden (1928) e Stockolmo (1930).

Porém, só no de Cambridge (E. U. A.), em 1932, foi definitivamente aprovado o programa dos trabalhos a realizar e fixada a época de Outubro e Novembro de 1933.

Por ocasião d'êste último Congresso, já se encontrava no estrangeiro, como bolseiro da Junta de Educação Nacional, o Observador-Chefe do Observatório de Coimbra, José António Madeira, o qual, tendo conhecimento das deliberações e instruções elaboradas pela comissão de longitudes da União Astronómica Internacional, segundo os votos do Congresso de Cambridge, aproveitou o seu estágio nos observatórios de Greenwich e Paris para estudar devidamente o assunto em todos os seus detalhes, munindo-se de todas as instruções especiais, esquemas de instalações, etc. que lhe pareceram necessárias.

Preocupado com o bom nome e prestígio do Observatório a que pertence, não hesitou em interromper os seus estudos em Paris para regressar a Coimbra, em Janeiro de 1933, a fim de auxiliar o seu Director na preparação dos serviços da determinação das longitudes tão completamente quanto os recursos financeiros do Observatório o permitissem. E, efectivamente, a sua presença era tanto mais necessária quanto é certo ser êle o único observador existente e ainda por, no Congresso de Cambridge, ter sido atribuída ao Observatório de Coimbra a representação nacional, nestes trabalhos.

O objecto da campanha de 1933 era muito mais delicado e exigia maiores atenções que o de 1926.

A simples comparação dos respectivos programas demonstra claramente esta afirmação. Assim, enquanto a de 1926 era como que um ensaio para fixação das possibilidades e dos métodos a empregar, a de 1933 visava já a determinações rigorosas cujos resultados pudessem ser interpretados cientificamente nos domínios da Geofísica, etc.

Eles serão objecto dum estudo crítico a apresentar pelo Bureau International de l'Heure.

O programa de 1933 tinha a mais que o de 1926 a recomendação da determinação da equação pessoal dos observadores mesmo para os que utilizassem micrómetros auto-registadores, ou, pelo menos, o uso, nos aparelhos, de prismas de inversão.

Insistiam também na determinação cuidada do tempo perdido do parafuso micrométrico de ascensão recta.

Solicitavam, com empenho, a utilização de vários instrumentos de passagem em cada Observatório para eliminação de possíveis erros sistemáticos.

Recomendavam a montagem de dispositivos especiais nos aparelhos receptores rádio-telegráficos que permitissem medir o atraso do registo dos sinais horários.

Visando ao fim atrás exposto, o Director mandou à casa Leroy, de Paris, a pêndula directriz a-fim-de ser convenientemente beneficiada, e à casa Prin, da mesma cidade, a ocular nadiral para substituição das lentes, tendo a mesma casa construtora fornecido um prisma de inversão que não foi possível adaptar, de momento, ao sistema ocular, por dificuldades de ordem técnica.

Foi necessário também modificar o número e a disposição dos contactos do micrómetro impessoal.

No oscilógrafo Abraham-Carpentier, apenas preparado para registar em negro de fumo, houve que fazer modificações de modo a poder registar a tinta sobre fita de papel. Estes trabalhos foram feitos em Coimbra pelo hábil mecânico do Laboratório de Física Sr. António Ferreira.

Instalou-se na luneta um sistema de mutação de filtros.

Construiu-se uma cadeira especial de observações, regulável, movendo-se sobre carris.

Aumentou-se o sistema de iluminação eléctrica da ocular nadi-

ral com mais uma lanterna. Estes três melhoramentos foram executados na serralharia mecânica de Domingos Baptista, desta cidade.

Construiu-se ainda uma nova escada para observações nadi-raes.

Como já atraz se disse, o aparelho receptor rádio-telegráfico existente não reunia as condições necessárias para ser utilizado neste trabalho nem era susceptível de qualquer aperfeiçoamento. Tornava-se pois urgente a sua substituição por um outro de construção especial permitindo os registos oscilográficos. Estes aparelhos não se encontram no mercado e poucas casas se encarregam da sua construção, carecendo sempre de um prazo de tempo nunca inferior a quatro ou cinco meses, além do período de experiência num observatório. O seu custo é de 20.000 a 22.000 francos.

Se notarmos que este aparelho tinha uma importância decisiva na precisão das observações a realizar, fácil será compreender os esforços envidados pelo Director do Observatório para resolver o grave problema da sua aquisição. Assim, de diligência em diligência junto das instâncias superiores no sentido de obter a verba necessária para a sua compra, as quais resultaram sempre inúteis a despeito das melhores promessas, foi-se aceleradamente encurtando o espaço de tempo que faltava para o início da campanha a tal ponto que já se desesperava de podermos trabalhar.

É então que, no decurso de uma conversa do Observador-Chefe com o primeiro sargento Sr. João Gonçalves de Almeida Lopes, do regimento de telegrafistas, de Lisboa, em Julho, casualmente se aborda este assunto. Mostrando um vivo interesse, o Sr. Gonçalves promete construir o almejado aparelho em condições excepcionalmente vantajosas para o Observatório. Nas horas que as suas occupações militares lhe deixavam disponíveis, dedica-se à construção dos novos receptores com antena e quadro, segundo as características que lhe foram fornecidas.

Depois de longas e fastidiosas experiências e tentativas infructíferas, consegue, pela primeira vez, a 15 de Outubro, isto é, já em pleno período de trabalhos, obter, em ondas curtas, um resultado completamente satisfatório. Alcançara a primeira recepção oscilográfica dos sinais horários emitidos pela estação do Saigon.

Poucos dias depois chegava ao mesmo resultado com o apa-

relho receptor de ondas compridas. E assim, em nossa opinião, o Sr. Gonçalves prestou um bom serviço ao Observatório Astronómico de Coimbra.

Era necessário também estabelecer a ligação eléctrica do oscilógrafo com a pêndula e com os contactos do micrómetro impessoal da luneta. Para isso construiu-se um quadro de ligações com inversores de modo a permitir as diferentes combinações de registos. No mesmo quadro ficou também assente um manipulador especial a dois contactos para a determinação dos atrasos dos sinais horários (fig. 1)

Durante este período de preparativos, organizou-se a lista das estrélas a observar em Coimbra, continuaram-se os estudos instrumentais e tabelaram-se os termos da fórmula de Mayer entre as declinações de $-45^{\circ} 00'$ a $+89^{\circ} 07'$.

Pelo que atrás se expoz, quanto às dificuldades em material sòmente que foi preciso vencer, realizando apenas despesas que em pouco excederam 15.000\$00, prova-se o pouco entusiasmo e carinho com que os assuntos astronómicos são tratados em Portugal.

De maneira diversa se passam as coisas noutros países. Assim, o Observatório de Madrid, melhor apetrechado que qualquer dos portugueses, teve um crédito de 79.000 pesetas para o serviço das longitudes ou sejam 237.000\$00, na nossa moeda.

A campanha de 1933

Ao começar o mês de Outubro de 1933 estavam vencidas ou em via de solução as dificuldades do Observatório, quanto a material.

Como no princípio deste relatório já se disse, os embaraços do Observatório, sobre pessoal técnico indispensável para este trabalho ou mesmo para quaisquer outros, eram da mesma ordem senão maiores ainda.

