



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



XII Anno - n.<sup>os</sup> 3-4

1937





ÓRGÃO DA  
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE — XII ANO  
N.os 3-4 — JULHO A DEZEMBRO — 1937

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Eng. J. J. FERREIRA DA SILVA

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUÊSA, LIM.<sup>a</sup>  
R. Cândido dos Reis, 47 e 49  
PÓRTO

# SUMÁRIO DOS N.<sup>OS</sup> 3-4

(JULHO A DEZEMBRO DE 1937)

---

CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Centenário de Roberto Duarte Silva . . . . .	95
HUGO MASTBAUM (Dr) — A Árvore acetilénica. . . . .	108
<i>REVISTA BIBLIOGRÁFICA</i> . . . . .	109
<i>REVISTA DAS REVISTAS</i> . . . . .	110
<i>INFORMAÇÕES.</i> . . . . .	122
<i>SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA</i>	
Actas das sessões . . . . .	138
Biblioteca . . . . .	144
<i>NECROLOGIA</i> . . . . .	146

# Centenário de Roberto Duarte Silva <sup>(1)</sup>

## HOMENAGEM PRESTADA AO MESTRE

POR

*Charles Lepierre*

Prof. no Instituto Superior Técnico

A minha presença aqui tem um motivo fundamental: prestar a minha mais sentida homenagem à memória de um químico português ilustre que foi o meu Mestre durante três anos na Escola de Química e Física de Paris onde me formei. A R. D. SILVA, ao Director da Escola PAUL SCHUTZENBERGER, e a HANRIOT, devo a minha formação química. A CURIE, HOSPITALIER, DOMMER, BAILLE a minha formação física. A ALBERT LÉVY a minha formação matemática.

Conservo de todos os meus Mestres a gratidão do discípulo; gratidão que o tempo não atenuou. Mas guardo no fundo do meu coração uma afeição quasi filial para os dois primeiros: SILVA e SCHUTZENBERGER.

Em Novembro do ano findo o Ex.<sup>mo</sup> Sr. JOAQUIM DUARTE SILVA, sobrinho do ilustre homem de ciência que comemoramos hoje, chamou a minha atenção sobre a data do nascimento de R. D. SILVA.

A Academia, por proposta do General AQUILES MACHADO e minha resolveu promover homenagens em honra de tão preclaro Português. Promovemos assim o envio de mensagens por parte da *École Centrale des Arts et Manufactures* dirigida hoje por LÉON

---

(1) Academia das Ciências de Lisboa, 18 de Fevereiro, e Sociedade Portuguesa de Química e Física, 3 de Março de 1937.

GUILLET, Membro do Instituto de França — da *École de Physique et Chimie de Paris*, anexo à Faculdade de Ciências, dirigida hoje pelo antigo aluno PAUL LANGEVIN, também Membro do Instituto — da *Société Chimique de France*, à qual R. D. SILVA presidiu em 1887 e a quem legou a sua biblioteca e os seus bens — da Associação dos antigos alunos «de Physique et Chimie» — todos enviaram mensagens em honra do meu querido Mestre, reconhecendo assim que embora tivessem decorridos 47 anos após a sua morte, a sua passagem deixou sulco tão profundo que os seus discípulos, os seus pares não olvidaram o papel importante que R. D. SILVA teve então no ensino da Química em Paris e no desenvolvimento da ciência que cultivamos. A Sociedade de Química e Física Portuguesa não podia deixar também de manifestar a sua simpatia promovendo igual manifestação.

R. D. SILVA nasceu em St.º Antão em Cabo Verde, a 25 de Fevereiro de 1837 — prefaz pois agora cem anos; formado em farmácia pela Escola de Lisboa, após poucos anos passados em Macau e Hongkong (de 1857 a 1862). R. D. SILVA estabeleceu-se em França, país que a bem dizer nunca mais deixou e que foi para êle uma segunda Pátria, sem que aliás jámais esquecesse Portugal, mesmo quando naturalizado francês pela necessidade imposta pela sua nomeação como professor da Escola de Química e Física Industriais de Paris e da Escola Central de Artes e Manufacturas. Morreu em Paris em 9 de Fevereiro de 1889, novo ainda, pois não tinha 52 anos. Foi certamente vítima da tuberculose.

A biografia de R. D. SILVA acaba de ser feita pelo General AQUILES MACHADO. Não repetirei o que está dito e bem dito, limitando-me a invocar lembranças pessoais.

A actividade científica de R. D. SILVA exerceu-se nos Laboratórios de Wurtz e de Friedel de 1867 até à sua morte. A sua actividade como professor, para a qual tinha notável predisposição, exerceu-se, primeiro como Chefe de trabalhos de análise na Escola Central, depois, como professor de 1882 a 1887, na «*École de Physique et Chimie*» e finalmente, como professor também na «*École Centrale*» de 1887 até ao seu falecimento.

Foi como disse na «*École de Physique et Chimie*», então diri-

gida pelo eminente químico PAUL SCHUTZENBERGER que conheci R. D. SILVA. Cursei essa escola de 1884 a 1887 e durante este período tive sempre R. D. SILVA como professor, quere de química mineral, quere de química analítica.

O ensino fazia-se na teoria atômica para o qual os alunos estavam a princípio pouco familiarizados, porque o ensino oficial da química, secundaria e superior — dava-se, mercê da influência neste caso prejudicial de BERTHELOT — aliás um eminente químico — na *teoria dos equivalentes*. A Faculdade de Medicina, o Colégio de França, e, mais tarde, a Escola de Física e Química eram os centros da revolução atômica, com WURTZ, FRIEDEL, LOURENÇO, BUTLEROW, A. GAUTIER, SCHUTZENBERGER, SILVA, HENNINGER, ETARD. Nessa época (1884), WURTZ podia ainda sustentar o que dizia em 1875 ao redigir as suas famosas «*Lições elementares de química moderna*»:

«Les éditions de ce petit livre se succèdent rapidement, «bien que les doctrines qu'il expose et la méthode qu'il «essaye de propager soient bannies de l'enseignement officiel... Dans tous les pays du monde, excepté dans le nôtre, on a tenu compte pour l'enseignement élémentaire de «la Chimie, des progrès accomplis de nos jours. Les idées «qui se font jour sur la constitution de composés organiques «et sur le mode de combinaison de leurs éléments ont été «étendues aux combinaisons minérales elles-mêmes. A la «base de ces idées se trouve une hypothèse célèbre, celle «des atomes. Cette hypothèse s'applique avec un égal bonheur à l'explication des phénomènes chimiques tels qu'ils «nous apparaissent aujourd'hui et à l'interprétation de faits «concernant les états physiques de la matière et les changements que lui font épouever les agents impondérables.»

Dizia WURTZ: A teoria atômica é apenas uma hipótese, mas oferece um carácter tal de simplicidade e de generalidade que a torna verosimil, servindo de ligação entre as duas ciências que tratam da constituição da matéria — a química e a física.

Por muito entusiasta que WURTZ fôsse da teoria atômica não podia êle imaginar que trinta anos não teriam decorridos sem que

se verificasse a realidade dos átomos, a complexidade da sua estrutura, etc.

Tive assim ensejo de ter R. D. SILVA como professor de duas cadeiras, durante os três anos do meu curso, na razão de 3 lições semanais de hora e meia cada uma e de poder avaliar as qualidades que o tornavam um excelente professor.

Falava correctamente o francês, o inglês, o alemão, além do português, é claro. Mas conservou sempre uma pronúncia que provocava sorrisos aos irreverentes estudantes que eramos então. Era dum escrúpulo extraordinário na organização das lições e dos trabalhos práticos, que dirigia superiormente, embora tivesse um chefe de trabalhos e preparador. Assim os produtos diversos, destinados às análises e provas de exame, eram analisados por SILVA pelos diversos métodos indicados na aula, de modo a êle ter a noção dos êrros possíveis e da sensibilidade dos processos e poder julgar com consciência os resultados apresentados pelos futuros engenheiros químicos.

Acabado o meu curso precisei ganhar dinheiro — circunstância que ainda hoje se observa correntemente — e fui exercer a profissão numa fábrica de açúcar de beterraba do norte da França.

Um dia — dia célebre para mim — 23 de Dezembro de 1887 — recebi nessa fábrica, uma carta que conservo piedosamente de R. D. SILVA — carta que decidiu da minha vinda a Portugal e do curso definitivo da minha carreira, porque de 1888 até hoje nunca deixei de ser hóspede de Portugal e funcionário dos seus diversos Governos.

Mal pensava eu, nessa tarde frigidíssima de 6.<sup>a</sup>-feira, 31 de Dezembro de 1887, ao encontrar-me em Paris com JOSÉ JÚLIO RODRIGUES, que eu via pela primeira vez no patamar da casa de R. D. SILVA, 26 Rue de la Harpe, perto do Museu de Cluny, que passaria a minha vida em terra lusitana...

Desde a minha chegada a Lisboa até à sua morte, mantive com R. D. SILVA correspondência sôbre assuntos diversos — de que conservo piedosamente uma dezena de cartas. Por isso quando soube por SCHUTZENBERGER que R. D. SILVA podia considerar-se perdido e quando passadas poucas semanas tive a notícia do seu falecimento fiquei tão comovido como se alguém dos meus tivesse desaparecido...

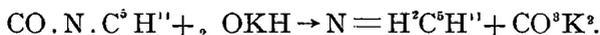
Que este preambulo sirva de introdução ao rápido exame que vamos fazer da obra científica do homenageado. A obra científica de R. D. SILVA já foi exposta em dois trabalhos magistraes:

Logo após o falecimento de SILVA, o seu mestre e colaborador FRIEDEL escreveu no B<sup>m</sup> da St.<sup>és</sup> Chimique de Paris, uma extensa biografia de R. D. SILVA (1889). Em 1906 o grande e malogrado químico portuense A. J. FERREIRA DA SILVA, que era muito amigo de R. D. SILVA, publicou uma bela, sentida e desenvolvida memória sobre a sua obra. Bastar-me-á respigar nestas publicações e acrescentar mais algumas informações para que os meus ilustres ouvintes possam aquilatar do valor do químico que glorificamos hoje.

A vida científica de R. D. SILVA decorre num período curto, pois não excede 20 anos: de 1867 a 1887.

Pondo do parte as missões, congressos, relatórios em que tomou parte ou que elaborou, tratarei somente da parte *original* da obra de R. D. SILVA, isto é da *parte construtiva* para o grande edificio da química — parte esta que é a bem dizer a única que predura e que aquilata o cientista. A obra científica *original* de R. D. SILVA pertence quasi por inteiro à química orgânica — o que não é para admirar, atendendo ao *meio* em que essa obra se realizava, porque WURTZ e FRIEDEL eram essencialmente químicos organistas. Começaremos, pois, pelos trabalhos de química e expo-los-hemos pela sua ordem cronológica:

**1867** — Estuda as aminas compostas, com radicais amilo- ou amilaminas. Partindo do cianato de amilo (ester ciânico do metil-butanol, como diríamos hoje) trata-o pela potassa:

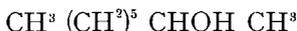


obteve não só a amina primária  $\text{N} = \text{H}^2 \text{C}^5 \text{H}^{11}$ , fácil de prevêr, mas as aminas secundária  $\text{N} = \text{H}' (\text{C}^5 \text{H}^{11})^2$  e terciária  $\text{N} (\text{C}^5 \text{H}^{11})^3$ , que se separam umas das outras por distilação fraccionada.

Devemos desde já notar que há 70 anos quando SILVA realizava este trabalho e os que lhe seguiram, o apetrechamento dos laboratórios não era tão perfeito como hoje; as análises orgânicas exigiam massas relativamente elevadas de substâncias, da ordem do decigramma, ao passo que hoje bastam, pela técnica da semi-micro-análise, alguns centigramas. A dosagem do azote fazia-se pelo

excelente, mas delicado método de DUMAS; não havia fornos eléctricos para as combustões ou operações a determinadas temperaturas, etc. O trabalho laboratorial era mais árduo, exigia mais perícia.

**1868** — Estudando uma planta de Cabo Verde o «*Curcus purgans*», isto é, a bem conhecida *purgueira*, isola o álcool octílico secundário ou octanol — 2, por distillação sêca do sabão potássico.

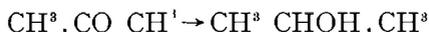


No mesmo ano, com PH. DE CLERMONT estuda o *ácido pirúvico*  $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}^2\text{H}$  ou propanona-oico.

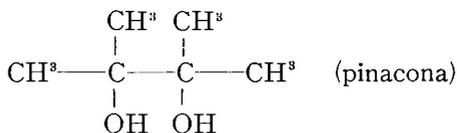
**1869** — Nêsse ano publica R. D. SILVA diversas notas sôbre os esteres do álcool isopropílico (propanol-2): butirato, valerato, fenato, cianato, succinato, benzoato, etc.

É sabido que o propanol-2, foi obtido pela primeira vez em 1862 por FRIEDEL que fixou assim a noção de álcool secundário.

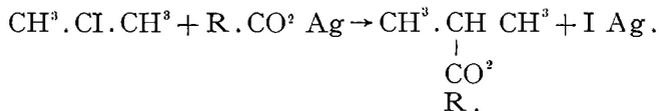
Obteve-o por hidrogenação da acetona (amalgama de sódio). É preparação delicada, embora teoricamente simples, porque ao lado do propanol-2, aparece sempre a pinacona (dimetilo-2.3-butanadiol-2.3), como tive muitas vezes ocasião de observar com os meus discípulos.



e



Partindo do álcool isopropílico R. D. SILVA preparou, como disse, diversos esteres, pelo método de WURTZ: acção do iodeto de isopropilo (iodopropana-2) sôbre os sais de prata dos respectivos ácidos: butírico, valérico, etc.



Na mesma ordem de ideia preparou o nitrito de isopropilo os  $C^3H^7O.NO$  ou  $CH^3.CH.CH^3$ . É o ester nitroso do propanol-2.

$$\begin{array}{c} | \\ O-NO \end{array}$$

Se tivesse efectuado a destilação à maior temperatura, teria isolado o seu *isomero* a nitropropana,  $2:CH^3.CH.CH^3$ , descoberto

$$\begin{array}{c} | \\ NO^2 \end{array}$$

alguns anos depois por VICTOR MAYER, com grande desgosto de R. D. SILVA. Nos derivados nitrados o azoto é ligado directamente ao carbono, ao passo que no ester nitroso de SILVA a ligação faz-se pelo oxigénio; daí propriedades diferentes.

No mesmo ano 1869 publica um estudo sobre a propilamina, fazendo reagir o iodeto de propilo  $I C^3H^7$  sobre o cianato de prata.

**1870** — Encontra-se uma nota, de colaboração com FRIEDEL, sobre o cloro-brometo de propilena, ou cloro-bromo propana



**1871** — Demonstra a identidade do propilena-clorado (cloro-propena),  $CH^2=CH.CH^2Cl$  derivado do metilcloro-acetol com o cloro propena, derivado do cloreto de propilena (dicloro propana  $CH^3.Cl.CH^2Cl$ ).

Estuda com FRIEDEL a acção do *cloreto de iodo* sobre o clorofórmio e a acção de  $Cl^2$  e do  $ClI$  sobre o cloreto de isopropilo (cloro-propana-2).

No mesmo ano 1871 publica com o bem conhecido químico CRAFTS um estudo sobre o óxido de *trietilofosfina*. É sabido que FRIEDEL e CRAFTS ligaram o seu nome ao método clássico de preparação dos hidrocarbonetos ciclicos pelo emprego do  $Cl^3 Al$ , como agente a bem dizer catalizador.

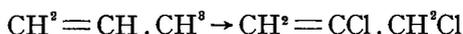
A trietilfosfina  $P(C^2H^5)^3$ , obtida por CAHOURS e HOFFMANN, pela acção do zinco-etilo sobre o tricloreto de fósforo, é líquida; oxida-se imediatamente em presença do ar dando o óxido  $O=P(C^2H^5)^3$ . Este óxido foi preparado por R. D. SILVA e CRAFTS aquecendo o fósforo com iodeto de etilo; expulsando o excesso deste último por destilação com álcool etílico e destilando o residuo sobre potassa:

- 1)  $2 P + 4 I C^2 H^5 \rightarrow IP (C^2 H^5)^4 + P I^8$   
iodeto de tetra  
etil fosfônio.
- 2)  $P I^8 + 3 (I P (C^2 H^5)^4 + I^2) \rightarrow 4 I^2 (P (C^2 H^5)^3)$   
iodeto de tri-etil-fosfina.
- 3)  $I C^2 H^5 + I^2 P (C^2 H^5)^3 \rightarrow I^2 + I P (C^2 H^5)^4$ .
- 4)  $I P (C^2 H^5)^4 + OHK \rightarrow O P (C^2 H^5)^3 + C^2 H^6 + I K$   
óxido de trietilofosfina.

