ALESSANDRI (DOTT. P. E.) — **Merceologia technica,** Milano, 1912; 2 vol. Ulrico Hoepli. Editore.

No primeiro volume d'esta obra occupa-se o auctor das materias primas de uso commercial e industrial — combustiveis, metaes e ligas; materiaes de construcção; cascas, fructos e folhas usadas como materias fertilisantes; fibras textis; cellulose e papel; ceras; cereaes e farinha, etc. No segundo vol. trata dos productos chimicos organicos e inorganicos de uso commercial e industrial — acidos mineraes; acidos gordos, e velas estearicas; sabões; saes para mordentes ou para materiaes de pintura; côres para pintura; decoração das porcelanas e dos vidros; côres derivadas do alcatrão; substancias empregadas no branqueamento; explosivos; accendalhas; antisepticos, parasiticidas e desinfectantes; fertilisantes, etc. O volume termina por um estudo sobre *A hygiene no commercio e na industria; damnos e perigos no trabalho e meios de defeza collectiva e pessoal.*

O livro é altamente recommendavel, e escripto á luz da sciencia moderna, sendo os esclarecimentos apoiados nos dados analyticos indispensaveis. Tem, por isso, logar apreciavel em todos os laboratorios de hygiene e industriaes. Os capitulos de analyse chimica são escriptos com muito saber e criterio.

A edição é muito nitida e elegante.

F. S.

Charles Friedel

(1899)

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

Tem direito a uma homenagem de respeito e sympathia, em todos os paizes cultos, a memoria do illustre chimico, que era uma das figuras mais proeminentes da actual sciencia franceza, e dilatou tanto, pelos seus trabalhos originaes, pelas suas publicações, como chefe de escola, e mestre de numerosa pleiade de discipulos, os dominios das sciencias chimica e mineralogica.

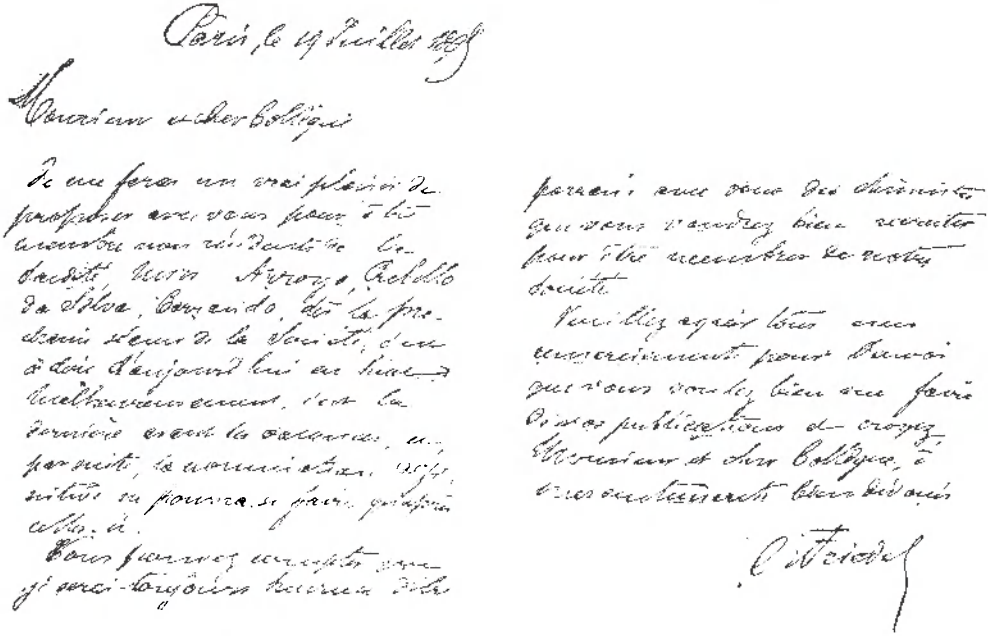
Mas não é só por esse motivo que o seu nome deve ser memorado na imprensa scientifica portugueza. Importa consignar aqui que, de entre os modernos mestres da chimica, FRIEDEL era certamente aquelle que mais relacionado estava com portuguezes, e mais serviços lhes tinha prestado.