Para lhe dar, de certo modo, remédio, o Director de então Sr. Dr. Costa Lobo, solicitou a cooperação do engenheiro geógrafo, José Baptista Lopes, para auxiliar o Observador-Chefe nos serviços de observação e cálculo. E como compensação pediu à Junta de Educação Nacional a concessão das duas bolsas de estudo mencionadas no começo deste relatório, as

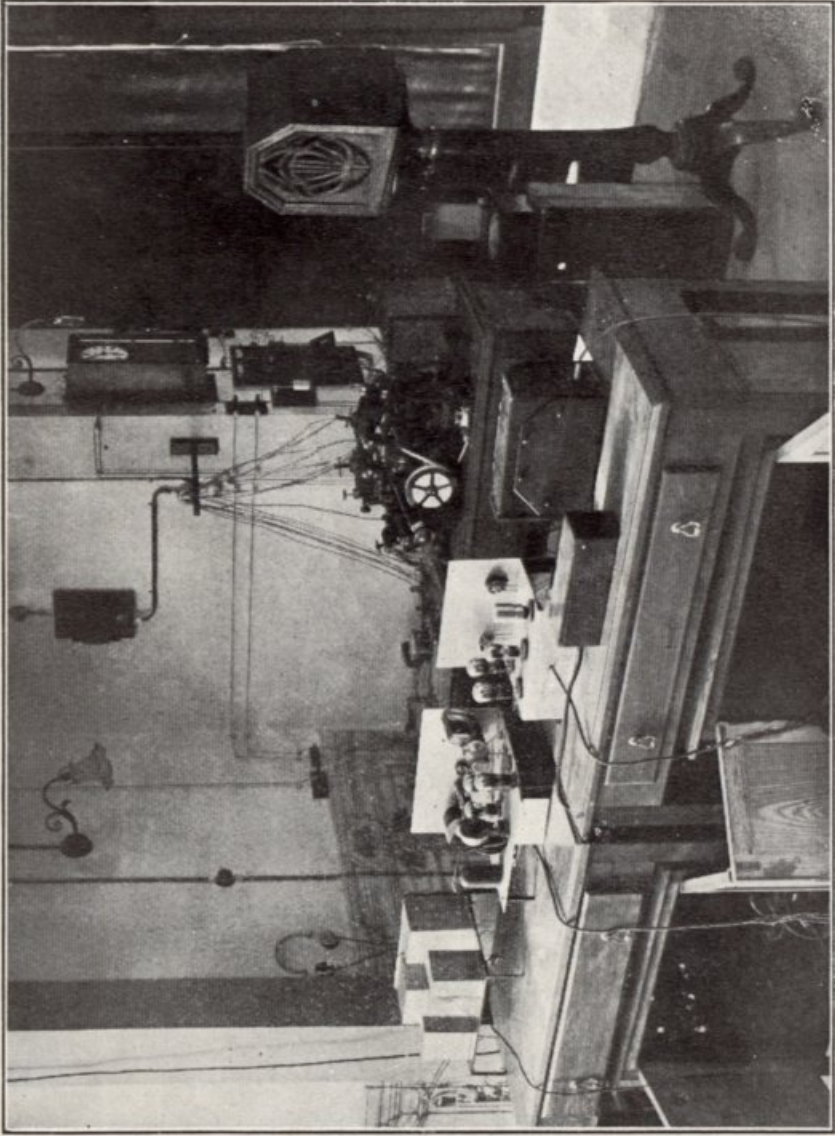


FIG. 1

...

...

quais foram fixadas em 300\$00 mensais, desde Março a Junho de 1934, isto é, para um período posterior à realização das observações.

Mais dois indivíduos estranhos ao Observatório prestaram o seu concurso encarregando-se dos serviços rádio-telegráficos: o engenheiro geógrafo sr. Joaquim Brandão Mendes dos Remédios e o sr. Manuel Pessoa, preparador da Escola Industrial Brotero, tendo este último tomado mais sobre si o encargo das leituras para a determinação das constantes instrumentais, serviço exaustivo e delicado em que revelou notável perícia e extrema dedicação.

Iniciados pois os trabalhos, com uma previsão rítmica para o seu desenvolvimento, a 12 de Outubro um facto accidental veio perturbar os serviços. Uma doença de certa gravidade, provocada por excesso de trabalho, acometeu o Observador-Chefe, José António Madeira, impossibilitando-o de continuar a observar por imposição médica. É então substituído no manejo do círculo meridiano pelo engenheiro geógrafo, José Baptista Lopes, que executa as observações até 15 de Dezembro.

Em breves termos, faremos, a seguir, algumas considerações sobre as diferentes fases do trabalho.

Pêndula

Assim, a pêndula directriz (Leroy) adiantou-se com regularidade durante o período das observações e a sua marcha diária aumentou sempre; a sua variação foi aproximadamente de $0^{\circ},3$ desde 7 de Outubro a 15 de Dezembro. A velocidade de desenrolamento do oscilógrafo foi regulada para 35 mil. por segundo, que se manteve por meio de ajustamentos. Verificou-se também que o intervalo entre dois registos consecutivos dos segundos da pêndula diferiam de $0^{\circ},015$ aproximadamente, variação esta correspondente às oscilações simples da pêndula, o que já não sucedia com intervalos duplos correspondentes às oscilações completas pelo que, na construção dos tabuladores, pelo mecânico do Observatório, se atendeu a esta circunstância.

Recepção dos sinais horários

A paralaxe das penas do oscilógrafo, durante a recepção dos sinais horários, era determinada, em geral, no fim da emissão por registo dos segundos da pêndula com as duas penas ou então por meio dum manipulador a dois contactos cujas interrupções desviavam as duas penas durante a emissão do traço comprido. Neste último caso, uma pena é desviada directamente pelo sinal emitido e a outra por meio duma corrente independente de intensidade igual à acusada pelo mili-amperímetro da pendulete sincronizada Brillié.

Os tabuladores empregados não acusavam as diferenças das paralaxes determinadas pelos dois métodos o que nos leva a crer que o atraso dos sinais horários seja da ordem das milésimas de segundo.

Durante todo o período de observações fizeram-se 413 registos de sinais horários, assim distribuídos:

Estação emissora	Comprimento de onda	N.º de recepções
Bordeaux.	19.100 ^m ,00	51
Rugby	18.740,00	92
Nauen	18 130,00	5
Saïgon	15,90	49
Monte Grande.	34,00	40
Arlington.	23,78 e 33,15	86
Moscou.	28,00	74
Nordeich	26,45	43
Pontoise	28,35	3
Soma		413

Em geral, tabularam-se grupos de dez sinais bastante afastados um do outro e equidistantes dos extremos para a determinação do valor do intervalo entre dois sinais consecutivos e das horas da recepção do primeiro e último sinais.