Este óxido cristalisa facilmente e é muito estável.

**1872** — Nesse ano continuou R. D. SILVA os seus trabalhos sobre esteres do propanol-2, preparando o formiato, o lactato, o cianato.

Em colaboração com FRIEDEL, estuda a acção do cloreto de iodo sobre o cloreto de propilena (dicloropropana); verificam a existência de dois *cloro propenas isómeros*, pela acção do *metilo-cloro acetol clorado* sobre a água e pela acção do cloro sobre a propena clorada, na sombra. Finalmente os dois autores preparam um 3.º «propilena diclorado» ou dicloro propena



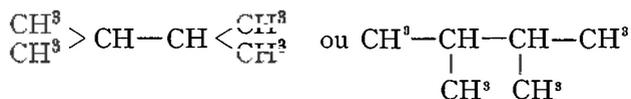
É evidente que as fórmulas usadas pelos equivalentistas não podiam explicar estes diversos casos de isomeria.

Daí o êxito das fórmulas de constituição independentes até certo ponto da hipótese atômica.

No meu tempo de rapaz as más línguas diziam até que quando BERTHELOT e seus discípulos, JUNGFLEISCH e outros, encontravam isómeros, no seu caminho, fixavam-lhe *primeiro* as propriedades prováveis à luz das fórmulas de constituição atômica!

Datam dêste ano 1872 importantes trabalhos de R. D. SILVA elaborados sósinho ou com a colaboração de FRIEDEL: são as pesquisas sobre a *tricloridrina*  $C^3 H^5 Cl^3$  ou *triclouro-propána*  $CH^2 Cl . CHCl . CH^2 Cl$  e seus isómeros. Estudo do cloro-bromo-propána (clorobrometo de propilona). Estudo do cloro-iodeto de propilena acção da prata sobre o cloro-iodo-etana (cloro-iodeto de etilena).

Preparou o *diisopropilo* (C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>)<sup>2</sup> que não é a hexana normal, C<sup>6</sup>H<sup>14</sup>, mas um isomero o 2.3. Dimetilo butana.

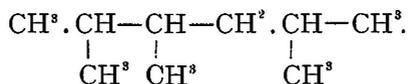


chamava-se nêsse tempo *diosopropilo* ou *tetrametil etana simétrico*, nomes que explicavam bem não só a sua formação, como a sua constituição.

R. D. SILVA recorreu para isso à acção do sódio sôbre o iodeto de isopropilo.

É o diisopropilo que serviu para preparar diversos derivados clorados.

Aquecendo o mesmo *iodeto de isopropilo* I C<sup>3</sup>H<sup>7</sup> com amalgama de sódio, obteve, além de pequenas quantidades de diisopropilo, de propena, bastante «*pentametil butana*» C<sup>9</sup> H<sup>20</sup> — que é a 2.3.5. *trimetil hexana*.



É líquido que ferve a 130°; isto é, próximo dos pontos da ebulição das nonanas, que aparecem nos petróleos americanos.

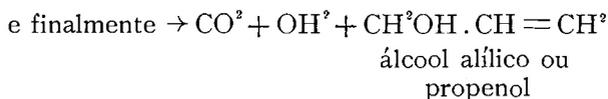
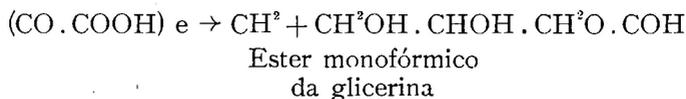
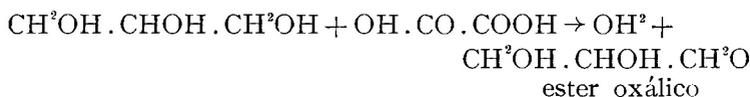
**1873** — Acabamos de ver quanto fecunda foi a produção de R. D. SILVA durante o ano 1872. Não o foi menos a do ano 1873, em que figura a bela síntese da *glicerina*, realizada de colaboração com FRIEDEL e que contribuiu para tornar, conhecido para sempre o nome do nosso ilustre Mestre.

A síntese da glicerina C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>O<sup>3</sup> (glicerol) — o primeiro triol CH<sup>2</sup> OH . CH OH . CH<sup>2</sup> OH foi apresentada à Academia de Ciências de Paris, por R. D. SILVA e C. FRIEDEL e fig. em C. R. t. 46. p. 1594.

A glicerina descoberta pelo imortal SCHEELE em 1779, por saponificação do azeite pelo litargírio, foi assim chamada por ser adocidada ao paladar.

PELOUZE, em 1836, fixou-lhe a composição centesimal. WURTZ, em 1853, realizou a primeira síntese parcial, partindo do *álcool ali-*

*lico dibromado* (que hoje denominamos propanol-1 dibromo-2-3  $\text{CH}^2 \text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$  e que se confunde com a chamada «dibromidrina» da glicerina. Mas o álcool alílico  $\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$  (propenol) fôra preparado por WURTZ, *partindo da glicerina*. Logo a *síntese deste corpo não era total*. De facto a glicerina desidratada e aquecida a  $195^\circ$  com ácido oxálico (etanadioico) ou fórmico (metanoico), dá esterres oxálicos ou fórmicos da glicerina, que por perda de  $\text{CO}^2$  e de  $\text{OH}^2$  dão em última análise o álcool alílico (propenol):



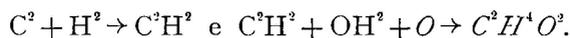
ou simplesmente



O propenol tendo uma dupla ligação pode fixar  $\text{Br}^2$  dando a dibromidrina da glicerina  $\rightarrow \text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CH} \text{ Br} \cdot \text{CH}^2 \text{ Br}$ .

SILVA e FRIEDEL efectuaram o ciclo completo que os levou à síntese total do *propanotriol* ou *glicerol*.

Partem da acetona  $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$  ou  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ . A síntese desta tinha sido realizada partindo, como é sabido do ácido acético, em presença das bases. O próprio ácido acético  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  foi obtido, por síntese, por BERTHELOT por vários métodos: assim, partindo da acetilena,  $\text{C}^2\text{H}^2$  (cuja síntese directa se deve também a BERTHELOT); pondo em contacto com  $\text{OHK}$ , em presença do *ar* e da *luz*,  $\text{C}^2\text{H}^2$  oxida-se dando ácido acético:



Esta síntese é hoje realizada industrialmente e vimos fabricar nas fábricas de Kühlmann, toneladas de  $C^2H^4O^2$  por hidratação de  $C^2H^2$ , de modo a obter o aldeído acético (etanal)  $CH^3C \overset{II}{=} O$  ou  $C^2H^4O$ , por simples fixação duma moicécula de água. O aldeído acético, em presença do ar e de outro catalisador (mercúrio) dá imediatamente  $C^2H^4O^2$ .

A calcinação dos acetatos alcalino-terrosos dá, como é sabido, a *acetona* (propanona):  $2(C^3H^4O^2) \rightarrow \frac{CH^3CO \cdot CH^3}{C^3H^6O} + CO^2 + OH^2$

Vimos que a acetona fixa facilmente  $H^2$  dando o propanol-2 (álcool isopropílico). Este  $CH^3 \cdot CHOH \cdot CH^3$ , em presença de desidratantes, a quente, perde os elementos da *água*, dando o propeno  $C^3H^6$  ou  $CH^2 = CH \cdot CH^3$



Tendo o *propeno* fixa-se 2 at. de Cl. sobre a dupla ligação e obtém-se fácilmente:  $CH^3 \cdot CHCl \cdot CH^2Cl$ . (dicloropropeno) ou 1.2 dicloro propana — ou dicloridrina da glicerina. Fazendo então actuar o cloreto de iodo, I Cl, obtém-se a tricloridrina  $CH^2Cl \cdot CHCl \cdot CH^2Cl$  (ou tricloro 1.2.3 propana) que, por simples saponificação com a potassa, etc., perde três at. de Cl., que são substituídos por outros tantos oxidrilos, precisamente nos lugares onde o Cl se encontrava. Obtém-se assim a glicerina  $CH^2OH \cdot CHOH \cdot CH^2OH$  — propanatriol —

Em vez de partir do cloreto de propeno  $C^3H^6Cl^2$  pode partir-se do cloro-iodeto  $CH^3 \cdot CHI \cdot CH^2Cl$  que se obtém fazendo passar o gás propeno num soluto de ICl.

De **1874** a **1885**, R. D. SILVA continuou a produzir dentro das séries orgânicas a que desde o início se tinha especializado. Assim estuda (1874) os derivados do diisopropilo. Em 1875 a acção dos alcoóis sodados sobre a cânfora.

A acção do IH sobre o éter (óxido de etilo), a frio — acção do IH sobre a acetona e sobre os esteres mixtos (1876).

Em **1877** realiza a síntese do isopropilbenzeno  $C^6H^5 \cdot CH \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$

Em **1878** citarei a síntese do homólogo do precedente: metil-isopropilbenzeno pela acção de  $CH^3Cl$  sobre uma mistura de toluena e de cloreto de isopropilo.

Em **1878** faz a síntese do difenolopropana  $C^6H^6 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2C^6H^5$ .

Em **1880** transforma a epiclorigrina em propanol-1.

Em **1882** estuda a transformação da glicerina em propanol-1 (álcool propílico normal).

Em **1884** realiza a síntese da difeniloetana assimétrica, partindo do cloreto de etilidena,  $CH^3 \cdot CH \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ .

Em **1885**: mais alguns hidrocarbonetos aromáticos (isopropilol-tolueno), etc., não isolados até então.

De **1886** a **1887** realizou R. D. SILVA os seus últimos trabalhos, inspirados pela orientação da sua vida como Professor de Química analítica, porque, como disse, a preparação das suas lições era feita com o maior esmero, verificando os métodos que ensinava: foi assim que estudou e publicou nesses dois anos a dosagem volumétrica do zinco, cobre, cádmio, níquel, cobalto. Apresenta um método novo de análise do zarcão (minio). Já em 1865 realizára uma análise das areias titaníferas de Cabo Verde.

Além das publicações originais a que acabo de me referir deixou o seu clássico e ainda excelente tratado de *Análise química*: «*Traité d'Analyse chimique* par R. D. SILVA, Prof. à l'École Centrale des Arts et Manufactures et à l'École de Physique et de Chimie Industrielles, publié par M. R. ENGEL, Prof. à l'École Centrale, membre correspondant de l'Académie de Médecine — Paris. «G. Masson, éditeur. 1891.»

Este tratado que correspondia preciosamente aos cursos que êle regia não foi pois publicado por êle, visto ter falecido em 1889. Mas os seus amigos e o seu sucessor ENGEL resolveram pôr em ordem os manuscritos que deixára e proceder à sua publicação — publicação que aliás R. D. SILVA encarára muitas vezes.

A publicação desta obra foi uma homenagem justa prestada ao grande professor.

Darei finalmente notícia, que me parece pouco conhecida, de uma pequena publicação feita em 1886, para iniciar os seus discípulos nos fundamentos da teoria atômica — que como dissemos ainda se não ensinava oficialmente nos liceus franceses desse tempo. O livro tem o seguinte título: *Considérations sur la Théorie atomique*.

Trata-se dum opúsculo de 43 páginas onde a matéria que pode interessar um estudante de curso secundário se encontra exposta de maneira clara e brilhante.

E para acabar: pena é, como disse FRIEDEL, que as circunstâncias da vida de R. D. SILVA não lhe permitissem dar maior contribuição para a ciência química: dificuldades económicas — saúde fraca — perda de um olho — falecimento precoce — tudo contribuiu para que o nosso querido Mestre não desse o que era lícito esperar da sua lucidíssima inteligência e do seu ardor ao trabalho.

Seja esta a minha singela palestra a homenagem mais profunda de gratidão dum modesto discípulo para o seu Mestre ilustre.

## A árvore acetilénica

A propósito do artigo publicado no último número subordinado ao título «A árvore acetilénica», recebemos, com pedido de publicação, a seguinte carta do nosso prezado colaborador Ex.<sup>mo</sup> Snr. Dr. Hugo Mastbaum.

Ex.<sup>mo</sup> Sr. Prof. Dr. José Pereira Salgado — Lab.<sup>o</sup> da Faculdade de Ciências — Pôrto — Meu caro amigo — Quando a minha conferência sobre «A árvore acetilénica» aparecer no respectivo número da Revista de Química pura e aplicada, peço-lhe o obséquio de mandar juntar no fim o seguinte

### Aditamento

Como era natural, enviei ao Sr. Dr. Nicodemus, em 16 de Novembro p.<sup>o</sup> p., para Francfort-Hoechst, uma *separata* da conferência sôbre a «A árvore acetilénica».

Ontem recebi do Dr. O. Nicodemus, com data de 26/11/37, uma carta conforme cópia junta.

Sehr geehrter Herr Dr. Mastbaum! — Für die liebenswuerdige Uebersendung Ihres Vortrages, den Sie in der Sitzung der Portugiesischen Gesellschaft gehalten haben, danke ich Ihnen bestens. Ich habe mich sehr gefreut, wie klar Sie das Bild der aus dem Acetylen entwickelten Produkte geschildert haben und fuer das neue Deutschland eingetreten sind. — Mit Deutschem Gruss!

A tradução da carta para português é a seguinte:

Agradeço-lhe, muito reconhecido, o amável envio da conferência que realizou em sessão da Sociedade de Química Portuguesa. Notei com muita satisfação a clareza com que V. Ex.<sup>a</sup> delineou o quadro dos produtos derivados do acetileno e a sua atitude para com a nova Alemanha. — Com cumprimentos à alemã vosso — *Nicodemus*.

Pela minha parte folguei verificar que o Sr. Nicodemus resolveu aderir aos costumes em uso na correspondência entre pessoas civilizadas. Julgo também poder concluir que foi involuntária a omissão dos nomes do descobridor do acetileno, o químico inglês Edm. Davy, e dos principais investigadores sôbre o assunto, os químicos franceses Marcel Berthelot e Henri Moissan.

Pela inserção dêste «Aditamento» no respectivo número da Revista muito grato lhe ficará êste de V. Ex.<sup>a</sup> Mt.<sup>o</sup> At.<sup>o</sup> V.<sup>or</sup> e Obr.<sup>o</sup>

DR. HUGO MASTBAUM.

## Revista bibliográfica

MAX HAITINGER — **Die Fluorezsenzanalyse in der Mikrochemie** (192 pág., 4 fig. e 7 tab. Preço RM 8. -- Ed. Emil Haim & C.o, Leipzig).

Destinado especialmente ao estudo da luz de Wood quanto ao auxílio que pode prestar à microquímica, êste livro dá-nos uma ideia geral sôbre muitas das aplicações dessa espécie de análises, abordando ainda alguns problemas de ordem teórica que com êste assunto se relacionam. Assim, por exemplo, a interpretação do fenómeno da fluorescência segundo as modernas concepções atômicas de Bohr está aqui apresentada com particular clareza.

Escrito numa linguagem simples e precisa, o assunto é tratado com um desenvolvimento considerável, evidenciando um conhecimento profundo da matéria, o que não é de estranhar sabendo-se que o Autor foi, recentemente, premiado pela Academia Científica de Viena pelos seus trabalhos nêstes assuntos. Êste livro torna-se útil não só aos que se aplicam à microquímica como também a todos os que desejem inteirar-se sôbre as diversas aplicações dos exames à luz de Wood.

Desenvolve especialmente o estudo da fluorescência dos compostos da química inorgânica e orgânica com indicações sôbre o modo de aplicação nas análises qualitativa e quantitativa, dá-nos indicações muito completas sôbre a determinação do pH por êste método e aborda a sua aplicação na análise capilar, nas reacções por toque, além de muitos outros dados sôbre microscopia da fluorescência, reprodução fotográfica, espectroscopia, fluorometria, aplicações aos exames histológicos, etc.

A. L.

## Revista das revistas

### AL. IONESCU MATIN & C. ICHIM — **Doseamento dos alcaloides do ópio e dos seus derivados pelo método mercurimétrico.**

(Journ. de Pharm. e de Chim., T. XXVI, N.º 2, 16 de Julho de 1937).

Este método, já exposto pelos A. A. num trabalho anterior, aplica-se ao doseamento de muitas substâncias que contêm o ionte  $Hg^{++}$  ou que precipitam por êle. No caso dos alcaloides do ópio e seus derivados, o doseamento consiste: *a)* na precipitação do produto a dosear por meio do reagente de Meyer-Walzer; *b)* na separação do precipitado e sua destruição por meio da mistura sulfo-nítrica; *c)* na precipitação do ionte  $Hg^{++}$  por meio do nitroprussiato de sódio e seu doseamento por meio do  $Cl Na N/10$ .

