



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IX Anno - n.º 12

1913

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

Editor
A. Cardoso Pereira

Administrador
Dr. HUGO MASTBAUM

Composto e impresso
na Imprensa Libanio da Sílva

COMMUNICAÇÕES

Sur l'occlusion des produits du Radium ¹

PAR

G. COSTANZO

Je renvoie aux mémoires originaux et au chapitre VII du «Traité de Radioactivité» de Madame CURIE pour tout ce qui regarde la radioactivité induite et qui se rattache à l'argument.

«Tous les corps solides activés au contact de l'émanation du radium ont acquis la propriété d'émettre eux-mêmes en très petite quantité cette émanation. Ils conservent cette propriété pendant 20 minutes seulement à partir du moment où on les a retirés de l'enceinte activante. Cependant, certains corps solides : le celluloïde, le caoutchouc, la paraffine ont la propriété de *s'imprégner d'émanation* et d'en émettre ensuite en abondance pendant plusieurs heures et même plusieurs jours» ². C'est ce phénomène qu'avec M. P. CURIE, j'appelle *occlusion* des produits du radium.

Les expériences que M. CURIE avait faites l'avaient conduit à ne pas admettre l'occlusion prolongée de l'émanation du radium dans les métaux, mais il avait essayé seulement l'aluminium, le cuivre, le plomb, le bismuth, le platine, l'argent.

En partant de la propriété très remarquable du palladium, d'absorber et de condenser d'énormes quantités d'hydrogène et

¹ V. C. R. de l'Ac. des Sc. de Paris, CLVI, 126-127.

² Oeuvres de PIERRE CURIE, pag. 479.

même de très petites quantités de certains liquides, j'ai pensé à vérifier si ce métal avait des propriétés analogues pour les produits de désintégration du radium.

J'ai employé dans mes recherches des disques circulaires de palladium pur, préparés exprès par la maison de produits chimiques Kahlbaum de Berlin, de deux centimètres de diamètre, et de 1,00, 0,50, 0,10 millimètres d'épaisseur. Après les avoir soigneusement nettoyés et lavés à l'éther, je les ai introduits dans l'enceinte d'activation constituée par une cloche renfermant le produit activant. Celui-ci était du chlorure de baryum radifère dont la teneur en radium pur était de près un milligramme. J'ai disposé, parallèlement à la couche activante, les trois disques appuyés sur une grille de fils métalliques à mailles très écartées l'une de l'autre.

En même temps et dans les mêmes conditions, j'ai introduit dans l'enceinte trois disques de caoutchouc et trois disques en laiton dont les dimensions correspondaient respectivement à celles des disques de palladium. Ces disques devaient servir comme terme de comparaison dans les mesures. J'ai prolongé le séjour des disques dans l'enceinte activante pendant 48 heures,

Sans reproduire ici les données des mesures faites et les courbes que j'en ai déduit, les valeurs obtenues dans les observations conduisent aux résultats suivants :

1) Le laiton suit tout à fait les lois établies par M. CURIE sur la radioactivité induite des métaux.

2) Le palladium présente le phénomène de l'occlusion des produits de désintégration du radium à peu près au même degré que le caoutchouc, quand on a affaire à des lames assez minces.

3) L'épaisseur des lames activées paraît avoir dans les phénomènes d'occlusion une petite influence, qui n'est pas encore assez définie, mais qui est tout de même appréciable.

4) Pour des lames épaisses, et dans les mêmes conditions d'expérience, l'activité que l'on observe quand on retire la lame de l'enceinte activante est au commencement plus forte dans le palladium que dans le caoutchouc.

Une application immédiate que l'on peut faire de ces conclusions, est de remplacer les autres fils métalliques employés pour l'étude de la radioactivité induite, spécialement dans l'atmosphère, par les fils de palladium.

Une application bien plus importante des phénomènes d'occlusion radioactive, est celle qu'on peut en faire au dosage du radium. Comme en effet la quantité de produits de radium absorbée par une lame de surface et d'épaisseur données est, pour une exposition suffisamment longue et dans des conditions d'expérience tout à fait égales, proportionnelle à la quantité de radium qui se trouve dans l'enceinte activante, on aura une méthode simple de dosage du radium.

Lisbonne — Instituto Superior Técnico.



Essais sur la matière colorante des vins

PAR

AD. BAPTISTA RAMIRES

Prof. à l'École Nationale d'Agriculture, à Coimbra

Le savant professeur M. ARMAND GAUTIER a pu isoler dans le vin diverses matières colorantes, les unes ternaires, les autres quaternaires, certaines contenant *Fe* et *N* dans leur molécule, et, en les classant comme tannins, il les considère toutes comme spécifiquement différentes. Cette opinion est, on le sait, en tous points contraire à celle de DUCLAUX et de tous les chimistes qui, depuis GLÉNARD, ont étudié cette question.

En cherchant à plusieurs reprises à établir une gamme de couleurs pour les vins portugais, d'après la manière dont la couleur de ces vins se comporte en face des réactifs—base de recherches de la coloration artificielle, ainsi qu'on a fait en France, — au cours de nos essais nous avons voulu vérifier, dans les vins portugais, les résultats de M. GAUTIER à l'égard de la diversité de ces matières colorantes.

En essayant d'isoler ces matières, nous avons obtenu des résultats qui, au moins, au point de vue de l'indépendance de formation de quelques-uns de ces corps ne s'accordent pas avec l'opinion de cet illustre savant.

Si l'on traite par l'éther un vin rouge de table, on obtient par décantation un liquide d'abord incolore, mais qui, par la concen-

tration, se colore progressivement en jaune. C'était là, croyait-on, la matière colorante jaune du vin. Si l'on emploie un vin vieux, qui par sa nature et son âge ait obtenu la coloration dorée de certains vins, et si l'on en retire la matière colorante par l'un quelconque des procédés connus, on obtient un autre résidu également de couleur jaune. On pourra à priori admettre, soit la même individualité chimique dans les deux cas, soit deux substances chimiquement différentes : une matière jaune α , par exemple, et une matière jaune β .

Cependant, de tous les essais qu'on peut faire résulte, à la fin, la conviction qu'en réalité il n'y a rien de cela : les corps que l'éther entraîne dans les vins rouges ne sont que les propres tannins du vin, tannins vulgaires, caractérisés par leurs réactions, la coloration du résidu résultant d'une oxydation progressive assez naturelle par son évaporation à l'air. D'autre part, même en opérant avec le plus grand soin, jamais nous ne sommes parvenus à extraire aucune substance qui puisse se confondre avec la matière colorante que nous donnent les vins vieux. La matière jaune, ou se présentant comme telle, n'a jamais été signalée dans nos recherches que dans quelques vins blancs fabriqués avec les variétés portugaises «Fernão Pires» et «Malvazia», dans les vendanges faites assez tard. Son apparition ici s'accroît à mesure que les tannins vulgaires disparaissent dans la pellicule du fruit.

D'où vient donc cette couleur «pelure d'oignon» de certains vins très vieux, primitivement rouges ? En abordant cette question dans le cours de notre étude, nous avons observé que, dans l'extraction de l'*oenoline* par le procédé de Varennes, toutes les fois que nous prolongions les opérations, «l'*oenoline*» prenait invariablement une coloration rouge marron, semblable à celle que présentent les vins d'âge moyen ; on peut donc admettre l'hypothèse que le même corps passe d'une coloration à l'autre par oxydation.

Nous avons dirigé nos recherches de ce côté. Nous avons isolé la matière colorante d'un vin vieux de toute confiance, et fait de même avec un vin rouge de table ; dans cette opération nous suivons le procédé de Varennes, en y introduisant quelques modifications : nous traitons le vin par la chaux en excès, lavant

le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et filtrant à l'aide de la trompe, parce que, comme nous l'avons vérifié, il est nécessaire d'opérer très rapidement. La partie restant sur le filtre est divisée en deux parties égales *A* et *B*. *A* servant uniquement pour (traitée par SO^2H^2 jusqu'à une légère réaction acide) connaître la quantité d'acide à employer avec *B*, celle-ci restant légèrement alcaline, — cela à fin d'éviter une perte de temps avec des dosages. La deuxième moitié *B*, en capsule entourée, par précaution, de glace, est traitée par l'alcool à 95°, puis doucement par SO^2H^2 à 10%.

Le liquide rouge est filtré immédiatement et mis à évaporer à 60° — 70° dans un récipient approprié, adapté à la trompe. Par ces précautions nous avons en vue d'éviter les élévations de température que M. VARENNES a négligées, mais auxquelles la matière colorante n'est pas indifférente, à en juger par des altérations de couleur et perte de solubilité que nous avons observées. La matière colorante obtenue par l'évaporation de tout l'alcool, est lavée plusieurs fois sur le filtre avec de l'eau distillée et, après une nouvelle évaporation, avec de l'alcool absolu et de l'éther.

Par ce procédé, quand il était exécuté rapidement, le vin rouge nous donnait une substance en poudre noire que nous avons réussi à cristalliser en lamelles de contour irrégulier et de couleur rosée, visibles au microscope, — substance insoluble dans l'eau, dans l'alcool absolu, l'éther, etc. ; soluble dans l'alcool faible et dans l'eau acidulée, à laquelle elle donne une coloration rouge vif. Avec la soude, la potasse, chaux, baryte, etc. elle forme des composés, quelques-uns très solubles, d'autres moins, d'autres enfin tout à fait insolubles.

Ces expériences, faites à plusieurs reprises sur des vins portugais, ont toujours donné le même résultat, à condition, nous le répétons, d'opérer très rapidement ; dans le cas contraire l'*oenoline* forme avec la chaux des composés que leur solubilité, quoique légère, laisse passer dans les eaux de lavage, ce que l'on ne peut complètement éviter. Si les opérations se prolongent, nous vérifions une altération de la couleur de l'*oenoline*, dont les solutions passent du rouge-vif au rouge brique.

Nous devons ici faire remarquer que ces résultats diffèrent sensiblement de ceux qu'a obtenus M. le Prof. GAUTIER, en ce

qui concerne la couleur à l'état sec et la solubilité de quelques-uns de ces composés : cette couleur violacée observée par M. GAUTIER n'a *jamais* été observée par nous, ce qui, si l'observateur n'avait pas été ce professeur éminent, nous ferait croire à une combinaison chromatique du rouge de l'*œnoline* et d'un bleu correspondant à une combinaison ferrugineuse du tannin (*œnocyanine* de MULDER ou «bleu» de FAURÉ).

Nous avons de même observé la matière spéciale de couleur brique. Cette coloration nous apparaît fréquemment, comme nous l'avons déjà dit, toutes les fois que les opérations se prolongent, mais seulement dans ce cas, et par conséquent, il n'y a pour nous aucun doute que dans les vins que nous avons étudiés, elle ne représente qu'un état de transformation de la matière rouge.

Cette matière isolée par la méthode que nous venons d'exposer, correspond à l'une de celles que M. le Prof. GAUTIER a isolées, et précisément à l'*œnoline* de M. GLENARD. Ce corps étant ainsi obtenu à l'état pur, nous avons cherché à le faire artificiellement passer par une action semblable à celle par où passent, avec le temps, dans leurs solutions, toutes les matières tanniques facilement oxydables.

Dans ce but, nous avons traité l'*œnoline* par le bioxyde de baryum en grand excès, employant seulement l'eau nécessaire pour obtenir tout le profit de l'O naissant, cela à plusieurs reprises et à de grands intervalles, régénérant chaque fois l'*œnoline* par le SO^2H^2 dilué. Nous avons ainsi obtenu des colorations différentes, qui passent successivement du rouge vif au rouge brique, puis au châtain clair ou «pelure d'oignon» semblable à celle que nous donnent les vieux vins.

En comparant dans cet état les deux solutions châtain clair, l'une naturelle, l'autre artificielle, en employant le borax, l'acétate d'alumine, les sulfates de ter, de cuivre, etc., les réactions que nous avons obtenues furent parfois peu nettes, d'une couleur pas toujours franche que l'absence de quelques éléments naturels du vin peut expliquer. Mais, quoique n'ayant pas toujours une netteté parfaite, ces réactions étaient semblables dans leurs nuances, de telle sorte que, si par ce procédé grossier on ne peut tirer une conclusion définitive sur l'identité des deux corps, il nous sera permis néanmoins de les considérer si prochains l'un

de l'autre, que nous admettrons que l'un dérive de l'autre dans le vin par oxydation naturelle.

Ces observations, c'est-à-dire, l'existence dans les vieux vins d'une matière qui ne nous apparaît pas dans les vins jeunes essayés par nous, nous amènent naturellement à une conclusion bien différente de celle qui a été acceptée.

Ce qui se passe dans les vins pendant qu'ils vieillissent ne sera donc pas, comme on l'a admis jusqu'à présent, la précipitation d'une matière colorante qui en laisserait une autre à découvert, mais quelque chose d'assez différent que l'on pourrait résumer comme il suit : — Au fur et à mesure que les acides naturels, principaux dissolvants de la matière colorante, disparaissent avec l'âge, dans leur précipitation naturelle et dans le travail de l'éthérification, une partie de l'*œnoline* se précipite ainsi que les tannins, entraînée avec d'autres matières, tandis que l'autre partie, restant en solution, se transforme lentement par oxydation.

Quant à la couleur *bleue*, ceux qui comme MULDER, FILHOL, SIMMLER, etc., admettaient une *œnocyanine* comme matière unique ou, pour le moins, comme matière principale, la couleur rouge étant pour ces savants une couleur dérivée, étaient à ce qu'il semble dans le contraire de la vérité. Il suffit de remarquer ce qui se passe dans le fruit, à mesure que la maturité avance.

En observant le phénomène de la coloration du fruit depuis sa première phase jusqu'à la fin de la maturation, nous voyons que la couleur rouge est la première à apparaître, la bleue ne se montrant que quelque temps après.

Dans cette première période, la forte acidité du fruit empêchera les combinaisons ferriques avec ces substances qui agissent comme les tannins, jusqu'au moment où l'acidité commence à diminuer, période où précisément apparaît la couleur bleue, et comme ce bleu correspond à une matière dans laquelle l'élément *Fe* a été observé, il est logique d'admettre que la matière bleue est un corps de formation secondaire, résultant d'une combinaison ferrique de l'*œnoline*, opinion qu'on a déjà en d'autres termes exprimée avant nous.

En résumé : de ces petits essais, faits au cours des travaux de laboratoire de notre École, nous sommes amené à croire que dans les vins rouges il n'y a que de l'*œnoline* (mat. rouge) ou

des «œnolines», comme matières colorantes de formation indépendante, — matières fondamentales d'où derivent les autres comme corps de formation secondaire, celles-là prenant leur origine dans le fruit, à mesure que la maturation se produit, les autres dans le vin, à mesure qu'il vieillit, par un travail très lent d'oxydation.

Cependant, il n'est point impossible qu'en quelques variétés, placées dans des conditions spéciales, cette dernière transformation ne puisse pas déjà commencer dans le fruit lui même.

Nous souhaiterions fort que ces petits essais fussent répétés, dans l'espoir de voir confirmés nos interpretations personnelles : nous pouvons certes bien nous tromper, d'autant plus que les erreurs sont faciles, quand il s'agit de corps qui peuvent passer par des altérations suffisantes pour devenir des corps nouveaux, qui résultent parfois des procédés mêmes d'investigation.

Estado comparativo da sciencia em 1800-1811 e em 1900-1911

PELO

PROF. ICILIO GUARESCHI

Da Universidade de Turim

Durante os dois ultimos seculos, as sciencias foram cultivadas com esplendidos resultados no Piemonte, que outr'ora se entregára da melhor vontade ao officio das armas. Durante o seculo XVIII e o seculo XIX achamos aqui, ao pé dos Alpes, nomes que devem ser gravados sobre as pedras mais duras, nomes que brilham como estrellas de primeira grandeza; e limitando-me ao tempo d'AVOGADRO, bastará que eu lembre: G. B. BECCARIA, LAGRANGE, BERTHOLLET, PLANA, AVOGADRO, MOSSOTTI, BONELLI, GASTALDI, para chegar em seguida a GALILEO FERRARIS, e a GIOVANNI SCHIAPARELLI e ANGELO MOSSO.

Não tenho coisas novas a expôr, nem pesquisas pessoasas dignas de serem apresentadas a uma tão illustre assemblêa. Mesmo se expuzesse em resumo as investigações mais importantes feitas pelos chimicos durante os ultimos annos, nada poderia dizer de verdadeiramente novo, porque numerosos são os jornaes e revistas scientificas que, sob uma forma mais ou menos popular ou elementar, resumem, cada anno, ou de 10 em 10 annos, ou de 50 em 50 annos, os progressos da sciencia. Quanto aos discursos, extensos ou breves, fazem-se muitos, mesmo muitos, e todos mais ou menos deixam, como se costuma dizer, as coisas no estado em que se encontravam.

Todavia, como os meus collegas me confiaram muito amavelmente o encargo de fallar n'esta occasião, pensei escolher alguns pontos historicos d'uma certa importancia. E' bom lançar de tempos a tempos o olhar para o passado, porque, quer se queira quer não, o passado é sempre um guia util para o futuro.

Desejaria attrahir por um instante a vossa attenção sobre tres pontos que me parecem dignos de consideração. Já que estamos a um seculo de distancia de 1811, é bom ver qual era o estado da sciencia durante o periodo que vae de 1800 a 1811, relativamente ao que todos conhecemos em 1900-1911. Em seguida desejo tocar a seguinte questão: os grandes premios tem tido influencia sobre os progressos da sciencia e das suas applicações? Se sim, de que maneira se fez sentir esta influencia? Emfim direi duas palavras sobre a importancia das noções historicas no ensino da chimica.

Pensando na grande obra scientifica d'AVOGADRO, veio-me á ideia evocar o estado da chimica na epoca em que elle fazia as suas primeiras e mais importantes descobertas, e compara-lo com o estado da sciencia, um seculo mais tarde, isto é, na epoca actual.