Para cada registo, as correcções para obter as horas de recepção dos sinais extremos foram sempre calculadas com o valor do correspondente intervalo expresso em centésimas milésimas

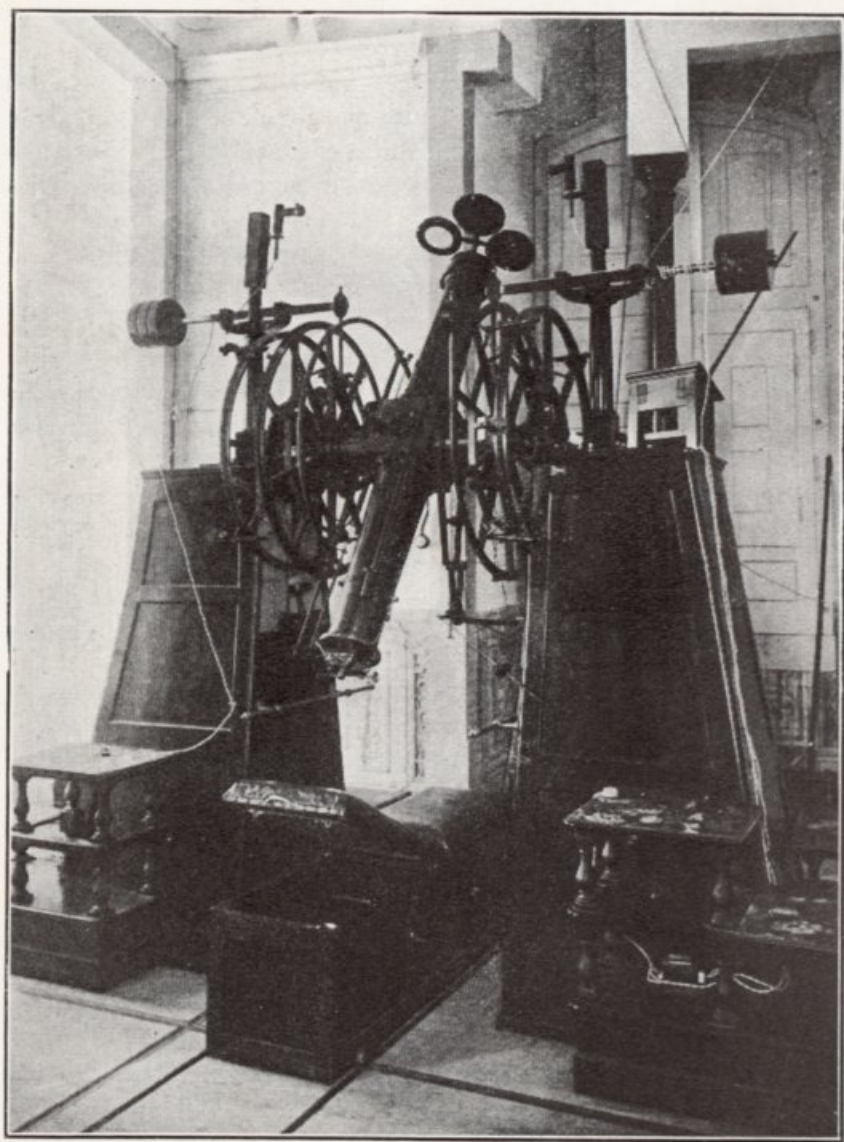
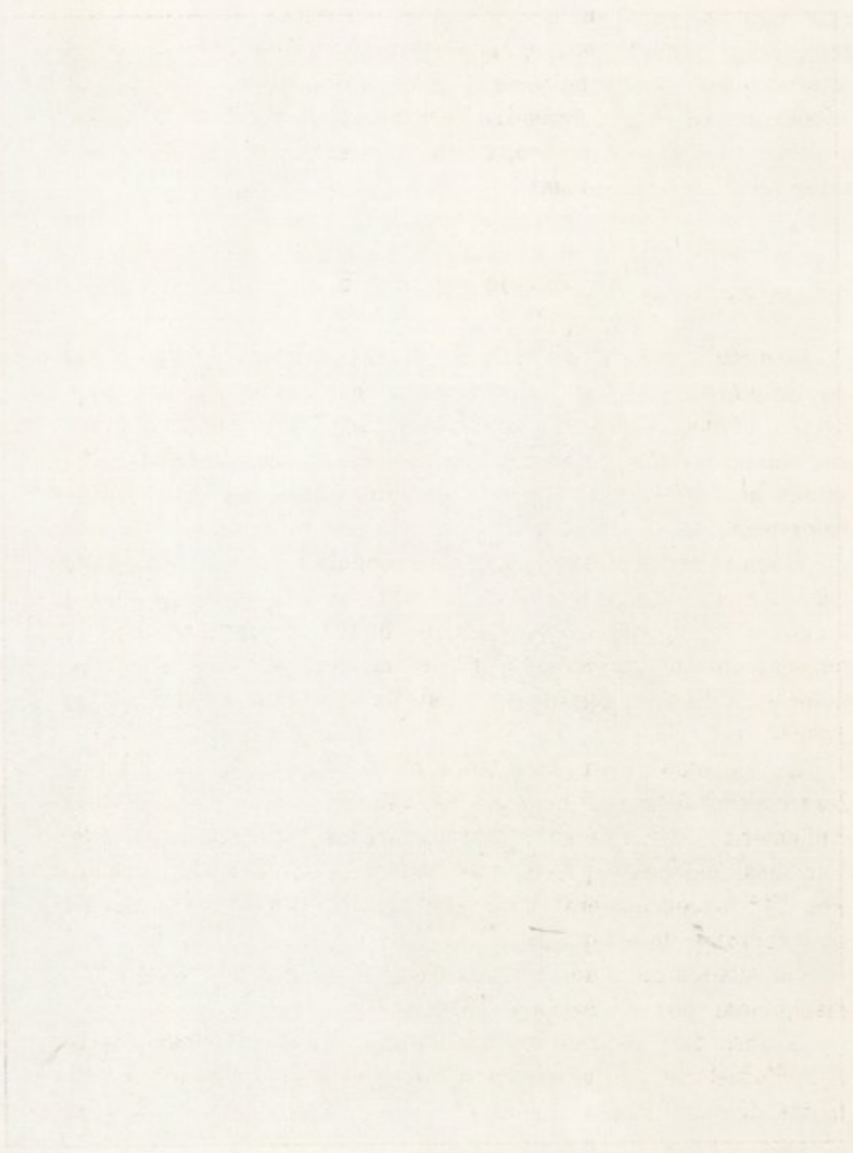


FIG. 2



de segundo de tempo. O intervalo entre dois sinais rítmicos consecutivos, para qualquer das estações atrás indicadas, manteve-se aproximadamente igual a $0^s,98630$ o que corresponde ao intervalo das coincidências de $72^s,0$ de tempo sideral. Apenas se encontrou o valor de $0^s,98615$ para a estação de Monte Grande, a partir de 1 de Dezembro, o que corresponde a $71^s,20$ para o intervalo das coincidências.

Círculo meridiano

O círculo meridiano Repsold (fig. 2) instalado na sala oeste do primeiro pavimento do Observatório, tem $0^m,170$ de abertura e $1^m,950$ de distância focal. Está provido de micrómetro pessoal de deslocamento manual, com 5 contactos equidistantes no respectivo tambôr, além dum outro que lhe serve de referência.

Como o registo dos contactos da pêndula se faziam de segundo em segundo e com uma duração apreciável necessária para a manutenção da sincronização da pendulete, preferiu-se registar os contactos do micrómetro pessoal com pena independente, determinando-se no fim de cada estrêla observada a paralaxe das penas.

As estrelas foram escolhidas na *Connaissance des Temps*, *Nautical Almanac*, *Almanaque de San Fernando*, *Astronomical Ephemeris*, *Annuaire de l'Observatoire de Belgrado* e *Berliner Jahrbuck*, de forma que as suas distâncias zenitais não excedessem 14° , excepção feita para as 40 estrêlas equatoriais indicadas no programa da campanha.

Os estados da pêndula foram determinados com 722 estrêlas distribuídas por 40 noites de observações.

A hora da passagem de cada estrêla foi calculada tomando-se a média de trinta leituras correspondentes a igual número de contactos do micrómetro pessoal. Estas leituras eram estimadas no tabulador à centésima de segundo de tempo.

As posições médias dos contactos do micrómetro foram determinadas várias vezes durante a campanha pelo método telefónico, nos sentidos crescente e decrescente da gradação do tambôr.

O espaço morto do parafuso do micrómetro mereceu cuidados especiais tendo sido determinado inúmeras vezes apontando

o fio móvel às pequenas saliências dos fios fixos do rectículo, nos dois sentidos.