Da quantidade de  $Cl Na N/10$  gasto deduz-se a quantidade de substância, por meio de factores práticos determinados pelos A. A., para cada substância.

Dos resultados obtidos, deduz-se que o método mercurimétrico pode ser aplicado com sucesso ao doseamento da apomorfina, heroína, dionina, narceína e pantopon.

A técnica é muito simples e o tempo necessário para um doseamento não vai além de 15 minutos.

*A. P.*

### COUSIN E FAGON — **Estudo duma solução injectável de açúcar invertido.** (Bull. da Soc. de Farm. de Bordeus, Fasc. III, 1937).

Sob o ponto de vista físico-químico, pode substituir-se o sôro glicosado (isotónico ou hipertónico) pelo sôro de açúcar invertido, que, de resto, sob o ponto de vista fisiológico e terapêutico, tem acção idêntica. O A., após um estudo metódico sob o ponto de vista físico-químico (determinações de pH,  $\Delta$ , etc.), chega à conclusão que a inversão da sacarose deve ser feita por intermédio do ácido fosfórico oficial a 10 %, com aquecimento à ebulição, em balão munido de refrigerante de refluxo, após o que se procede à neutralização por meio dum sol.  $N/10$  de NaOH em determinada proporção.

*A. P.*

### R. LECOQ — **Produção de desequilíbrio alimentar por meio de ácidos gordos e de sabões.** (Journ. de Pharm. e de Chim., T. XXVI, N.º 2, 16 de Julho de 1937).

Dos resultados obtidos nas experiências feitas sobre lotes de patos sujeitos a rações alimentares especiais, podem tirar-se as conclusões seguintes: os ácidos gordos, produtos de desagregação dos lípideos, parecem ser uma causa constante de desequilíbrio

alimentar; *b*) os ácidos gordos do óleo de ricino (substância desequilibrante) desequilibram a ração alimentar duma maneira mais manifesta que os ácidos gordos do azeite (líquidos à temperatura do organismo) e estes mais que os ácidos gordos de ponto de fusão elevado (sólidos à temperatura do organismo); *c*) a adição de um décimo de glicerol, outro produto de desagregação dos lipídeos, aos ácidos gordos anteriormente citados atenua muito o desequilíbrio alimentar produzido por estes ácidos, sobretudo no caso especial dos ácidos gordos do óleo de ricino cuja acção altamente desequilibrante não é modificada; *d*) os sabões dos ácidos gordos parecem igualmente factores de desequilíbrio alimentar, em menor grau, todavia, que os ácidos correspondentes, quando líquidos à temperatura do organismo e podem ser, pelo menos em parte, directamente reabsorvidos pela mucosa intestinal; *e*) os ácidos gordos, sólidos à temperatura do organismo, devem a sua acção desequilibrante à formação, no intestino, de sabões rapidamente assimiláveis.

*A. P.*

**PIERRE MESNARD — Doseamento oxidimétrico do cianeto de potássio.** (Bull. da Soc. de Farm. de Bordeus, Fasc. III, 1937).

Modificação do método de Golse, aplicado ao doseamento do cianogénio do cianeto de mercúrio e baseado na oxidação dos cianetos por meio do hipobromito de sódio:  $(CN)_2 Hg + 2 Br O Na + H O Na = 2 C N O Na + O Hg + 2 Br Na + O H_2$ .

No caso das soluções de  $C N K$ , o método foi modificado a-fim-de evitar as causas de êrro resultantes da presença de  $NH_3$  proveniente da sua alteração, sobretudo nas soluções antigas:  $C N K + 2 H_2 O = H C O O K + NH_3$ . O  $NH_3$  é eliminado por meio do  $OHg$  recentemente preparado, segundo a técnica indicada pelo autor, e o cianogénio fica sob a forma de  $(CN)_2 Hg$  que é então oxidado por meio do hipobromito de sódio. O excesso de hipobromito é então doseado em função do  $I_2$  libertado duma solução de  $IK$ , em meio ácido:  $Br O H + 2 I H \rightarrow Br H + H_2 O + I_2$ . Fazendo um ensaio a branco, calcula-se a quantidade de  $C N K$  pela diferença de  $S_2 O_8 Na_2$  N/10 gasto nos 2 ensaios. Seguem-se os resultados obtidos em diversos ensaios, e onde se nota a acção perturbadora do  $NH_3$  existente nas soluções de  $C N K$ .

*A. P.*

**H. LINDHE — Doseamento colorimétrico do selénio no enxofre.** (Ingeniörs Vetenskaps Akad., 1936. Pág. 42-43, 1 de Abril; seg. Ann. Chim. Analyt., T. 19, n.º 8, 1937).

Êste método permite análises rápidas em série. Transforma-se o S em  $SO_4 H_2$  e doseia-se aí o Se por meio do fosfato de codeína. Dissolver 1 a 10 gr. de S no  $NO_3 H$  fumante, adicionar aproximadamente 10 c. c. de  $SO_4 H_2$  conc. e puro, pro análise, e evaporar até que apareçam fumos de  $SO_4 H_2$ . Adicionar  $OH_2$  e continuar a evaporar até que apareçam novamente os fumos, de maneira a eliminar completamente o  $NO_3 H$ . Diluir então a 20 c. c. (para uma amostra de 1 gr.) com  $SO_4 H$  conc., ou a 50 c. c. (para uma amostra de 10 gr.). Adicionar então 10 a 50 mgr. de fosfato de codeína e agitar enérgicamente. O líquido toma coloração verde que passa progressivamente a azul; para pequenas quantidades a coloração azul aparece rapidamente. Comparar então com um

comparador de solução normal preparada da mesma forma e obtida pela dissolução de anidrido selenioso em  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc. Dosear aí, por outro lado, o selênio directamente por iodometria.

Se o S contém substâncias orgânicas (mais de 0,5 gr.) que coram o ácido sulfúrico obtido, repete-se o tratamento pelo  $\text{NO}_3\text{H}$ . O Fe, que, além de 1 %, no estado férrico, mascararia a análise, encontra-se raras vezes no S. O As não tem influência alguma na titulação, assim como o Telúrio, mesmo que éste se encontre em quantidade dez vezes superior à do Se.

*A. P.*

**J. A. SCHERRER — Destilação e separação do arsênio, do antimónio e do estanho.** (Nat. Bureau of Standards Res. Paper, 1936, N.º RP 871, pág. 253-259, Março; seg. Ann. Chim. Analyt., T. 19, N.º 8, 1937).

Processo de separação do As, do Sb e do Sn baseado nas diferenças dos pontos de ebulição dos seus cloretos: o  $\text{Cl}_3\text{As}$  ferve a 130° C., o  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  a 220,20 C. e o  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  a 114° C. Na presença de Cl H conc., o As destila muito facilmente. Para evitar que o Sn se volatilize ao mesmo tempo que o Sb, adiciona-se à mistura  $\text{PO}_4\text{H}_3$  com o qual o Sn forma um composto estável. No fim do doseamento, destroi-se o composto pela adição de Br H e destila-se o Sn em presença duma mistura de Br H e Cl H a 140° C. No destilado, pode dosear-se o As por meio do I, depois de neutralização pelo  $\text{CO}_3\text{HNa}$ . Quanto ao Sb, titula-se com uma solução de  $\text{MnO}_4\text{K}$  em meio sulfúrico. O Sn é reduzido e depois titulado por meio duma solução de I.

*A. P.*

**I. M. KORENMAN — Sobre a microdosagem do cloro.** (Mikrochemie, 1936, T. 19, n.º 23, pág. 144-146; seg. Ann. Chim. Analyt., T. 19, n.º 8, 1937).

Determinação do Cl activo por meio das soluções de vermelho de metilo estalonadas por comparação com soluções tituladas de cloro. Para êste efeito, tomar 5 a 50 c. c. da solução de Cl acidificada com Cl H e titula-las com um soluto de 0,1 gr. de vermelho de metilo em 10 c. c. de álcali N/10, diluído a 1 l. com  $\text{OH}_2$ . Enquanto houver Cl livre na solução, a coloração vermelha desaparece quasi imediatamente. A titulação é considerada terminada quando a coloração rósea produzida pela última gôta do vermelho de metilo se mantém 5 minutos. Fazer um ensaio a branco com  $\text{OH}_2$  pura.

*A. P.*

**CH. BERTIN — Doseamento dos arseniatos de chumbo insecticidas.** (Bull. Inst. Oenol. Algérie, 1936, T. 9, N.º 97, pág. 83-84, Abril; seg. Ann. Chim. Analyt., T. 19, n.º 8, 1937).

Pesar exactamente um grama do produto, lança-lo num balão de 250 c. c., adicionar 20 c. c. de  $\text{OH}_2$  e um ligeiro excesso de  $\text{NO}_3\text{H}$ . Aquecer alguns minutos, filtrar e pesar o insolúvel. Adicionar ao filtrado  $\text{OHNH}_4$  até à neutralização, acidular pelo  $\text{NO}_3\text{H}$ , adicionar  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a-fim de precipitar o chumbo, ferver e, depois de arrefeci-

mento, filtrar, lavar, calcinar e pesar. O pêsso do  $\text{SO}_4 \text{Pb}$  multiplicado por 80,6 dá a percentagem em Pb, do insecticida. O filtrado e as águas de lavagem são então concentradas ao quarto, adicionadas dum grande excesso de  $\text{OHNH}_4$  e de 50 c. c. duma solução contendo 55 gr. de  $\text{Mg Cl}_2$ , 70 de  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ , 650 de  $\text{OH}_2$  e  $\text{OHNH}_2$  q. b. para pre-fazer 1.000 c. c. Depois de repouso de 12 horas, filtrar e lavar o precipitado. O pêsso multiplicado por 48,2 dá a quantidade de arsénio em As.

*A. P.*

H. B. L. MACEDO & L. A. CERSÓSIMO — **Contribuição para o estudo da qualidade do leite que se fornece sob a denominação de pasteurizado na cidade de Buenos Aires.** (An. de Farm. y Bioquim., T. VIII, N.º 1, 1937).

Com as suas experiências os autores chegam à conclusão que poucas vezes se obtém a pasteurisação nos leites de Buenos Aires e consideram portanto necessária uma maior vigilância, completada com uma inspecção sanitária das leitarias que fornecem êsse produto.

As análises foram realizadas durante o período de um ano. Além de doseamentos químicos procederam à contagem bacteriana pelo método das placas de Koch e o estado de pasteurisação foi verificado pela reacção das peroxidases, utilizando simultaneamente os seguintes reagentes: o alfanafol, o guaiacol (reacção de Dupouy), a hidroquinona e a parafenilenadamina (r. de Storch). Estas reacções, praticadas segundo os processos clássicos, e devido à diversa sensibilidade de cada uma, permitem estabelecer uma escala que, concerto grau de aproximação, nos dá a indicação do tratamento térmico a que o leite foi submetido.

*A. L.*

ISIDORO DE OLIVEIRA C. C. Neto — **Subsídios para o estudo do índice de iodo do azeite nacional** (Direcção Geral dos Serviços Agrícolas, Estação Agrária Central, Série A — Boletim N.º 21, 1936).

Tendo-se resolvido efectuar na Estação Agrária Central um novo estudo do azeite nacional, foi o A. encarregado da determinação do índice de iodo nos azeites da colheita de 1934, colhidos pelas Brigadas Técnicas da Campanha da Produção Agrícola.

Depois de passar em revista os principais métodos e modificações propostas para esta determinação o Autor apresenta o resultado dos seus ensaios, feitos com diversos ácidos gordos e glicerídeos, em que compara entre si e em relação aos valores teóricos, os métodos de Hanus, de Wijs, de Hübl e o de Margosches, Hinner & Friedman.

Estuda em seguida os métodos de Hanus e de Wijs perante a duração de contacto e quanto aos compostos de substituição e numa 4.ª parte dêste trabalho vem indicado o resultado obtido com êsses dois métodos em 137 amostras de azeites da produção de 1934-35 com a indicação da região, concelho, natureza do solo, variedades da azeitona empregada, condições de apanha, data da apanha, condições da azeitona, accionamento da moenda, natureza da prensagem, número de prensagens, etc.

Na impossibilidade de se indicarem aqui, dada a extensão do estudo feito, todas as conclusões a que chegou o Autor apenas se mencionam as seguintes:

Nos ensaios realizados sobre esses azeites os dois métodos não se apresentaram significativamente diferentes entre si.

A média de todos os valores do índice de iodo obtidos pelo método de Wijs, foi de  $81,266 + 0,745$  sendo o máximo 88,1 e o mínimo 76,5.

Para o método de Hanus os valores achados foram respectivamente,  $82,292 + 0,743$ , 88,8 e 77,5.

*A. L.*

T. P. CHAO — **Análise sistemática dos aniões.** (J. Chinese Chem. Soc. 1936, T. 4, pág. 443; seg. British Chem. Abstr. A. I, Fev. 1937).

Vinte e seis aniões foram divididos em 5 grupos. Grupo I: aniões que pr. por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4$ , F, Si  $\text{O}_3$ ,  $\text{PO}_4$ , As  $\text{O}_3$  (quando em quantidade grande), As  $\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_3$  (parcialmente) e tartárico (quando em quant. grande). Grupo II: não pr. por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  mas pr. por  $(\text{NO}_3)_2$  Ba —  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  e Cr  $\text{O}_4$ . Grupo III. não pr. pelos reagentes anteriores mas pr. por  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ —S, CN,  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  (tri ou tetravalente) e As  $\text{O}_2$ . Grupo IV: não pr. pelos reagentes anteriores mas pr. por Ag  $\text{NO}_3$ — $\text{S}_2\text{O}_3$ , CNS, I, Br, Cl e  $\text{BO}_2$  (imperfeitamente em virtude da dissociação do Ag  $\text{BO}_2$ ). Grupo V: não pr. por nenhum dos reagentes — Cl  $\text{O}_3$ , O Cl, O Ac,  $\text{NO}_2$  e  $\text{BO}_2$ . Os tartaratos, o  $\text{NO}_3$  e o  $\text{CO}_3$  devem ser preferivelmente identificados na solução original. O A. indica detalhadamente o modo de separação e identificação dos aniões de cada grupo.

*A. L.*

PAGET E TILLY — **Identificação dos diferentes barbitúricos pelo reagente de Millon.** (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXV, N.º 5, Março de 1937).

Com o reagente de Millon preparado segundo as indicações de Denigès, Manual de Química analítica — 6.a edição, 1930, os A. A. conseguem generalisar o método analítico que a princípio só aplicaram ao gardenal, ao neroval e ao dial.

Apresentam um quadro analítico sinóptico.

*A. P.*

R. TRUHAUT — **Sobre as reacções de coloração fornecidas pelos dinitrobenzenos em meio alcalino.** (Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXV, N.º 5, Março de 1937).

a) Os aldeídos e as acetónas reagem com o meta-dinitrobenzeno e muitas vezes com o orto.

b) Os açúcares redutores reagem somente com o orto-dinitrobenzeno.

c) Entre as moléculas com radical carbonilo é somente com o orto-dinitrobenzeno que reagem o ácido úrico e a alantoína; as hormonas sexuais reagem somente com o meta-dinitrobenzeno.

A ninhidrina reage com os dois isómeros, mas de maneira diferente.

d) Certos aminoácidos reagem com o orto e com o meta-dinitrobenzeno.

Só, a fenil- $\beta$ -alanina reage intensamente com o último.

*A. P.*

C. SCOFIELD — **A salinidade da água de irrigação** (Smithsonian Report, 1935, pág. 275 a 287, public. 3360).

Por vezes as águas aproveitadas para a irrigação de campos de cultura mostram-se impróprias para esse fim. Tal facto foi verificado com águas do sub-solo da Califórnia e do Utah, em que a natureza ou a quantidade dos sais dissolvidos são os causadores de prejuízos à agricultura. Factos semelhantes foram verificados em águas superficiais como as do Rio Grande e do Colorado.

O A. faz várias considerações respeitantes às causas da riqueza salina das águas e das terras; indica quais os constituintes principais sobre que deve recair a atenção dos analistas, mencionando além dos iões mais geralmente doseados —  $\text{CO}^3$ ,  $\text{CO}^3\text{H}$ ,  $\text{SO}^4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}^3$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$  e  $\text{K}$  — e ainda aqueles que em casos especiais convém dosear —  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{SO}^2$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Fl}$  e  $\text{Se}$ ; indica os fenómenos de «troca de bases»; mostra a influência recíproca dos iões que dá em resultado que uma fraca salinidade pode tornar mais evidentes os efeitos perniciosos do  $\text{Na}$  ou do  $\text{B}$  e dá-nos finalmente uma tabela para apreciação das águas sob este ponto de vista.