As maiores leis que regem a chimica e a physica foram descobertas de 1800 a 1811; taes são: as *leis das affinidades* de BERTHOLLET, base da mecanica chimica e da analyse chimica; a *lei das proporções constantes e definidas* de RICHTER e PROUST; a *lei de equivalencia* de RICHTER; a *lei das proporções multiplas* de DALTON; as *leis da dilatação dos gazes sob a acção do calor* de GAY-LUSSAC; *leis de solubilidade dos gazes* de HENRY; as *leis das combinações dos gazes* de GAY-LUSSAC; as *leis da polarisação da luz* de MALUS e ARAGO; e emfim a *lei ou theoria molecular* d'AVOGADRO, que é a mais importante de todas. Entre as outras grandes descobertas d'então, citarei; a *corrente electrica*, a *theoria atomica*, e os numerosos *elementos novos*. Estas descobertas são todas fundamentaes, e a sua importancia augmentou enormemente.

Quanto ficou, apóz um seculo, das grandes investigações feitas de 1800 a 1811? Tudo! Estas leis foram confirmadas, augmentadas, applicadas, e hoje ainda formam a base da nossa sciencia.

Que ficará das descobertas feitas de 1900 a 1911? Não o podemos prever. Ficarão certamente as grandes investigações sobre a *radioactividade* dos esposos CURIE e de J. J. THOMSON e RUTHERFORD, os grandes trabalhos de *chimica organica*, a extensão e as novas *confirmações da lei* d'AVOGADRO. Todavia não se acharam leis d'importancia comparavel á das que tinham sido descobertas de 1800 a 1811.

O seculo XIX abre pela descoberta, que hoje ainda tem a maior importancia pratica, a pilha de VOLTA. Depois d'esta descoberta, de 1800 a 1811, fizeram-se sobre a electricidade numerosos trabalhos em relação com a chimica; e os principaes, na minha opinião, são os seguintes;

1.º — Em 1800 CARLISLE e NICHOLSON decompõem, por meio da corrente electrica, a agua em hydrogenio e oxygenio. VOLTA ficou encantado com esta descoberta feita com o seu instrumento. Foi esse o primeiro grande feito, que abre a era da electro-chimica; desde cem annos, a electrolyse de agua é uma experiencia classica.

2.º — Em 1803 HISINGER e BERZELIUS publicam o seu grande trabalho, sobre a decomposição dos corpos pela corrente electrica, actuando particularmente sobre as soluções salinas, sobre o amoniaco e sobre o acido sulfurico. Tiram d'ahi a conclusão que os corpos se podem distinguir em dois grupos o *hydrogenio*, os *metaes*, os *oxydos*, os alcalis e as terras vão para o polo negativo, enquanto que o *oxygenio* e os *acidos* são attrahidos pelo polo positivo. Alem d'isso acharam uma relação entre as qualidades de substancia posta em liberdade, as suas afinidades reciprocas, e as quantidades de electricidade que passavam no circuito.

DAVY, que tambem estudou a acção de corrente electrica sobre as soluções salinas, confirmou inteiramente as experiencias de BERZELIUS e HISINGER.

3.º — Em 1803-1805 LUIZ BRUGNATELLI descobre os primeiros factos que conduzem á douradura electrica e á galvanoplastia.

4.º — Em 1805 GROTHUSS, apenas com 20 annos, emite a sua bella hypothese sobre a maneira como a corrente passa atravez dos electrolyts; é a primeira hypothese sobre a decomposição electrolytica; escreveu a sua memoria, agora tornada classica, quando estava em Roma.

5.º — Em 1806-1807 AVOGADRO faz conhecer a sua genial theoria da *polarisação dos dielectricos* e affirma claramente que os phenomenos electricos são, no fundo, phenomenos chimicos.

6.º — Em 1806-1808 H. DAVY que, em 1800, tinha publicado a sua primeira memoria sobre o protoxydo d'azoto, retoma e desenvolve as investigações de de HISINGER e de BERZELIUS, descobrindo os metaes alcalinos e alcalino terrosos. Decompondo a potassa e a soda caustica em presença do mercurio e por meio da corrente voltaica, poz em liberdade o *potassio* e o *sodio*. Esta grande descoberta, confirmando a profecia de LAVOISIER que os alcalis eram corpos compostos, fez uma impressão extraordinaria.

O proprio DAVY sentiu a mais viva alegria, e o seu irmão JOHN DAVY conta que, «quando HUMPHRY viu os pequenos globulos de potassio desprender-se de crosta de potassa, e inflammar-se ao contacto da agua e do ar, não pôde conter a sua alegria; passeava no gabinete, e pulava como se tivesse sido acommettido de delirio extatico; foi-lhe preciso algum tempo para poder voltar ao seu estado normal e continuar as suas investigações». A descoberta do potassio foi seguida pouco depois pela do calcio, do bario, do stroncio, do boro (extrahido do acido borico), do magnesio, etc. Antes de 1811, já DAVY tinha demonstrado que o acido muriatico oxygenado era um elemento, a que chamou *chlorine* ou *chloro*.

7.º — Em 1808-1809 GAY-LUSSAC e THENARD applicam a corrente electrica á decomposição de numerosos corpos, empregando a maior pilha construida até então (600 elementos), que lhes tinha sido dada pelo grande genio que foi NAPOLEÃO 1.º.

Pela acção do ferro sobre os carbonatos alcalinos, obtiveram o *potassio* e o *sodio*, e deram assim um methodo pratico para preparar estes metaes tão preciosos. Demonstraram que estes metaes se podem combinar com o *hydrogenio*. Decompuzeram tambem o acido borico e obtiveram o *boro*; ensaiaram

a decomposição do acido fluorhydrico; demonstraram que o hydrogen o phosphorado não contém oxygenio; descobriram e estudaram a acção da luz sobre uma mistura de hydrogenio e de chloro, e obtiveram o acido chlorhydrico.

Em 1811, os dois mesmos grandes sabios GAY-LUSSAC e THENARD publicaram em dois volumes, que fazem epoca na historia do progresso da nossa sciencia, as suas *Investigações physico-chimicas feitas sobre a pilha*, etc.

Além d'estas descobertas e de numerosas outras devidas á pilha de VOLTA, fizeram-se durante este glorioso periodo que vai de 1800 a 1811, uma grande quantidade d'outras pesquisas d'uma importancia capital.

Em 1802 MORICHINI de Roma descobre o fluor no esmalte dos dentes, e, pouco depois, L. BRUGNATELLI e BERZELIUS acham-o nos ossos, combinado com a cal.

E' em 1805 que SERTÜNER descobre o primeiro alcaloide, a morfina. Foi uma d'estas descobertas que fixam um grande ponto de partida para a sciencia, e fazem na historia das suas applicações uma columna milliar. SERTÜNER demonstrou que nas plantas existem corpos organicos tendo uma funcção basica analoga á do ammoniaco, e provocou assim uma verdadeira revolução no uso dos medicamentos. A partir d'este momento descobriram-se os numerosos alcaloides das plantas e dos animaes; bastaria lembrar a strychnina, a quinina, a nicotina, etc.

Em 1805 HUMBOLDT e GAY-LUSSAC emprehem o estudo da composição volumetrica da agua e acham quasi exactamente as relações: 2 volumes de hydrogenio combinados com 1 volume de oxygenio dão 2 volumes de vapor d'agua.

Estas relações simples, 2: 1, entre os gazes que se combinam, e 3: 2 entre a somma dos gazes reagentes e o volume produzido, levaram GAY-LUSSAC a continuar só as suas investigações sobre muitos outros gazes, e assim chegou (1808-1809) a estabelecer as *leis sobre os volumes dos gazes* que tem o seu nome.

Em 1801 o mesmo GAY-LUSSAC tinha generalisado uma observação de VOLTA e publicou as suas investigações sobre a *dilatação dos gazes e dos vapores*.

Em 1804, BIOT e GAY-LUSSAC fizeram a primeira grande ascensão aerostatica, effectuada com um fim verdadeiramente scientifico, e chegaram á altitude de 4.000 metros. Pouco tempo depois (1807) GAY-LUSSAC fez sósinho uma segunda, na qual chegou á altura de 7.000 metros.

O começo do seculo XIX ficará celebre por muitas outras descobertas de grande importancia.

Já, no fim do seculo XVIII, PROUST tinha feito numerosas experiencias demonstrando que *nos corpos compostos bem definidos existe uma composição fixa, constante*. Esta lei das proporções constantes resultava já das pesquisas de LAVOISIER, de WENZEL, e de RICHTER; mas PROUST foi o que mais contribuiu para a estabelecer experimentalmente (1800-1808).

Em 1800 BERTHOLLET publicou a sua grande memoria: *Investigações sobre as leis da affinidade*, que já tinha escripto em parte, quando estava no Egipto com NAPOLEÃO BONAPARTE. N'ella emittiu principios inteiramente no-

vos, e fez entrar a questão da afinidade chimica n'um novo caminho. Creou as bases da mecanica chimica e fez sobresahir a enorme influencia da acção de massa. Desenvolveu tudo isto no seu celebre livro: *Ensaio de estatica chimica*, 1803, 2 vol. em 8.º, que foram traduzidos em todas as linguas.

BERTHOLLET admittia que as reacções chimicas se effectuavam em proporções não definidas; entre elle e PROUST travou-se então uma longa lucta scientifica que terminou pela victoria de PROUST. Entretanto hoje está demonstrado que, em certos casos e em condições determinadas, as ideias de BERTHOLLET estão d'accordo com a experiencia. O nosso AVOGADRO tambem admittia que as reacções chimicas podiam realizar-se em proporções indeterminadas.

O começo do seculo XIX é marcado por um outro acontecimento que teve uma influencia enorme sobre os progressos da chimica; trata-se da creação da *theoria atomica* de DALTON e da *theoria atomica-molecular* d'AVOGADRO.

A ideia da theoria atomica veio a DALTON, segundo parece, durante as suas analyses do gaz oleificante (ethyleno) e do gaz hydrogenio proto-carbonado (methano). Notou elle que, para a mesma quantidade d'hydrogenio, um continha uma quantidade de carbono dupla do outro. D'essa observação e d'outras analogas tirou a conclusão que, quando um elemento se combina com um outro elemento em varias proporções, estas proporções estão para as do primeiro elemento como 1, 2, 3, 4, . . . isto é, descobriua *lei das proposições multiplas*.

As experiencias de LAVOISIER, e sobretudo as de PROUST, tinham-lhe ensinado que os corpos se combinam em proporções fixas; renovou então a antiga theoria atomica dos gregos, dando a ideia de particula indivisivel, tendo um peso determinado, variavel entretanto d'um elemento a outro, e admittindo que as combinações se produzem pela *juxtaposição* dos atomos. Fez conhecer a sua theoria em algumas lições dadas em Manchester em 1803-1804, e mais detalhadamente em outras lições dadas em Edimburgo e Glasgow. A ideia principal foi confiada por DALTON a seu amigo THOMAS THOMSON desde 1803, e este ultimo fez conhecer esta theoria quando em 1807 publicou a 3.ª edição do seu *Systema de chimica*. Depois, em 1808, DALTON publicou o famoso trabalho: *Novo systema de philosophia chimica*, no qual expoz mais amplamente a sua theoria.

BERZELIUS ficou entusiasmado com a theoria atomica. Em 1808, lendo a descripção das experiencias de WOLLASTON (*Jornal de Nicholson*, Nov. 1808) sobre os saes acidos, veio ao conhecimento das leis das proporções multiplas e da hypothese atomica. »Esta hypothese, dizia BERZELIUS, lança desde o primeiro golpe de vista, tanta claridade sobre a doutrina da afinidade, que póde ser considerada como o maior progresso que tem feito a chimica como sciencia.

Entretanto, com a hypothese daltoniana apenas, a chimica não teria feito os progressos enormes de que somos agora testemunhas.

E, certamente, a data de 1811 ficará sempre marcada em letras d'ouro nos livros de chimica por causa da publicação da famosa memoria d'AVOGADRO: *Ensaio d'uma maneira de determinar as massas relativas das molculas elementares dos corpos, e as proporções segundo as quaes entram*

n'estas combinações» que contém não só a sua lei, mas quasi toda a sua theoria molecular. Para nós, italianos, é um titulo d'orgulho, de justo orgulho, porque o nome do nosso grande compatriota é lembrado, quasi só com o de LAVOISIER, por varias vezes em todos os bons tratados, mesmo elementares, de chimica.

É inutil insistir agora sobre a importancia d'este rasgo de genio do nosso AVOGADRO.

Os dez primeiros annos do seculo XIX (1800-1811) ficarão celebres tambem porque n'esse tempo entrou em scena um dos maiores chimicos que tem existido: BERZELIUS. A primeira publicação do grande chimico sueco é de 1800; logo depois occupa-se da pilha de VOLTA (1802-1803-1806) e cria a *theoria electro-chimica*, que durante 50 annos teve uma grande influencia sobre os progressos da chimica. Os trabalhos de BERZELIUS de 1800 a 1811 são consideraveis; alem das investigações feitas por meio da pilha que citei acima. é a elle que se deve a descoberta e a theoria do *ammonio* Az H^1 , o primeiro grande tratado de chimica e de zoochimica, e os primeiros trabalhos sobre a analyse dos liquidos d'origem animal.

A parte scientifica e pratica que se refere á *determinação dos pezos atomicos* é devida essencialmente a BERZELIUS; devemos-lhe tambem os *symbolos actuaes* dos elementos e das formulas. Em 1810 publicou em sueco o seu primeiro grande trabalho sobre as *proporções determinadas*; mas este trabalho classico só foi conhecido dos chimicos quando traduzido para allemão e inserido nos *Annaes* de GILBERT, 1811, vol. XXXVIII, p. 39, e quando em abril de 1811 appareceu nos *Annaes de chimica*, vol. XXXVIII e seguintes, sob o titulo de: *Ensaio sobre as proporções determinadas nas quaes se acham reunidos os elementos de natureza inorganica*. Depois fizeram-se varias edições allemãs.

Esta memoria classica teve muita influencia sobre as pesquisas posteriores, porque aqui o celebre chimico confirma a lei de PROUST e contribue para a theoria de DALTON. Foi publicado por BERZELIUS á sua custa, porque então a escola chimica sueca não tinha ainda acceitado a theoria de LAVOISIER, e a Academia de Suecia, ao que parece, não o quiz publicar.

Julgo não exaggerar dizendo que BERZELIUS, em 1811, lançou as bases da *chimica experimental moderna*, como AVOGADRO lançou no mesmo anno as das *theorias chimicas modernas*. Em 1911, um seculo depois, estes dois nomes são reunidos muito a proposito.

Direi ainda que em 1811 um joven chimico napolitano, RICARDO TUPPUTI, que trabalhava no laboratorio de VAUQUELIN, em Paris, publicou a sua unica memoria: *Sobre o nickel* (*Annales de Chimie*, (t. LXXXVIII, p. 132), que constitue hoje ainda o primeiro trabalho importante sobre este metal; esta memoria é sempre mencionada com honra em todos os tratados de chimica.

Em 1811 G. S. C. KIRCHOFF, de Mecklemburgo, director da pharmacia imperial de S. Petersburgo, descobre o facto fundamental que pela acção dos acidos diluidos sobre o amido se forma dextrina e assucar de uva. E' talvez esse o primeiro caso bem estudado de *reacção catalytica*. BERZELIUS 25 annos depois creou o nome de *catalyse*.

MALUS, em 1808, descobre a polarisação da luz por reflexão, e pouco de pois, em 1811, dá as leis do phenomeno. E' tambem em 1811 que ARAGO descobre a polarisação circular ou rotatoria, e nas *Memorias do Instituto*, XII, 1811, publica a memoria classica: «*Sobre uma modificação notavel que soffrem os raios luminosos. . . etc. . .*». BIOT, pouco depois, acha tambem a polarisação rotatoria nas soluções de muitos corpos. Hoje, todos conhecem a grande importancia do *poder rotatorio* dos corpos e a grande influencia que elle teve sobre os progressos da nossa sciencia. A polarisação é um capitulo importante da chimica e da physica.

Exactamente no meado do anno de 1811, COURTOIS, um modesto chimico, fabricante de nitrato de sodio, descobre o *iodo* nas plantas marinhas; este novo corpo, reconhecido como analogo ao chloro, teve a enorme importancia que todos sabem; o iodo e os seus compostos são ainda hoje medicamentos de primeira ordem.

Em 1811, GAY-LUSSAC obtem o acido cyanhydrico anhydro, analisa-o e demonstra que não contém oxigénio, mas só carbonio, hydrogenio e azoto, como tinham já admittido BERTHOLLET e AVOGADRO.

A GAY-LUSSAC devemos nós tambem o primeiro methodo exacto para determinar a *densidade dos vapores* (1811), e com THENARD o primeiro methodo para a *analyse das substancias organicas* (1810-1811).

E' durante este periodo que se descobre o elemento *boro* (H. DAVY, GAY-LUSSAC e THENARD) e que se demonstra que o *acido borico* é um composto de boro e d'oxygenio; H. DAVY demonstra igualmente que o acido chamado *acido muriatico oxygenado* é um corpo simples, a que elle chama *chlorina* e a que mais tarde se chamou *chloro*.

Não esqueçamos que em 1808, BERTHOLLET e LAPLACE fundaram a famosa Sociedade d'Arcueil, da qual foram membros: BERTHOLLET, LAPLACE, HUMBOLDT, BIOT, GAY-LUSSAC, THENARD, de CANDOLLE, MALUS, ARAGO, CHAPTAL, DULONG, POISSON, e que publicou tres volumes de memorias, preciosas ainda hoje.

C. H. PFAFF, em 1811, publica uma memoria sob o titulo: *Experiencias e observações relativas ao novo principio d'acção da affinidade, estabelecido por BERTHOLLET, com algumas reflexões sobre a medida de affinidade em geral*, que eu considero como mais importante do que se julga.

PFAFF, na minha opinião, foi o primeiro a fazer remontar aos elementos as propriedades dos compostos. Distingue bem a affinidade e a força dissolvente dos acidos da sua capacidade de saturação ou neutralisação. Diz elle: «os acidos sulfurico e sulfuroso, nitrico e nitroso, phosphorico e phosphoroso, teem affinidades diversas entre si, mas, tomados dois a dois, teem a mesma capacidade de saturação». Parece, pois, escreve elle, que seja o radical do acido (no exemplo citado o *enxofre*), cuja quantidade é a mesma nas duas quantidades differentes dos acidos *sulfurico* e *sulfuroso*, que neutralizam a mesma quantidade d'uma base, determinando a sua capacidade de saturação, e que n'elle reside, póde-se dizer, esta propriedade. Acontece o mesmo ao *azoto* nos acidos *nitrico* e *nitroso* e ao *phosphoro* nos acidos *phosphorico* e *phosphoroso*.