O seu valor era aproximadamente 0,0060 da volta ou, em tempo, $0^s,02$.

A inclinação do eixo de rotação para uma dada posição do círculo foi determinada por observações nadirais com a luz a E. e a W. e observador ao N. e ao S. para eliminar os erros devidos ao sentido da iluminação e à posição do observador. Prèviamente era conhecida a leitura do micrómetro de ascensão recta correspondente ao fio sem colimação para a mesma posição do círculo.

Sempre que foi possível, combinaram-se as leituras nadirais antes da inversão com as feitas depois, para determinar o valor da inclinação pelo método chamado da inversão da luneta, comparando se em seguida os valores obtidos com os do método anterior.

Durante todo o período das observações foi necessário rectificar duas vezes a inclinação do eixo de rotação para que o seu valor se mantivesse inferior a $0^s,3$, quantidade esta raras vezes atingida.

As variações da inclinação, nas duas posições do círculo, levam-nos a acreditar na influência perniciosa da iluminação lateral, necessariamente potente para uma boa observação, a qual provocava dilatações várias no instrumento. É de aconselhar a sua substituição por iluminação à frente da objectiva.

Como confirmação às observações nadirais, fizeram-se sempre as leituras do binário de níveis de alta precisão.

A colimação foi determinada com os colimadores norte e sul e o seu valor manteve-se sensivelmente constante durante toda a campanha.

Foram também utilizadas, a título de curiosidade, as leituras correspondentes às pontarias sôbre os colimadores para deduzir a colimação pelo método da inversão da luneta.

O erro de azimuth foi determinado astronòmicamente com estrélas circumpolares e equatoriais, sendo a sua variação máxima igual a $0^s,3$. Para as noites em que não foi possível observar circumpolares ou porque estas tivessem excessiva distância polar, utilizou-se o método gráfico com o emprêgo de estrélas circum-zenitais e equatoriais.

Sempre que o tempo o permitiu, observou-se numa e noutra

posição do círculo, notando-se uma grande concordância nos estados calculados independentemente para cada série, sendo as suas divergências, em geral, de duas a quatro centésimas de segundo, excepção feita para um ou dois dias em que atingiu uma décima.

As ascensões rectas das estrélas observadas foram referidas ao catálogo de Eichelberger e reduzidas as observações com a fórmula de Mayer cujos termos estavam tabelados para o Observatório de Coimbra.

As ascensões rectas das estrélas horárias foram calculadas por interpolação até às segundas diferenças.

As correcções provenientes dos termos de curto período da nutação foram calculadas pela fórmula $JdN + Kd\omega = d\alpha$, inserta na *Connaissance des Temps*.

Com os estados da pêndula, deduzidos astronòmicamente, calcularam-se as horas de recepção dos sinais rítmicos. Nos dias em que não houve observações, o estado da nossa pêndula foi determinado por comparação com a de Paris.

Os resultados dos cálculos feitos em Coimbra e registados em modelos especiais, conforme indicações do «Bureau I. de l'Heure» foram enviados a este organismo em 4 de Maio findo, para o cálculo definitivo das longitudes e respectivo estudo crítico do conjunto dos resultados de todos os Observatórios.

Independentemente, fizeram-se aqui alguns cálculos para a longitude que nos levam a acreditar na sua pequena divergência do valor adoptado de $33^m 43^s,1$ W. G.

Prestaram relevantes serviços nos trabalhos de cálculo e medidas os Srs. Alfredo Pessoa e Adelino Pessoa, respectivamente maquinista e segundo ajudante de observador do quadro do pessoal do Observatório, assim como os Srs. Manuel Pessoa, já atrás citado, e Luís Osório, auxiliares ocasionais e dedicados do citado estabelecimento.

Considerações finais

Uma determinação de longitude de alta precisão é um problema delicado e difícil de resolver. Em 1924, ainda existia uma incerteza da ordem de uma décima de segundo de tempo na diferença de longitudes dos dois Observatórios mais importantes do Mundo (Greenwich e Paris).

Nas *Astronomische Nachrichten*, vol. 231, pág. 429, J. Hartmann apresenta as divergências entre os valores da longitude de diversos logares da América do Sul determinados pelo Almirante Mouchez e os posteriormente deduzidos pelo L. C.^{ol} Green e Davis.

Êsses erros atingiam para certos logares o valor de 2^s,27.

Em virtude da campanha de 1926, foi reconhecido que todas as longitudes determinadas por Green para os referidos logares estavam afectadas do erro sistemático de aproximadamente um segundo, como se mostra no quadro seguinte:

Observatórios	L. antiga - L. moderna
La Paz	- 1 ^s ,2
La Plata	- 1,1
Santiago do Chile.	- 1,1
Rio de Janeiro	- 0,6
Buenos Aires	- 0,5

A missão norte-americana, como já atrás se disse, determinou telegráficamente também, nos mesmos anos, a longitude do Observatório Astronómico de Lisboa (Tapada) em relação a Greenwich cujo valor de 36^m 44^s,68 W. G. ainda hoje é adoptado, o qual serviu de base ao estabelecimento da longitude do ponto central (Castelo de S. Jorge) da nossa rede geodésica.

Ora as determinações feitas pela missão norte-americana não podem ser classificadas de *alta precisão* por não terem sido correctas das equações pessoais dos observadores (V. *Memoria sobre a determinação das coordenadas geographicas do Castelo de S. Jorge em Lisboa*, 1889, pág. 291).

Como já foi acentuado, o valor que será deduzido e publicado pelo Bureau I. de l'Heure para o Observatório de Coimbra pouco deferirá de 33^m 43^s,1 W. G., actualmente adoptado.

Comparando êste valor com o deduzido geodésicamente pelo Instituto Geográfico e Cadastral, baseado no elipóide de Hayford, (2^m 49^s,752 a E. do Castelo de S. Jorge), nota-se uma

diferença entre o astronómico e o geodésico de $+1^{\circ},20$. As latitudes astronómica e geodésica diferem de $+4'',34$. As diferenças das coordenadas geográficas do Observatório de Coimbra, determinadas astronómica e geodésicamente, poderão ser atribuídas exclusivamente a desvios da vertical? Neste caso, as suas componentes em latitude e em longitude serão respectivamente iguais a $+4'',34$ e $+13'',75$.

Ainda sobre este assunto, afigura-se-nos do mais alto interesse científico o estabelecimento de *Estações de Laplace* em todos os pontos fundamentais da rede geodésica portuguesa.

Poderiam transformar-se estes em *Pontos Laplacianos*, deduzindo-se para as direcções dos lados os *Azimuthes de Laplace*.

A *Equação de Laplace* fornece um ótimo meio de verificação das determinações astronómicas e da orientação das redes geodésicas.

As estações de Laplace contribuem eficazmente para a resolução do problema da compensação da triangulação dum país e da sua ligação com as dos países limítrofes.

Mas estas determinações só são possíveis com observações astronómicas de alta precisão.

E assim, expresso fica o voto de que, muito em breve, os observatórios astronómicos de Coimbra e Lisboa (Tapada) assim como o Instituto Geográfico e Cadastral sejam dotados, além do pessoal técnico necessário, de ótimos instrumentos de passagens, reversíveis, dotados de micrómetros impessoais de arrastamento mecânico, idênticos micrómetros devendo também ser aplicados aos círculos meridianos dos observatórios.

Se estas instalações forem completadas com boas estações rádio telegráficas permitindo a recepção dos sinais horários com registo oscilográfico, ficam os estabelecimentos em condições de poderem fazer determinações precisas da longitude, aliás a coordenada geográfica mais difícil de determinar.