Como os efeitos perniciosos de certos sais dependem de variados factores, tais como: relação entre mineralização das águas e do solo a qual não se encontra sempre nas mesmas proporções; qualidade da vegetação; condições climáticas; relação entre água de irrigação e água pluvial etc., não é possível estabelecer limites seguros de salinidade senão dentro de áreas limitadas. A tabela apresentada não é senão um exemplo tirado de variadas observações realizadas por alguns investigadores americanos.

	Concentração total		Sódio por cento (1)	Boro, mgr. por litro grupos de plantas (2)			Concentração em miligr. equivalentes	
	Conductân- cia $\text{K} \times 10^5$ a 25° c.	mgr. por litro (resíduo)		A	B	C	Cloretos (Cl)	Sulfatos ( $\text{So}^4$ )
Classe I — Excelente, menos de	25	175	20	0,33	0,67	1,0	4	4
Classe II — Boa	25—75	175—525	20—40	0,33—0,67	0,67—1,33	1,0—2,0	4—7	4—7
Classe III — Permissível . . .	75—200	525—1.400	40—60	0,67—1,00	1,33—2,00	2,0—3,0	7—12	7—12
Classe IV — Duvidosa . . .	200—300	1.400—2.100	60—80	1,00—1,25	2,00—2,50	3,0—3,75	12—20	12—20
Classe V — Não aproveitável — mais de . . .	300	2.100	80	1,25	2,50	3,75	20	20

(1) Sódio por cento representa a relação entre sódio e a soma de todos os catiões tomando para o cálculo os miligramas equivalentes respectivos.

(2) No que diz respeito ao boro dividiu as plantações agrícolas em três categorias: A, árvores de fruto; B, vinhas e cereais; C, legumes.

Dum modo geral, se uma água atinge o grupo IV em duas ou mais características, deve ser dada como imprópria. Se a concentração salina, a percentagem de sódio e o boro atingem o grupo III, a água não deve ser aproveitada.

N. GUSEV — **Determinação iodométrica dos sulfatos nas águas de consumo.** (Hidrochem. Nat., U. R. S. S., 1936, 9, 3 a 16; seg. British. Chem. Abstr. A. I., 1937, Março).

200 c. c. de água são levados à ebulição adicionando-se 5 c. c. duma solução de  $\text{CrO}^4\text{Ba}$  em  $\text{ClH}$ . Depois de aquecido durante 3 a 5 min. neutralisa-se o líquido com amónia 2,5 N, filtra-se e no filtrado determina-se iodometricamente o  $\text{CrO}^4$ . Limite de erro calculado em 2 ‰.

A. L.

R. L. RAIGORODSKAJA & E.-S. BINOWA — **Doseamento das misturas de Iodetos e Brometos.** (Pharm. Zentralhalle, 1934, 75, 609; seg. Journ. de Pharm. et de Chim., T. XXV, N.º 8, Abril de 1937).

A soma iodeto + brometo é determinada segundo o método de Charpentier e Volhard. Num 2.º doseamento determina-se a quantidade de iodeto. A quantidade de brometo é determinada por diferença. O 2.º doseamento efectua-se da maneira seguinte: Tratar ogr.,10 a ogr.,20 da mistura por 4 gr. de percloreto de ferro. Deixar em repouso durante 10 minutos diluindo depois com água até ao volume de 100 c. c., adicionando 10 c. c. de ácido fosfórico e, depois de agitação, 1 gr. de iodeto de potássio. Titular em seguida o iodo separado por meio duma solução de hiposulfito N/10.

A. P.

CASQ — **Os solventes clorados acetilénicos — Toxicologia do tricloroetileno e do tetracloretano.** (Bull. Soc. de Pharm. de Bord. Fasc. II. 1937).

O A., após uma série de trabalhos, leva-nos às conclusões seguintes:

1.º) dos derivados clorados de hidrocarbonetos gordos mais usados na indústria (tricloroetileno e tetracloretano) o mais tóxico é o tricloroetileno, mais volátil e por conseguinte mais difusível;

2.º) a reacção de Fujiwara, e sobretudo o método clássico de Salleurand, Perrin e Duroy, aplicado segundo a técnica de Kohn-Abret, permitem identificar estes derivados no sangue, na urina e nos órgãos. O A. indica ainda as circunstâncias em que a técnica é aplicável em medicina legal.

A. P.

D. KÖSZEGI & W. TOURORI — **Um novo método de doseamento para o ensaio dos iodetos mercuroso e mercúrico.** (Pharm. Zentralhalle, 1932, 73, 324; seg. Journ. de Pharm. et de Chim., T. XXV, N.º 8, 1937).

Introduzir num funil graduado de 200 c. c.: 1 gr. da substância a ensaiar, 10 c. c. de sol. de  $\text{KOH}$  2N e 8 c. c. de formol a 40 ‰ e levar à ebulição durante 1 a 2 minutos. Arrefecer, completar o volume com água e filtrar após deposição do mercúrio.

No filtrado fazer o doseamento do iodo extraído pelo álcali segundo os 3 métodos indicados:

1.º Acidular frãcamente, por meio do ácido acético, 10 c. c. de filtrado e tratar

por 20-30 c. c. de água de cloro recente. O iodeto é transformado em iodato. O excesso de cloro é eliminado por uma ebulição de 20 minutos. Depois de arrefecimento, adicionar ogr.,5 da IK, acidular pelo Cl H e titular o I separado por meio dum sol. N/10 de  $S_2O_8 Na_2$ .

2.º Neutralizar 100 c. c. de filtrado pelo  $NO_3H$  N/10 em presença da fenolftalina e titular então o iodeto por meio do  $NO_3Ag$  N/10, segundo o método de Mohr.

3.º A 50 c. c. do filtrado adicionar 25 c. c. Cl H concentrado, 5 gr. de Br K e 5 c. c. de  $C Cl_4$ . Adicionar então soluto N/10 de  $BrO_3K$  até que, depois de agitação, o  $C Cl_4$  não conserve senão uma ligeira coloração violeta-ametista.

A. P.

A. COLIN-RUSS — **A determinação da acidês no couro** (Journal of the Intern. Soc. of Leather Trades Chemists, 1937, XXI, 439).

Novo processo para a determinação da acidês, ilustrado com exemplos e resultados que o confirmam.

Quando o couro está em contacto com a água ou com uma solução N/10 de KCl, a análise matemática indica que os hidrogeniões são libertados segundo uma lei exponencial, relacionando-os com os volumes exteriores dos extractos em equilíbrio. Além do pH deve ser medido o volume exterior destes extractos. Descreve um processo corrente para traçar, pelo método das diferenças, a curva representando as variações dos hidrogeniões-grama em função do volume e por grama de couro. A determinação da acidês parte assim duma base exacta na teoria e na prática.

Resumidamente, o processo é o seguinte:

- 1) Do couro fragmentado para a análise tomam-se 5 porções de 1 — 2 — 3 — 4,5 e 9 grm.
- 2) Cada porção é imediatamente coberta com 100 cc de água ou de KCl N/10 e deixada 24 horas em balão fechado à temperatura ambiente.
- 3) Cada extracto é decantado para uma bureta e medido o seu volume.
- 4) Determina-se o pH do extracto por um processo electrométrico (se fôr filtrado, regeitar os primeiros c.c.).
- 5) Os valores do pH são transformados em lões-gramas por litro e por grama de couro. Constroe-se um gráfico em que os hidrogeniões são as ordenadas e os volumes por grama de couro as abscissas.
- 6) Por meio do gráfico determinam-se os valores de hidrogeniões correspondentes aos valores de volumes separados por 10 intervalos iguais e faz-se uma tabela.
- 7) As diferenças successivas entre os valores consecutivos de hidrogenião são tabeladas por série decrescente.
- 8) As relações das diferenças consecutivas  $\frac{\Delta H_n}{H_n} - \frac{1}{\Delta H_n}$  são então calculadas e tomada a média. Isto dá o termo exponencial e 10L.
- 9) Constroe-se um gráfico em que os valores de hidrogeniões obtidos em 6 são as ordenadas, e as médias precedentes a êles correspondentes são as abscissas. Os pontos devem ficar em linha recta.
- 10) O segmento interceptado sôbre a ordenada dá F, e o ramo da curva dividida por F dá o coeficiente de superfície  $\pi$ . Se a abscissa corresponde a 1, não há acidês superficial.

11) Exprime-se a acidês:

F = Hidrogeniões totais em gramas por grama de couro.

$$\log \left[ \frac{0,1 - V}{M F} \right] = \text{acidês nos poros, em que } V = \text{litros e } M = \text{pêso do couro.}$$

100 (1 - e<sup>-π</sup>) = percentagem de acidês superficial baseada em F.

12) Resumem-se os resultados na equação da curva hidrogenião volume:

$$H = F \left[ \frac{- (\alpha V + \pi)}{1 - e} \right]$$

sendo  $\alpha = 1000L$  e  $V = \text{litros}$ .

*J. G.*

G. W. DOUGLAS & F. E. HUMPHREYS — **Algumas observações sobre os pesos moleculares dos taninos vegetais** (Journal International Soc. Leather Trades Chemists, 1937, XXI, 378).

O termo «tanino vegetal» é aplicado a um grande grupo de compostos existentes em numerosas plantas. O método de avaliação usado pelos fabricantes de couro, dá a definição de tanino sob o ponto de vista prático: a porção de matéria solúvel em água, capaz de se combinar com fibras dérmicas. Os taninos vegetais variam muito de composição, mas parece geralmente serem derivados complexos de ácidos gálico, elágico e protocatéquico e polihidroxifenóis.

Descreve um dispositivo para a purificação das soluções tânicas por diálise, empregando uma corrente eléctrica para mais rápida separação dos não taninos. Dêste modo foi possível obter soluções em que 97 % dos sólidos eram taninos combináveis com pó de pele. Extratos de Gambier, Mirabolana e Castanheiro, deram soluções cujo grau de pureza não ultrapassou 85 %. A membrana empregada só retinha moléculas de pêso superior a 500.

Os pesos moleculares médios foram determinados por crioscopia. Os resultados obtidos fazem supor pesos moleculares superiores a 2000 para os taninos vegetais e superior a 3000 para o ácido galotânico. Sendo os pesos moleculares encontrados para os taninos, maiores do que seria de esperar das fórmulas propostas pelos diferentes investigadores, sugere-se que as verdadeiras moléculas tânicas são constituídas por número variável destes compostos mais simples.

*J. G.*

E. MEZEY — **Sobre a tumefacção da pele em tripa** (Collegium, 1937, pág. 277. Segundo Journal International Society Leather Trades Chemists, 1937, XXI, 459).

Tomando 70 como percentagem média de água para a pele no estado de tripa, deriva as seguintes equações para calcular a concentração em sal dum «pickle» (P) e dum banho de cortume a cromo (G), desprezando a acção do sal neutro da pequena quantidade do banho do princípio do cortume.

$$P = \frac{b + 0,7 a}{100 c}$$

$$G = \frac{0,7 a. P + 100. e}{d + 0,7 a}$$

sendo:  $P = \%$  de NaCl no «pickle» (no interior e no exterior da tripa);  $a =$  pêso da tripa em kg.;  $b =$  litros de «pickle»;  $c =$  quantidade de NaCl por kg. de «pickle»;  $G = \%$  de NaCl no banho de cortume a cromo;  $d =$  litros de banho de cortume;  $e =$  kg. de NaCl adicionados ao banho de cortume.

Quando o valor de  $P$  é maior do que o de  $G$ , a tripa, devido ao abaixamento da concentração em sal, tumefar-se-á mais ou menos no banho de cortume. No caso contrário, a tripa passando duma concentração salina mais fraca para uma mais forte, diminuirá sempre o seu grau de tumefacção. O estabelecimento de tais valores permitirá seguir comodamente o mecanismo da tumefacção durante o «pickle» e o cortume.

J. G.

M. B. CHTCHIGOL E N. M. DOUBINSKY — **A marcha de análise química qualitativa dos catiões sem aplicação de  $\text{SH}_2$ , nem de  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ .** (Ann. Chim. Analyt., 18, 257, 1936 — segundo Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento — Tomo VIII — N.º 2 — pág. 25 — 1937).

Nesta marcha são propostas as operações seguintes:

1. *Ensaio preliminares para os catiões  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{As}^{+++}$  ou  $\text{As}^{++++}$  e  $\text{PO}_4$ .* por meio de reacções particulares.

Convém que os catiões estejam no estado de cloretos ou nitratos; se houver sulfatos devem transformar-se por desagregação com a mistura de  $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$  segundo o processo usual para obter cloretos ou nitratos.

2. *Acção do ácido clorídrico* — Juntar à solução a analisar um excesso de ácido clorídrico — Precipitam  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  e  $\text{Pb}^{++}$ , filtrar e fazer a identificação do precipitado pelos métodos usuais.

3. *Acção do ácido nítrico* — Evaporar o filtrado que provém do ensaio anterior, tratá-lo 2 vezes com  $\text{NO}_3\text{H}$  de  $d = 1,4$ , e evaporar. Dissolver o residuo em água acidulada por  $\text{NO}_3\text{H}$  em presença de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , aquecer e filtrar. O precipitado contém  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Identifica-se o Sn e o Sb, dissolvendo o precipitado em  $\text{Cl H}$  a 25 % em presença de  $\text{O}_2\text{H}_2$  e de um fragmento de peróxido de sódio.

4. *Acção do carbonato de sódio em presença do amoníaco e do cloreto de amónio.* Junta-se ao filtrado proveniente do ensaio anterior  $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{Cl NH}_4 + \text{OH.NH}_4$ , aquece-se à ebulição e filtra-se. No filtrado encontram-se como complexos amoniacaes o Cu, Cd,  $\text{Hg}^{++}$ , Co, Ni, Zn e  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  (no caso de não haver na solução  $\text{PO}_4^{=}$  nem  $\text{AsO}_4^{=}$ ) que se reconhecem por reacções particulares.

5. *Análise do precipitado do ensaio anterior (hidróxidos e carbonatos)* — O precipitado pode conter Bi, Fe, Mn, Al, Cr, Pb, Ca, Sr, Ba e Mg (Mg em presença dos iões  $\text{PO}_4^{=}$  e  $\text{AsO}_4^{=}$ ). Trata-se a quente com  $\text{OHNa} + \text{O}_2\text{Na}_2$  e filtra-se. O filtrado contém  $\text{Al O}_2^-$ ,  $\text{Pb O}_2^-$  e  $\text{Cr O}_4^-$  que se identificam pelo método corrente. O precipitado contém  $(\text{HO})_3\text{Bi}$ ,  $(\text{HO})_3\text{Fe}$ ,  $\text{Mn O}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}_3\text{Sr}$ ,  $\text{CO}_3\text{Ba}$  ( $\text{Mg}^{++}$ ), o qual se trata a quente com  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PO}_4\text{HNa}_2$  e filtra-se:

a) precipitado — contém:  $\text{PO}_4\text{Bi}$ ,  $(\text{HO})_3\text{Fe}$ ,  $(\text{HO})_2\text{MnO}$ , que se dissolvem e identificam os catiões por reacções particulares.

b) filtrado — contém Ba, Ca, Sr e Mg., sob a forma de acetatos que se separam pelos processos usuais.

6. *Identificação do Na<sup>+</sup> e do K<sup>+</sup>* — Trata-se à ebulição com carbonato básico de magnésio uma certa porção da amostra. Precipitam os metais pesados e alcalino-terrosos que se separam por filtração. No filtrado identificam-se o Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> por reacções particulares.

*Vantagens do método:*

- 1.º) Supressão do SH<sub>2</sub> e S (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- 2.º) As substâncias orgânicas e os fosfatos não prejudicam a análise.
- 3.º) Uma análise completa pode executar-se em 2 a 3 horas.
- 4.º) A pesquisa dos metais alcalinos é simplificada.

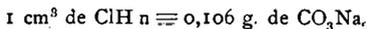
**A. BRIAN — Doseamento de sulfito, tiosulfato e carbonato em mistura.** (Ann. Chim. Analyt. 19, 38, 1937 — segundo Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento — Tomo VIII — N.º 2 — pág. 26 — 1937).

O A. verificou que aplicando o método de Geschwind y Cliques à determinação de carbonatos e tiosulfatos em amostras de sulfito de sódio, se cometem erros importantes por defeito no valor do sulfito, erros que o A. atribui à oxidação rápida do SO<sub>3</sub><sup>==</sup> e às perdas de SO<sub>2</sub>, durante o doseamento.