No laboratorio de chimica da Faculdade de Medicina de Paris, dirigido

por WURTZ, elle, o seu braço direito e discipulo querido, trabalhou com muitos dos chimicos que o illustre chefe da escola atomica tinha reunido em torno de si, e que tamanho impulso deram á sciencia; e entre estes figura um portuguez, o dr. AGOSTINHO VICENTE LOURENÇO, lente que foi da Escola Polytechnica de Lisboa, e de cujos trabalhos fez um quadro frisante de verdade junto á nossa Academia das sciencias o seu successor na Escola, dr. EDUARDO BURNAY.

Foi FRIEDEL o amigo desvelado e sempre leal do nosso patricio ROBERTO DUARTE SILVA, que em Paris conseguiu alcançar uma posição muito distincta no mundo scientifico, chegando a occupar a cadeira de chimica analytica na Escola central de artes e manufacturas e na Escola municipal de physica e chimica, e a presidencia da Sociedade chimica da mesma cidade. FRIEDEL não só o associou a si em muitos trabalhos originaes de chimica organica, relatados, pela sua importancia, não só nas revistas de chimica, como tambem nos livros classicos, como foi, após o fallecimento d'elle, o seu biographo.

Emfim, ainda até á data do seu fallecimento, nutriu correspondencia e relações de amizade com alguns professores portuguezes, a quem, na alta posição que occupava, prestou serviços e finezas com extremada benevolencia e bizarria; e quem escreve estas linhas foi um d'esses, que pôde assim aquilatar a elevação do seu espirito e a nobreza de sua alma de eleição.



A modesta homenagem que tributo á sua honrada e nobre memoria representa, antes de mais, uma divida sagrada de reconhecimento e gratidão.

*

CHARLES FRIEDEL nasceu em 12 de março de 1832 e falleceu em 20 de abril de 1899, victima de uma lesão cardiaca, contando portanto 67 annos de edade. Era alsaciano, e natural de Strasburgo, como CHARLES GERHARDT, o auctor de um monumental *Tratado de chimica organica* (1853-1856), e o iniciador das modernas theorias chimicas; como CHARLES ADOLPHE WURTZ, o chefe illustre da escola atomica; como PAUL SCHUTZENBERGER, que o precedeu dous annos na morte, e de que fez o elogio e uma lucida exposição dos trabalhos scientificos o meu amigo CHARLES LEPIERRE.

Aos 20 annos, em 1852, depois de ter seguido na sua terra natal os seus estudos no Gymnasio, e na faculdade de sciencias o curso de chimica que era então regido lá por PASTEUR, e de ser tentado em vão para a carreira commercial por seu pai, que era banqueiro, foi para Paris, onde tinha um avô materno, G. L. DUVERNOY, professor no collegio de França e no Muzeu de historia natural, que o guiou nos seus estudos.

Alcançados os seus diplomas de licença de sciencias mathematicas (1854) e physicas (1855), é pouco depois, em 1856, tendo somente 24 annos, nomeado conservador de mineralogia da Escola de minas, por proposta do professor SENARMONT, que lhe reconhecera e apreciára o gosto pelas collecções de mineraes, que elle já trazia de Strasburgo. Dois annos antes entrava elle no laboratorio de WURTZ, onde começava a dedicar-se a trabalhos de chimica organica e a preparar-se para as suas primeiras investigações sobre as acetonas e os aldehydos[1].

Assim repartia o seu tempo com a mineralogia e a chimica organica, e em ambas foi eminente. Este amor, que em FRIEDEL foi, seja-nos permittido dizê-lo, quasi juvenil, conservou-o sempre durante a sua vida inteira, o que é uma caracteristica do feitio sientifico do nosso biographado.

Aos 37 annos de idade, e depois de um tirocinio de quinze annos no laboratorio de WURTZ e de treze de estudos mineralogicos na Escola de minas, doutora-se, em 1869, em sciencias, apresentando como theses as suas investigações de chimica organica, publicadas desde 1857, sobre aldehydos e acetonas, e o seu trabalho de mineralogia sobre pyroelectricidade de certos mineraes.

Em 1876 foi nomeado professor de mineralogia na Sorbona, como successor de DELAFOSSE.

Depois do fallecimento de WURTZ (1884), que na mesma faculdade regía a cadeira de chimica organica, pediu e obteve a troca da sua cadeira por esta ultima, para a qual estava naturalmente indicado pelos seus notaveis trabalhos; e occupou-a sempre durante quinze annos até á data do seu fallecimento.