Afigura-se nos vantajoso, logo que seja alcançado o objectivo acima exposto, que em Portugal se proceda a determinações rigorosas de diferenças de longitude entre os observatórios astronómicos de Lisboa (Tapada) e Coimbra e entre estes e pontos astronómicos que o Instituto Geográfico e Cadastral julgue conveniente estabelecer em vértices importantes da rede geodésica.

Mais ainda, sob o ponto de vista internacional, conviria que

nos nossos observatórios se fizessem determinações precisas e ininterruptas de longitude, colaborando assim com os principais observatórios do Mundo no estudo da influência das estações do ano nas variações das diferenças de longitude e prestando, sobretudo, uma melhor contribuição para a solução do problema fundamental.

A bem da nação.

Os Bolseiros,

(aa) JOSÉ ANTÓNIO MADEIRA

JOSÉ BAPTISTA LOPES

Quadro Histórico das Longitudes dos Observatórios Portugueses

Documento consultado			Observatório de Coimbra (1799)					Observatório da Tapada (Lisboa) — 1861					Observatório da Marinha (Lisboa) — 1789					Ponto Central		
Data	Efemérides	Impressão Data	Referida a Paris	Correcção	Referida a Greenwich	Autoridade	Valor da lista dos Observat.	Referida a Paris	Correcção	Referida a Greenwich	Autoridade	Valor da lista dos Observat.	Referida a Paris	Correcção	Referida a Greenwich	Autoridade	Valor da lista dos Observat.	Referida a Greenwich	Autoridade	
1796	Connaissance	1793	42° 56,0	- 9° 21'	33° 33,0 W.	—	—	—	—	—	—	—	45° 47,0	- 9° 21'	36° 26,0 W.	—	—	—	—	
1800	Náuticas (a)	1799	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45 56,0	»	36 35,0	—	—	—	—	
1804	Coimbra	1803	43 00,0	»	33 39,0	M. Rocha	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1808	Connaissance	1806	43 00,0	»	33 39,0	—	—	—	—	—	—	—	45 55,0	»	36 34,0	—	—	—	—	
1809	»	1807	42 56,0	»	33 35,0	—	—	—	—	—	—	—	45 51,0	»	36 30,0	—	—	—	—	
1811	»	1809	43 00,0	»	33 39,0	—	—	—	—	—	—	—	45 55,0	»	36 34,0	—	—	—	—	
1812	»	1812	42 59,0	»	33 38,0	—	—	—	—	—	—	—	45 51,0	»	36 30,0	—	—	—	—	
1820	»	1818	42 59,0	»	33 38,0	—	—	—	—	—	—	—	45 55,0	»	36 34,0	—	—	—	—	
1836	»	1833	43 01,0	- 9 22	33 39,0	Franzini	—	—	—	—	—	—	45 55,0	- 9 22	36 33,0	Ast. Nach.	—	—	—	
1859	»	1856	42 00,0	- 9 21	33 39,0	»	—	—	—	—	—	—	45 55,0	- 9 21	36 34,0	» »	—	—	—	
1871	Nautical Alm.	1867	42 55 5	»	33 34,5	S. Pinto	—	—	—	—	—	—	45 43,0	»	36 22,0	» »	—	—	—	
1876	Connaissance	1874	42 57,0	»	33 36,0	G.º Folque	—	—	—	—	—	—	45 47,5	»	36 26,5	G.º Folque	—	36° 23,0 W.	G.º Folque	
1877	Nautical Alm.	1873	42 55,5	»	33 34,5	S. Pinto	—	45° 57,14	- 9° 21'	36° 36,14	—	—	45 46,01	»	36 25,01	—	—	—	—	
1879	(X)	1879	—	—	—	—	—	46 05,6	»	36 44,68	Green	—	—	—	—	—	—	—	—	
1882	Connaissance	1880	42 57,0	»	33 36,0	G.º Folque	42° 55,1	—	—	—	—	—	45 42,2	»	36 21,2	G.º Folque	45° 46,0	—	—	
1884	»	1882	42 57,0	»	33 36,0	»	42 55,1	—	—	—	—	45° 57,1	45 54,5	»	36 33,5	SSH. 1883	45 46,0	—	—	
1884	Nautical Alm.	1880	—	—	—	—	—	46 05,7	»	36 44,7	Green	—	45 54,6	»	36 33,6	—	—	—	—	
1886	Connaissance	1884	42 55,0	»	33 34,0	G.º Folque	42 55,1	46 05,6	»	36 44,7	»	46 05,6	45 54,5	»	36 33,5	» »	45 54,5	—	—	
1888	Coimbra	1887	—	—	33 43,1	S. Pinto	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1889	(Y)	1889	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1892	Connaissance	1890	42 55,1	- 9 20,9	33 34,2	Geodesia	—	46 05,6	- 9 20,9	36 44,7	Green	—	45 54,5	- 9 20,9	36 33,6	» »	—	—	36 31,65	G.º Moreira
1893	Nautical Alm.	1889	42 55,4	»	33 34,5	—	—	46 05,6	»	36 44,7	—	—	45 54,5	»	36 33,6	—	—	—	—	
1893	(Z)	1893	—	—	—	—	—	—	—	36 44,68	(c)	—	—	—	—	—	—	—	—	
1894	Connaissance	1891	—	—	—	—	43 03,6	—	—	—	—	46 05,6	—	—	—	—	45 54,5	—	—	
1896	»	1893	43 02,9	»	33 43,0	Geod. 95	—	46 05,6	»	36 44,7	Green	—	45 54,6	»	36 33,7	» 1893	—	36 27,7	Geod. 95	
1899	»	1896	43 02,9	»	33 42,0	Geod. 97	—	46 05,7	»	36 44,8	P. Ast. 97	—	45 54,6	»	36 33,7	» »	—	36 27,7	» »	
1919	»	1917	43 03,6	- 9 20,9	33 42,7	—	33 42,7	46 05,6	- 9 20,9	36 44,7	—	36 44,7	45 54,5	»	36 33,6	—	36 33,6	—	—	
1920	»	1927	43 03,6	»	33 42,7	—	33 42,7	46 05,58	»	36 44,7	—	36 44,7	45 54,5	»	36 33,6	—	36 33,6	—	—	
1930	»	1928	43 04,0	»	33 43,1	—	33 43,1	46 05,58	»	36 44,68	—	36 44,68	—	—	—	—	—	—	—	
1933	»	1931	43 04,0	»	33 43,1	—	33 43,1	46 05,58	»	36 44,68	—	36 44,68	—	—	—	—	—	—	—	
1933	R. T. Geod. (b)	1933	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36 31,65	C.º Guerra

- NOTAS: (X) Telegraphic Determination of Longitudes by Green, Davis and Norris.
 (Y) Coordenadas Geographicas dos pontos Geodesicos de primeira ordem.
 (Z) Astronomische Nachrichten — volume 134.
 (a) Ephemerides Nauticas para o meridiano do Observatorio de Lisboa.
 (b) Rapport sur les travaux Géodésiques (Inst. Geográfico e Cadastral — Lisboa).
 (c) Von Sande Bakhuisen.

OBSERVAÇÃO: Na coluna « Valor da lista dos Observat. » é fácil reconhecer o meridiano origem das longitudes.

(aas) JOSÉ ANTÓNIO MADEIRA
 JOSÉ BAPTISTA LOPES

Acção Química das Radiações Hertzianas

No n.º 3, Março-Julho, de 1934, da revista *Scientia* responde o professor Pereira Forjaz ao nosso artigo de crítica a trabalhos seus publicado na *Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra*, vol. iv, n.º 1.