Poderia ainda acrescentar que, em 1811, DAVY descobre o *phosgenio* COCl₂ e DULONG o *trichloreto d'azoto* AzCl₃, isto é, o mais poderoso explosivo; que, durante estes dez annos se descobrem numerosos elementos, todos mais ou menos importantes, taes como: o *palladio* e o *rhodio* (WOLLASTON, 1803), o *iridio* (TENNANT, 1804), o *potassio*, o *sodio*, o *calcio*, o *bario*, o *estroncio*, o *magnesio* (H. DAVY), o *cério* (BERZELIUS e HISINGER, 1803), o *osmio* (TENNANT, 1804) o *tantalo* (EKEBERG, 1808; HATSCHETT, 1801) e o *vanadio* (DEL RIO, 1801).

Não podemos esquecer que, no anno de 1800, foi creada a primeira cadeira de chimica na Universidade de Turim, com o titulo — *Chimica pharmaceutica e historia natural dos medicamentos*, e que foi confiada ao professor BONVICINO.

Se se quizesse sahir dos limites da chimica para penetrar no campo das outras sciencias, poderia lembrar que, de 1799 a 1804, HUMBOLDT fez a sua grande viagem á America, e que, apenas voltou, de 1805 a 1811 publicou um grande numero de obras; especialmente, em 1811, começou a sua classica publicação: *Viagem ás regiões equinocciaes do novo Continente*, em 17 grandes volumes, in-folio com 11 vol. de estampas.

O nosso PIAZZI, em 1801, descobre o planeta *Ceres*, e OLBERS, de Brême, em 1807, descobre o planeta *Vesta*, etc.

A 6 de maio de 1811, AUGUSTIN CAUCHY, então apenas com 22 annos, apresentou á classe de sciencias physico-mathematicas no Instituto de França a sua primeira memoria: *Sobre os polyedros geometricos*; e o physico-mathematico POISSON publicou em 1811 duas importantes memorias sobre os integraes definidos, etc.

O grande physiologista inglez Ch. BELL publica precisamente em 1811 o seu famoso *Ensaio*.

O grande periodo de 1800-1811 começa pela descoberta da pilha de VOLTA e acaba pela lei d'AVOGADRO; eis duas datas immortaes: 1800 e 1811. E, um seculo depois, no periodo correspondente de 1911-1911, são ainda os phenomenos electricos e a constituição da materia que preocupam o espirito dos sabios. VOLTA e AVOGADRO abrem e fecham este glorioso periodo.

O seculo XIX começa por grandes descobertas sobre a electricidade e a constituição atomico-molecular dos corpos, e o seculo XX começou por grandes trabalhos sobre a *natureza da electricidade*, sobre a *radioactividade* e sobre a *constituição*, e até mesmo, sobre a *realidade molecular*. Cem annos depois!

Em 1811 AVOGADRO descobre a sua lei e em 1911 é confirmada, applicada e estendida aos phenomenos mais diversos; cem annos depois discutem-se ainda questões analogas, mas mais profundamente e com o auxilio d'experiencias mais delicadas.

Synthetisemos as investigações physicas feitas durante estes dez annos; acham-se ás principaes descobertas feitas no campo da electricidade e da electrochimica e o systema electrochimico dualistico de BERZELIUS, as primeiras investigações sobre a mecanica chimica, os factos mais importantes em relação á constituição dos gazes e dos corpos em geral, isto é, a hypothese

atomica, as leis sobre os volumes, e a theoria molecular, bases das theorias chemicas modernas.

A sciencia é como uma grande arvore; as raizes e o joven tronco com os seus pequenos ramos, rebentaram n'estes famosos dez annos; depois a arvore cresceu, floresceu, fructificou maravilhosamente; agora colhemos os fructos, mas devemos tudo a estes primeiros germens, a estas raizes *sãs e robustas*.

O periodo de 1800-1811 é glorioso para nós, não só porque começou pela descoberta da pilha (1800) e acabou pela theoria d'AVOGADRO, mas porque então a Italia começou a despertar d'um grande somno.

Foi então que, impellida por este alto espirito de natureza eminentemente italiana, pelo espirito d'este homem de ferro, que foi a verdadeira reintegração das grandes intelligencias da Renascença, quero falar de NAPOLEÃO, a Italia começou a ter uma consciencia nacional. A batalha de Montenotte foi a primeira aurora da liberdade italiana.

Aos esplendores das conquistas e dos triumphos d'esse tempo glorioso para as armas napoleonicas e italianas juntaram-se os grandes trabalhos publicos da paz, um grande numero de pontes e de estradas, os premios para o progresso das industrias, o apoio dado ao progresso da sciencia, etc., etc. A este homem extraordinario, unico na historia do mundo e do espirito humano, nada escapava; no meio do fogo dos canhões das batalhas, elle assignava decretos referentes ás nossas grandes obras d'arte ou a uma das nossas Universidades ou das nossas Academias scientificas e litterarias, como a de Crusca.

Pouco antes da batalha de Austerlitz (1805), dirigiu á juventude italiana uma proclamação em que dizia: «E' tempo que esta juventude, que jaz na ociosidade das grandes cidades, cesse de temer as fadigas e os perigos da guerra! Que se ponha em estado de fazer respeitar a patria. se quer que a patria seja respeitavel!»

Durante este periodo de 1800 a 1811, começa-se em França, sobre proposta de NAPOLEÃO, a conferir premios áquelles que faziam grandes descobertas ou determinavam a prosperidade de uma industria, baseando-se sobre o criterio scientifico. O primeiro a obter uma d'estas recompensas foi o nosso VOLTA, depois da descoberta da pilha. Novos premios foram igualmente conferidos a H. DAVY, a PARMENTIER, a DELESSERT, e a outros ainda.

Ha cem annos que se creou em França a industria do fabrico do assucar de beterraba. Em Douai, o Dr. NEGLIER apresentou pela primeira vez, em 1811, o assucar extrahido d'esta raiz. Foi bem, mas deve-se tambem ser reconhecido a MARGGRAF, que descobriu a saccharose nas beterrabas, e a ACHARD, seu discipulo, que fez as primeiras tentativas em grande para a extracção. E' bom tambem lembrar que, em 1811, se publicou uma memoria que reflecte o grande interesse que levava NAPOLEÃO ao desenvolvimento das industrias chemicas: é uma memoria de BARRUEL e ISNARD: *Sobre a extracção em grande do assucar das beterrabas e algumas considerações sobre a sua cultura*, impressa por ordem de MONTALIVET, ministro do Interior. E' uma memoria importante para a historia da chimica applicada.

NAPOLEÃO favoreceu muito na Italia a cultura do anil, da *Isatis tinctoria*.

ria, e o nosso GIOBERT publicou em 1813 o seu *Tratado sobre o pastel e a extracção do seu anil*, por ordem e á custa do Imperador. No Piemonte fundara-se uma escola industrial que tinha especialmente por fim o estudo das materias corantes.

II

Um problema muito vasto, de que mal posso tratar aqui, e ao qual simplesmente farei allusão, é precisamente o que se refere aos premios.

A instituição d'estes grandes premios, como se fez no tempo de NAPOLEÃO e depois, teria uma grande influencia sobre o progresso da sciencia, sobre o seu desenvolvimento e sobre o da industria chimica?

Penso que se deve responder que não. As grandes descobertas não se fazem, e nunca se fizeram, para obter um premio. A imaginação e o trabalho do sabio nunca são dirigidos pela ideia de recompensa. Quem cria, cria por instincto, por força de vontade, independentemente de qualquer incitamento material. E' bom que haja recompensas para honrar os que já fizeram descobertas; assim se tornam indirectamente um estimulo.

As industrias, que nos seculos passados estavam já bastante desenvolvidas na Italia, nasceram e cresceram em França na segunda metade do seculo XVIII, e sobretudo no começo do seculo XIX, não porque se tivessem instituido recompensas, mas porque a sciencia, depois de LAVOISIER, LAGRANGE, LAPLACE, BERTHOLLET, e, especialmente depois da grande Revolução, tomou em França um desenvolvimento extraordinario. O novo impulso dado por LAVOISIER á chimica fez-se immediatamente sentir na industria. Depois de 1789 aperfeioou-se o fabrico da *soda* (LEBLANC), descobriram-se os *chloretos descolorantes* e *desinfectantes* (agua de Javel, *chloreto de cal* de TENNANT, etc.), applicou-se o chloro ao *branqueamento* (BERTHOLLET), fundaram-se fabricas de *assucar*, desenvolveram-se as industrias dos *corpos gordos*, dos *sabões*, etc.

O grande periodo que vae de 1790 a 1850 marca, pôde-se dizer, o verdadeiro jardim da sciencia em Paris, porque lá se acham reunidos simultaneamente os grandes geometras, LAGRANGE, LAPLACE, CAUCHY, POISSON, FOURIER, LACROIX, DELAMBRE, PRONY, LEGENDRE; os grandes chimicos e physicos, BERTHOLLET, PROUST, VAUQUELIN, POUILLET, GAY-LUSSAC, THENARD, PETIT, DULONG, CHEVREUL, DUMAS, BIOT, MALUS, ARAGO, FRESNEL, AMPÈRE; os grandes naturalistas, CUVIER, LAMARCK, BRONGNIART, HAÛY, JUSSIEU, GEOFFROY SAINT HILAIRE (e durante muitos annos, HUMBOLDT) e tantos outros. N'este notavel meio scientifico, era impossivel que não nascessem as grandes applicações, e, por consequencia, as industrias. As duas grandes escolas: a *Escola Polytechnica* e a *Escola normal*, e depois o *Bureau das longitudes* e outras grandes instituições scientificas fundadas por decretos da Convenção Nacional em 1793-1794 tinham dado os seus fructos.

Na Allemanha, apenas o dominio napoleonico cessou, apenas se pôde pensar em liberdade, e o canto de guerra de THEODORO KORNER produziu o prodigioso effeito que se sabe, a sciencia começou o seu movimento ascensional; a chimica na Allemanha, que tinha ficado com KLAPROTH, TROMMSDORF e

alguns outros até 1820, abaixo da chimica franceza e ingleza, toma pouco a pouco a sua desforra; a escola de BERZELIUS, ao laboratorio do qual vieram MAGNUS, GUSTAVE e HENRI ROSE, WÖHLER, MITSCHERLICH, depois LIEBIG, sobretudo, que vai a Paris, onde trabalhavam GAY-LUSSAC e THENARD, VAUQUELIN, DULONG, dá um forte impulso. LIEBIG, o grande LIEBIG, o protegido de HUMBOLDT que lhe adivinha o genio, cria aos 25 annos o ensino scientifico methodico experimental no laboratorio, e, pouco depois, este methodo é imitado por WÖHLER e BUNSEN. Assim, em 1840, a Allemanha tinha quatro ou cinco grandes centros de ensino da chimica: Berlim com MITSCHERLICH, Heidelberg com LEOPOLDO GMELIN, Giessen com LIEBIG, Goettingen com WÖHLER, Marburg com BUNSEN, depois KOLBE. Em Giessen, depois em Munich, com LIEBIG estudam GERHARDT, WURTZ, STREKER, KEKULÉ, HOFMANN, WILLIAMSON e outros illustres chimicos do mundo inteiro.

Desde então, a ascensão do movimento scientifico na Allemanha é irresistivel; e o ensino pratico estende-se ás outras sciencias; criam-se os laboratorios de physiologia com os nomes gloriosos de E. H. WEBER, HELMHOLTZ, du BOIS-REYMOND, de BRÜCKE, de LUDWIG, etc.; de physica, com MAGNUS, W. E. WEBER, DOVE, HELMHOLTZ, CLAUDIUS, etc.; é então que HUMBOLDT cria observatorios astronomicos e magneticos no mundo inteiro.

LIEBIG acolhe nos seus *Annaes de Pharmacia* as primeiras memorias de J. R. MAYER, recusadas por POGGENDORFF. O grande merito de LIEBIG consiste, não só nos seus immensos trabalhos de chimica e nos dos seus alumnos, mas mais ainda na criação d'um methodo d'ensino pratico que foi adoptado por todas as outras sciencias experimentaes; d'ahi este numero immenso de laboratorios de chimica, de physica, de physiologia, de zoologia, etc., onde se instruem milhares de pessoas e cujos fructos vemos hoje. A Allemanha erigiu a HUMBOLDT, a LIEBIG, a KEKULÉ, a HELMHOLTZ, a BUNSEN monumentos que são d'um valor moral bem superior ao monumento erigido a ARMINIO.

A instituição dos grandes laboratorios foi d'uma efficacia bem superior á dos premios. As grandes industrias, por exemplo, a do alcatrão de hulha e seus derivados, foram creadas em laboratorios universitarios allemaes. Aos premios substituiram-se as enormes dotações permanentes aos laboratorios scientificos, e lembramos que um só dos laboratorios de chimica de Berlim, o do Sr. Em. FISCHER, tem mais de 110:000 fr. por anno de dotação, e o de physiologia 100:000.

Que mais dizer?

E na Italia gastamos nós milhões para adquirir antiguidades theatraes, mais ou menos authenticas, entre outras, vasos com retratos, miniaturas de dansarinas e d'actores dos seculos passados; d'este seculos vergonhosos para a Italia. Actores, cantores e dansarinas, que serviram maravilhosamente para conservar na escravatura o povo italiano! Mas para a sciencia pura, para o idealismo que deixa vestigios em todos os seculos vindouros, que é a alma da civilização e do desenvolvimento do pensamento humano, pouco ou nada. E tudo isto, enquanto nós temos ainda em média mais de 50 % d'individuos que não sabem ler, e as nossas instituições scientificas tem apenas recursos me diocres ou irrisorios!

Qual é, pois, a consequencia de tudo isto? Qual foi o motor d'este grande despertar scientifico primeiro em França, depois na Allemanha, e durante os trez ultimos seculos, e quasi sem cessar, na Inglaterra? A liberdade e o bom senso dos governantes. Onde houver a verdadeira liberdade, liberdade de pensamento, onde se refreiam as paixões baixas, a sciencia acha um terreno adoptado. Onde ha o progresso nas sciencias, o progresso do espirito humano, encontra-se tambem o progresso da razão e da liberdade.

Os premios, repito, devem servir para honrar os que já fizeram descobertas; mas não podemos pretender que os premios sejam fecundos em descobertas.

III

Para fazer progredir as applicações é preciso remontar bem mais alto que aos premios.

Mas as outras nações tiveram um outro motor muito poderoso no ensino historico das sciencias chemicas; e LIEBIG tambem a este communicou um movimento efficaz com as suas famosas *Cartas sobre a chimica*, e pouco depois H. KOPP com a sua volumosa *Historia da Chimica*, publicada em 1843-1847. Desde então criaram-se na Allemanha e em outros paizes cadeiras d'historia das sciencias e muitos professores escreveram excellentes livros e fizeram bons cursos de historia da chimica. Basta citar GMELIN, TH. THOMSON, F. HOFER, H. KOPP, BERTHELOT, GERDING, ER. V. MEYER, LADENBURG, THORPE, PATTISON, MUIR, SCHORLEMMER, SCHELENZ, EHRENFELDER, WAGNER, etc. Mas não basta ter cadeiras para ensinar a historia da nossa sciencia; o que é mais para desejar é que, nas suas lições sobre os differentes ramos da chimica, o professor não perca de vista as relações historicas. No nosso ensino actual da chimica, e posso dizê-lo tambem de todas as outras nações, o espirito historico e critico e o espirito historico e biographico faltam quasi completamente. E' um grande mal.

Conhecem-se e empregam-se nas nossas escolas excellentes livros didacticos francezes, allemães, americanos (nós, infelizmente, não os temos!); mas em quasi todos estes livros faltam completamente indicações historicas sobre as principaes descobertas e sobre os grandes homens que crearam e constituíram a sciencia.

Como se pode escrever um livro de chimica, tratar de todas as leis, das reacções, da chama, da combustão, dos elementos, da electrochimica, da analyse chimica, etc., sem nunca lembrar, ao menos em poucas palavras, os nomes de BOYLE, de LAVOISIER, de SCHELE, de PRIESTLEY, de DALTON, de DAVY, d'AVOGADRO, de LIEBIG, etc.? Os mancebos terminam os estudos, tiram o seu doutorado, e não conhecem nada do passado em relação ao presente. Temos assim uma *aridez* que desanima, quando se leem livros, mesmo bons livros, sob o ponto de vista scientifico; e esta aridez é tambem para deplorar em outros ensinos. Os estudantes não comprehendem, não acham o laço, as correlações entre uma hypothese e outra. A theoria d'AVOGADRO, por exemplo, ensinada com o methodo historico, seria aprendida pelos rapazes com mais clareza, e, ousado dizer, com mais entusiasmo.

Exclue-se acaso nas lições de litteratura a historia litteraria e a biographia dos grandes escriptores? A' medida que se faz a critica d'uma forma litteraria, que se falla, por exemplo, de poesia lyrica, do drama, da comedia, etc. . . não se fallia tambem dos que mais contribuíram para crear esta forma litteraria? Porque se não ha de fazer a mesma coisa, d'uma maneira talvez mais breve, nos outros ensinos? Eu podia citar, por exemplo, um bellissimo livro didactico moderno de chimica onde se cita muitas vezes o nome do nosso AVOGADRO, sem dizer nada da sua vida e quasi sem fallar de nenhum outro chimico.

Não mencionar no ensino os que contribuíram para o progresso da sciencia, que fizeram as maiores descobertas; não citar os nomes d'homens que, se tivessem feito as suas descobertas hoje, seriam levados em triumpho; utilizar tudo o que faz um homem de genio;—e deixar o seu nome na mais completa obscuridade, é mais do que injustiça, é immoralidade!

Alem d'isso, quem conhecesse bem a historia da sciencia evitaria pronunciar de tempos a tempos, até mesmo frequentemente, phrases erroneas ou exaggeradas, como as que dizem respeito ao que se chama as *transformações radicaes da sciencia*.