Era socio do Instituto de França desde 1878, occupando lá a cadeira que tinha sido do illustre e infeliz REGNAULT.

Era o membro mais assiduo e influente da sociedade chimica de Paris, que o tinha eleito quatro vezes seu presidente.

Em 14 de dezembro de 1894 foi eleito, juntamente com o grande mestre

[1] Mais tarde, em 1866, FRIEDEL fundou na escola de minas um laboratorio onde continuou os seus trabalhos.

da chimica franceza M. BERTHELOT, membro honorario da sociedade chimica de Berlim. Eram os dous unicos sabios francezes que gozavam d'esta distincção.

Foi o presidente do Congresso de Genebra (1892) para a nomenclatura chimica, que fixou as regras a adoptar para a designação dos corpos da serie gorda, e dirigia os trabalhos da commissão para a nomenclatura da serie aromatica.

Era membro da nossa Academia real das sciencias e de outras Sociedades scientificas da Europa.

II

Os primeiros trabalhos originaes de FRIEDEL versaram, como já dissemos, sobre os aldehydos e acetonas; mas occupou-se tambem dos chamados compostos organicos do silicio, das syntheses determinadas pelo chloreto de aluminio na serie aromatica, da synthese e constituição dos acidos lacticos e outros corpos organicos, e realisou notaveis investigações sobre mineralogia e crystallographia.

Procuremos esboçar a importancia e alcance d'estas indagações n'uma revista summaria.

I. Antes de FRIEDEL, as noções sobre a constituição das acetonas e as suas relações com os aldehydos e alcooes èram mal definidas e incertas. Foram as suas investigações que permittiram definir com precisão a constituição da acetona ordinaria C^3H^6O e de numerosos corpos d'ella derivados, como são o allyleno C^3H^4, a pinácona $C^6H^{14}O^2$, a pinacolina $C^6H^{12}O$, etc.

Ensaiando a acção do hydrogenio nascente sobre o aldehydo benzoico C^7H^6O, que é a essencia das amendoas amargas, e sobre o aldehydo valerico ou valeral $C^4H^{10}O$, aldehydos um da serie gorda outro da serie aromatica, consegue transformá-los respectivamente em alcool benzylico C^7H^8O e alcool amylico $C^5H^{12}O$, ambos *alcooes primarios*, semelhantes ao alcool ordinario; realisava assim, pela primeira vez, a transformação directa, por hydrogenação, de um aldehydo no alcool correspondente:

$$\underbrace{C^6H^5.CHO}_{\text{Aldehydo benzoico}} \rightarrow \underbrace{C^6H^5.CH^2OH;}_{\text{Alcool benzylico}} \quad \underbrace{C^4H^9.CHO}_{\text{Aldehydo valerico}} \rightarrow \underbrace{C^4H^9.CH^2OH}_{\text{Alcool amylico}}$$

As acetonas, como a acetona ordinaria C^3H^6O, tambem geram alcooes por hydrogenação; mas estes alcooes não são verdadeiramente homologos do alcool ordinario, porque por deshydrogenação reproduzem a acetona d'onde derivam, e por energica oxydação não dão um acido contendo o mesmo numero de atomos de carbono, mas dous acidos menos carbonados; são os chamados *alcooes secundarios*. Assim, sendo a constituição da acetona

$$\underbrace{CH^3.CO.CH^3}_{\text{Acetona } C^3H^6O}$$

a do alcool d'ella derivado, que se chama *isopropylico* ou propanol-2, será:

$$\underbrace{CH^3.CHOH\,CH^3}_{\text{Propanol-2. } C\,H^8O}$$

Esta formula de constituição está perfeitamente de accordo com os factos. Emquanto que nos alcooes primarios, acima mencionados, apparece o grupo caracteristico CH^2OH, nos ultimos figura $CHOH$; do primeiro, por perda de hydrogenio, resulta o radical CHO', caracteristico dos aldehydos; dos segundos resulta o grupo $-CO-$, que caracterisa as acetonas. O alcool propylico dá por oxydação o acido propionico; o alcool isopropylico dá, pelos mesmos agentes, uma mistura de acidos acetico e formico:

$$\underbrace{CH^3.CH^2.CH^2OH}_{\substack{\text{Alcool propylico primario}\\ C^3H^8O}} \rightarrow \underbrace{CH^3.CH^2.COOH}_{\substack{\text{Acido propionico}\\ C^3H^6O^2}}$$

$$\underbrace{CH^3.CHOH\,CH^3}_{\substack{\text{Alcool isopropylico}\\ C^3H^8O}} \rightarrow \underbrace{CH^3.COOH + H.COOH}_{\substack{\text{Acidos acetico e formico}\\ C^2H^4O^2 + CH^2O^2}}$$