Para evitar estes inconvenientes propõe determinar SO<sub>3</sub><sup>==</sup> por diferença neutralizando previamente o CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.

A técnica aconselhada é a seguinte:

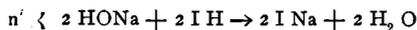
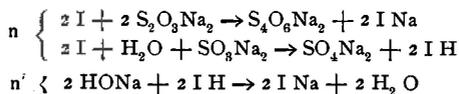
a) Determinação do CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> — Trata-se um peso conveniente da mistura CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> por 100 cm<sup>3</sup> de água isenta de CO<sub>2</sub>. Resfria-se a solução a 80-100 e titula-se com ClH n em presença da fenoltaleína, até descoloração completa:



b) Determinação de SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> — A quantidade da mistura de sais a empregar deve permitir o emprêgo de soluções tituladas 0,1 n.

Introduz-se com precaução a solução da mistura o mais concentrada possível num excesso de sol. de I 0,1 n, acidulada com um volume de ClH 0,1 n correspondente à neutralização exacta do CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> contido na amostra.

Determina-se o excesso de iodo por uma sol. de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, 0,1 n e após descoloração do iodo, adicionam-se algumas gotas de alaranjado de metilo e titula-se o IH libertado com uma solução HONa, 0,1 n.



$n \equiv$  nº de cm<sup>3</sup> de I 0,1 n gastos

$n' \equiv$  » » » » HONa 0,1 gastos.

Sendo P o peso da amostra ensaiada, tem-se:

$$\frac{n'}{P} \times 6,3 = \text{SO}_3\text{Na}_2 \text{ gr.}$$

$$\frac{n - n'}{P} \times 24,8 = \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2, 5 \text{ H}_2\text{O gr.}$$

LOUIS ROSSI — **Ensaio de gotas: Novo reagente para a investigação do ouro.** (Quim. e Ind., 12, 277, 1935 — segundo Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento — Tomo VIII — N.º 2 — 23—1937).

O A. propõe uma reacção muito sensível para reconhecer facilmente o ouro numa sol. na qual podem encontrar-se vários catiões, com exclusão dos do 1.º grupo, sem necessidade de recorrer ao  $\text{SH}_2$ .

*Composição do reagente:*

a) solução de narcotina a 1 % em  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc.: 5 cm<sup>3</sup>

b) solução de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  a 10 %: 5 cm<sup>3</sup>

c) solução de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  a 10 %: 5 cm<sup>3</sup>.

*Prática do ensaio:* Sobre uma tira de papel de filtro lança-se 1 gota da solução a analisar, à qual se adiciona 1 gota do reagente que no caso da existência de ouro produz imediatamente uma mancha violeta de ouro coloidal.

Existindo Pt forma-se uma mancha amarela, que não prejudica a aparição do ouro coloidal, e havendo Mo aparece uma mancha azul que com o ouro passa a azul violáceo, mas pela adição de 1 gota de  $\text{H}_2\text{O}$ , amoniacal a coloração azul desaparece, mantendo-se a do ouro.

P. DUQUENOIS — **Sobre a investigação rápida dos ácidos minerais no vinagre pelos indicadores** (Segundo Ann. Fals. Fraudes, 28, 347, 1935. Segundo Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento. Tomo VIII, N.º 2, 1937, pág. 18).

O A. estuda as condições de maior sensibilidade do emprêgo dos indicadores.

O pH nos vinagres normais é 2,60 — 2,90, baixando para 1,5 desde a adição de 0,15 % dum ácido mineral. Com o violeta de metilanilina (violeta de metilo—2) obtém-se coloração amarela com um pH = 0,1, azul pH = 1,5 e fracamente violeta com pH = 2,7; a obtenção duma coloração verde, verde azulada ou azul indigo indica a presença de ácidos minerais.

O ensaio efectua-se descorando 10 cm<sup>3</sup> de vinagre com negro animal e adicionando ao filtrado 1 a 2 gotas de violeta de metilanilina e observando a coloração obtida.

Convém verificar a neutralidade do carvão animal. Pode empregar-se o caolino que é neutro, e que se lava mais facilmente que o carvão, seca-se e passa-se ao peneiro n.º 50. Pode também empregar-se o indicador timolsulfoftaleína que é mais sensível.

G. BERTRAND y L. DE SAINT-RAPT — **Sobre uma nova reacção corada do cobre e da urobilina** (C. R. Acad. Sc. 203, 140. Segundo Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento — tomo VIII, N.º 2, 1937).

A reacção consiste na obtenção instantânea duma coloração que vai do róseo ao púrpura, segundo o teor de Cu, pela adição de algumas gotas duma solução de urobilina a  $\frac{1}{1000}$  em alcool a 60º a uma sol. muito diluída de sal cúprico. Esta reacção permite o doseamento colorimetrico do Cu, sendo das mais sensíveis.

Inversamente a reacção pode ser empregada para a identificação da urobilina.

# Informações

**Revista analítica e crítica dos métodos relativos à determinação do calor de combustão das substâncias orgânicas que contêm enxofre ou halogéneos.** — Apêndice ao primeiro relatório da Comissão permanente de termoquímica. União Internacional de Química — 1936.

## NOTAS PRELIMINARES

O primeiro relatório da Comissão, publicado em 1934, é relativo à determinação do calor de combustão das substâncias sólidas e líquidas que não contêm senão os elementos: Carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. Desde a época em que BERTHELOT construiu o seu aparelho universal, a bomba calorimétrica, os métodos de medida e muito especialmente de aferição foram certamente muito melhorados, mas o princípio basilar das medidas ficou o mesmo; foi verificado milhares de vezes. Por consequência no caso de combustão das substâncias que não contenham senão C, H, O e N, foi possível, baseando-se nas experiências executadas no decurso dum longo intervalo de tempo, e em considerações modernas de termodinâmica, dar directivas que se podia esperar serem aceites duma maneira geral. Nesta segunda publicação a Comissão limitou-se a juntar à precedente algumas notas complementares sob a forma de apêndices. As directivas dadas no primeiro relatório referem-se exclusivamente à execução de determinações científicas que requeiram a mais elevada precisão possível. Para a investigação dos combustíveis, onde basta uma menor precisão, as determinações foram já um tanto simplificadas, em vários países, por comissões especiais que as adaptaram ao fim técnico em vista.

Na parte principal da presente publicação, o domínio estendeu-se de forma a englobar a determinação, por meio da bomba calorimétrica, do calor de combustão das substâncias que contêm enxofre ou halogéneos. Trata-se neste ponto de um domínio que não foi ainda completamente explorado e é, por conseguinte, ainda assunto de discussão. Por consequência é necessário, presentemente, limitar-se ao exame puramente crítico e analítico do estado da questão.

Por outro lado é necessário, para o cálculo dos calores de formação e para a redução dos calores de combustão a um estado padrão, dum certo número de grandezas auxiliares que, por sua vez, são ainda mais ou menos objecto de discussão.

Esta segunda publicação tem, por consequência, um outro carácter, mais provisório e mais elástico. Ela sugere, chama a atenção para soluções de continuidade nos nossos conhecimentos, provoca a discussão e recomenda novas pesquisas. Tem, por outro lado,

o objectivo de lançar uma ponte entre a termoquímica inorgânica e orgânica. É necessariamente incompleta, porque existem ainda menos experiências relativas à técnica da combustão das substâncias que contêm B, P, As, Sb, etc., que para as que contêm enxofre ou halogéneos. E aquele um domínio ainda quasi inexplorado e a incerteza que envolve o cálculo e a redução das grandezas auxiliares indispensáveis é maior ainda que no caso das substâncias sulfuradas ou halogenadas.

A Comissão propõe adoptar para cada uma destas categorias de corpos uma substância sólida, nem volátil nem higroscópica, fácil de obter no estado puro e estável sob uma pressão de 35 atm. de oxigénio, e recomenda aos investigadores interessados a pesquisa de substâncias convenientes, quer pelos métodos mencionados aqui, quer por métodos inteiramente novos. Quando tais medidas se efectuarem, a técnica aparecerá mais claramente e tornar-se-á possível recomendar a todos os investigadores tais substâncias, aqui designadas como substâncias de ensaio a título ainda provisório, que poderiam servir como substâncias - padrões para a verificação da técnica.

#### PRIMEIRA PARTE

##### *Notas gerais acerca da determinação do calor de combustão das substâncias que contêm enxofre ou halogéneos*

Duas circunstâncias tornam difíceis a determinação e o cálculo exactos :

1.º A oxidação mesmo em presença do oxigénio fortemente comprimido, não se produz segundo uma equação simples como no caso das substâncias que sómente contêm C, H, O e N, em que os únicos produtos da reacção são a água e o anidrido carbónico (principalmente como gás, um pouco no estado dissolvido) e eventualmente azoto livre, além de um pouco de ácido nítrico, mais ou menos diluído, como produto secundário da reacção : em casos excepcionais obtêm-se vestígios de ferrugem ou de óxido de carbono, ou ambos ao mesmo tempo. Salvo no caso dos compostos fluorados, vários produtos da reacção podem formar-se simultaneamente, tais como SO, e SO<sub>2</sub> (no estado gazoso ou dissolvido), cloro e ácido clorídrico ; os produtos de combustão no caso de compostos bromados ou iodados são ainda menos perfeitamente conhecidos, mas é possível que, neste caso, haja também produtos de oxidação além dos halogéneos no estado livre (gazoso, líquido, sólido ou dissolvido).

Com o fim de permitir a comparação dos resultados obtidos a partir das determinações individuais ou dos dados provenientes de investigadores diferentes, empregando métodos diferentes, são, por consequência, necessárias determinações analíticas e reduções a um estado padrão uniforme.

2.º Quando os produtos da combustão, são solúveis na água introduzida na bomba ou na que se formou no decurso da combustão, na maioria dos casos a solução que se obtém não é homogénea, mas é apreciavelmente mais concentrada nas paredes e na tampa, onde quasi toda a água formada no decurso da combustão se condensou, do que no fundo da bomba. É este também o caso para o ácido nítrico, mas aqui o efeito térmico das diferentes concentrações é geralmente desprezável ; cf. quadro IV, apêndice III.

A condição evidente que os estados inicial e final da reacção devem ser bem definidos termodinamicamente não é sempre completamente satisfeito na combustão das substâncias que contêm enxofre ou halogéneos. Quando há água na bomba, o estado em

que se encontram os produtos da reacção no fim da combustão não é estável mas o efeito térmico que resulta da igualização das concentrações das soluções em presença na bomba é tão fraca, que é impossível seguir até ao fim a reacção secundária no período posterior à combustão propriamente dita (a combustão estando terminada e realizada a distribuição uniforme das quantidades de calor desenvolvidas no decurso do período principal).

Contudo parece que nos últimos anos, se encontrou possível, remover estas dificuldades submetendo a bomba a um movimento de rotação à volta dum eixo horizontal (1).

É claro que uma tal maneira de proceder necessita uma modificação do calorímetro. Segundo os investigadores a quem se deve o novo método, parece que as dificuldades mencionadas anteriormente podem na maior parte dos casos ser eliminadas. Por rotação da bomba obtém-se não sómente uma concentração uniforme para os produtos da combustão, mas também um estado final que é quimicamente e termodinamicamente bem definido.

A Comissão Internacional Permanente de Termoquímica sugere portanto que o novo método que até agora não foi aplicado senão uma única vez para corpos clorados e bromados, seja verificado por outros termoquímicos, de forma que o problema da determinação do calor de combustão das substâncias orgânicas, que tem uma tão grande importância para a Ciência e Indústria, possa ser considerado como definitivamente resolvido.

Parece que o método por rotação da bomba pode também ser aplicado em casos excepcionais para combustões do tipo ordinário, quando se deseja assegurar a distribuição uniforme do ácido nítrico que ordinariamente cobre o interior da bomba de duas camadas de concentrações diferentes.

Segundo pesquisas recentemente (2) publicadas, a igualização da concentração do ácido nítrico produz uma quantidade de calor que é desprezável em relação ao calor de combustão. Por consequência é possível utilizar o tipo antigo de calorímetro para o estudo das substâncias que não contêm enxofre nem halogéneos.

Quando se utiliza o método por rotação, a Comissão lembra que é necessário aferir o aparelho em condições idênticas aquelas em que será empregado posteriormente. Posto que o método não fôsse ainda empregado para outros elementos adicionais além do cloro e do bromo, a Comissão recomenda o que parece ser as condições mais favoráveis para reduzir a um mínimo o erro resultante duma falta de homogeneidade dos produtos da reacção, nos casos em que a combustão é executada pelo método ordinário.

## SEGUNDA PARTE

### A. *Calor de combustão dos compostos sulfurados*

Para os compostos sulfurados, o estado de coisas é simplificado pelo facto que, em virtude da actividade catalítica das paredes metálicas da bomba e da presença de óxidos de azoto formados no decurso da combustão, o anidrido sulfuroso é, regra geral, transformado em anidrido sulfúrico no fim do período principal, visto haver um excesso de oxigénio. Com o fim de estar seguro se o período principal terminou, há uma verificação simples e ao mesmo tempo segura: determina-se o coeficiente de arrefecimento  $\frac{V_1 - V_2}{\theta_1 - \theta_2} = K$ , em que  $V_1$  e  $V_2$  representam as velocidades de arrefecimento no decurso dos períodos anteriores e posteriores, e  $\theta_1$  e  $\theta_2$  as temperaturas médias corespondentes.

denes. Quando as combustões de compostos de base de C, H, O e N são executadas sempre nas mesmas condições, o valor de K fica constante entre limites muito próximos. A variação admissível depende da grandeza da elevação de temperatura e do rigor da medida; para uma elevação de temperatura de 1 a 2°, e com um bom termómetro de mercúrio, que permita apreciar 0,00050, a tolerância é de 5 a 10 ‰. Quando no decurso do período posterior se produz uma reacção secundária lenta, que será sempre exotérmica, o valor de K difere do valor habitual duma quantidade superior ao limite de tolerância, e varia além disso em função do tempo.

Quando se queima uma substância sulfurada, produz-se sempre em primeiro lugar uma nuvem de  $\text{SO}_3$  +  $\text{SO}_4\text{H}_2$  que não se dissipa senão ao fim dum certo tempo. E muito provável que, em semelhante caso, a rotação da bomba reduza consideravelmente o intervalo de tempo que é necessário para assegurar a homogeneidade dos produtos da combustão e, por outro lado conduza à formação duma só solução homogénea de ácido sulfúrico. Não há concordância relativamente à quantidade de água a introduzir na bomba: certos investigadores (3) operam sem «sentina», outros (4) fazem depender a quantidade de água da riqueza em enxofre da substância a queimar.

Desde que a capacidade calorífica do aparelho depende, até certo ponto, da quantidade de água introduzida na bomba (mesmo quando a massa total da água contida no calorímetro se mantem constante). devido ao facto de quantidades variáveis de oxigénio e de anidrido carbónico se dissolvem nesta água, e são assim a origem de pequenos efeitos térmicos, é necessário aferir de novo sempre que se faz variar a quantidade de água na bomba. Segundo experiências ainda inéditas do autor, em colaboração com G. BECKER, encontrou-se que, para uma capacidade de 320 cm<sup>3</sup> da bomba e cerca de 35 atm. de oxigénio, a capacidade calorífica aumenta aproximadamente 0,2 cal. por grau para uma diminuição de 1 cm<sup>3</sup> no volume da água introduzida na bomba.

Quando a substância examinada contém muito enxofre, é bom juntar uma substância auxiliar, rica em hidrogénio, tal como o óleo de parafina, que não é nem volátil, nem oxidável, nem higroscópico (5).

A fórmula a utilizar para o cálculo da água formada no decurso da combustão pode ser representada, sem êrro apreciável, por  $(\text{CH}_2)_n$ .

A utilização duma tal substância auxiliar oferece a dupla vantagem da duração do período principal ser reduzida e a concentração do ácido sulfúrico condensado nas paredes e na tampa da bomba ser apreciavelmente abaixado. O investigador deve determinar o calor de combustão da substância auxiliar nas mesmas condições que serão adoptadas mais tarde.

A Comissão chama também a atenção para o facto de que não é ácido sulfúrico puro que se formou, mas uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico. Não há a certeza de o efeito térmico ser o mesmo segundo o ácido sulfúrico está misturado com o ácido nítrico diluído ou com a água; a diferença será mínima para soluções diluídas, de maneira que está indicado, em razão desta circunstância, introduzir água na bomba. Experiências preliminares do autor mostraram que a presença de ácido nítrico, duma concentração análoga à produzida na bomba, não tem senão uma fraca influência no efeito térmico. Não é nunca para recomendar que o ar contido na bomba seja substituído pelo oxigénio antes do início da experiência, com o fim de diminuir a quantidade de ácido nítrico formado: com efeito, a presença dos óxidos de azoto acelera muito apreciavelmente a oxidação do anidrido sulfuroso no princípio do período principal; a situação no

interior da bomba corresponde à que existe nas câmaras de chumbo, exceptuando que há mais oxigénio em presença e também que a quantidade de água no estado de nevoeiro é mais importante, em virtude da utilização duma substância auxiliar, o que tem por efeito acelerar o fenómeno de oxidação.