Falla-se muitas vezes das *transformações radicaes* que as sciencias physicas e chimicas teriam soffrido nos nossos dias. Porquê? Será verdade? Mas não é o proprio progresso da sciencia uma transformação lenta e continua? Se, de dez em dez ou de vinte em vinte annos, as sciencias tivessem de soffrer transformações radicaes, onde se iria parar? Estas phrases: *necessidade de transformações radicaes. . . , são tempos de transição e de crise scientifica. . . , a sciencia está no periodo de evolução*, etc., são phrases occas, indicios, diria quasi, de relaxamento, que os verdadeiros sabios não conhecem, achando que a sciencia anda sempre para a frente. São phrases occas, que só podem fazer impressão n'um publico pouco scientifico, e que lembram a velha philosophia escolastica, a philosophia verbosa. Eu nunca achei d'estas phrases nos trabalhos dos maiores chimicos e physicos, mortos e vivos.

A sciencia está sempre no periodo d'evolução. Mal d'ella se o seu progresso parasse um instante!

Comprehendo até um certo ponto as grandes reformas como as de BOYLE, de LAVOISIER, de DALTON, e d'AVOGADRO, de BERZELIUS e de GERHARDT. Mas mesmo estas grandes reformas não tocaram sempre nas bases da sciencia.

Que é que transformaram as recentes descobertas sobre a radio-actividade, sobre as emanações, etc.? Nada. Accrescentou-se um novo e magnifico capitulo á sciencia com um livro como o *Tratado sobre a radio-actividade* de M.^{me} CURIE. Mas as bases fundamentaes são sempre as mesmas que em 1800-1811. E, no entanto, que enorme progresso se realizou? Quantas applicações novas! Quantas syntheses soberbas feitas por BERTHELOT, WURTZ, FRANKLAND, A. BAYER, EM. FISCHER, WILLSTAETER e outros?

O anno de 1811 ficará, pois, memoravel na historia do pensamento humano, porque nos recorda um numero extraordinario de descobertas muito importantes, não só na chimica, mas nas outras sciencias. Recorda-nos tambem estes grandes homens que nos deram estas descobertas prematuras, geniaes,

que não foram logo apreciadas pelos contemporaneos, taes como: AVOGADRO, com a sua theoria molecular; BONELLI, nosso grande naturalista, zoologo, que se pode considerar como um dos precusores de DARWIN (L. CAMERANO); CH. BELL, o illustre physiologista inglez, que em 1811 publica o seu famoso *Ensaio*, em que faz descobertas muito importantes sobre o systema nervoso; J. B. RICHTER, a quem se deve a lei da *equivalencia* e que era quasi desconhecido dos seus contemporaneos; foi BERZELIUS que o fez conhecer no começo da sua classica memoria, acima citada e publicada justamente em 1811.

IV

O imperador philosopho MARCO AURELIO, este homem sabio e illustre, começa o seu excellente livro das *Recordações*, exprimindo nobres sentimentos de gratidão a todos aquelles a quem julgava dever alguma parte da sua intellectualidade. A gratidão é talvez o mais bello sentimento, o que mais ennobrece a alma humana. Devemos ser reconhecidos não só aquelles que nos fazem bem materialmente, mas mais ainda aquelles que contribuíram para augmentar o nosso saber ou para nos animar nas luctas do pensamento. O bem não consiste só nas vantagens economicas. Hoje, infelizmente, — e é o defeito da nossa epoca — quer-se reduzir tudo a questões economicas; hoje o grande thermometro é a riqueza; todos querem enriquecer, mesmo por meios deshonestos; mas o bem moral é muito mais elevado e mais duravel. Sejamos reconhecidos aos collegas desaparecidos, a todos aquelles que contribuíram para o progresso da nossa sciencia.

Disse-se, e com razão, que a Italia tem tido poucos chimicos; no fundo, é verdade. E, comtudo, devemos admirar este pequeno numero de valentes que nos precederam no seculo XIX; os nomês de BERTHOLLET, de LOUIS V. BRUGNATELLI, d'AVOGADRO, de MALAGUTI, de PIRIA, de SELMI, de SOBREIRO, de BERTAGNINI, de CHIOZZA, de SESTINI, de PICCINI e de CANNIZZARO, devem nos servir de estimulo. A Italia tem hoje numerosos, valentes e jovens chimicos; possam elles, pelo seu trabalho constante, pelas suas ideias largas e liberaes, pela tolerancia e sobretudo pela concordia, demonstrar o seu amor á nossa querida Italia, tão grande outr'ora!

Que elles façam desaparecer completamente as antigas invejas odiosas, que tanto mal fizeram e tanto retardaram o nosso despertar politico e scientifico! E' um voto ardente que fiz ao terminar o meu ultimo trabalho sobre a nobre e doce figura d'AVOGADRO, e que repito hoje saudando-vos em nome do Comité geral d'organisação. Desejo que as vossas decisões, os vossos trabalhos e projectos sejam solidos como os Alpes que nos cercam, puros como a neve que os cobre, elevados como os seus cumes, que se perdem no azul intenso do nosso bello ceu; que as vossas decisões, os vossos trabalhos sejam fachos immortaes que alumiem o caminho da sciencia e das suas applicações, mas que alumiem sobretudo o alto ideal scientifico a que aspiraes.

Examen des manchons incandescents

(Instructions adoptées en Allemagne)

(Suite du n.º 11, pag. 386 et conclusion)

Procédé de mesure de sources lumineuses de couleurs diverses

Ce n'est que pour des sources lumineuses de couleur absolument égale que l'on arrive à amener la figure photométrique à disparition complète. Si la couleur des sources lumineuses n'est que peu différente, il est encore toujours possible d'avoir une estimation approximative. Si par contre il y a de grandes différences de couleur on se sert du procédé suivant. Dans l'oculaire O il y a un écran déplaçable qui est muni de 3 ouvertures circulaires. La première est ouverte, la deuxième est suivie d'un verre rouge, la troisième d'un verre vert. On fait alors deux observations, l'une à verre rouge, l'autre à verre vert. Soit R le résultat obtenu pour la lumière rouge, calculé d'après l'une des méthodes qui viennent d'être décrites ou bien encore établi d'après les mesures de constante, soit Gr. celui qui correspond à la lumière verte, alors le résultat R obtenu pour la lumière rouge doit encore être multiplié par le facteur k.

Ce dernier est plus petit que 1 pour les sources lumineuses dont la couleur est plus rouge que celle de la lampe normale; pour celle dont la couleur est plus blanche, il est plus grand que 1.

Tableau pour le coefficient k.

$\frac{Gr}{R}$	k	$\frac{Gr}{R}$	k	$\frac{Gr}{R}$	k
0,3	0,50	0,8	0,87	1,3	1,22
0,4	0,56	0,9	0,94	1,4	1,28
0,5	0,64	1,0	1,00	1,5	1,34
0,6	0,72	1,1	1,08	1,6	1,40
0,7	0,80	1,2	1,13	1,7	1,46

Le photomètre de WEBER est très complet et facilement transportable. Il est particulièrement apte au mesurage exact d'intensité lumineuse locale, aussi bien dans les espaces que dans la rue.

Pour l'essai rapide et approximatif d'intensité lumineuse locale on se sert du.

Vérificateur d'intensité lumineuse de Wingen

Ce vérificateur permet l'examen entre les limites de 10 à 50 Lux. Dans une boîte il y a une lampe à benzine dont l'intensité lumineuse est établie de

manière qu'une surface de comparaison ait l'intensité lumineuse de 10 à 50 Lux. Un deuxième carton est exposé à l'éclairage à examiner et est disposé à égale intensité lumineuse des deux surfaces. L'instrument a été perfectionné par Krüss par l'emploi d'une tête photométrique de Lummer-Brodhun. Comme source lumineuse on se sert d'une lampe Hefner. Le champ de la mesure s'étend de 10 à 1.000 Lux.

Photomètre angulaire d'Elster

Pour pouvoir étudier les sources de lumière qui ont par le bas leur plus grande intensité lumineuse on se sert du photomètre angulaire d'Elster.

La base de l'instrument est le photomètre de Bunsen à deux échelles. Sur ces échelles il y a un chariot spécial. Pour la lecture des nouvelles valeurs, il y a ou bien un rail qui doit être fixé par le devant ou bien un tableau, sur lequel il y a de nouvelles valeurs qui correspondent à une série de points qui sont des divisions de l'échelle de devant en rapport avec des angles déterminés. Le chariot pour l'écran photométrique a la disposition suivante : Sur le bâti inférieur à 4 rous est fixé le support pour l'écran de papier ainsi que l'appui pour l'unité de mesure. Le papier photométrique est disposé de telle manière sur le support, qu'il puisse tourner avec les miroirs autour de la ligne horizontale située dans le milieu de son plan et servant comme axe. Sur le support il y un cadran gradué sur lequel court un indicateur fixé au bâti du miroir et qui peut être fixé en quelque position que ce soit. Le milieu des taches du papier reste dans la rotation toujours à la même hauteur (250 mm.) au-dessus des échelles photométriques. L'unité de lumière ou une flamme de comparaison mise à sa place doit être, avec son centre lumineux, également à 250 mm. au-dessus des rails de course, de telle manière que les rayons de ce côté aillent toujours horizontalement vers le papier. Le porteur de la flamme de comparaison n'est pas fixé de façon invariable au chariot de l'écran, mais peut être approché ou éloigné du papier par l'intermédiaire d'une glissière. Quand il se rapproche la valeur de l'éclairage augmente, au contraire quand il s'éloigne elle diminue ; aussi les valeurs pour chaque position sont fixées par la glissière à une valeur exacte, de telle manière que la distance de 366 mm. soit désignée par 1 et que l'échelle aille de 0,5 à 4. Quant au reste de la disposition du photomètre, elle est la suivante :

Verticalement au-dessus du point zéro gauche des glissières fixées horizontalement, est suspendue la source lumineuse à analyser et ceci avec son centre à 1,518 m. au-dessus de l'arête supérieure des rails. C'est à cette position de la source lumineuse par rapport au photomètre que se rapportent les nouvelles valeurs de l'échelle de devant.

En effet on s'imagine voir tracés de la source lumineuse vers l'échelle du devant des rayons lumineux inclinés de 5 en 5 degrés et on s'imagine leurs points d'intersection marqués sur l'échelle de devant ; pour les longueurs de rayons ainsi obtenues on a calculé les nouvelles valeurs d'intensité.

Afin que, lors de l'inclinaison oblique des rayons, le papier présente des deux

côtés des rapports égaux d'éclairage (en particulier des coefficients de réflexion égaux), il faut que dans toute mesure le plan du papier divise en deux parties égales l'angle entre les rayons à mesurer et les rayons mesurés. En vue de rendre la manipulation plus simple les angles réels du cadran sont numérotés doublement, c'est à dire que, quand on lit le nombre 60, il ya une position du plan du papier de 30° par rapport à la direction des rayons, conformément à l'inclinaison des rayons lumineux de 60° sur l'horizon. Cette position correspond au cas où la marque sur le chariot est placée sur le trait de division de l'échelle de devant qui correspond à l'inclinaison de 60° ; ce trait de division reçoit la nouvelle dénomination 60/16.

Le brûleur de comparaison, fixé sur la glissière, est un brûleur Argand à 18° d'Elster, à accès d'air déplaçable, qui permet d'obtenir des flammes de 1 à 10 bougies d'intensité avec différentes nuances de couleur, de telle manière qu'il y ait ainsi moyen d'éviter les différences de couleur considérables entre les unités de lumière et les flammes intensives. Il n'est pas possible de faire directement et sans incertitude une comparaison avec les dernières; mais si l'on introduit ici un troisième point de comparaison, on peut, malgré la double lecture, fixer l'intensité lumineuse de façon bien plus précise, que l'on ne pourrait par exemple comparer directement une lampe à régénérateur Siemens avec la lampe à acétate d'amyle.

D'après ce qui précède on comprendra aisément quel est le mode d'emploi du photomètre: s'il s'agit d'expérimenter une source lumineuse de peut-être environ 200 bougies sous un angle de 60° , le chariot, avec sa marque au-dessous du bâti du miroir, est placé sur le trait $60/16$ et est maintenu dans cette position, puis l'écran de Bunsen est incliné de telle sorte que l'indicateur marque 60 du cadran gradué et s'y maintienne. Dans le brûleur de comparaison on place maintenant une unité de lumière d'environ 6 bougies et avec un ton de couleur qui occupe environ le milieu entre la flamme à mesurer et les normales à employer ultérieurement; alors on produit par déplacement de la mesure dans la glissière un égal éclairage sur les deux feuilles de papier et on lit le nombre sur l'échelle du traîneau. Si ce nombre est $2\frac{1}{4}$, la multiplication avec la valeur pour 60° , c'est-à-dire avec 16, donne le nombre 36 qui indique que la flamme mesurée est 36 fois aussi forte que la flamme de mesure. Si ensuite par comparaison avec la bougie (ou avec une autre grandeur lumineuse connue) cette dernière est déterminée comme étant $5\frac{1}{2}$ bougies, la flamme mesurée a une puissance lumineuse de $36 \times 5\frac{1}{2} = 198$ bougies.

Une méthode de détermination très-commode de la valeur de la flamme de mesure s'obtient par comparaison de cette dernière avec le brûleur Argand normal d'Elster. Ce dernier doit produire pour une consommation de 150 litres de gaz par heure 16,17 ou encore plus de bougies pour les divers gaz. Pour rendre les résultats mesurés indépendants de la qualité du gaz on s'arrange de façon à produire dans le brûleur une consommation de 150 litres et on désigne cette flamme par l'intensité lumineuse qui correspond au gaz normal, par exemple par 16 bougies; si maintenant l'écran est à 0 du cadran gradué et si l'écran du brûleur de comparaison est placé sur le 1 de l'échelle du traîneau, on peut lire sur l'échelle photométrique le nombre qui correspond

au même éclairage. Si ce nombre est par exemple 2,9 la flamme de comparaison rapportée au gaz normal est $= \frac{16}{2,9} = 5,51$ bougies.

Pour que la même flamme de comparaison suffise dans une série complète d'essais pour tous les angles, on choisira avec avantage une grandeur de flamme telle qu'il y ait égalité de lumière au-dessous de 80° à 90° et pour une position de la flamme au point 3 de l'échelle du traîneau.

Il est bon également de se mettre en garde contre de trop hautes flammes de comparaison. Autant que possible la hauteur de flamme dans le brûleur de comparaison ne doit pas dépasser la hauteur de 50^{mm}. Pour une hauteur de flamme plus grande il peut se produire des erreurs en rapprochant davantage l'écran et ceci par les rayons lumineux qui tombent sur l'écran des parties supérieures et inférieures de la flamme. Mais si l'on est obligé de prendre la flamme aussi haute, il faudra ensuite, lors de la fixation de l'unité de mesure, choisir non pas la distance 1, mais une autre qui se rapproche davantage de celle qui a été obtenue dans la mesure. C'est ainsi par exemple que si pour une grande flamme on a mesuré jusqu'au point de division 3 de l'échelle du traîneau, on peut après remettre le brûleur à la distance 3 et alors, en maintenant le premier exemple, on obtiendrait à 0,97 une égalité avec l'unité de 16 bougies ; c'est-à-dire l'intensité de l'unité de mesure est $\frac{16}{3 \cdot 0,97} = 5,5$ bougies. Pour faciliter le calcul des résultats le photomètre est muni d'un tableau.

Photomètre de scintillement

Si l'on fait agir alternativement en succession rapide deux sources de lumière de couleurs différentes, la différence de couleur disparaît pour un certain nombre d'alternances des couleurs. Alors l'oeil ne perçoit plus que comme scintillement la différence de l'intensité lumineuse des deux sources lumineuses. Pour l'égalité des intensités lumineuses le scintillement disparaît.

Le photomètre de scintillement de Simmance-Abady (A. Wright et C.^o, Ltd, Westminster, Angleterre, et, sous une nouvelle forme de KRÜSS, de HAMBOURG) permet la mesure de sources lumineuses de différentes couleurs.

Cette mesure est suffisamment exacte pour la comparaison de la lumière de gaz à incandescence et de lampe HEFNER. Au point de vue théorique il n'est pas encore démontré qu'il y a concordance entre l'équivalent de scintillement et l'intensité lumineuse physiologique.



Os premios Nobel de chimica em 1913 e 1912

Este anno o *Comité* de Stockolmo conferiu o premio Nobel de chimica a Professor suiso Alfredo Werner, da Universidade de Zurich, conhecido pelos seus trabalhos sobre a theoria dos compostos chimicos, sobre a sua estrutura, sobre a isomeria, os phenomenos de asymetria, as valencias etc.



Paul Sabatier

Werner tem apenas 48 annos. Em 1889 era assistente do Professor Ludwig Mond. Dois annos depois frequentou o laboratorio de Berthelot, no Collegio de

França de Paris, mas já no anno seguinte estava de volta a Zurich onde se habilitou para *Privat-dozent*. Um anno mais tarde succedeu ao professor Victor Merz, na cadeira de chimica no *Polytechnicum* de Zurich.

*
* *

Em 1912 o Premio Nobel foi dividido entre Sabatier, professor em Toulouse e Grignard, professor em Nancy.



V. Grignard

Os trabalhos do Prof. Sabatier, consagrados em grande parte à catalyse, alguns de collaboração com Mailhe, são bem conhecidos dos nossos leitores, pois mais de uma vez temos feito referencia a esses importantes trabalhos. Ninguém desconhece o alcance que os phenomenos de catalyse tem hoje na sciencia, desde a biologia até à chimica industrial e por isso tambem ninguém extranhará o empenho com que o Prof. Sabatier tem proseguido n'estes estudos durante tão largos annos. Alem d'estes estudos aos quaes Sabatier tem

consagrado uma boa parte da sua vida, tem este sabio publicado um grande numero de memorias e artigos sobre os mais variados assumptos de chimica.

Sabatier não é só um grande investigador, mas tambem um grande mestre. As suas lições despertam um vivo interesse aos alumnos pela clareza da sua exposição e pela precisão dos detalhes.