O prof. Pereira Forjaz, resumidamente, diz:

1) A crítica feita por nós não tem fundamento científico. Seria mais proveitoso repetir as experiências, para verificar a sua exactidão, do que pretender mostrar que os seus resultados estão em desacôrdo com as actuais teorias. Diz mesmo que, por enquanto, sòmente se preocupa com resultados experimentais.

2) A nossa crítica mostra que não conhecemos o assunto de que tratámos.

3) Atribuimos-lhe afirmações que não coincidem rigorosamente com as que fez.

4) As temperaturas que indica em cada uma das experiências são apenas aquelas a que foram feitas as determinações dos índices de refração; os sistemas estudados não foram mantidos a uma temperatura invariável por meio de temostatos.

5) Hosmer observou pequenos acréscimos de temperatura produzidos pelas radiações hertzianas nos sistemas químicos. Estes acréscimos de temperatura podem explicar aumentos da velocidade de esterificação. A acção dos metais a distância também não é para desprezar.

6) As designações com que não concordámos são usadas também por outros químicos.

7) Já estão tendo logar applicações industriais da nova mecânica química.

Ponhamos do parte a afirmação 1) do prof. Pereira Forjaz. A esta responderemos mais devagar.

A afirmação 2) é gratuita. O referido professor não diz onde é que a falta de conhecimentos torna a nossa crítica menos aceitável. Nada, portanto, temos a dizer sobre este assunto.

Com respeito à afirmação 3), devemos dizer que, relendo os trabalhos do prof. P. Forjaz, nada encontramos, naquilo que dissemos, que, no nosso entender, deva ser modificado.

Tomamos nota da afirmação 4). Estávamos realmente convencidos de que os sistemas químicos estudados pelo prof. P. Forjaz tinham sido mantidos, por meio de termostatos, a temperaturas invariáveis. Esta afirmação do prof. P. Forjaz será tida em conta na resposta que dermos à primeira. Também, então, consideraremos a afirmação 5).

Nada temos que responder á afirmação 6); mantemos a opinião que manifestámos. Sentimos apenas que, tanto na afirmação 5) como na 6), o prof. P. Forjaz não tenha feito a citação dos trabalhos a que se refere dos autores mencionados.

Com respeito à afirmação 7), somente desejamos ao prof. P. Forjaz que as aplicações industriais das suas teorias sejam coroadas de êxito.

Tratemos agora da primeira afirmação, que principalmente nos interessa.

As medidas que resultam imediatamente da experiência somente adquirem na Física significação científica quando são vistas à luz das teorias. Todas as medidas, mesmo aquelas que se fazem com maior rigor, como a determinação das massas, exigem correcções; e estas são primeiramente descobertas com o auxílio de uma ou outra teoria. Ainda há pouco tempo tivemos o grande prazer de lêr a edição ingleza de um livro de Max Planck, intitulado «*Where is science going*» onde este assunto é largamente desenvolvido.

Quando os resultados de determinações experimentais estão em desacordo com teorias aceites, antes de afirmar que estas teorias devem ser modificadas ou substituídas, devem as experiências ser cuidadosamente analisadas, não vão as discordâncias provir de êrros de medida ou imperfeições das disposições experimentais. A teoria ajuda-nos a descobrir êsses erros e imperfeições, se porventura existem, e guiam-nos no prosseguimento das investigações. Não podemos dar importância apenas aos registos experimentais.

Na crítica que fizemos dos trabalhos do prof. P. Forjaz, pretendemos mostrar que os resultados a que chega estão em desacôrdo com as actuais teorias, e sugerimos que êsse desacôrdo provenha de êrros de medida ou imperfeição das disposições experimentais. A única crítica possível não é a repetição das experiências, como quer o referido professor. Lógicamente, a crítica que fizemos é a que primeiramente se impõe. A nossa crítica, longe de querer prejudicar o prof. P. Forjaz, apenas o poderia auxiliar no prosseguimento da suas investigações. A crítica científica é assim que deve ser considerada; foi com êste espírito que a fizemos.

Depois de publicado o trabalho que criticámos tivemos conhecimento da comunicação que, sôbre o mesmo assunto, o prof. P. Forjaz fez no Congresso de Química de Madrid, ultimamente realizado, e das experiências descritas na resposta à nossa crítica. Os novos trabalhos do prof. P. Forjaz mais nos convencem das afirmações que já fizemos.

Diz o prof. P. Forjaz que as nossas afirmações não têm fundamento científico. Vamos esforçar-nos por demonstrar claramente que tal fundamento existe.

Sabemos agora que os sistemas estudados são levados todos os dias, com poucas excepções, à mesma temperatura, que é aquela a que são feitas as determinações dos índices de refração. Entre duas medidas, visto que não são empregados termostatos, deve haver variações de temperatura. Estas variações, pondo de parte a provocada pelas radiações hertzianas, a que alude o prof. P. Forjaz, devem ser as mesmas nos sistemas a comparar, aliás tal comparação não se poderia fazer. Também não deve haver, entre duas medidas, grandes variações de temperatura, aliás, como é fácil de ver, das experiências feitas nada se pode concluir. A temperatura do meio onde estão os sistemas a comparar deve manter-se sensivelmente igual àquela a que são feitas as medidas. Confessamos que nos surpreendeu o não se empregarem termostatos, e, neste caso, não se ter estudado a marcha da temperatura.

Este facto, porém, não altera o valor das objecções que fizemos na nossa crítica. É evidente que, se as curvas representativas dos estados dos dois sistemas ora se aproximam, ora se afastam, como observou o prof. P. Forjaz, e se êste facto é

atribuído à acção das radiações hertzianas sobre um dos sistemas, como supõe o referido professor, as radiações hertzianas exercem sobre a reacção em marcha uma acção que é ora aceleradora, ora retardadora. Esta conclusão que tirámos das experiências feitas mantém-se; se a acção das radiações fôsse sempre aceleradora, as curvas afastar-se-hiam continuamente.

Ora, como já mostrámos na nossa crítica, é muito pouco provável que as radiações hertzianas possam exercer acção retardadora, e incompreensível que, sobre a mesma reacção em marcha, ora exerçam acção aceleradora, ora retardadora. O prof. P. Forjaz nada diz a respeito do que sobre este assunto nós dissemos, fora de toda a dúvida, com fundamento científico.

Sugere o prof. P. Forjaz que a acção aceleradora das radiações provenha do efeito calorífico observado por Hosmer. Mas, como explica então a acção retardadora? As radiações poderão baixar a temperatura do sistema sobre que incidem?

Quer a acção das radiações hertzianas seja fotoquímica, quer seja calorífica, a conclusão apontada é incompreensível.

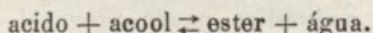
Da comunicação apresentada ao Congresso de Madrid pelo prof. P. Forjaz transcrevemos a seguinte passagem:

« As ondas electromagneticas actuam nos sistemas químicos como catalizadores, positivos ou negativos, conforme os casos. Dnm modo geral as ondas hertzianas curtas são excitantes, activam as reacções químicas. Para cada sistema as ondas devem ser escolhidas com comprimentos convenientes: efectivamente o movimento de cada electrão sendo acompanhado por uma onda, cada substancia apresenta uma radiação específica. Só ondas capazes de provocarem a ressonância podem ter eficiência ».