A Comissão Termoquímica recomenda aos investigadores indicar as quantidades, assim como as concentrações dos dois ácidos, de maneira a permitir eventualmente mais tarde a aplicação duma correcção.

Se se toma em consideração as dificuldades que caracterizam os métodos usuais de combustão dos compostos sulfurados, não nos podemos dar por satisfeitos com a exactidão das antigas medidas para as necessidades modernas, desde que o estado final não é estritamente definido e não é referido a uma concentração bem definida do ácido sulfúrico. Não há pois que discutir senão algumas publicações recentes (3), (4).

A termoquímica do enxofre foi muito esclarecida, durante estes últimos anos, de maneira que, para os cálculos, estamos actualmente em situação de dar os valores dos calores de formação do ácido sulfúrico a partir do enxofre, do oxigénio e da água, para quasi todas as concentrações; conhecemos também exactamente os calores de diluição requeridos para o cálculo dos calores de combustão até  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10000\text{H}_2\text{O}$ .

Pode-se agora pedir qual é a concentração à qual convém referir os produtos de combustão variáveis duma experiência a outra.  $\text{SO}_4\text{H}_2 \infty \text{H}_2\text{O}$  não pode entrar em consideração porque então a correcção seria inutilmente grande, e a sua grandeza não poderia ser conhecida senão por meio duma extrapolação muito pouco conhecida, visto o valor relativamente grande dos calores de diluição para concentrações muito fracas. A solução mais diluída para a qual se obtiveram recentemente três valores quasi idênticos é  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10000\text{H}_2\text{O}$ . (4).

Quando se introduz água na bomba e se utiliza uma substância auxiliar rica em hidrogénio, é vantajoso escolher uma solução diluída como referência (ou melhor:  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10000 \text{H}_2\text{O}$ ) quer a bomba seja submetida ou não a um movimento de rotação. Quando não se introduz água no interior da bomba podem-se reduzir as correcções escolhendo  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$  como estado de referência. A questão de saber qual destes métodos é preferível não está ainda resolvida. Um dos membros da Comissão propôs utilizar  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ .

Nestas condições, a Comissão recomenda indicar tôdas as vezes a concentração de referência, o calor de combustão sendo referido a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  liq. e  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{N} \text{H}_2\text{O}$ .

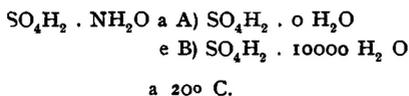
Encontrar-se-á a seguir um quadro (I. A) relativo à redução aos dois estados finais  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 10000\text{H}_2\text{O}$  para uma temperatura cêrca de 20°. Os calores de formação referidos a [S] romb. ( $\text{O}_2$ ) e  $\text{H}_2\text{O}$  foram igualmente indicados na previsão do caso no qual o investigador desejasse calcular a partir dos elementos o calor de formação da substância examinada.

De acordo com a proposta dum outro membro da Comissão, os calores de diluição foram dispostos (quadro I B) para uma concentração final  $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ , para 20 e 25°. A Comissão propõe como substância de verificação a *di-fenil-tio-ureia* sim. ou *ácido tioglicólico*.

TABELA I A.

Calores de diluição do ácido sulfúrico

Factores de correcção para a redução de:



Reacção A) : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . N H<sub>2</sub>O - N H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> . o H<sub>2</sub>O (endotérm.)

B) : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . N H<sub>2</sub>O + (10000 - N) H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10000 H<sub>2</sub>O (exotérm.)

N	Kcal/Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		N	Kcal/Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	A	B		A	B
1	- 6,72	+ 13,70	200	- 17,64	+ 2,78
2	- 10,02	+ 10,40	300	- 17,82	+ 2,60
3	- 11,70	+ 8,72	400	- 17,94	+ 2,48
4	- 12,84	+ 7,58	500	- 18,06	+ 2,36
5	- 13,73	+ 6,69	600	- 18,17	+ 2,25
6	- 14,38	+ 6,04	700	- 18,26	+ 2,16
7	- 14,89	+ 5,53	800	- 18,35	+ 2,07
8	- 15,30	+ 5,12	900	- 18,43	+ 1,99
9	- 15,61	+ 4,81	1000	- 18,50	+ 1,92
10	- 15,80	+ 4,62	2000	- 19,08	+ 1,34
20	- 16,87	+ 3,55	3000	- 19,44	+ 0,98
30	- 17,10	+ 3,32	4000	- 19,70	+ 0,72
40	- 17,20	+ 3,22	5000	- 19,91	+ 0,51
50	- 17,24	+ 3,18	6000	- 20,07	+ 0,35
60	- 17,27	+ 3,15	7000	- 20,20	+ 0,22
70	- 17,29	+ 3,13	8000	- 20,30	+ 0,12
80	- 17,31	+ 3,11	9000	- 20,37	+ 0,05
90	- 17,325	+ 3,095	10000	- 20,42	0
100	- 17,34	+ 3,08			

Em parte segundo J. N. BRÖNSTED, *Zs. f. physik. Chemie* 68, 698; 1909.

Em parte segundo G. BECKER e W. A. ROTH, id (A) 169, 291; 1934; segundo uma curva.

Fórmulas de interpolação:

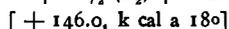
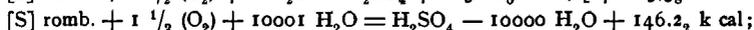
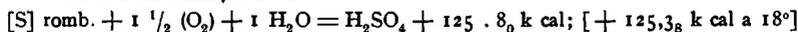
A) de N = 10 a 100 = - 17,24<sub>8</sub> - 0,00109 . N + 151,71/N<sup>2</sup>

B) de N = 10 » 100 = + 3,17<sub>8</sub> - 0,00109 . N + 151,71/N<sup>2</sup>

A) de N = 400 » 2000 = - 17,98<sub>8</sub> - 0,000547 . N + 44167/N<sup>2</sup>

B) de N = 400 » 2000 = + 2,43<sub>8</sub> - 0,000547 . N + 44167/N<sup>2</sup>

Calores de formação a 20° :

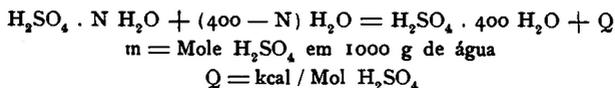


(BICHOWSKY e ROSSINI, *Thermochem of chem. subst.*; New-York, 1936).

A Comissão recomenda verificar por métodos variados os valores tabelados acima, principalmente os calores de formação.

TABELA I B

Calores de diluição de soluções de ácido sulfúrico :



N	200 C	250 C	$m^{1/2}$
6400	- 2.09	- 2.12	0.0931
3200	- 1.52	- 1.54	0.132
1600	- 0.96	- 0.98	0.186
800	- 0.46	- 0.47	0.263
400	0.00	0.00	0.373
200	+ 0.39	+ 0.39	0.527
100	+ 0.59	+ 0.60	0.745
80	+ 0.63	+ 0.65	0.825
60	+ 0.69	+ 0.72	0.963
50	+ 0.74	+ 0.76	1.054
40	+ 0.81	+ 0.84	1.179
30	+ 0.91	+ 0.95	1.361
25	+ 1.01	+ 1.05	1.490
20	+ 1.15	+ 1.21	1.665
15	+ 1.46	+ 1.53	1.925
12	+ 1.81	+ 1.89	2.152
10	+ 2.19	+ 2.28	2.359
8	+ 2.76	+ 2.86	2.634
6	+ 3.66	+ 3.78	3.043
5	+ 4.29	+ 4.43	3.334
4	+ 5.23	+ 5.39	3.728
3	+ 6.44	+ 6.64	4.305
2	+ 8.32	+ 8.56	5.270

[S] romb. +  $1 \frac{1}{2} (\text{O}_2) + 401 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O} + 143.47 \text{ kcal, a } 18^\circ$

Os valores para tôdas as temperaturas desde 15 até 300 podem ser calculados por intra ou extrapolação linear dos resultados acima. Os valores, para outras concentrações, podem ser obtidos por meio dum gráfico, com Q como ordenada e  $m^{1/2}$  como abcissa.

#### B. Compostos fluorados.

A única série que existe é a de F. SWARTS, de Gand (6). As relações são simples quando se forma somente um produto de combustão, a saber (HF), que se dissolve na água formada no decurso da combustão e na introduzida no início na bomba.

Não se pode evidentemente utilizar para isoladamente duma das armaduras substâncias que contenham  $\text{SiO}_2$  (quartzo, vidro ou porcelana). Swarts, recomenda assegurar o isolamento por meio de platina e duma fina fôlha de gipso.

Quando não se submete a bomba a um movimento de rotação, obtêm-se diversas concentrações de ácido fluorídrico nas paredes e no fundo da bomba. Como os dados da literatura relativa aos calores de diluição do ácido fluorídrico são incompletos e não estão entre si de perfeito acôrdo, o autor fez a sua revisão de forma sistemática. Os resultados, ainda não publicados, para cêrca de 200. desde HF. 2 até HF. 500 H<sub>2</sub>O, foram reünidos no quadro II. Como concentração de referência, a Comissão recomenda HF. 500 H<sub>2</sub>O, até à qual se possuem valores exactos.

O método por rotação, aplicado à investigação dos compostos fluorados, pode também conduzir a uma solução final única; quando se introduz água na bomba e não se imprime a esta movimento de rotação, as concentrações nas paredes e no fundo não são as mesmas, de maneira que são necessárias correcções.

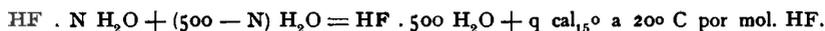
Para substâncias ricas em flúor, é preciso introduzir água na bomba e juntar uma substância rica em hidrogénio. Na combustão do ácido difluoracético, por exemplo, segundo a equação:  $\text{CHF}_2 \cdot \text{COOH} + (\text{O}_2) = 2 (\text{CO}_2) + 2 (\text{HF})$ , observar-se-á a formação de soluções muito concentradas de HF, caracterizadas por uma pressão parcial de HF notável. Para soluções de HF mais concentradas que 40 0/0, não há medidas dignas de confiança; como as relações de dissociação para HF gazoso polímero dependem numa larga medida da pressão e da temperatura, os resultados que se obteriam na ausência da água não mereceriam confiança.

Quando se deseja derivar os calores de formação dos calores de combustão, o melhor valor moderno a utilizar para uma temperatura de cerca de 200 para o calor de formação de HF a partir dos elementos é 64,1 cal; o efeito térmico da reacção:  $\frac{1}{2} (\text{H}_2) + \frac{1}{2} (\text{F}_2) + 500 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{HF} \cdot 500 \text{H}_2\text{O}$  é + 75,6 kcal para a temperatura ordinária, com uma incerteza um pouco maior. A Comissão recomenda medir de novo o calor de dissolução de (HF) para diferentes temperaturas.

Como substância de verificação, a Comissão recomenda o ácido m-trifluortoluídico (m-CF<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · COOH).

QUADRO II

*Calores de diluição do ácido fluorídrico*



N	q	N	q	N	q	N	q
2	565	7,5	149	79	82	300	29
2,5	446	10	128	100	73	350	20
3	360	20	103	150	60	400	12
4	259	30	97	200	49	450	5
5	207	50	89	250	39	500	0

*C. Compostos clorados*

A determinação dos calores de combustão dos compostos clorados é um dos problemas mais difíceis que a química orgânica propõe ao termoquímico. Há sempre formação duma mistura de Cl<sub>2</sub> e de HCl, que se junta na parte superior da bomba, enquanto que a solução redutora fica no fundo. O Cl<sub>2</sub> não só ataca as paredes da bomba, as armaduras e a soldadura, mas ainda reage com os óxidos de azoto produzidos no decurso da

combustão, após reacções secundárias. A fim de simplificar este estado de coisas, convém expulsar tanto quanto possível o ar da bomba por meio de oxigénio e utilizar oxigénio de pureza máxima.

O  $\text{Cl}_2$  deve ser reduzido a uma solução de ácido clorídrico. Para este efeito, recomendava-se antigamente utilizar uma solução de ácido arsenioso, de maneira que após redução completa encontrava-se no fundo da bomba uma mistura dos ácidos clorídrico, arsénico e arsenioso e além disso uma solução concentrada de  $\text{HCl}$  nas paredes da bomba, quando esta não era submetida a um movimento de rotação. Os calores de diluição de  $\text{HCl}$  aq,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  aq e  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  aq não são conhecidos. Como para as soluções de ácido bórico e de ácido fosfórico, o estabelecimento para tôdas as variações de concentração dum novo estado de equilíbrio entre os diversos estados de hidratação ( $\text{HAsO}_2/\text{H}_3\text{AsO}_3$ ;  $\text{HAsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) será excessivamente lento; quando há, além disso, formação de  $\text{NO}_2$  ou de  $\text{HNO}_3$ , as relações são ainda mais complexas. Parece pois que seria conveniente utilizar uma substância redutora que reagiria duma maneira mais simples. Para este efeito, é recomendada uma solução de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl} : \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}$  aq  $\dashv$   $2 (\text{Cl}_2) = (\text{N}_2) \dashv$   $5 \text{HCl}$  aq, de maneira que se se despreza a quantidade de  $\text{HNO}_3$  formada, que é fraca quando se tomou o cuidado de expulsar o ar, não resta em presença senão uma solução de  $\text{HCl}$  aq  $\dashv$   $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ , que é seguramente mais simples, num sentido termo-dinâmico, que a mistura dos diversos ácidos arsénico e arsenioso  $\dashv$   $\text{HCl}$  aq ( $\dashv$   $\text{HNO}_3$  aq). Recomenda-se por consequência estudar de novo, por métodos modernos, os calores de mistura de soluções de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  com  $\text{HCl}$  aq, como também a reacção :  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  aq  $\dashv$   $2 (\text{Cl}_2) = (\text{N}_2) \dashv$   $5 \text{HCl}$  aq (produção de reacções secundárias, efeito térmico em diferentes condições; estabilidade das soluções em presença de oxigénio sob 35 atm. e em presença de platina). No caso em que a utilização de hidrazina daria origem a dificuldades, poder-se-ia experimentar uma solução de ácido fórmico como agente redutor :  $\text{H.COOH}$  aq  $\dashv$   $(\text{Cl}_2) = (\text{CO}_2) \dashv$   $2 \text{HCl}$  aq.

Aqui também seriam necessárias experiências auxiliares, semelhantes às indicadas acima.

Com o fim de activar a reacção entre os gases ascendentes e a solução redutora que se encontra no fundo da bomba, recomenda-se submeter a bomba a um movimento de rotação, o que é tão simples como eficaz. Investigadores suecos (7) têm-se esforçado para completar a reacção duma maneira menos violenta cobrindo as paredes da bomba com um revestimento de lã de quartzo embebido previamente da solução redutora; desta maneira aumentaram estáticamente, em vez de dinamicamente, a superfície de contacto entre as fases gazosa e líquida. Infelizmente nenhuma substância foi estudada até aqui pelos dois métodos, de maneira que não é possível nenhuma comparação. As pesquisas dos investigadores suecos mostraram as complicações analíticas que se produzem em presença de óxidos de azoto e resultado das reacções secundárias entre o cloro e as substâncias de que são feitas as paredes da bomba e a solda.

Os aços especiais ( $\text{V}_2\text{A}$  de KRUPP e outros semelhantes) que em geral se conservam sem perder o brilho não são utilizáveis em presença de  $(\text{Cl}_2)$  ou de  $\text{HCl}$ ; o succedâneo da platina ( $\text{AgBr}$ ) também não tem sofrido a prova de modo satisfatório, de maneira que só a platina é utilizável para o revestimento da bomba. Um revestimento de prata coberto de  $\text{AgCl}$  parece comportar-se assaz bem. Mas, a-pesar-da presença duma solução redutora, a platina e, mais ainda, a soldadura são atacadas. É óbvio que a substância que serve para assegurar o estanque ( $\text{Pb}$ , mais raramente  $\text{Ag}$  ou  $\text{Au}$ ) deve

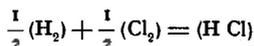
ser protegida contra o ataque de ( $\text{Cl}_2$ ); quando se utiliza anéis de chumbo ou de prata, é recomendável fazer algumas combustões preliminares antes de começar as experiências pròpriamente ditas.