Em 1907, quando morreu Moissan, ofereceram-lhe a cadeira d este grande chimico na Sorbonne de Paris. Recusou e continua em Toulouse, onde fundou um Instituto de chimica, modelar.

E' Reitor da Universidade d'aquella cidade e membro do Instituto de França, ha já uns 13 annos.

O outro laureado do premio Nobel em 1912 foi, como dissémos, o professor Grignard, de Nancy.

Póde-se dizer que é á sua thèse de doutorado, defendida em 1901 que Grignard (mais novo que Sabatier pois que tem apenas 43 annos, emquanto Sabatier já conta 60) deve a honra do premio Nobel. N'este trabalho Grignard menciona a descoberta de corpos organo-magnesianos que se preparam com facilidade. A industria chimica já beneficiou em grande escala d'esta descoberta que tem sido o ponto de partida de muitos outros trabalhos importantes. Grignard tem sido homem d'uma só ideia, desinteressado e modesto como só um verdadeiro sabio o sabe ser. Toda a sua vida, de resto ainda não muito longa, tem sido consagrada ao estudo das consequencias da sua descoberta fundamental, sem nos constar que tivesse tirado partido pratico, como tantos outros, dos seus trabalhos. Modesto, aferrado aos seus trabalhos, a alta distincção que lhe veio da Suecia, porcerto que o surprehenheu no silencioso retiro do seu laboratorio. Mas devemos notar que já não era a primeira vez que as sociedades sabias o tinham distinguido. Já ha uma dezena d'annos a esta parte que a Academia das Sciencias de Paris lhe conferira varios premios: em 1901 e 1902 o premio Cahours, em 1902, a medalha Berthelot e em 1903 o premio Jecker.

Grignard é professor em Nancy desde 1910. Substituiu o Professor Blaise, nomeado para a Sorbonne, em Paris. — C. P.

Secção de minas

Mez de Dezembro

I — Editos de descobridor legal

Agua minero-medicinal. — Augusto Carreira de Sousa, agua da Praia do Estoril, freg. de Nossa Senhora da Assumpção, conc. de Cascaes, distr. de Lisboa. 24 de Dezembro.

Estanho. — Alvaro Augusto Dias e Francisco Bento Machado. Mina de Valle de Cavallos, freg. de Ribafeitas, conc. e distr. de Vizeu. 4 de Dezembro.

Ferro. — Wilhelm Wakonnig Hummer. Minas de Carrego do Castanheiro e Portella do Ferrenho, e de Mesa do Roncão, freg. de Salvador, conc. de Odemira, distr. de Beja, 15 de Dezembro.

Ferro e zinco. — Compagnie Internationale, Industrielle et Minière. Mina da Herdade da Preguiça N.º 6, freg. de Sobral, conc. de Moura, distr. de Beja. 5 de Dezembro.

Uranio. — Frederick Charles March. Minas da Barreira Branca, freg. de Lamousa, e de Portella, freg. de Quintella, ambas no conc. de Sernancelhe, distr. de Vizeu. 10 de Dezembro.

Hemeterio Arantes. Minas de Pessolla do Norte, Pessolla Sul e de Chão das Roseiras, todas na freg. do Casal da Cinza, conc. e distr. da Guarda. 26 de Dezembro.

Uranio e Volframio. — Frederick Charles March. Mina das Muralhas, freg. de Soito, conc. de Aguiar da Beira, distr. da Guarda. 10 de Dezembro.

II — Concessões de minas

Uranio. — The Anglo Portuguese Tin Company Limited. Mina do sitio dos Penedos, de Isabel Miguel, freg. e conc. de Belmonte, dist. de Castello Branco. 26 de Dezembro.

III — Approvações de planos de lavra

Estanho. — Juan Salinas. Mina do Pequito, freg. de Gonçalo, conc. e distr. da Guarda. 5 de Dezembro.

IV — Transferencias da propriedade de minas

Volframio. — De Vitor Dauphinet e João Pedro de Castro, para Frederick Charles March. Mina de Vale Dormir, freg. de Torredeita, conc. e distr. de Vizeu. 11 de Dezembro.

V — Indeferimentos de pedidos de descobridor legal

Ouro. — Henry Burnay & C.ª. Mina da Ilha do Pessegueiro, freg. de Sines, conc. de S. Thiago do Cacem, distr. de Lisboa. 23 de Dezembro.

Volframio. — Compagnie Minière du Tungstène. Mina da Fonte da Vacca Morta, freg. de Cerva, conc. de Ribeira de Pena, distr. de Vila Rial. 12 de Dezembro.

Jacques Schweitzer. Mina do Monte do Cai Alto, freg. de Limões, conc. de Ribeira de Pena, distr. de Vila Rial, 12 de Dezembro.

Andrew Richard Corbett. Mina de Eiras de Queira, freg. de Queirã, conc. de Vouzella, distr. de Vizeu. 12 de Dezembro.

VI — Declaração de abandono de minas

Carvão e ferro. — Miguel Portocarrero Sotomaior Vieira de Sousa Almeida e Vasconcellos, Barão de Alvaizere. Minas Alcanadas e Chão Preto, freg. de S. João, conc. de Porto de Moz, distr. de Leiria. 4 de Dezembro.

Secção de patentes

Patentes de invenções solicitadas em Portugal, em Dezembro de 1913, referentes a industrias quimicas ¹

N.º 9:014.

Mackay Copper Process Company, com sede em Norwich, estado de Connecticut, Estados Unidos da América, para : «Processo para extrair metais dos minérios pobres».

1.º Processo para extrair metais dos minérios que contêm enxofre, que consiste em produzir com os elementos do minério um dissolvente do metal: e durante e tratamento, tratar continuamente o minério, de maneira a produzir e a conservar a eficácia elevada do dissolvente e do electrolito.

Seguem mais 7 reivindicações com pormenores e variantes do processo.

N.º 9:018.

Hermann Zerning, engenheiro, residente em Halensee, para «Processo e aparelho para obter de hidrocarbonetos pesados outros mais leves».

«1.º Processo para obter de hidrocarbonetos pesados outros mais leves, caracterizado por se misturarem com gases da terra, hidrocarbonetos pobres de benzina ou sem ela, no caso presente sob pressão e até completa saturação;

Seguem mais 8 reivindicações com formas de execução do processo a aparelhos apropriados.

N.º 9:019.

Société Générale des Nitrures, com sede em Paris, para «Processo para a fixação do azoto por meio do ferro-alumínio».

«1.º Processo para a fixação do azoto, caracterizado pelo facto de se fazer actuar este, a uma temperatura relativamente pouco elevada, sobre ferro-alumínio misturado com carvão e alumina ou matérias aluminosas (bauxita, kaolim, etc.);

2.º Aplicação do processo á nitretação de ferro-ligas com base de silício, boro, etc., e em geral de corpos susceptíveis de fixar o azoto, com adição de carvão e de óxidos destes corpos.

¹ Esta lista foi fornecida pelo agente oficial de patentes J. A. da Cunha Ferreira, rua dos Capelistas, 178, 1.º

N.º 9:026.

Clemens Graaff, negociante, residente em Berlim. para : «Ex-tintor químico de incêndios.

«1.º Extintor químico de incêndios, caracterizado pelo facto de, no reservatório de líquido extintor estar colocado um recipiente interior, no qual se produz o gás comprimido necessário para o funcionamento do extintor, e o qual é dotado dum ou mais orifícios de saída para deixarem passar o gás do recipiente interior para o reservatório de líquido extintor.

Seguem mais 3 reivindicações com pormenores do aparelho.

N.º 9:049.

Harry Ormiston Ormiston, ensaiador de metais, residente em Rockdale, perto de Sidney, Estado de Nova Gales do Sul, Austrália, «Liga metálica aperfeiçoada e processo para a fabricar».

«1.º Liga que se prepara fundindo níquel, cobre, estanho, chumbo e alumínio, com os produtos metálicos da fusão conjunta de bórax, sulfatos de mercúrio, de cádmio e de níquel, sulfato de cobre, e ou nitrato de cobre, e vantajosamente também sulfato de magnésio, tudo nas proporções aproximadas que se descrevem ;

2.º No fabrico duma liga de alumínio, a introdução de níquel, de cobre, de estanho, de chumbo e de alumínio metálicos, numa mistura fundente, previamente fundida, de bórax e de sais de sódio, de cobre, de mercúrio, de cádmio e de níquel, e vantajosamente também de magnésio ; a mistura fundida contém aproximadamente 50 por cento do referido mixto fundente, e 45 por cento de alumínio metálico ;

3.º Liga metálica primária, composta aproximadamente por três partes de níquel, três partes de cobre, três partes de estanho, uma parte de chumbo e noventa partes de alumínio, que se funde num fundente constituído aproximadamente por sessenta partes de bórox, dezasete partes de sulfato e ou nitrato de cobre, uma parte de sulfato de mercúrio, duas partes de sulfato de cádmio, e quinze partes de sulfato de níquel ;

Seguem mais 5 reivindicações com variantes do processo.

N.º 9:054.

Charles Delaygue, engenheiro, residente em Paris, para : «Pro-cesso e disposições para a produção do gelo e frio».

«1.º Processo para a produção de gelo e frio, que consiste em evaporar num recipiente fechado aquecido por uma fonte de calor apropriada, um líquido que contenha em dissolução substâncias facilmente vaporizáveis e para as quais êle tenha uma grande afinidade ; em recolher os vapores desprendidos condensando-os num recipiente igualmente fechado que faz de refrige-

rante ; e em seguida em produzir neste refrigerante o regresso ao estado de vapores do produto de condensação, por contacto com as próprias substâncias a arrefecer ou congelar ;

2.º Modo de realização do processo objecto da reivindicação 1.ª, caracterizado pelo facto da dissolução colocada na caldeira ser constituída por exemplo como segue :

Água	1:000 gramas
Nitrato de amónio.....	3 »
Trimethylamina	2 »
Gás amoniaco (densidade de 0,847).....	554 c. c.

Seguem mais 4 reivindicações com a descripção de aparelhos apropriados.

N.º 9:055.

Robert Joseph Mc. Nitt, químico, residente em Perth Amboy, Estados Unidos da América, para : «Processo de fabricação de metais alcalinos por electrolise de sais ou de misturas de sais fundidos».

«1.º Processo de fabricação de metais alcalinos por electrolise de sais ou de misturas de sais fundidos, caracterizado por ser a zona de electrolise colocada sob pressão ;

2.º Forma e execução do processo, caracterizada pelo facto da zona de electrolise ser colocada sob uma camada suficientemente espessa de matéria fundida ;

3.º Forma de execução do processo caracterizada pelo facto de se submeter a câmara catódica á pressão dum gás indifferente e de se provocar uma contrapressão correspondente na câmara anódica pela laminagem dos propósitos gasosos anódicos».

Boletim da Propriedade Industrial, n.º 2, 16 de Fevereiro de 1914¹.

Patentes de invenção concedidas em Portugal, em Dezembro de 1913, referentes a industrias químicas

N.º 8866, em 22 de Dezembro de 1913, a **Jacobus Gerardus Aarts**, residente em Dongen, Hollanda, para : «processo contínuo

¹ Desta data começa a contar-se o prazo de tres mezes para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicado pela concessão destas patentes.

de destillação fraccionada de materias betuminosas e disposições para a sua execução».

Veja *Revista de Chimica Pura e Aplicada*, 9.º ano, N.º 7, Pag. 252.

N.º 8879, em 22 de Dezembro de 1913, á The Hess-Ives Company, com séde em Philadelphia, Estado de Pennsilvania, Estados Unidos da America, para «aperfeiçoamento na photographia a côres».

Idem. N.º 8, Pag. 285.

N.º 8881, em 22 de Dezembro de 1913, ao Dr. Henry Dreyfus, residente em Bâle, Suissa, para «processo para a fabricaço de cauchus sinteticos e dos seus productos intermediarios».

Idem. N.º 8, Pag. 286.

N.º 8884, em 22 de Dezembro de 1913, a Harry Pauling, residente em Colonia s/Rheno, Allemanha, para «processo para concentraço de acido nitrico aquoso».

Idem. N.º 8, Pag. 289.

N.º 8885, em 22 de Dezembro de 1913, a Fritz Kempter, residente em Stuttgart, Allemanha, para «processo e disposiço para extrahir gomma das partes vegetaes que a contenham».

Idem. N.º 8, Pag. 290.

N.º 8893, em 26 de Dezembro de 1913, a Harry Pauling, residente em Colonia s/Rheno, Allemanha, para «processo de concentraço do acido azotico aquoso».

Idem. N.º 8, Pag. 290.

Diario do Governo N.º 2, de 3 de Janeiro de 1914. ¹

¹ Da data da publicação no *Diario do Governo* das patentes concedidas começa a contar-se o praso de 3 mezes para a interposiço do recurso para o Tribunal do Commercio de Lisboa de quem se julgue prejudicado pela concessão destas patentes.

Détermination de la naphthaline dans le gaz et son élimination par le refroidissement

Monsieur J. RUTTEN, Directeur adjoint de l'usine à gaz de's Gravenhage, a publié dans les numéros 9 et 12 de 1908 de la revue hollandaise «Het Gaz» des mémoires où il expose à peu près ce qui suit.

I — Dosage de la naphthaline

En faisant passer du gaz renfermant de la naphthaline à travers une solution d'acide picrique, toute la naphthaline ne se combinera pas immédiatement à l'état de picrate (ainsi qu'on sait), ce qui fait que dans la méthode de Colman — Smith le liquide doit être ensuite chauffé à l'abri de l'air. Si cependant il y a dans le liquide de l'acide picrique non dissous, le picrate se forme immédiatement et quantitativement et est séparé à l'état insoluble.

En utilisant cette observation, la détermination de la naphthaline dans le gaz n'offre plus du tout de difficultés et n'est pas plus compliquée qu'un simple dosage d'ammoniaque dans le gaz. On a aussi obtenu de très bons résultats avec ce mode de travail et l'on a réuni tant de documents justificatifs de son exactitude, que l'on peut bien tranquillement le recommander.

Le dosage se fait ainsi qu'il suit : on évapore p. ex. à 150 ccm. 250 ccm. d'une solution d'acide picrique saturée à froid et le liquide concentré est réparti en deux flacons laveurs. Comme, par suite de l'évaporation, le liquide est sursaturé, il y a bientôt séparation de cristaux d'acide picrique. Ensuite, après la purification et l'élimination du cyanogène, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque, le gaz à examiner est fait barboter, avec une vitesse de 50 à 40 l. par heure, à travers ces flacons laveurs (autant que possible faut il éviter les joints à tuyaux en caoutchouc).

Après qu'une grande quantité de picrate s'est formée dans le premier flacon, on lit au compteur à gaz la quantité de gaz qui a passé à travers et le contenu total des deux flacons est reversé très soigneusement dans un ballon gradué de 250 ccm. Quand alors les flacons sont entièrement vides, le ballon gradué est rempli avec de l'eau jusqu'à 250 ccm., puis il est fermé, chauffé pendant $\frac{1}{2}$ heure à 40° C et bien agité afin que les cristaux d'acide picrique puissent se dissoudre plus facilement. Ensuite on refroidit le liquide à la température ambiante, on filtre une partie (en négligeant le volume du précipité) et on titre 25 ccm. du liquide filtré avec de la potasse caustique décinormale (et après addition de 20 gouttes de teinture de tournesol) jusqu'à la production du changement de couleur connu (jaune-orange-rouge-vert). Ensuite on titre également 25 ccm. de la solution d'acide picrique primitivement saturée et on mesure alors en centimètres cubes la différence des deux titrations, on multiplie par 10 et par 12, 8 et l'on obtient, exprimée en milligrammes, la quantité de naphthaline absorbée dans le gaz mesuré.

Essais de controle. De l'air sec ou du gaz sec est aspiré sur de la na-

phtaline (tube en U pesé, rempli en partie de naphthaline, en partie de chlorure de calcium) et est ensuite fait passer à travers des flacons laveurs dans lesquels se trouve de la solution d'acide picrique préparée d'après le mode de travail indiqué plus haut. Après qu'il s'est formé suffisamment de picrate, on repèse le tube en U et l'on traite, ainsi qu'il a été décrit plus haut, le liquide qui se trouve dans les flacons laveurs. On a trouvé :

Perte en poids — Tube en U	Naphtaline retenue
a) 147 mg.	145 mg.
b) 158 »	154 »
c) 139 »	141 »
d) 215 »	217 »
e) 380 »	383 »

etc.

D'après ces analyses on voit que ce mode de travail donne des résultats très satisfaisants; il a en outre l'avantage d'être plus simple que les méthodes employées jusqu'à présent qui donnent de très mauvais résultats.

II — Elimination de la naphthaline par refroidissement

L'expérience pratique à l'usine à gaz de Trekoliet à 'sGravenhage a montré qu'une élimination plus ou moins complète de la naphthaline s'effectue le mieux par refroidissement à fond du gaz non purifié et par son lavage intense au goudron refroidi. Cette manière de voir n'est pas nouvelle et a été également reconnue par d'autres comme étant exacte, en tout ou en partie. Ce qui manquait jusqu'à présent, c'étaient des chiffres exactes obtenus par l'analyse et non par le calcul et qui pouvaient prouver cette affirmation.

Les réfrigérants à espaces permettent de prouver à l'aide de chiffres, que plus on refroidit, plus on enlève de naphthaline au gaz.

On fit simultanément, à l'entrée et à la sortie des réfrigérants à espaces, des dosages de naphthaline, en ayant soin que tous les appareils employés étaient à la même température que le gaz analysé, bien entendu à l'exception des flacons à solution d'acide picrique. Pour ce toutes les parties des appareils (flacons, etc.), étaient disposées dans des étuves chauffées qui étaient maintenues à une certaine température à l'aide de lampes à incandescence.

On comprendra aisément les résultats. En considérant les températures de la sortie, on voit combien elles varient, ce qui est la conséquence de la grande influence de la variabilité de la température extérieure, de la quantité des précipités, de la direction et de l'intensité du vent.