Consideramos esta passagem muito obscura, talvez por falta de conhecimentos. A ressonância optica consiste na absorpção da radiação monocromática com determinada frequência e na emissão, seguidamente, da mesma radiação (Ver, por exemplo, Griffith e McKeown — *Photo — Processes* — pág. 246). Não é com certeza a esta ressonância que o prof. P. Forjaz se refere. Quando incide energia radiante sobre um sistema, este pode convertê-la em calor, absorve-la e tornar a radiá-la (radiações de ressonância, fosforescência e fluorescência), ou pode a energia absorvida produzir alterações químicas no sistema, ou, por outras palavras, pode produzir acções que, dum modo geral, se chamam

fotoquímicas. Sem querermos discutir a passagem transcrita, o que nos levaria muito longe, parece-nos, porém, transparecer dela que o prof. P. Forjaz aceita a teoria de radiação das reações ordinárias, ou térmicas, estabelecida por Trautz, Lewis e Perrin. Quere dizer, uma transformação química é produzida por uma radiação de comprimento de onda específico, característico da substância considerada; esta expressão, que é a mais simples da teoria da radiação (H. S. Taylor — *Physical Chemistry* — vol. II, pág. 137), parece-nos representar o pensamento do prof. P. Forjaz na passagem transcrita.

Vejam os a que conclusões nos leva a teoria de radiação no caso particular, que o prof. P. Forjaz considera, da esterificação:



Teremos

$$\frac{[\text{ester}] \times [\text{água}]}{[\text{ácido}] \times [\text{alcool}]} = \frac{k}{k'} = K,$$

podendo, como é sabido, considerar-se K independente da temperatura. Será

$$\frac{k_t}{k_{t'}} = \frac{k_{t'}}{k_{t'}}$$

ou

$$\frac{k_t}{k_{t'}} = \frac{k'_{t'}}{k'_{t'}}$$

Sendo $t = 35^\circ$ e $t' = 25^\circ$, é (H. S. Taylor — *loc. cit.*, pág. 928)

$$\frac{k_t}{k_{t'}} = \frac{k'_{t'}}{k'_{t'}} = 2,4.$$

Teremos

$$\frac{d \log_n k}{dT} = \frac{E}{RT^2} = \frac{Nh\nu}{RT^2},$$

designando por E a energia necessária para elevar a energia interna média molecular até à energia crítica, por N o número de Avogadro, por h a constante de Planck, e por ν a frequência específica da radiação absorvida.

No nosso caso é $T = 298^\circ$ e $\frac{d \log_n k}{dT} = 0,0874$; substituindo N , h e R pelos seus valores, acha-se

$$\nu = 1,58 \times 10^{14}.$$

A radiação específica está, portanto, no infravermelho.

Segundo Dhar (*The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, n.º 2, pág. 646) a frequência que calculámos é a frequência limite; não terão acção sobre o sistema considerado radiações com maior comprimento de onda. Esta teoria de Dhar tem sido confirmada experimentalmente.

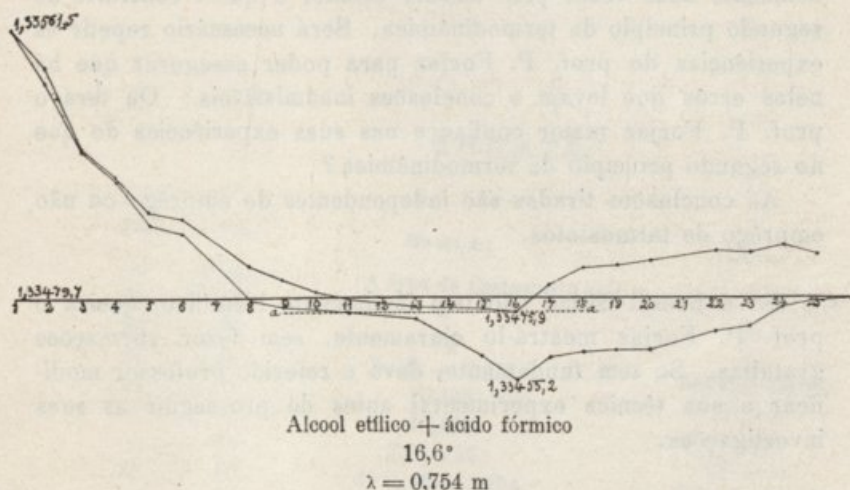
Não será, portanto, com fundamento científico que nós consideramos como muitíssimo pouco provável que as radiações hertzianas, com comprimento de onda muito maior do que aquele que calculámos, exerçam qualquer influência fotoquímica na esterificação?

Mas o prof. P. Forjaz na sua resposta à nossa crítica sugere, contrariamente ao que afirma na passagem que atrás transcrevemos, que, visto não usar termostatos, o aumento de velocidade seja devido aos pequenos acréscimos de temperatura observados por Hosmer, que não são de prever visto, dum modo geral, o coeficiente de absorpção diminuir com a elevação de comprimento de onda. Não conhecemos a ordem de grandeza dos acréscimos referidos, nem os trabalhos citados. Na hipótese sugerida é, porém, incompreensível, como já notámos, a acção retardadora que o prof. P. Forjaz observou.

As novas experiências estão sujeitas às mesmas objecções que apresentámos a respeito das antigas. Estas objecções não se dignou o prof. P. Forjaz refutar. As novas experiências levam-nos, porém, mais longe.

Consideremos a experiência apresentada no Congresso de Madrid e na resposta à nossa crítica, experiência que o prof. P. Forjaz acha bastante elucidativa, em que se comparam dois sistemas inicialmente iguais, constituídos por água, álcool etílico e ácido formico, um sujeito à acção de radiações hertzianas com o comprimento de onda 0,754 m e outro fora da acção das referidas radiações. As medidas foram todas feitas à temperatura de 16,6°. A figura mostra as linhas representativas dos estados

por que vão passando os dois sistemas. As abscissas representam o tempo, expresso em dias, e as ordenadas os índices de refração; a linha inferior refere-se ao sistema sujeito à acção das radiações, e a linha superior refere-se ao outro sistema.



O exame destas linhas mostra-nos imediatamente o seguinte: 1) No sistema que não está sujeito à acção das radiações, o índice de refração apresenta um mínimo no fim do 16.º dia (1,33475,9); 2) No sistema sujeito à acção das referidas ondas, o índice de refração apresenta um mínimo no fim do mesmo intervalo de tempo (1,33455,2); 3) O índice de refração do sistema sujeito à acção das ondas passa pelo mínimo observado no outro sistema no fim do 11.º dia; continua portanto, a descer durante cinco dias.

Como se poderá compreender que os índices de refração dos dois sistemas, com composição diferente no fim do 16.º dia, comecem os dois a subir passado este intervalo de tempo? É uma coincidência inexplicável.

É evidente que, no período de duração das experiências, os dois sistemas não atingem o estado de equilíbrio; durante todo este período a esterificação prossegue. Por que razão o índice de refração do sistema não sujeito à acção das radiações começa a subir quando atinge o valor 1,33475,9, enquanto que no sistema sujeito à acção das radiações o índice de refração passa por este valor e continua a descer? É evidente que

sòmente há uma explicação: no primeiro sistema deu-se, num sentido, uma reacção até ao 16.º dia, e, sem ser atingido o estado de equilíbrio, a reacção passou, seguidamente, a dar-se em sentido contrário. Quere dizer: um sistema passa espontaneamente duas vezes pelo mesmo estado, o que é contrário ao segundo princípio da termodinâmica. Será necessário repetir as experiências do prof. P. Forjaz para poder assegurar que há nelas erros que levam a conclusões inadmissíveis? Ou terá o prof. P. Forjaz maior confiança nas suas experiências do que no segundo princípio da termodinâmica?