Não há presentemente valores dignos de confiança para os efeitos térmicos auxiliares (reação de  $\text{Cl}_2$  com a solução redutora); requerem-se novas determinações. Os dados obtidos no tempo clássico da termoquímica (BERTHELOT, THOMSEN e colaboradores) não podem satisfazer-nos actualmente porque, baseando-nos sôbre a teoria da dissociação, temos de tomar em consideração, duma maneira critica, a influência da temperatura, da concentração e dos outros corpos dissolvidos em presença.

As relações entre as diluições e os calores de diluição do ácido clorídrico puro são bem conhecidas.

Para  $m$  (Moles de  $\text{HCl}/1000$  g. de água) variando entre 1 e 0,008, os melhores valores modernos (para 200 aproximadamente), para os calores de dissolução de ( $\text{HCl}$ ), podem ser representados por meio da fórmula:  $Q = 17.77_7 - 0,4515 \sqrt{m}$  (8). Para 18.0 (+ 17.624 - 0,410  $\sqrt{m}$ ) kcal. Êstes dados bastam para concentrações que se encontram na prática, mesmo para o caso em que uma ligeira extrapolação fôsse necessária. Não é possível extrapolar até  $\text{HCl} \cdot \infty \text{H}_2\text{O}$ : a 200,  $Q$  difere um pouco para os valores mais baixos de  $m$ . Valores ligeiramente divergentes são recomendados para 20 e 250 por um outro membro da Comissão: Ver quadro III.

Não há até hoje acôrdo a respeito do calor de formação de ( $\text{HCl}$ ) a partir de  $\frac{1}{2}$  ( $\text{H}_2$ ) e  $\frac{1}{2}$  ( $\text{Cl}_2$ ); esta constante entra no cálculo dos calores de formação dos compostos clorados. Enquanto que THOMSEN e BERTHELOT chegaram a acôrdo sôbre o valor + 22,00 kcal. experimentadores mais modernos encontraram calorimêtricamente os valores seguintes:



(1) v. WARTENBERG e HANISCH (9) + 21,90 + 0,01 kcal a 24°.

(2) F. D. ROSSINI (10) + 22,063 + 0,012 kcal a 25°.

F. D. ROSSINI confirmou o seu valor notavelmente alto por cálculos termodinâmicos; obteve por dois caminhos diferentes + 22,026 + 0,033 e 22,045 + 0,040 kcal a 25°.

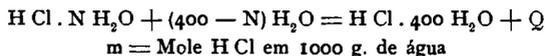
A incerteza dos valores derivados termodinamicamente é difficil de avaliar (equilíbrio DEACON; cálculo segundo GIBBS-HELMHOLTZ, usando em parte pilhas de electrodos de cloro, e em parte outros; os calores de formação requeridos para o cálculo são ainda objecto de discussão).

(3) W. A. ROTH e H. RICHTER (8) + 21,87 + 0,02 kcal a 21°.

Visto que os valores (1) e (3) são praticamente idénticos, posto que fôsem obtidos por métodos inteiramente diferentes, a Comissão, por uma grande maioria, recomenda aceitar provisoriamente o valor 21,89 kcal para os cálculos, até que novas determinações sejam utilizáveis, e por outro lado indicar sempre o valor utilizado para os cálculos, de maneira a permitir mais tarde tornar a calcular os resultados. Como substância de verificação, a Comissão recomenda o trichlorofenol.

## QUADRO III

Calores de diluição de soluções de ácido clorídrico.



N	Q = kcal/Mol. HCl		m <sup>1/2</sup>
	20° C	25° C	
6400	- 0.126	- 0.135	0.093
3200	- 0.108	- 0.116	0.132
1600	- 0.084	- 0.091	0.186
800	- 0.049	- 0.053	0.263
400	0	0	0.373
200	+ 0.062	+ 0.068	0.527
100	+ 0.148	+ 0.162	0.745
50	+ 0.277	+ 0.302	1.054
25	+ 0.511	+ 0.549	1.490

Os valores para tôdas as temperaturas compreendidas entre 15 e 30° podem ser calculados por intra ou extrapolação linear dos dados acima. Os valores relativos a outras concentrações podem ser obtidos por meio dum gráfico tomando Q como ordenada e m<sup>1/2</sup> como abcissa.

D. *Compostos bromados.*

Para o estudo dos compostos bromados, os dados modernos utilizáveis são raros e de magra qualidade (1) (11) (12). A Comissão não pode pois senão recomendar a êste respeito que o método por rotação da bomba seja examinado visto que conduz a um estado final bem definido e corresponde a uma reacção simples entre os produtos de combustão e a solução final presente na bomba. Os produtos de combustão são talvez mais complexos do que se supunha primeiramente.

No caso em que se encontrasse vapor de bromo junto de bromo líquido, a correcção a introduzir pode calcular-se por meio da fórmula :

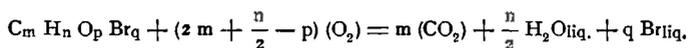
$$(\text{Br}_2) = 2 \text{Br}_{\text{liq}} + q$$

Para cada 100 cm<sub>3</sub> de capacidade da bomba, a t°C., introduzir-se-á + q cal como termo de correcção para a redução do bromo líquido.

t°C	q cal	t°C	q cal
17	+ 6,2	21	+ 7,2
18	+ 6,4	22	+ 7,5
19	+ 6,7	23	+ 7,9
20	+ 7,0	24	+ 8,2
		25	+ 8,6

Para o cálculo supõe-se que a solubilidade do bromo na água é tão pequena que se pode desprezar o efeito térmico correspondente. Supõe-se por outro lado que, à parte do

bromo líquido ou gasoso, não há produtos de reacção secundários. Depois da introdução do termo correctivo acima, a equação da reacção é pois:



Como substância de verificação a Comissão recomenda o ácido o-bromobenzoico.

#### E. Compostos iodados

Não há determinações modernas à nossa disposição. Aplicam-se as mesmas considerações que para os compostos bromados, mas aqui há uma maior probabilidade porque com 25 a 30 atm. de oxigénio, não há sòmente iodo (a maior parte sólido, com um pouco de vapor, menos ainda em solução) formado, mas também, sobretudo em presença de água, produtos de oxidação, provavelmente em pequenas quantidades sòmente. Novas experiências são certamente exigidas. Como substância de verificação, a Comissão recomenda o ácido  $\beta$ -iodopropiónico.

#### OBSERVAÇÕES FINAIS

Em vista das dificuldades numerosas que devem ser vencidas no curso de experiências com substâncias que contêm enxofre e halogéneos, a precisão que se pode esperar é apreciavelmente menor que para o estudo dos compostos que contêm sòmente C, H, O e N.

A Comissão recomenda aos investigadores variar tanto quanto possível as condições experimentais quando se trata de estudar substâncias tão difíceis, e de avaliar o êrro provável dos resultados; por outro lado, indicar na sua publicação todos os dados analíticos e termoquímicos requeridos para a verificação e com o fim de permitir ulteriormente repetir o cálculo dos resultados. A Comissão dirigiu aos periódicos mais importantes um apêlo pedindo-lhes para permitirem reservar generosamente o espaço indispensável à publicação dos trabalhos termoquímicos de precisão.

Quando se publicam sòmente os « calores de combustão por mole » sem indicar expressamente se os valores se referem a pressão constante ou a volume constante ou se o péso foi reduzido ao vazio, ou quais as correcções que se fizeram, ou qual é a concentração final dos produtos em solução, os resultados têm sòmente um valor duvidoso quando se trata de cálculos exactos.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) M. M. POPOFF e O. K. SCHIROKICH, *Zeitschr. f. physik. Chemie* (A) 167, 186; 1933.
- (2) G. BECKER e W. A. ROTH, id. 174, 104; 1935.
- (3) H. M. HUFFMAN e E. L. ELLIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 57, 46; 1935.
- (4) G. BECKER e W. A. ROTH, *Zeitschr. physik. Chemie* (A) 169, 287; 1934.
- (5) W. A. ROTH e H. WALLASCH, *Ber. D. Chem. Ges.*, 46, 896; 1934.  
P. E. VERKADE, J. COOPS e H. HARTMAN, *Rec. Trav. Chim. P.-B.* 44, 206; 1925.  
W. A. ROTH, *Chem.-Ztg.* 54, 77; 1930.
- (6) F. SWARTS, *Journ. Chim. Phys.* 17, 22; 1919.

- (7) L. SMITH, *Svensk Kem. Tidskr.* 40, 297; 1928; 41, 272; 1929.  
L. SMITH e E. SCHJÄNBERG, id. 43, 213; 1931.  
E. SCHJÄNBERG, *Zeitschr. f. physik. Chemie (A)* 172, 197; 1935.
- (8) W. A. ROTH e H. RICHTER, id. 170, 123; 1934.
- (9) H. v. WARTENBERG e K. HANISCH, id. 161, 463; 1932. — 164, 144; 1933.
- (10) F. D. ROSSINI, *Bur. of Stand. Journ. of Res.* 9, 697; 1933.
- (11) J. A. KABLUKOW e F. M. PERELMAN, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S. (A)* 1930, 519.
- (12) L. BRÜLL, *Gazz. chim.* 65, 23; 1935 (Compostos clorados e bromados. Os calores de combustão calculados em função de  $(Cl_2)$  como produto de combustão).

## APÊNDICES

### I. *Ácido benzoico.*

O ácido benzoico foi adoptado como padrão primário para a determinação dos calores de combustão das substâncias sólidas e líquidas por meio da bomba calorimétrica. No seu primeiro Relatório (p. 4, 14 e 24), a Comissão já indicou os valores relativos ao calor de combustão isotérmico a volume constante para temperaturas compreendidas entre 0 e 210 C. O quadro abaixo reproduz estes valores e contém a mais os relativos a temperaturas mais elevadas:

to C	cal <sub>150</sub> /g (vazio)	to C	cal <sub>150</sub> /g (vazio)
15	6320,1	23	6318,6
16	6319,9	24	6318,3
17	6319,6	25	6318,1
18	6319,4	26	6317,9
19	6419,2	27	6317,7
20	6319,0	28	6317,4
21	6318,8	29	6317,2
		30	6317,0

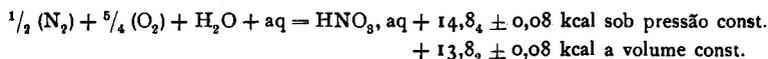
### II. *Hidrogénio.*

O hidrogénio foi escolhido como padrão primário para a determinação, por meio do calorímetro de chama, dos calores de combustão dos gases e dos vapores provenientes de líquidos voláteis. A Comissão adoptou os valores seguintes para o calor de combustão de uma molécula-grama de hidrogénio gasoso a to C (sob a pressão constante de uma atmosfera e suponda a formação de água líquida):

to C	Calor de combustão em kjoules internac.	kcal 150
18	285,999	68,367
20	285,935	68,351
25	285,775	68,313
30	285,615	69,273

III. *Ácido nítrico.*

A Comissão recomenda adoptar para o calor de formação do ácido nítrico diluído, a partir do azoto e do oxigénio gazoso e de água líquida a 20° C, o valor que foi encontrado recentemente por um método mais directo que o empregado para as pesquizes anteriores (1).



Êste valor não muda duma maneira apreciável no domínio de concentrações indo de 400 a 1000 moles de água por mole de ácido nítrico. Mas, mesmo para as outras concentrações que se encontram no decurso das combustões, o calor de formação é apenas diferente, assim como o indica o quadro IV seguinte (2):

QUADRO IV

*Calores de diluição de soluções de ácido nítrico.*

N	kcal/Mol	N	kcal/Mol
5	+ 0,83	90	+ 0,01 <sub>5</sub>
8	+ 0,31	100	+ 0,02 <sub>5</sub>
10	+ 0,14	125	+ 0,03 <sub>5</sub>
15	0	150	+ 0,04
20	- 0,03 <sub>5</sub>	200	+ 0,03 <sub>5</sub>
30	- 0,03	250	+ 0,03
40	- 0,02	300	+ 0,02
60	- 0,01	350	+ 0,01
75	+ 0,00 <sub>5</sub>	400	0

IV. *Padrão secundário.*

Como a-pesar-de todos os esforços não foi possível obter para o calor de combustão do ácido salicílico valores suficientemente concordantes, o ácido succínico foi submetido a um estudo profundo por dois membros da Comissão. KEFFLER (3) assim como ROTH e BECKER (4) chegaram à conclusão que o ácido succínico satisfazia a todas as condições que se podem exigir duma substância padrão. Apresenta, além disso, a vantagem de ser facilmente associado por meio de medidas titrimétricas ao padrão primário (ácido benzoico), enquanto se não dava o mesmo com o ácido salicílico.

KEFFLER encontrou para o calor de combustão isotérmico a 20° C (sem correcção Washburn): 3025,0 ± 0,3 cal<sub>15</sub>° por g, no vazio. ROTH e BECKER obtêm nas mesmas condições 3025,7 ± 0,4 cal<sub>15</sub>. A correcção de WASHBURN diminui êstes valores de cerca 0,5 cal. Entre às pesquisas recentes, as de VERKADE, HARTMAN e COOPS (5) e de Beckers (6) forneceram valores que concordam bem com os acima mencionados os quais foram obtidos por meio de medidas de precisão superior.

No curso da sua reunião de Lucerna em Agosto de 1936, a Comissão adoptou por unanimidade o ácido succínico como padrão secundário para o calorímetro de bomba.

O valor aceite provisoriamente para o calor de combustão de 1 g (no vazio) para uma combustão isotérmica sob volume constante e a uma temperatura de 20°, é 3025,5 cal<sub>16</sub>; o valor definitivo só será adoptado quando novas séries de medidas, actualmente projectadas principalmente no «Bureau International des Etalons Physico-Chimiques» em Bruxelas, sejam acessíveis

- (1) G. BECKER e W. A. ROTH, *Zeitschr. f. Elektroch.* 40, 835; 1934.
- (2) G. BECKER e W. A. ROTH, *Zeitschr. f. physikal. Chemie (A)* 174, 112; 1935.  
Comparar a discussão de O. REDLICH e P. ROSENFELD, *Monatsh. f. Chem.* 67, 223; 1936, onde os calores de diluição são discutidos à luz da teoria de Debye-Hückel, sem apresentarem grandes diferenças.
- (3) L. J. P. KEFFLER, *Journ. phys. Chem.* 38, 767; 1934.
- (4) W. A. ROTH e G. BECKER, inédito.
- (5) P. E. VERKADE, H. HARTMAN e J. COOPS JR., *Proc. Acad. Sci. Amster.* 27, 859; 1924.
- (6) M. BECKERS, *Bull. Soc. chim. Belg.* 40, 871; 1931.

**Achema IX, exposição de aparelhagem química** — A próxima Achema, a Achema IX, realizar-se-á provavelmente em 1940, na ocasião de numerosas assembleias gerais das uniões e associações científicas reunidas na secção química do NSDBT e da assembleia geral dos químicos alemães.

O lugar onde se realizará a Achema IX não está ainda fixado definitivamente. Ao mesmo tempo efectuar-se-á na Alemanha o 2.º Congresso Internacional de Aparelhagem química, como congresso parcial da Conferência Mundial de Física.

**A instrução do engenheiro-químico.** — Êste assunto é desde longos anos objecto de discussões que reclamam mais que nunca a atenção dos círculos profissionais.

A Dechema que se ocupa desta questão há muito tempo (o snr. Max Buchner manifestou-se a êste respeito em 1926 em Kiel na ocasião da reunião geral da «Verein Deutscher Chemiker») efectuou a publicação duma brochura especial que compreende os artigos publicados, por sua sugestão, no jornal «Chemische Fabrik», pareceres discutidos no 1.º Congresso Internacional dos Engenheiros Químicos em Londres em 1936.

Esta publicação está à disposição dos interessados contra envio da importância do porte (1 cupon de resposta internacional) emquanto se não esgotar a edição.

**O 9.º volume das monografias Dechema.** — Acaba de aparecer êste volume, com 170 páginas, 99 gravuras e 3 tabelas, editado pela «Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Verlag Chemie G. m. C. H, Berlin 1937.

Êste volume contém as monografias n.º 81 a 88 das quais 3 são dedicadas aos «Estudos sôbre o conjunto da aparelhagem química», 4 ao «Calor eléctrico na técnica química» e um outro refere-se à «Separação de gases — a causa do efeito do filtro». As 7 monografias que dizem respeito aos 2 primeiros assuntos mencionados, foram publicados sob a forma de conferências na ocasião da 10.ª reunião geral da Dechema em Munich em 1936, emquanto que a última representa um trabalho de W. Mehner, executado — com o apoio da Dechema — no instituto para a construção de aparelhos na Escola Técnica Superior de Karlsruhe, Professor Dr. Kirschbaum.