TABLEAU I

**Dosages de naphthaline exécutés simultanément à l'entrée
et à la sortie d'un réfrigérant
sur du gaz ne renfermant pas de goudron**

Dates	Entrée		Sortie		Observations
	Degrés cent.	grammes par mètre cube	Degrés cent.	grammes par mètre cube	
18 Août.	51	1,142	22	0,564	La quantité de naphthaline qui est éliminée est comprise entre 64 et 20 %.
26 Septembre.	58	1,840	25	0,654	
5 Octobre.	56	0,924	25	0,434	
20 Août.	55	1,140	25	0,565	
19 Août.	55	1,160	26	0,584	
28 Septembre.	58	1,780	26	0,680	
22 Septembre.	58	1,840	28	1,180	
8 Octobre	57	1,870	28	1,350	
7 Octobre	57	1,370	32	0,999	
29 Septembre.	61	1,800	32	1,340	
21 Septembre.	59	1,760	35	1,280	
1 Octobre	65	1,320	39	1,05	
2 Octobre.	63	1,950	41	1,44	

Ce tableau montre clairement, que plus la température finale du gaz qui sort est élevée, plus la teneur de ce gaz en naphthaline est élevée, et, inversement, que les résultats sont d'autant meilleurs, que l'on a plus refroidi les réfrigérants à espaces. Il est donc tout-à fait rationnel que Monsieur le Directeur Bakhuis ait fait aussi disposer dans les espaces de refroidissement de l'usine à gaz de 'sGravenhage des tuyaux de refroidissement verticaux, parce que la température du gaz est ainsi abaissée de 20° C.

Les vues des partisans de la condensation chaude sont en pleine opposition avec les résultats que l'on a obtenus expérimentalement à 'sGravenhage. D'ailleurs on pouvait l'attendre de prime abord, car premièrement la tension de vapeur de la naphthaline augmente avec la température et deuxièmement la capacité de solution de la naphthaline solide qui est plus grande dans le goudron chaud n'a qu'une valeur secondaire. Mais les partisans de la condensation chaude présentent ce faible avantage comme un fait capital tandis qu'ils négligent au contraire la tension de vapeur de la naphthaline. C'est une erreur de croire, que pour l'appréciation de la question de l'élimination de la naphthaline il suffit de discuter quelques-unes et non pas toutes les influences qui entrent en jeu.

Dans les derniers temps la maison Klonne et d'autres ont prétendu que les réfrigérants à espaces doivent être placés immédiatement derrière les fours, mais l'auteur croit pouvoir douter de l'exactitude de cette opinion en ce basant sur son expérience de 'sGravenhage.

Dans ce cas la température de sortie du gaz est certainement bien plus

de goudron ou pour 100 Kgr. de houille + 4 Kgr. de goudron et 0,25 Kgr. de naphthaline.

D'après le tableau II on a une image de la répartition du goudron et de la naphthaline jusqu'à la sortie des réfrigérants à espaces.

Il résulte de l'expérience décrite que plus de 50 % du goudron forme et plus de 70 % de la quantité de naphthaline qui existe dans le gaz non purifié, ont été séparés dans les réfrigérants à espaces.

Si maintenant les réfrigérants s'étaient trouvés plus près des fours, on aurait peut-être pu recueillir encore 10 % de goudron et plus dans les réfrigérants à espaces.

Cependant dans la disposition de s'Gravenhage ce goudron a aussi servi comme dissolvant de la naphthaline, car il renfermait 4 à 8 % de naphthaline et il faut bien considérer que cette espèce de goudron dissout beaucoup moins de naphthaline que celle des réfrigérants à espaces. (On commet souvent la faute de considérer toutes les variétés de goudron comme équivalentes. La capacité de solution du goudron pris en divers endroits est également très différente, c'est ainsi p. ex. que le goudron des dispositifs d'allonge ne peut même pas dissoudre la moitié de la naphthaline du goudron des réfrigérants à espaces).

La température du gaz à la sortie des réfrigérants aurait été plus élevée si on avait placé les réfrigérants à proximité des fours et c'est pour cela que l'avantage du lavage au goudron se serait certainement perdu.

Afin de prouver que les affirmations des partisans de la condensation à chaud ne tiennent pas debout, on a encore fait les essais qui suivent.

A proximité du dispositif d'allonge on a fait une petite installation réellement réfrigérante dans laquelle les gaz sont énergiquement lavés au goudron. A l'aide de lampes à incandescence les températures du gaz et du goudron pouvaient à volonté être maintenues égales à celles du gaz à la sortie du dispositif d'allonge ou bien elles pouvaient être augmentées ou amoindries.

On fit alors des dosages de naphthaline du gaz lavé ce qui donna les résultats suivants :

Goudron et gaz refroidis à l'eau	0,306 gr.	de naphthaline par mètre cube de gaz							
» » » » »	0,450	» » » » »							
» » » » » l'air	0,512	» » » » »							
» » » » »	0,316	» » » » »							
» » » réchauffés	1,792	» » » » »							
» » » » »	2,730	» » » » »							

Ces observations concordent exactement avec l'opinion de l'auteur d'après laquelle un refroidissement intense combiné à un lavage à froid avec un goudron refroidi, donne les meilleurs résultats.

Dans d'autres essais on a toujours obtenu les mêmes résultats, donc il est inutile de les énumérer. A la fin l'auteur résume ainsi qu'il suit les résultats de ses recherches :

1. Les réfrigérants à espaces sont d'excellents séparateurs de goudron.

II. Ils conviennent moins comme agents de refroidissement.

III. Ils peuvent être utilisés pour l'élimination de la naphtaline à l'aide du goudron; toutefois on ne peut pas complètement éliminer la naphtaline, attendu que le dissolvant nécessaire, c. à. d. le goudron pauvre en naphtaline, manque.

IV. Quoique les laveurs de naphtaline proprement dits (à l'aide d'huile d'anthracène, ne peuvent absorber que beaucoup moins de naphtaline, ils sont cependant nécessaires dans l'emploi des réfrigérants à espaces quand on veut obtenir du gaz réellement libre de naphtaline.

V. En se basant sur ce qui a été dit en I les aspirateurs reçoivent moins de goudron et exigent en conséquence un meilleur graissage.

VI. Si l'on ne veut pas de séparation de naphtaline dans les conduites allant des réfrigérants à espaces aux laveurs à naphtaline, il faut veiller à ce que le gaz ne se refroidisse pas sensiblement dans les conduites.

VII. Les réfrigérants à espaces peuvent être améliorés en les transformant en de véritables réfrigérateurs.

J. B.

Analyse chimique du caoutchouc

Analyse du caoutchouc brut

Essai qualitatif

Au sujet de la question assez difficile d'espèces de caoutchouc d'origine différente et de la détermination de leurs propriétés physiques et chimiques il n'y a que peu d'essais isolés qui datent des temps les plus récents. GOTTLOB¹ a essayé, en employant la méthode d'ozonide² de HARRIES, de fixer des différences dans le rapport de diverses espèces de caoutchouc. Ainsi que cela a déjà été indiqué ailleurs, l'ozonide du caoutchouc de Para obtenu par l'ozonisation en solution chloroformée se distingue de l'ozonide de la guttapercha en ce sens que, dans la décomposition par l'eau, il y a dans le cas du caoutchouc de Para environ deux fois autant d'aldéhyde lévulinique que d'acide lévulinique, tandis que le rapport des quantités de ces deux produits de scission est exactement l'inverse dans le cas de l'ozonide de la guttapercha. Dans les essais des ozonides d'espèces de caoutchouc provenant réellement soit de l'Afrique Occidentale, soit de l'Afrique Orientale on a reconnu, que pour tous les échantillons le rapport en poids d'acide lévulinique à l'aldéhyde lévulinique est environ le même que dans le cas de la guttapercha. Donc, contrairement à ce qui se produit pour le caoutchouc de Para, il se forme avec les ozonides des espèces de caoutchouc africain expérimentées environ deux fois autant d'acide lévulinique que d'aldéhyde lévulinique. On pourrait

¹ *Gummizeitung*, 22 (1907) 305.

² *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 38 (1905) 1195, 3985.

donc croire qu'il est possible d'arriver par ce moyen à une distinction du caoutchouc de Para d'autres espèces, au cas que avec d'autres matériaux on puisse obtenir des résultats ressemblant à ceux des espèces africaines. Cependant jusqu'à présent on n'a pas pu faire cette démonstration. A cela s'ajoute que le procédé indiqué est très délicat et suppose l'existence d'appareils trop compliqués (d'une installation d'ozonisation), ce qui ne permet pas l'emploi général.

On a également essayé d'employer pour la distinction des espèces commerciales les différences des indices de résines des espèces de caoutchouc brut de diverses origines, cependant même cette détermination est extrêmement incertaine, attendu que la quantité des principes solubles dans l'acétone peut être soumise à des variations sensibles suivant le mode de traitement, p. ex. suivant la dessiccation et la conservation, suivant l'âge de la plante, la nature du sol, l'endroit d'incision, etc., même pour des produits de même origine botanique. De plus il y a sur le marché des espèces bien débarrassées de résines.

L'investigation des propriétés optiques des principes solubles dans l'acétone présente plus de chances de succès. Ainsi que l'on sait, les principes solubles dans l'acétone des sortes de caoutchouc qui proviennent d'espèces d'Hevea se distinguent de tous les autres échantillons expérimentés en ce sens, que les principes solubles dans l'acétone n'ont aucune activité optique¹. Si cette relation devait également être constatée par d'autres essais, on aurait ainsi indiqué un chemin pour pouvoir distinguer sûrement et facilement le caoutchouc d'Hevea d'autres espèces, ce qui pourrait être d'importance pour bien des essais techniques.

Quant à la mesure de l'activité optique, elle s'opère de la façon suivante. L'échantillon moyen de la matière à examiner est épuisé à l'acétone de la manière qui sera discutée davantage plus loin. L'extrait à l'acétone est évaporé à siccité et ce qui reste est traité au benzol. Pour déterminer, s'il y a oui ou non de l'activité optique, on se sert de l'appareil de polarisation qui est également employé pour la recherche des solutions de sucre.

Quant à la théorie de cet essai, il faut renvoyer aux traités de physique. Les parties essentielles de l'appareil sont deux prismes de Nicol, dont le polarisateur P transforme la lumière ordinaire à son passage en lumière polarisée, c. à. d. en lumière qui ne vibre que dans un plan, tandis que l'autre prisme, l'analyseur A, laisse passer la lumière, polarisée ou non, suivant sa position. En tournant l'analyseur, le champ apparaît alternativement clair ou obscur. Si l'on amène maintenant entre les deux prismes un tube qui est rempli d'une solution d'une substance optiquement active, le plan de la lumière polarisée est dévié. Si p. ex. on a primitivement placé l'analyseur de telle sorte que le maximum d'obscurité soit atteint, le champ deviendra plus clair par l'introduction du tube et il faudra tourner l'analyseur d'une certaine quan-

¹ HINRICHSSEN und MARCUSSON. *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 23 (1910) 49; HINRICHSSEN und KINDSCHER, *Chemikerzeitung*, 34 (1910) 230.

tité pour obtenir de nouveau l'obscurité. On emploie de façon la plus commode des appareils appelés à pénombre, dans lesquels le champ est divisé en deux parties par des moyens appropriés et qui modifient leur clarté en tournant l'analyseur en sens opposé. Donc pour une position déterminée les deux moitiés paraissent uniformément éclairées. Avec un peu de pratique il est assez facile de reconnaître ce point. Les essais doivent être opérés en chambre un peu obscure.

Comme source lumineuse on emploie en général la lumière jaune du sodium. Le tube a une longueur rationnelle de 10 cm. La valeur de la rotation trouvée avec un tel tube peut être transformée par division avec la concentration de la solution en soi-disant «rotation spécifique» qui forme une grandeur caractéristique pour chaque matière spéciale. Sous le nom de concentration on désigne ici la quantité en poids de substance soluble dans l'unité de volume. Si donc v est le volume intérieur du tube, p le poids de la substance soluble expérimentée, l la longueur du tube exprimée en décimètres et x la rotation trouvée, la rotation spécifique pour la ligne D du sodium est

$$[a]_D = \frac{x}{l} \cdot \frac{v}{p}$$

Essai quantitatif

Vu la grande importance qu'a l'investigation chimique du caoutchouc brut pour l'industrie — en général les grandes commandes s'effectuent en se basant sur de petits échantillons d'environ 5 à 10 kg. —, il serait très bon si l'on arrivait à s'entendre pour l'unification internationale des procédés. Ce qui semblerait pour cela le plus approprié, ce serait tout d'abord un procédé direct pour le dosage du caoutchouc brut. Mais dans l'état actuel de la chimie du caoutchouc il semble qu'il est encore trop tôt pour employer pour cela de façon générale le procédé proposé de divers côtés de la détermination à l'état de tetrabromure ou de nitrosite dont il sera parlé plus loin, attendu que les résultats obtenus n'ont pas la certitude suffisante. Pour l'instant on est donc ramené à des procédés de dosage indirects.

Ce qui est particulièrement recommandable, c'est le procédé de SPENCE¹ pour l'essai du caoutchouc brut. Sur le lot envoyé on prélève soigneusement un échantillon moyen de 1/2 kg. et on en détermine tout d'abord la perte au lavage. Par cette expression on entend, ainsi qu'il a déjà été indiqué plus haut, la perte subie par le caoutchouc brut lors de la purification et de la dessiccation. Comme la matière brut renferme souvent de grosses impuretés telles que des pierres, du sable, des écorces, des parties ligneuses, de la farine², etc., il est évident que pour déterminer la perte au lavage il faut un assez grand échantillon moyen. L'échantillon est traité à l'eau entre de cylindres. De cette façon on élimine les mélanges mécaniques et les parties so-

¹ *Chemisches Zentralblatt*, 1908, I, 744.

² *Gummizeitung*, 22 (1908) 634.

lubles dans l'eau. La différence des poids du caoutchouc desséché à l'air avant et après le lavage indique la «perte au lavage».

10 g. du caoutchouc lavé ou «techniquement pur» sont ensuite desséchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à la constance du poids. On obtient ainsi la teneur en humidité.

La quantité des résines présentes se détermine de la façon usuelle par l'épuisement réitéré à l'acétone de 4 – 6 g de la matière sèche et par pesée du résidu de la solution dans l'acétone.

Pour la détermination directe du caoutchouc pur, on abandonne à froid 1,5 de l'échantillon sec et privé de résine avec environ 100 cm³ de benzol en agitant fréquemment.

Au bout de quelque temps, aussitôt qu'un gonflement uniforme s'est produit, on remplit le ballon de benzol jusqu'à 200 cm. et l'on filtre à travers du verre filé. Pour ce on se sert d'un filtre pesé qui a été desséché à 65°. On fait couler environ la moitié du liquide filtré dans un ballon d'Erlenmeyer taré, on pèse, on distille le benzol et on chasse les derniers restes de liquide en chauffant à 80° dans un courant d'acide carbonique. Le petit ballon est ensuite desséché dans le vide au-dessus d'acide sulfurique et de paraffine jusqu'à la constance en poids. Après déduction du poids du ballon vide on peut calculer la teneur en caoutchouc de la solution de benzol. La deuxième partie de la solution dans le benzol sert à la détermination des principes insolubles.

Pour ce on dilue d'abord davantage la solution avec du benzol et l'on filtre les parties insolubles, puis on lave au benzol et finalement à l'alcool. Le filtre est séché à 65° et ensuite dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, puis il est pesé.

- Pour la détermination de l'azote d'après Kjeldahl on emploie 2 g. de caoutchouc techniquement pur ; pour la détermination de la teneur en cendres on emploie rationnellement de 4 – 5 g.

Enfin SPENCE recommande d'examiner qualitativement les cendres au point de vue du fer, de l'aluminium, du calcium, du magnésium, du chlore, de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, attendu que dans certains cas ces substances permettent de tirer des conclusions sur l'origine des échantillons examinés.

Finalement il faut encore remarquer ce qui suit: le procédé proposé par SPENCE pour la détermination de l'humidité par dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide doit se faire à une température aussi basse que possible, puisqu'à plus haute température il y a facilement oxydation et accroissement des principes solubles dans l'acétone. C'est ainsi que DITMAR¹, lors de la dessiccation de Para fin, de l'Hevea brasiliensis, dans le dessiccateur, a obtenu une teneur en résine de 1,44 %, dans la dessiccation à 80° il a obtenu 6,83 % de parties solubles dans l'acétone ; dans l'emploi d'Equador Scraps de Castilloa elastica, il a obtenu dans le dessicca-

¹ *Gummzeitung*, 17 (1903) 874. Compar. WEBER, *Gummzeitung*, 18 (1904) 461.

teur 5,12 % et à 80 30,20 %. DITMAR admet que dans ce dernier cas la résine devient liquide dès 80° et qu'ensuite elle forme avec une partie du caoutchouc une matière gonflée qui passe ensuite dans l'acétone. Le degré d'augmentation des principes solubles dans l'acétone dépend naturellement (en tant qu'il s'agit de procès d'oxydation) surtout de la température et de la durée de la dessiccation, ainsi que de la nature et de la composition des matières de caoutchouc expérimentées.

— La détermination des «résines» ou mieux des «parties solubles dans l'acétone» s'effectue le mieux dans l'appareil connu de SOXHLET. Il est recommandé de choisir de petites mesures de l'appareil, afin d'obtenir une pénétration aussi complète que possible de l'échantillon à extraire et afin de renouveler aussi fréquemment que possible le dissolvant en peu de temps. La partie moyenne de l'appareil et le syphon se fabriquent le plus rationnellement en vert foncé (brun) afin d'éviter l'influence de la lumière qui peut, dans certaines circonstances, produire pendant l'extraction, encore une augmentation des principes solubles dans l'acétone. Pour éviter l'agglomération du caoutchouc brut lui-même, on introduit le matériel coupé finement tout d'abord sur de la gaze de soie ou de la mousseline, puis on couvre d'une deuxième couche de tissu, on roule ensemble et alors seulement on introduit le rouleau dans l'enveloppe de papier. De façon convenable on introduit plusieurs appareils dans un bain-marie circulaire. La durée de l'extraction dépend de la nature du caoutchouc brut employé et peut durer de quelques heures jusqu'à quelques jours. Le ballon est, après distillation de l'acétone, séché dans l'armoire à vide et pesé.