Cahours tinha conseguido substituir o oxygenio do aldehydo benzoico pelo chloro, obtendo assim o que elle chamou *chloro-benzol*, e que nós hoje denominamos *dichlorotolueno* ou chloreto de benzylideno:

$$\underbrace{C^6H^5.CHO}_{\substack{\text{Aldehydo benzoico}\\ C^7H^6O}} \rightarrow \underbrace{C^6H^5.CHCl^2}_{\substack{\text{Dichlorotolueno}\\ C^7H^6Cl^2}}$$

mas nenhum composto semelhante das acetonas era conhecido. Friedel, fazendo actuar o perchloreto de phosphoro sobre a acetona ordinaria [1], obteve um dichloropropano $C^3H^6Cl^2$, isomero de chloreto de propyleno $CH^3.CHCl.CH^2Cl$ (chloreto de propyleno-1.2 ou $\alpha\beta$-dichloropropano), que resulta da acção directa do chloro sobre o propyleno, e comparavel ao composto de Cahours, a que deu o nome de *methylchloracetol* (β_2-dichloropropano, dichloropropano-2.2). Estes dous corpos — o *chloreto de propyleno* e o *chloracetol* — que se obtêm misturados na reacção de chloro sobre o chloreto de isopropylo, forneceram aos chimicos o primeiro exemplo da *isomeria de posição* na serie gorda:

$$\underbrace{CH^3.CO.CH^3}_{\text{Acetona } C^3H^6O} \rightarrow \underbrace{\underbrace{CH^3\,CCl^2\,CH^3}_{\substack{\text{Dichloropropano-2.2}\\ \text{(chloracetol)}}} \quad \underbrace{CH^3.CHCl.CH^2Cl}_{\substack{\text{Chloreto de propyleno}\\ \text{(dichloropropano-1.2)}}}}_{C^3H^6Cl^2}$$

Fazendo reagir sobre este ultimo a potassa alcoolica, obtem-se primeiro um derivado monosubstituido de um carboneto ethylenico, que differe do ge-

[1] Reacções analogas effectuou mais tarde sobre a acetophenona ou methylbenzoylo $C^6H^5.CO.CH^3$, acetona mixta muito interessante, por ser derivada das duas series gorda e aromatica.

rador por menos uma molecula de acido chlorhydrico; e depois, por um excesso de reagente, o allyleno, carboneto acetylenico, por perda de duas moleculas de acido chlorhydrico *HCl:*

$$\underbrace{CH^3.CCl^2.CH^3}_{\text{Dichloropropano-2.2}\ C^3H^6Cl^2} \rightarrow \underbrace{CH^3.CCl=CH^2}_{\text{ß-Chloropropyleno ou 2 chloropropyleno}\ C^3H^5Cl} \rightarrow \underbrace{CH^3.C=CH}_{\text{Allyleno}\ C^3H^4}$$

E' um processo geral de preparação dos carbonetos acetylenicos.

Partindo ainda do mesmo chloreto, e estudando com LADENBURG a acção do zinco-ethylo sobre elle, obteve a substituição de dous atomos de hydrogenio por dous grupos ethylo C^2H^5, quer dizer, um heptano terciario, o primeiro exemplo de corpos d'esta ordem:

$$\underbrace{CH^3.CCl^2.CH^3}_{C^3H^6Cl^2} \rightarrow CH^3.C(C^2H^5)^2.CH^3 - CH^3.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}.CH^2.CH^3.$$