As conclusões tiradas são independentes do emprêgo ou não emprêgo de termostatos.

Se a nossa crítica não tem fundamento científico, queira o prof. P. Forjaz mostrá-lo claramente, sem fazer afirmações gratuitas. Se tem fundamento, deve o referido professor modificar a sua técnica experimental antes de prosseguir as suas investigações.

EGAS F. PINTO BASTO

Professor de Química na Universidade de Coimbra

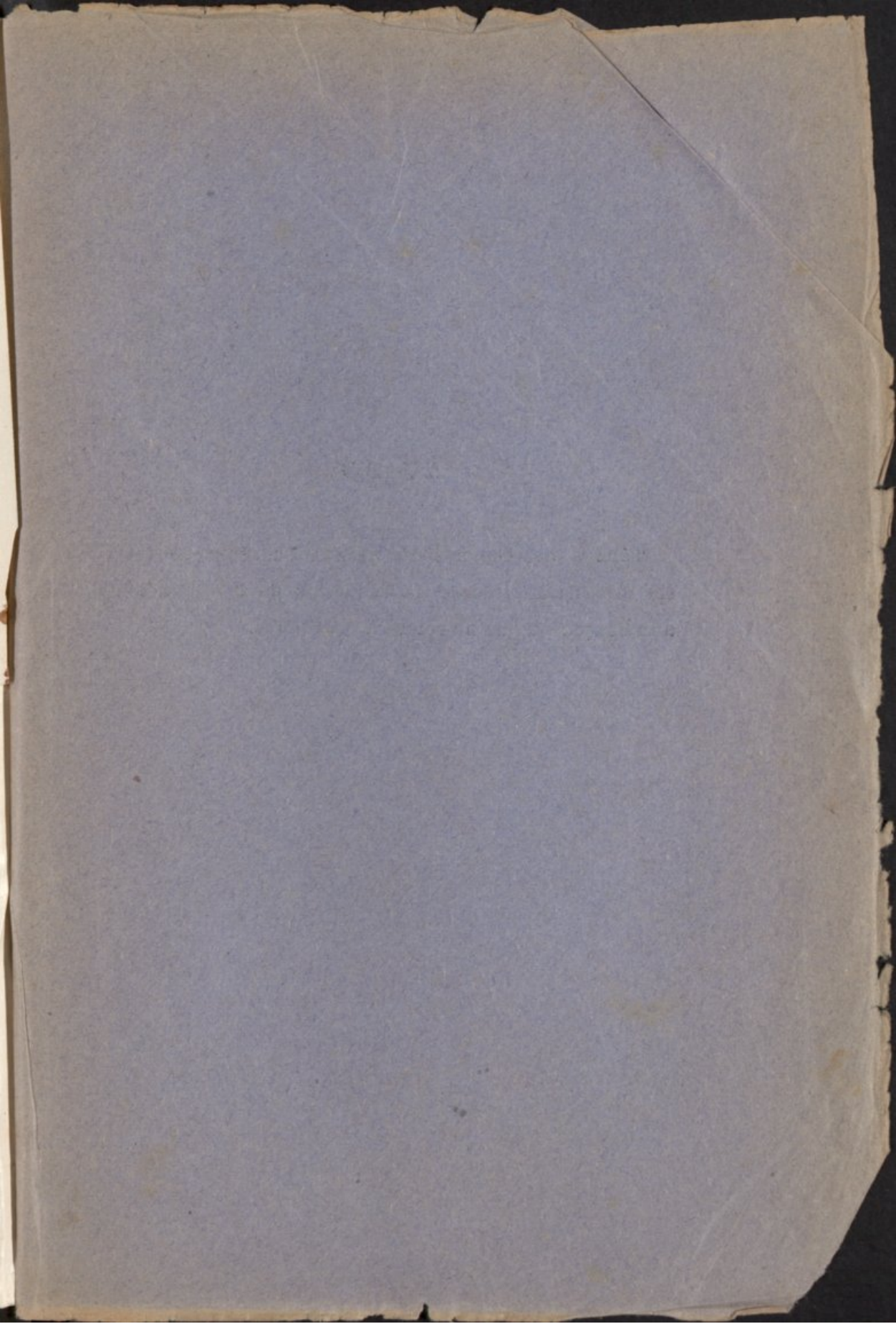
ERRATA

<i>Página</i>	<i>Linha</i>	<i>Em vez de:</i>	<i>Leia-se</i>
31	quadro	A água do Castanheiro tem $p_H = 8,21$ e não 8,11	
33	29	k	k_1
38	20	d_H	p_H
40	38	NaHS + NaHS	NaOH + NaHS
44	2	10,140	10,146
>	4	10,456	10,455
>	25	7,26 a 22°	7,26 a 19°
45	22	43 % Si = 0,274	43 % S = 0,003
>	26	0,603	0,803
46	19-20-21	$HCO_3^- - HS^- - H_2SiO_3$	$HCO_3^- - HS^- - HSiO_3^-$
47	7	2,975	2,973
49	7	1,035	0,035
>	20	2,747	2,847
52	32	0,043	0,443
54	8	0,982	0,182
>	18	0,266	0,265
55	16	2,187	2,197
56	23	$H_2SiO_3^-$	$HSiO_3^-$
62	30	0,621	0,162
63	30	+ 1,297	- 1,297
65	10	positivo	negativo

ERRATA

The following corrections are required in the text of the paper:

Page	Line	Original	Correction
11	1	100	100
11	2	100	100
11	3	100	100
11	4	100	100
11	5	100	100
11	6	100	100
11	7	100	100
11	8	100	100
11	9	100	100
11	10	100	100
11	11	100	100
11	12	100	100
11	13	100	100
11	14	100	100
11	15	100	100
11	16	100	100
11	17	100	100
11	18	100	100
11	19	100	100
11	20	100	100
11	21	100	100
11	22	100	100
11	23	100	100
11	24	100	100
11	25	100	100
11	26	100	100
11	27	100	100
11	28	100	100
11	29	100	100
11	30	100	100
11	31	100	100
11	32	100	100
11	33	100	100
11	34	100	100
11	35	100	100
11	36	100	100
11	37	100	100
11	38	100	100
11	39	100	100
11	40	100	100
11	41	100	100
11	42	100	100
11	43	100	100
11	44	100	100
11	45	100	100
11	46	100	100
11	47	100	100
11	48	100	100
11	49	100	100
11	50	100	100
11	51	100	100
11	52	100	100
11	53	100	100
11	54	100	100
11	55	100	100
11	56	100	100
11	57	100	100
11	58	100	100
11	59	100	100
11	60	100	100
11	61	100	100
11	62	100	100
11	63	100	100
11	64	100	100
11	65	100	100
11	66	100	100
11	67	100	100
11	68	100	100
11	69	100	100
11	70	100	100
11	71	100	100
11	72	100	100
11	73	100	100
11	74	100	100
11	75	100	100
11	76	100	100
11	77	100	100
11	78	100	100
11	79	100	100
11	80	100	100
11	81	100	100
11	82	100	100
11	83	100	100
11	84	100	100
11	85	100	100
11	86	100	100
11	87	100	100
11	88	100	100
11	89	100	100
11	90	100	100
11	91	100	100
11	92	100	100
11	93	100	100
11	94	100	100
11	95	100	100
11	96	100	100
11	97	100	100
11	98	100	100
11	99	100	100
11	100	100	100



AVISO

Tôda a correspondência relativa à redacção deve ser dirigida à Direcção da Faculdade de Ciências, com a indicação de que se refere à REVISTA.