Ce qui semble également très favorable, c'est l'emploi d'appareils d'extraction du Prof. ZUNTZ. Comme les vapeurs chaudes du dissolvant entourent de façon permanente le vase intérieur avec l'enveloppe, l'extraction peut s'effectuer à plus haute température et donc en moins de temps que dans l'appareil SOXHLET.

La détermination des principes insolubles dans le benzol s'effectue de façon bien plus sûre et bien plus commode que dans le procédé indiqué par SPENCE en se servant d'une petite machine centrifuge. En général en se servant d'une machine centrifuge les parties insolubles se déposent si solidement au fond du vase de verre employé, que le liquide clair surnageant peut être décanté sans autre préambule. Dans ce cas on n'a qu'à peser le verre avec et sans précipité.

La détermination de la teneur en azote d'après KJELDAHL¹ s'effectue de la façon suivante: 2 g. du caoutchouc lavé sont traités dans un ballon de verre difficilement fusible, d'environ 1/2 litre de capacité, avec 20 cm. d'acide sulfurique concentré (3 parties en volume d'acide concentré et 2 parties d'acide fumant), puis on y ajoute 0,1 gr. d'oxyde de mercure. Le col du ballon est fermé avec une petite boule en verre munie d'une petite tige. Ensuite on

¹ TREADWELL *Analytische Chemie*, 2^e édit., II vol., p. 49, Leipzig et Wien, Deuticke, 1903; WINKLER, *Massanalyse*, Leipzig, Felix, 3. édit., 1902, p. 52.

chauffe dans une petite capsule en fer, tout d'abord avec précaution à petite flamme, puis jusqu'à l'ébullition et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la solution soit devenue claire et parfaitement incolore. Ainsi les substances organiques sont détruites et l'azote est transformé en ammoniaque qui est retenue par l'acide sulfurique. En général l'oxydation est terminée au bout de 2 à 3 heures. On laisse refroidir, on dilue avec 250 cm. d'eau en lavant simultanément la boule et l'on ajoute après refroidissement 80 cm. de soude caustique à poids spécifique de 1,35 et autant de solution de sulfure de sodium jusqu'à ce que tout le mercure soit précipité. Le liquide qui maintenant paraît noir est, après addition de quelques petits grains de poussière de zinc, relé à un tube de distillation qui plonge par son autre bout dans une solution de 10 — 20 cm. d'acide sulfurique normal dans l'eau qui se trouve dans un petit ballon d'ERLENMEYER d'environ 300 cm. de capacité. On distille, ce qui fait passer l'ammoniaque complètement avec les premiers 100 ccm. Ensuite on titre l'acide sulfurique en excès avec de la soude décimale en se servant comme indicateur de méthylorange. La teneur en % d'azote de l'échantillon examiné se calcule d'après la formule $H = \frac{1,401 \cdot t}{a}$ *t* indiquant en ccm. l'acide sulfurique normal consommé par l'ammoniaque, *a* le poids du caoutchouc.

D'après la teneur en azote trouvée la teneur du caoutchouc en albumine s'obtient en multipliant par le nombre 6,25, qui correspond à une teneur en azote des matières albuminoïdes de 162.

Parmi d'autres procédés d'analyse du caoutchouc brut on peut également citer les suivants. DITMAR¹ donne les prescriptions suivantes :

1. Détermination de l'humidité par la dessiccation d'environ 1 g de caoutchouc brut de l'intérieur des balles.
2. Préparation d'un échantillon moyen d'environ 10 g de caoutchouc brut en laminant aux cylindres.
3. Incinération d'environ 1 g de l'échantillon moyen dans le creuset de platine pour la détermination des impuretés inorganiques.
4. Détermination de la teneur en résine d'environ 4 g de l'échantillon moyen desséché par extraction à l'appareil de Soxhlet ou de Zuntz.
5. Gonflement d'environ 1 g d'échantillon moyen privé de résine et desséché au réfrigérant per ascensum dans 100 ccm. de benzol au bain-marie
6. Détermination des impuretés organiques et inorganiques du gonflement au benzol par traitement à la machine centrifuge (calcul des impuretés organiques par la différence de 6 et de 3).
7. Calcul du caoutchouc pur par différence.

On peut objecter² à ce procédé, qui semble employable de façon générale, que l'échantillon moyen employé n'est pas assez grand, attendu que dans la répartition irrégulière de bien des impuretés on obtient facilement avec de petits échantillons des valeurs inexacts pour la détermination des impuretés.

¹ *Gummizeitung* 20 (1905) 364. *Die Analyse des Kautschuks*, et. Wien et Leipzig. A. HARTLEBEN, 1909, p. 157.

² Compar. aussi Schidrowitz et Kaye, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 26 (1907) 126.

En outre on pourrait également objecter au malaxage du caoutchouc brut entre les cylindres pour la préparation d'un échantillon moyen, attendu que par suite de l'oxydation la quantité des principes solubles dans l'acétone peut facilement être modifiée par rapport à sa valeur primitive. La détermination des impuretés inorganiques par incinération de l'échantillon peut facilement donner lieu à des erreurs en présence de carbonates ou d'autres substances décomposables à la chaleur.

Ainsi qu'il a déjà été indiqué, l'emploi de la machine centrifuge semble très convenable pour la séparation des principes du caoutchouc insolubles dans le benzol, attendu que les gonflements de caoutchouc ne sont que difficilement filtrables même en assez grande dilution.

Bien plus compliqué est le procédé indiqué par Schneider pour la détermination du caoutchouc brut; ce procédé repose sur la précipitation fractionnée du caoutchouc par l'alcool. 2—4 g du caoutchouc brut lavé sont gonflés dans 30 ccm. de chloroforme et puis on les dilue avec 270 ccm. du même liquide. Les impuretés de la matière brute, ainsi que les produits d'oxydation du caoutchouc, restent alors comme résidu. Le résidu est ensuite filtré à travers de la gaze de soie lavée au chloroforme, séchée et pesée. Le liquide filtré est traité, à environ 60° C, peu à peu et en agitant aussi longtemps avec de l'alcool jusqu'à ce que le trouble qui se produit arrive à persister. Au bout de quelque temps il se produit un important précipité floconneux que l'on désigne sous le nom de caoutchouc. On le filtre de nouveau sur la gaze de soie, on sèche et on pèse. Cette première précipitation représente la partie du caoutchouc qui a la plus grande valeur.

Le liquide filtré est ensuite traité avec 500 ccm. d'alcool. La fraction qui se précipite ainsi, le β caoutchouc, est ensuite déterminée tout comme auparavant le α -caoutchouc. Ensuite on évapore le liquide filtré et l'on traite le résidu à l'alcool absolu.

Les résines passent en solution tandis que la dernière partie du caoutchouc, le γ — caoutchouc, reste en résidu. Le rapport dans lequel se trouvent les trois fractions ainsi obtenues donne des points de repère pour l'utilisation technique de la matière expérimentée.

C'est de façon semblable que travaille Fendler¹ qui emploie de l'éther de pétrole à la place de chloroforme. Tout d'abord on détermine l'humidité en séchant l'échantillon au-dessus de l'acide sulfurique. 1 g de la matière séchée est fait gonfler avec de l'éther de pétrole et la matière gonflée est rempli jusqu'à 100 ccm. Les parties insolubles sont filtrées dans un petit tube d'Al linn sur du verre filé, puis elles sont pesées. Les parties du liquide filtré qui passent en premier (50 ccm.) sont diluées jusqu'à environ 60 ccm. avec de l'éther de pétrole, puis elles sont traitées en agitant avec 70 ccm. d'alcool absolu. Le caoutchouc pur est précipité et ensuite déterminé par pesée après le lavage et la dessiccation à l'étuve. La teneur en résine s'obtient en pesant

¹ Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 14 (1904) 208.

le résidu qui reste après la distillation du mélange d'éther de pétrole et d'alcool qui reste après la précipitation du caoutchouc.

Encore d'une façon semblable travaillent Esch et Chwolle¹, mais ils laminent d'abord le caoutchouc en une mince peau qu'ils roulent ensuite entre du papier à filtrer et alors seulement ils se mettent à extraire. Comme produit de gonflement ils emploient du toluol à la place de l'éther de pétrole. Jacobsen² emploie, pour la majeure partie également, le procédé de Fendler. Seulement il détermine d'abord la teneur en résine par l'extraction de 2 g de caoutchouc brut avec de l'alcool absolu. Dans le résidu reste le caoutchouc, les mélanges organiques et inorganiques et l'albumine. On le sèche au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à la constance en poids. On peut calculer l'humidité d'après la différence en poids du résidu séché et la pesée primitive. Pour la détermination des matières albuminoïdes on emploie le dosage d'azote d'après Kjeldahl. Pour la détermination des impuretés inorganiques on incinère 1 g de l'échantillon. Pour déterminer la teneur en caoutchouc pur le résidu de l'extrait alcoolique primitif est traité à l'éther de pétrole. Ainsi restent des impuretés organiques de caoutchouc telles que des parties végétales du caoutchouc et des composés oxygénés et azotés; on peut les filtrer et les déterminer pour elles-mêmes. De la solution dans l'éther de pétrole le caoutchouc est précipité par l'alcool, filtré et pesé.

Correy³ a proposé un procédé colorimétrique pour la détermination du caoutchouc; ce procédé repose sur la comparaison de la coloration qui se produit dans l'oxydation du caoutchouc à l'acide nitrique avec celle d'un échantillon étalon. Mais ce procédé n'est pas convenable⁴.

Les procédés pour la recherche du caoutchouc brut qui ont été décrits jusqu'à présent emploient pour la détermination de la teneur du caoutchouc pur des méthodes de différence ou l'obtiennent tel que par la pesée. Par contre les procédés suivants emploient certains composés pour la détermination quantitative du caoutchouc. Dans l'état actuel de la chimie du caoutchouc, ils ne semblent cependant pas présenter assez de certitude pour pouvoir donner dans tous les cas des résultats libres de toute objection. Comme tels composés, qui ont été proposés pour l'analyse du caoutchouc, il y a en première ligne les produits de l'action de l'acide nitreux sur le caoutchouc et le tétrabromure du caoutchouc.

— WEBER⁵ a recommandé, pour la détermination de la teneur en caoutchouc, le composé déjà mentionné qui se forme dans l'action du bioxyde d'azote sur le caoutchouc. Pour ce le caoutchouc brut à examiner est dissout et dans cette solution on fait passer le gaz qui se dégage en chauffant du nitrate de plomb et qui a été séché par de l'acide phosphorique vitreux. On

¹ *Chemikerzeitung* 28 (1904) 1195; *Gummizeitung* 20 (1906) 494.

² *Chemikerzeitung* 30 (1906) 578 et 795.

³ *India Rubber Journ.* 30 (1905) Nr. 8.

⁴ *Compar. Ditmar, Gummizeitung* 20 (1906) 204, 418; Esch, *Gummizeitung* p. 325; Spence, *India Rubber Journ.* 34 (1907) 641.

⁵ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* (1903) 3103. *Compar.* p. 52.

cesse aussitôt que la solution est colorée en brun rouge. Au bout d'une heure le produit de la réaction s'est déposé comme masse jaune intense et peut être séparé du benzol par décantation. On sèche à environ 50° le résidu qui reste dans le ballon et on traite ensuite le composé de caoutchouc à l'acétone. Les principes minéraux et les matières albuminoïdes se déposent et peuvent être filtrés. Le liquide filtré est versé dans 8 fois la quantité d'eau, le précipité jaune qui se dépose est filtré sur un filtre taré, séché à 90° et pesé. D'après la formule $C^{10}H^{16}N^2O^4$ on calcule la teneur en caoutchouc du composé qui est de 59,65 %. WEBER recommande aussi le même procédé pour les articles en caoutchouc vulcanisé.

HARRIES¹ qui a contrôlé les essais de WEBER n'a pas pu confirmer ses indications. Au contraire on a reconnu, ainsi que FENDLER² l'avait déjà montré, que le caoutchouc dinitré de WEBER est par sa composition très proche du «nitrosite C» qui avait été préparé tout d'abord par HARRIES. L'influence du temps a été reconnue comme particulièrement importante. Si l'on filtre immédiatement le produit qui se forme directement, lors de l'introduction du bioxyde d'azote dans la solution de caoutchouc, on obtient une poudre jaune d'or, mais cette poudre est insoluble dans l'acétone.

La composition de ce produit, qui est donc tout à-fait différente de celui de WEBER, se rapproche des nombres d'un composé dinitré. En abandonnant la masse de la réaction assez longtemps après le passage du bioxyde d'azote le corps se transforme peu-à-peu en un autre qui a les propriétés indiquées par WEBER, p. ex. la solubilité dans l'acétone, mais qui n'a pas la composition indiquée par WEBER. Bien plus on obtient dans ces circonstances un produit qui correspond à la formule $C^{10}H^{15}N^2O^7$.

En plus les observations de HARRIES ont été confirmées par ALEXANDER³.

Les produits obtenus se rapprochent par leur composition du «nitrosite C», mais indiquent en général un peu plus de carbone et un peu moins d'azote que ce dernier. ALEXANDER indique la teneur en oxygène du bioxyde d'azote employé comme cause de ces différences. Tandis que HARRIES dégageait son oxyde d'azote avec de l'acide arsénieux et de l'acide nitrique et obtenait ainsi principalement un gaz de la composition N^2O^3 , ALEXANDER employait le produit qui se dégage dans l'action de l'acide nitrique sur l'amidon et qui a à peu-près la composition N^2O^1 .

— Pour préparer le bioxyde d'azote voici comment on procède d'après FENDLER. On traite dans un ballon plat de 1/2 litre 20 g d'amidon avec 80 ccm. d'acide nitrique à poids spécifique de 1,3 et le ballon est chauffé au bain-marie et en agitant jusqu'à la production de vapeurs rouges. Au bout de 5 minutes, quand la réaction la plus violente a passé, et quand il y a un lent dégagement de gaz, on ferme le ballon avec un bouchon en liège muni de deux trous, l'un avec entonnoir de séparation et l'autre avec tuyau de dégagement

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38 (1905) 87. Comp. p. 53.

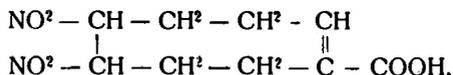
² Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 15 (1904) 31.

³ Zeitschr. f. angew. Chemie 18 (1905) 164; 20 (1907) 1355; Gummizeitung, 21 (1900) 727.

de gaz. Le tuyau débouche dans une tour de dessiccation, qui est rempli d'acide phosphorique vitreux, et il est relié de l'autre côté à un tube en verre qui plonge dans le liquide à examiner. Le ballon de dégagement est chauffé sur une toile de fils d'amiante. Quand le dégagement de gaz commence à se ralentir, on ajoute par l'entonnoir de séparation de l'acide nitrique frais.

Comme dissolvant ALEXANDER¹ n'emploie pas le benzol comme HARRIES mais le tétrachlorure de carbone, ceci afin d'éviter les réactions secondaires. Les dérivés obtenus dans l'investigation de 22 différents échantillons de caoutchouc ont été analysés. Les valeurs trouvées pour le carbone, l'hydrogène et l'azote prouvent qu'il y a toujours des composés à composition constante, mais qui se distinguent essentiellement du «nitrosite C» de HARRIES. L'analyse des dérivés de 15 échantillons, à l'intérieur des limites d'erreurs, concorde principalement avec la formule $C^9H^{12}N^2O^6$. Un tel composé ne se comprend que s'il y a eu scission d'un atome de carbone. En effet ALEXANDER a réussi à démontrer que, dans l'action de l'oxyde d'azote sur la dissolution de caoutchouc, il se dégage de l'acide carbonique.

Pour expliquer ceci il suppose, que d'une part il y a addition de deux groupes nitrés à une ligation double et que d'autre part il y a oxydation des deux groupes méthylés en groupes carboxylés et scission des groupes carboxylés qui sont voisins des groupes nitrés. Le composé qui se forme serait donc un acide dinitrocyclooctadien-monocarboxylique de la composition suivante :



Par contre FENDLER et KUHN font ressortir que, dans la recherche rigoureuse de la réaction indiquée par ALEXANDER, ils n'ont pas réussi à obtenir les mêmes nombres. Au contraire les valeurs trouvées par eux ont toujours été plus hautes que celles d'ALEXANDER. Ils ne considèrent donc pas le procédé au nitrosate comme utilisable.

Sur les indications de HARRIES, GOTTLÖB² a ensuite révérifié le travail d'ALEXANDER. Dans cette recherche on a reconnu que les différences entre les chiffres de HARRIES et d'ALEXANDER doivent être ramenées en principe aux causes qui ont déjà été admises par ALEXANDER lui-même, c. à d. aux différents modes de préparation des oxydes d'azote et à l'emploi comme dissolvant de tétrachlorure de carbone à la place de benzol.

(A suivre)

¹ Zeitschr. f. angew. Chemie 20 (1907) 1356.

² Zeitschr. f. angew. Chemie 20 (1907) 2213.

Nota sobre a analyse da agua «Salus» de Vidago

PELO

DR. HUGO MASTBAUM

No n.º 9 da *Revista de Chimica pura e applicada*, de 1912, pag. 283, publiquei resumidamente os resultados da analyse da agua «Salus», de Vidago.

No verão e outomno do anno de 1913, verifiquei, a pedido dos proprietarios da fonte «Salus», a alcalinidade da agua e achei-a um pouco mais elevada do que no anno anterior. N'esta occasião repeti os doseamentos da cal e da magnesia, encontrando menos cal e mais magnesia. Pensei em primeiro logar na possibilidade de se terem dado pequenas oscillações de composição como as verificadas pelo sr. Prof. CH. LEPIERRE na agua de Vidago N.º 1; mas, como no corrente anno a agua conserva as mesmas percentagens de cal e magnesia, tenho de presumir que apesar da boa concordancia dos dois doseamentos effectuados na analyse de 1912, tenha havido qualquer erro na separação das bases ou nas pesagens, resultando d'ahi um numero errado, especialmente para a magnesia.

Felizmente este erro, ou porventura outros que se tenham dado em consequencia do escasso tempo de que eu dispuz para effectuar a analyse, não invalidam de maneira nenhuma a conclusão principal a que cheguei: «que a agua «Salus» pelo seu grau de mineralisação só pode ser posta em paralelo com a agua N.º 1 de Vidago, ficando um pouco inferior a esta pelo seu residuo secco, alcalinidade total e bicarbonato de calcio, mas um pouco superior pelos bicarbonatos de sodio e de lithio».