Dimethylpentano-3.3.
$C^7H^{16} = C^3H^6(C^2H^5)^2$

A hydrogenação da acetona não dá somente origem a um corpo em C^3, o alcool isopropylico; mas tambem a um producto de condensação, a *pinácona* $C^6H^{14}O^2$, que FRIEDEL definiu como glycol biterciario:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH^3.CO.CH^3 \\ CH^3.CO.CH^3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acetona (2 moleculas)}\ 2\,C^3H^6O} + H^2 = \underbrace{(CH^3)^2COH\text{-}COH(CH^3)^2}_{\text{Tetramethylenglycol}\ C^6H^{14}O^2}$$

D'este corpo resulta, por uma deshydratação, que se opéra na destillação com o acido sulfurico diluido, um anhydrido — a *pinacolina* $C^6H^{12}O$, que, por oxydação pelo acido chromico, dá um acido em C^5, o *acido trimethylacetico* ou dimethylpropionico, isomero do acido valerico:

$$\underbrace{(CH^3)^2COH\text{-}COH(CH^3)^2}_{\text{Pinácona}\ C^6H^{14}O^2} \rightarrow \underbrace{(CH^3)^3=C\text{-}CO.CH^3}_{\text{Pinacolina}\ C^6H^{12}O} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underbrace{(CH^3)^3\equiv C.COOH.}_{\text{Acido trimethylacetico}\ C^5H^{10}O^2}$$

Do propyleno ou propeno, que póde obter-se por deshydratação do alcool isopropylico, o qual a seu turno deriva da acetona, póde obter-se, pela acção do chloreto de iodo, o chloroiodeto de propyleno C^3H^6ClI, depois o chloreto de propyleno ou dichloropropano, e em seguida o trichloropropano $C^3H^5Cl^3$, que é a trichlorhydrina de glycerina. Esta, saponificada pela agua a temperatura elevada, segundo o processo já indicado por BERTHELOT para

regressar da trichlorhydrina para a *glycerina*, deu de facto esta ultima. Estava assim feita, a partir da acetona, a synthese completa d'este corpo importantissimo.

$$\underset{\text{Propyleno } C^3H^6}{CH^3.CH:CH^2} \rightarrow \underset{\text{Chloroiodeto de propyleno } C^3H^6ICl}{CH^3.CHI.CH^2Cl} \rightarrow \underset{\text{Chloreto de propyleno } C^3H^6Cl^2}{CH^3.CHCl.CH^2Cl} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{Propano trichlorado } C^3H^5Cl^3}{CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl} \rightarrow \underset{\text{Glycerina}}{CH^2OH.CHOH.CH^2OH.}$$

A idéa de empregar o chloreto de iodo resultou de ter FRIEDEL verificado que, fazendo reagir esta substancia sobre o chloreto de isopropylo, se obtem principalmente o derivado chlorado em que um dos grupos methylo é atacado, o que não acontecia com o chloro; era então natural que o mesmo se désse ainda atacando o chloreto de propyleno pelo citado reagente:

$$\underset{\text{Chloreto de isopropylo}}{CH^3.CHCl.CH^3} + \underset{\text{Chloreto de iodo}}{ICl} = HI + \underset{\text{Chloreto de propyleno-1.2}}{CH^3Cl.CH.CH^2Cl}$$

$$\underset{\text{Chloreto de propyleno-1.2}}{CH^3.CHCl.CH^2Cl} + \underset{\text{Chloreto de iodo}}{ICl} = HI + \underset{\text{Trichloropropano-1.2.3 ou trichlorhydrina}}{CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl}$$

A previsão realisou-se, e assim se obteve a trichlorhydrina.

Tanto n'estes trabalhos, que tiveram como resultado a synthese da glycerina, como sobre o que se refere á pinácona e pinacolina, FRIEDEL associou a si o nosso compatriota ROBERTO DUARTE DA SILVA.

(Continua)

Variedades

Conferencia internacional para a unificação dos methodos de analyse dos productos alimentares. — Reuniu de novo em Paris a Conferencia Internacional para o estudo dos meios proprios a realisar a unificação dos methodos de analyse dos productos alimentares e terminou os seus trabalhos no dia 16 do mez de outubro findo.

Como é sabido, a primeira reunião fôra de 27 de junho a 1 de julho de 1910, tendo sido presidente o sr. dr. Bordas e vice-presidentes os srs. Buchanan (Inglaterra), Paternó (Italia), Ferreira da Silva (Portugal) e Schaffer (Suissa); e secretario geral o sr. dr. Eug. Roux.