Com respeito ao bicarbonato de sodio esta conclusão tem sido confirmada pelas determinações de conductibilidade electrica effectuadas pelo sr. Prof. ACHILLES MACHADO nas duas aguas, antes e depois de fervidas¹.

¹ *Revista de chimica pura e applicada*, 1913, 9, p. 42.

**Os compostos arsenicaes
da Pharmacopêa portugueza**

Os compostos arsenicaes da Pharmacopêa portugueza

(EDIÇÃO DE 1876)

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA



1914

IMPRENSA LIBANIO DA SILVA

Travessa do Fala-Só, 24

LISBOA

Aos seus collegas da Sociedade
Chimica Portugueza

Apresenta-se em crystaes prismaticos e anhydros, inalteraveis ao ar.

Contém :

$$100 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^5}{2\text{AsO}^3\text{H}^2\text{K}} = 100 \times \frac{250}{360} = 63,88 \%$$

de *anhydrido arsenico*, que correspondem a

$$63,88 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^3}{\text{As}^2\text{O}^5} = 63,88 \times \frac{198}{250} = 55 \%$$

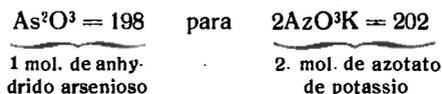
de *anhydrido arsenioso*, que contém de *arsenio*,

$$63,88 \times \frac{\text{As}^2}{\text{As}^2\text{O}^3} = 63,88 \times \frac{150}{250} = 41,66 \%$$

A Pharmacopêa belga indica a percentagem de 63,86 de anhydrido arsenico ; e B. FISCHER e C. HARTWICH, certamente por erro, a de 63,6¹.

A nossa Pharmacopêa indica que para o preparar se funda o acido arsenioso com o azotato de potassio, e se lixivia o producto de fusão ; mas não designa as proporções dos ingredientes.

As proporções theoricas são :



que são pesos sensivelmente eguaes.

São estas porções eguaes que dão para a preparação a Pharmacopêa belga e o tratado de FISCHER e HARTWICH.

A massa da fusão, arrefecida e pulverisada, trata-se por 2 a 4 vezes o seu peso de agua fervente ; filtra-se e depois faz-se crystalisar.

O soluto deve ser acido ao tornesol ; se o não fôr, não se produz por arrefecimento d'elle senão um arseniato incrySTALLISAVEL, deliquescente, mais carregado de potassa ; de sorte que,

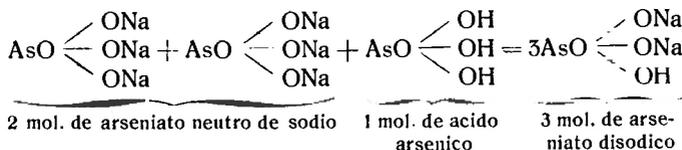
¹ FISCHER und HARTWICH, HAGER'S *Handbuch der pharmaceutischen Praxis*, 1 Band ; Berlin, 1900, p. 396.

quando a reacção não fôr acida, deve juntar-se ao soluto um pouco de acido acetico.

Não precipita pelo chloreto de bario.

II

O *arseniato disodico* é o sesquiarseniato de sodio :



O *sal anhydro* é amorpho e muito hygroscopico, e, por isso, não póde contar-se com a constancia de sua composição, embora se conserve com muito cuidado. E' o sal da Pharmacopêa ingleza.

Contém :

$$100 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^5}{2\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H}} = 100 \times \frac{230}{372} = 61,83\%$$

de anhydrido arsenico.

Para o obter, a Pharmacopêa ingleza recommenda que se seque o sal crystallizado á temperatura de 150°C. até não perder de peso.

Ha tambem um *sal amorpho*, em pó, *com duas moleculas de agua* $\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$, que resulta do sal com sete moleculas de agua, por aquecimento brando (Pharm. Unit. States, 1890); e é este o que BOURQUELOT, no seu relatorio sobre a *Conferencia internacional de Bruxellas de 1902 para a unificação da fórmula dos medicamentos heroicos*, diz ser o da Pharmacopêa belga actual¹. Conteria 51,8% de anhydrido arsenico.

¹ BOURQUELOT, in *Journal de pharm. et chim*, 6.º serie, XVI; 1902, p. 362. Deixamos a affirmativa á responsabilidade de BOURQUELOT, não tendo á mão a ultima edição da Pharmacopêa belga, a que o auctor se refere. — Na edição da Pharmacopêa belga de 1855, a composição do *arseniato disodico secco (arsenias sodae siccatus)* é o do sal inglez. Este arseniato disodico secco obtinha-se aquecendo o sal de sete moleculas de agua a 100°.

Os arseniados de sodio *crystallisados* são dois : um com sete e outro com doze moléculas de agua.

O *arseniato de sodio a 7 moléculas de agua* $\text{AsO}^4\text{Na}^3\text{H} + 7\text{H}^2\text{O}$ é obtido por *crystallisação a quente*, entre 18° e 25° C., do soluto de arseniato de sodio.

Contém :

$$100 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^3}{2(\text{AsO}^4\text{Na}^3\text{H} + 7\text{H}^2\text{O})} = 100 \times \frac{230}{624} = 36,85\% \text{ } ^1$$

de anhydrido arsenico, correspondente a

$$36,85 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^3}{\text{As}^2\text{O}^3} = 36,85 \times \frac{198}{230} = 31,72\%$$

de anhydrido arsenioso, que contém 24,04 de arsenio.

Contém :

$$100 \times \frac{7\text{H}^2\text{O}}{\text{AsO}^4\text{Na}^3\text{H} + 7\text{H}^2\text{O}} = 100 \times \frac{126}{312} = 40,38\%$$

de agua de *crystallisação*.

Este sal apresenta-se em prismas hexagonaes, volumosos, transparentes, inodoros, de sabor levemente alcalino. E' estavel, e não efflorescente, nas condições ordinarias de temperatura, e por isso a quantidade de agua de *crystallisação* é constante. E' o sal das Pharmacopêas franceza (1908) e dos Estados Unidos (1890).

O *arseniato de sodio de doze moléculas de agua* $\text{AsO}^4\text{Na}^5\text{H} + 12\text{H}^2\text{O}$ é o que se depõe dos solutos aquosos de arseniato de sodio quando a *crystallisação* se effectua a temperatura inferior a 18° C. (FRESENIUS, 1851).

¹ No *Commentario della Farmacopêa italiana* de GUARESCHI, t. I, parte 1.ª, Torino, 1897, p. 436, dá-se como erroneo este numero. Como se vê, não o é: o auctor do artigo deveria ter notado que a Pharmacopêa franceza exprime o arsenio, não sob a fórmula de acido arsenico hydratado, mas sim de anhydrido arsenico. O acido orthoarsenico correspondente é:

$$36,85 \times \frac{2\text{AsO}^3\text{H}^3}{\text{As}^2\text{O}^3} = 36,85 \times \frac{284}{230} = 45,5\%$$

Contém :

$$100 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^5}{2(\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H} + 12\text{H}^2\text{O})} = 100 \times \frac{230}{804} = 28,61\%$$

de anhydrido arsenico, correspondente a

$$28,61 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^3}{\text{As}^2\text{O}^5} = 28,61 \times \frac{198}{230} = 24,63\%$$

de anhydrido arsenioso ; e a

$$28,61 \times \frac{2\text{AsO}^4\text{H}^3}{\text{As}^2\text{O}^5} = 28,61 \times \frac{284}{230} = 35,33\%$$

de acido orthoarsenico.

A quantidade de agua d'este sal é :

$$100 \times \frac{12\text{H}^2\text{O}}{\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H} + 12\text{H}^2\text{O}} = 100 \times \frac{216}{402} = 53,73\%$$

E' este sal isomorpho do phosphato de sodio ordinario ; é efflorescente ao ar, perdendo agua á temperatura ordinaria, e transformando-se pouco e pouco no anterior. Não tem, por isso, a constancia indispensavel para ser usado como medicamento ; e, por isso, não é indicado por Pharmacopêa alguma.

Portanto, o sal que ha a inscrever nas pharmacopêas deve ser o de 7 moléculas de agua, que tem 36,85% de anhydrido arsenico ; e assim o decidiu a ultima conferencia internacional, a que já nos referimos ¹.

A nossa Pharmacopêa não menciona nenhum dos arseniats anteriores, mas o de 8 moléculas de agua $\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H} + 8\text{H}^2\text{O} = 330$, que conteria :

$$\text{Anhydrido arsenico } \% \dots 100 \times \frac{\text{As}^2\text{O}^5}{2(\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H} + 8\text{H}^2\text{O})} = 100 \times \frac{230}{660} = 34,85$$

$$\text{Agua } \% \dots 100 \times \frac{8\text{H}^2\text{O}}{(\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H} + 8\text{H}^2\text{O})} = 100 \times \frac{144}{330} = 43,64$$

¹ *Journ. de Pharm. et de chim.*, 6.º série, t. XVI, 1902, p. 363.

Os 34,85 de anhydrido arsenico correspondem a

$$\text{Acido orthoarsenico } \text{AsO}^4\text{H}^3 \dots 34,85 \times \frac{2\text{AsO}^4\text{H}^3}{\text{As}_2\text{O}_5} = 34,85 \times \frac{284}{250} = 43$$

Este arseniato a 8 moleculas de agua, que GMELIN em 1826 suppunha ser o que se formava por crystallisação a quente, tem em realidade apenas 7 moleculas de agua, como o attesta a analyse e o isomorphismo com o phosphato bisodico $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H} + 7\text{H}^2\text{O}$, sal estavel. É esta formula, e não a da Pharmacopêa portugueza, que é a de GMELIN, a adoptada hoje, depois dos trabalhos de RAMMELSBURG, U. SCHIFF, SALKOWSKY e outros ¹.

GMELIN determinou tambem a existencia do sal a doze moleculas de agua.

A nossa Pharmacopêa recommenda que se faça crystallisar o sal na temperatura de 30° a 35°. Deve haver erro de impressão — a temperatura conveniente é 20° a 25° ou 18° a 25°, como demonstrou FRESSENIUS.

A Pharmacopêa franceza de 1908, indicando temperatura superior a 7°, tambem não é bem precisa; por exemplo, a 15° a 20° obtem-se uma mistura de sal a 7 com o sal a 12 moleculas de agua. N'este ponto está mais exacta a Pharmacopêa italiana.

Preparação. — A base da preparação do sal crystallisado é o producto de fusão do anhydrido arsenioso com o azotato de sodio; mas a nossa Pharmacopêa não indica as proporções em que deve ser feita a mistura.

As proporções theoricas são evidentemente:

Anhydrido arsenioso.....	1 mol. ou As_2O_3
Azotato de sodio.....	4 mol. ou $4\text{AzO}^3\text{Na}$

Para 200 g. de azotato de sodio a porção de anhydrido arsenioso a empregar deverá ser:

$$200 \times \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4\text{AzO}^3\text{Na}} = 200 \times \frac{198}{340} = 116 \text{ g.}$$

¹ GUARESCHI, *Commentario cit.*, t. I. p. 435.

Estas porções — 200 de azotato de sodio e 116 de anhydrido arsenioso, eram de facto as inscriptas na penultima edição do *Codex* francez ¹.

A massa de fusão lixivia-se com 8 vezes o seu peso de agua distillada quente; e junta-se-lhe a quantidade de carbonato de sodio sufficiente para que o soluto tenha uma reacção alcalina bem pronunciada.

Doseamentos. — Os doseamentos interessantes a respeito d'este arseniato são — o da agua e do acido arsenico.

Para dosear a agua, aquece-se um peso determinado (0,5 a 1 gr.) em estufa a 100°, depois a 100-120°, até peso constante. O sal deve perder 40 a 40,5 % do seu peso.

Para dosear o acido arsenico, toma-se o sal secco, reduzido a pó, que se secca de novo a 100° para lhe eliminar a humidade, e dosea-se o arsenio sob a forma de arseniato ammoniaco-magnésico, tratando o soluto de um peso determinado pela ammonia, chloreto de ammonio e sulfato de magnésio; abandona-se a mistura a si mesmo durante 12 horas n'um gobelé de sorte que se sinta bem o cheiro a ammonia; filtra-se em filtro tarado, usando primeiro para a lavagem o mesmo liquido filtrado, para evitar o uso de muita agua; e depois uma mistura de 3 partes de agua e 1 de ammonia; secca-se a 102-105° C. e pesa-se.

A 100 partes de arseniato de sodio anhydro correspondem 78,45 de acido orthoarsenico AsO^4H^3 (2).

II — Compostos do acido arsenioso

A nossa Pharmacopêa refere-se apenas ao *soluto de arsenito de potassio*, equivalente ao *licôr arsenical de FOWLER*, que manda preparar, como a Pharmacopêa ingleza, belga, franceza, allemã e suissa, com partes eguaes de anhydrido arsenioso em pó e carbonato de potassa (3).

¹ No livro de FISCHER e HARTWICH, já citado, vem, de certo por erro, 100 partes, em vez de 200, de azotato de sodio (*ob. cit.*, p. 396).

(2) No *Commentario*, já citado de GUARESCHI, encontram-se analyses de diversos saes de commercio.

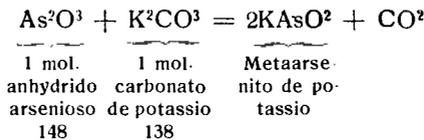
(3) Na *Chimica pharmaceutica e tossicologica* de VITALI ha um equivo-co: — em vez de uma parte de carbonato de potassio ou duas de bicarbonato de potassio, lê-se: — duas partes de carbonato de potassio (t. I, p. 249).

O *Coder* dos Estados Unidos manda empregar, em vez do carbonato de potassio, duas partes de bicarbonato.

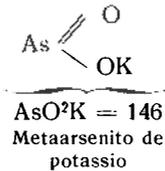
As fórmulas das diversas pharmacopêas, no que toca aos principios essenciaes, concordam; apenas differem nos aromas — que podem ser a essencia de melissa (Ph. allemã), a tinctura d'alfazema composta (Ph. ingleza), o alcoolato de melissa (Ph. franceza) ou o alcool aromatico (Ph. austriaca).

A reacção de anhydrido arsenioso sobre o carbonato de potassio dá-se de accordo com as duas equações chemicas seguintes:

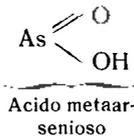
1.^a:



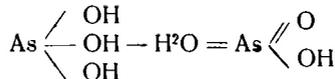
O corpo formado é principalmente um metaarsenito:



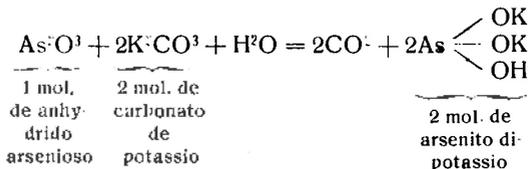
correspondente ao acido metaarsenioso normal.



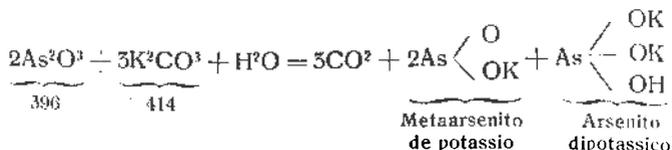
que deriva de acido orthoarsenioso normal por perda de 1 mol. d'agua.



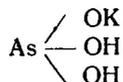
2.^a:



Sommando as duas equações, obtem-se em resumo :



Podendo ainda formar-se o orthoarsenito monopotassico.



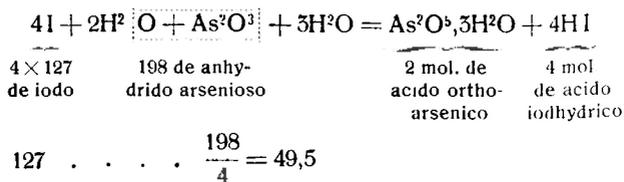
A primeira reacção é a principal (1), e ainda fica um ligeiro excesso de carbonato de potassio (4 p. por 100); d'ahi em parte a reacção alcalina que o licôr de FOWLER apresenta.

O acido metaarsenioso não existe livre; mas acha-se, principalmente no estado de metaarseniato, no licôr de FOWLER.

Consoante o processo de preparação, o soluto arsenical da nossa Pharmacopêa tem 1 0/0 de anhydrido arsenioso; e 1 cm³ corresponde a 0,01 g. d'essa substancia.

É um liquido limpo, sem côr e sem cheiro. A reacção é alcalina.

Doseamento. — O doseamento do anhydrido arsenioso n'este soluto effectua-se por meio de um soluto decinormal $\frac{3}{10}$ de iodo; cada 1 cm³ contém 12,7 mg. de iodo, e corresponde a 4,95 mg. de anhydrido arsenioso :



O ensaio faz-se sobre 5 grammas do soluto arsenical, que se diluem até o volume de 20 cm³. com agua, e se neutralisam com acido chlorhydrico; junta-se 1 gramma de bicarbonato de sodio;

(1) DUNNENBERG (DR. CARL) — *Commentar zur Pharmacopœa helvetica*; Zurich, 1896, p. 196.

depois algumas gottas de soluto de amido; deixa-se em seguida cair d'uma bureta o iodo $\frac{N}{10}$ até côr azul persistente.

Multiplicando por 4,95 o numero n de cm.^3 de soluto graduado empregado, o resultado, expresso em milligrammas, exprime a quantidade de anhydrido arsenioso existente nos 5 grammas ensaiados; e, portanto, a percentagem de anhydrido arsenioso será:

$$n \times 20 \times 0,00495$$

A reacção entre o anhydrido arsenioso e o iodo só se realisa rapidamente em meio alcalino, afim de evitar que os productol da reacção -- acido arsenico AsO^1H^3 e acido iodhydrico Hs -- reajam um sobre o outro com producção de iodo e acido arsenioso, para o que é preciso neutralisal-os; mas, como os alcalis causticos ou carbonatados actuam sobre o iodo, junta-se ao liquido o bicarbonato de sodio, que não o absorve durante o ensaio.