A primeira parte «Estudos sôbre o conjunto da aparelhagem química» contém os resumos de P. Duden: «10 anos de Dechema» e «Trabalho comum do químico e do engenheiro», de O. Fuchs: «Exacção de líquidos e de vapores com líquidos», e de Fr. Prokat: «Elementos físicos, problema e desenvolvimento actual da filtração».

A segunda parte «Calor eléctrico na técnica química» contém as memórias de R. Gross: «Problema e desenvolvimento actual do emprêgo do calor eléctrico na indústria química», de W. Hessenbruch: «A escolha do material para a produção eléctrica de calor», de O. Meyer: «Regulação eléctrica da temperatura», de A. v. Beaulieu Marconay: «O aquecimento interior e exterior eléctrico de aparelhos em quartzo fundido, mais especialmente o aquecimento interior por mergulhadores mecânicos».

A terceira parte é representada pela memória de W. Mehner: «Separação de gases — a causa do efeito de filtragem».

Finalmente, a obra compreende um índice de matérias dos volumes 1-9 das monografias Dechema.

**X Congresso Internacional de Química** — Realizar-se-á em Roma de 15 a 21 de Maio de 1938. A quota de inscrição é 250 Liras.

A Direcção da Comissão Organizadora do X Congresso Internacional de Química é: Via Panisperna N.º 89-A-Roma (Itália).

A Comissão organizadora é presidida por M. Nicola Parravano, académico italiano e actual Presidente da União Internacional de Química.

Os assuntos a tratar neste Congresso são distribuídos pelas 11 Secções seguintes:

I — A química e o pensamento científico — II — Os produtos químicos fundamentais. — III — A química e a utilização das diversas formas de energia. — IV — A química e a alimentação. — V — A química, a casa e o vestuário. — VI — A química, a saúde, a higiene e a beleza. — VII — A química na documentação, na propaganda e na arte. — VIII — A química e a agricultura. — IX — A química e a indústria. — X — A química e os transportes. — XI — A química e a defesa.

**O cincoentenário da «Verein Deutscher Chemiker» (Sociedade química alemã)** — Realizou-se em Francfort o cincoentenário da fundação da «Verein Deutscher Chemiker» por ocasião do seu 50.º congresso anual, que se iniciou em 7 de Julho.

A Sociedade Química Alemã que no início da sua fundação contava 200 membros, reúne hoje mais de 10.000.

Autoridades eminentes na investigação química efectuaram as seguintes conferências:

Prof. Noddack (Berlim) — O carbono na economia da natureza.

Prof. K. O. Quasebart (Berlim) — A técnica química no domínio das quintas decimais.

Prof. H. von Euler (Estocolmo) — As co-enzimas.

Prof. W. Klemm (Dantzig) — Os novos problemas da química orgânica.

Dr. H. Baehr (Leuna) — Os progressos realizados na produção do enxofre, na Alemanha, em particular pelo processo «Katasulf».

Foram apresentadas nas diversas secções do Congresso várias comunicações da maior oportunidade e interesse.

(Nouvelles de la Chimie — Agosto 1937)

# Sociedade Portuguesa de Química e Física

## ACTAS DAS SESSÕES

### Núcleo de Lisboa

*Sessão ordinária de 10 de Dezembro de 1936*

Presidente — Sr. General Achilles Machado

Secretário — Coelho Gonçalves.

Sócio presentes — Sr. Dr. Hugo Mastbaum, Charles Lepierre, Cirilo Soares, Alvaro Ataíde, Xavier de Brito, Manuel Valadares, Francisco Mendes e Manuel Soares.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Foi lido um officio da repartição de Contabilidade pública do Ministério dos Negócios Estrangeiros comunicando ter o Ministério das Finanças inscrito no orçamento a verba para o pagamento da cota de Portugal para a União Internacional de Química.

O sr. Presidente congratulou-se com esta informação que vem assegurar devidamente a colaboração de Portugal neste alto organismo. Disse que a Sociedade deve ao sr. Eng. Herculano de Carvalho uma intervenção valiosa no sentido de solucionar, digo, uma intervenção valiosa para a solução deste caso.

O sr. Prof. Charles Lepierre agradeceu as referências feitas na última sessão ao seu trabalho « A Indústria do Sal em Portugal ».

O sr. Prof. Cirilo Soares referindo-se à pobreza dos nossos laboratórios, salienta as dificuldades que encontram os investigadores para trabalharem eficazmente no nosso País.

Fêz justiça à boa vontade da Junta de Educação Nacional, concedendo muitas bolsas de estudo mas a verdade é que os que regressam ao País não encontram nos laboratórios nacionais maneira de utilizar as suas possibilidades de trabalho. O Instituto de Alta Cultura tem procurado dar remédio a estes males e nós só devemos desejar que esse organismo oficial seja dotado dos meios necessários para poder interessar-se mais intensamente. Tem o prazer de comunicar à assembleia que o Instituto de Alta Cultura deliberou adquirir em 1937, 50 mgrs. de rádio para fornecer aos investigadores. Resultou esta decisão duma proposta do nosso illustre consócio snr. Prof. Herculano de Carvalho a quem a Sociedade deve os seus agradecimentos. Propôs, o que foi aprovado, que se officiasse ao Instituto de Alta Cultura fazendo votos porque essas verbas se acentuassem.

O sr. Dr. Manuel Valadares, verificando que a Sociedade encontra anualmente um saldo positivo nas suas contas, sugeriu que se criasse um prémio de Química e um prémio de Física para os melhores trabalhos publicados em Portugal sobre estas ciências. Anual-

mente distribuir-se-ia um destes prémios, devendo o prémio de Física alternar com o de Química. Tem notado que se concedem com frequência prémios de literatura. A química, a física e outras ciências, têm sido até hoje inteiramente esquecidas.

Os srs. Profs. Charles Lepierre e Dr. Mastbaum apoiaram calorosamente as sugestões do sr. Dr. Valadares'

Passando-se à apreciação das contas do Núcleo, que foram aprovadas, verificou-se a existência dum saldo de 4.034.05

Com o fim de acentuar a actividade do Núcleo de Lisboa, apresentaram sugestões os srs. Dr. Hugo Mastbaum, Charles Lepierre, Aquiles Machado e Coelho Gonçalves. Foi resolvido organizar uma lista de pessoas que estivessem em condições de ser propostas para sócios da Sociedade.

Para as sessões de Janeiro e Fevereiro foram inscritos os professores, digo, senhores professores Charles Lepierre e Dr. Hugo Mastbaum que realizarão conferências respectivamente sobre a Indústria do Sal em Portugal e sobre Derivados Modernos do Acetileno.

Por proposta dos Srs. Profs. Charles Lepierre e Coelho Gonçalves foi admitido por unanimidade como sócio efectivo o sr. Eng. Dr. Peres de Carvalho, professor de Química Orgânica no Instituto Superior Técnico.

Procedendo-se à eleição da direcção para 1937 o resultado foi o seguinte:

Presidente — General Achilles Machado, 9 votos

Vice-presidente — Prof. Dr. Cerilo Soares, 8 votos

Prof. Eng Charles Lepierre, 5 votos

1.º Secretário — Eng. Coelho Gonçalves, 9 votos

2.º Secretário — Dr. Álvaro Ataíde, 8 votos

Vogais efectivos — Dr. Hugo Mastbaum, 10 votos

Prof. Dr. Pereira Forjaz, 9 votos

Prof. Eng. Herculano de Carvalho, 3 votos

Vogais substitutos — Dr. Manuel Valadares, 9 votos

Prof. Dr. Amorim Ferreira, 8 votos

Dr. Kurt Jacobsohn, 4 votos.

Para Presidente também obteve 1 voto sr. Prof. Dr. Cirilo Soares; para Vice-presidentes obtiveram 4 votos o sr. Prof. Rebêlo da Silva e 1 voto os srs. Prof. Dr. Amorim Ferreira, Prof. Eng. Herculano de Carvalho e Prof. D. Pereira Forjaz; para 2.º Secretário obteve 1 voto o sr. Dr. Francisco Mendes; para vogais efectivos obtiveram 6 votos o sr. Prof. Charles Lepierre, digo 5 votos e um voto o sr. Prof. Dr. Amorim Ferreira. Para vogais substitutos obtiveram 6 votos o sr. Prof. Eng. Herculano de Carvalho, 2 votos o sr. Dr. Manuel Soares e 1 voto o sr. Dr. Xavier de Brito.

Lisboa, 21 de Janeiro de 1937.

### *Sessão ordinária de 21 de Janeiro de 1937*

Presidente — Sr. General Achilles Machado.

Secretários — Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Srs. Prof. Charles Lepierre, Rebêlo da Silva, Cirilo Soares, Alvaro Ataíde, Herculano de Carvalho, Dr. Manuel Valadares, D. Branca Edmée Marques e Francisco Joaquim Mendes.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

O sr. Presidente comunicou ter agradecido a S. Ex.<sup>a</sup> o Senhor Presidente do Conselho e ao Sr. Sub-secretário do Estado das Finanças a inscrição no orçamento de 1937 da cota de Portugal para a União Internacional de Química.

O secretário leu um officio do «Comitato Italiano di Chimica» informando da realização em Roma, de 16 a 21 de Maio de 1938, do 10.<sup>o</sup> Congresso Internacional de Química.

O sr. Eng. Herculano de Carvalho agradeceu as referências que lhe foram feitas na última sessão.

O sr. Prof. Charles Lepierre propôs, o que foi aprovado, que a Sociedade Portuguesa de Química e Física se fizesse representar na sessão da Academia das Ciências de Lisboa comemorativa do centenário de Roberto Duarte Silva. Foi resolvido que a Sociedade de Química e Física homenagiasse, em sessão especial, êste notável químico português.

Entrando-se na ordem do dia foi dada a palavra ao sr. Prof. Charles Lepierre que fez uma brilhante exposição sobre a Indústria do Sal em Portugal.

A indústria do sal é uma das mais antigas do nosso País. Extrai-se principalmente em Aveiro, Óbidos, nas margens do Tejo, em Setubal e no Algarve.

A produção anual regula por 230.000 a 250.000 toneladas. O consumo deve corresponder a umas 50.000 toneladas. A exportação média dos últimos dez anos é de 55.000 toneladas tendo sido de 82.000 em 1936. O restante (cerca de metade da extracção) é aplicado na salga do peixe e das carnes. A exportação tem-se acentuado últimamente o que determinou uma valorização do produto.

Além do sal marinho há em Portugal sal proveniente de jazigos. O prof. Fleury não o considera sal gema. Convém referir a exploração de Rio Maior em que a produção atinge 1 600 toneladas. Devido a fenómenos de osmose produzidos no decorrer dos tempos a pureza do sal de Rio Maior é notável (quantidade de impurezas inferior a 1  $\frac{0}{0}$ ).

No decorrer da descrição da técnica de extracção do sal o sr. Prof. Charles Lepierre fez judiciosas considerações acerca do papel desempenhado pelas algas do fundo. Girard, que fez um estudo notável sobre o sal quando esteve no nosso País, baseava a sua teoria na diálise. Os sais de magnésio atravessariam com maior rapidez êsse tapete de algas e seriam assim eliminados. Como esta vegetação do fundo é mais acentuada em Setubal, estaria assim justificada a maior pureza do sal de Setubal.

Ora a verdade é que essas algas, pertencentes ao género Microcolens e Oscillatoria, desempenham um papel isolador e purificador. Com efeito o Microcolens fixa o solo dando-lhe a consistência que lhe faltava e o tapete vegetal que se forma isola do fundo o sal que se deposita. Por outro lado a água que chega aos cristalizadores tem em suspensão argila, limonites e outras impurezas. Estas depositam-se, antes do sal, na camada que recobre, digo, camada vegetal que recobre o fundo, obtendo-se assim depois um depósito salino menos impuro.

Quanto ao papel dialisador deve pôr-se em dúvida pois que o sal de marinhas com algas não é mais puro do que o proveniente de marinhas sem algas, conforme o conferente pôde verificar nas análises químicas a que procedeu.

Depois de muitas outras considerações de carácter tecnológico que prenderam vivamente a atenção dos assistentes, referiu-se o sr. Prof. Lepierre à justa fama do sal portu-

guês, salientando que só a França absorve 40 a 50 % das exportações, seguindo-se, entre os países importadores, a Gran-Bretanha e últimamente a Holanda.

S. Ex.<sup>a</sup> concluiu a sua exposição referindo alguns aspectos curiosos da nomenclatura do sal.

O sr. Presidente agradeceu o brilhante resumo feito pelo sr. Prof. Lepierre do seu completo trabalho «Indústria do Sal em Portugal». Fêz referência ao trabalho de Aimé Girard sobre as salinas portuguesas e concluiu recordando que, quanto ao sal de Setúbal, já Plínio dizia que tinha uma pureza especial.

Lisboa, 3 de Março de 1937.

### *Sessão especial de 3 de Março de 1937*

Aos três dias do mês de Março de 1937, pelas 17 horas e meia reuniu-se, em sessão especial, o Núcleo de Lisboa da Sociedade Portuguesa de Química e Física a-fim-de comemorar o primeiro centenário do nascimento do químico português Roberto Duarte Silva.

A presidência foi assumida pelo sr. General Achilles Machado que tinha à sua direita o sr. Dr. Gustavo Cordeiro Ramos representante do sr. Ministrô da Educação Nacional e o sr. Dr. Vitor Hugo de Lemos director da Faculdade de Ciências e à sua esquerda os srs. Dr. Azevedo Neves, Reitor da Universidade Técnica. Ostroga, representante do sr. Ministro de França e o secretário do Núcleo eng. Coelho Gonçalves.

Entre a assistência encontravam-se muitos sócios da Sociedade Portuguesa de Química e Física e outras pessoas de destaque.

Entre os presentes, citaremos o sr. General Daniel de Sousa, presidente da Câmara Municipal de Lisboa, o sr. Tenente-coronel Costa Veiga, Director da Bibliotéca Nacional, Dr. Gastão Duarte Silva e outras pessoas de família de Roberto Duarte Silva, muitos oficiais farmacêuticos e outros representantes da classe farmacêutica, Conselheiro Fernando de Sousa, General Pedro Pessoa, Dr.<sup>a</sup> D. Domitila de Carvalho, Prof. Charles Lepierre, Dr. Pereira Forjaz, Eng. Herculano de Carvalho, Coronel Correia dos Santos, Dr. Cirilo Soares, muitos estudantes, etc.

Aberta a sessão o sr. Conselheiro Achilles Machado depois de referir os objectivos da comemoração pronunciou as seguintes palavras :

Há um século que nasceu Roberto Duarte Silva um dos mais distintos químicos portugueses, um sábio que, em terra estranha, conseguiu honrar o seu país ; um carácter de fina têmpera, aliada a uma inexcedível modestia, carácter duma duma tenacidade heroica posta ao serviço da ciência que cultivou com tanto brilho ; cumpridor austero dos seus deveres, que punha acima de tudo, ainda quando a sua débil saúde já difficilmente lhe permitia manter-se na luta.

Aos dez anos começou a sua aprendizagem numa farmácia da ilha de Santo Antão, sua terra natal.

Tendo perdido o pai aos 14 anos conseguiu, aos 17 anos, subsidiado pelo proprietário da farmácia onde trabalhava, vir para Lisboa, completando a sua instrução na Farmácia Azevedo, do Rossio ; aí conseguiu fazer de cada chefe um amigo.

Fêz exame de farmácia em 1857 sendo plenamente aprovado e com louvor ; logo em seguida, tendo apenas 20 anos, foi, comissionado pelo governo, instalar e dirigir uma farmácia em Macau.

Passados três anos foi para Hong-Kong onde se estabeleceu por sua conta tendo, por esta ocasião, como fornecedor da esquadra francesa ali fundeada, ensejo de mostrar o seu saber, a sua dedicação, o seu desinteresse, o seu respeito pelo dever.

Atraído a França pelo brilho da pléiade de sábios químicos da época, Wurtz, Berthelot, Saint-Claire Deville, Dumas, Ballard e outros, conseguiu alcançar. nêsse país estranho, a glória a que os seus merecimentos tinham direito.

Desempenhou altos cargos científicos, foi professor da cadeira de Análise Química na Escola Central de Artes e Manufaturas, foi eleito presidente da Sociedade de Química de Paris. Exerceu com brilho êstes e outros lugares bem como várias comissões que interessavam a Portugal.

Foi eleito sócio da Real Academia das Ciências de Lisboa e membro honorário da Sociedade Farmacêutica Lusitana, à qual mandava sempre os seus trabalhos.

Mais glórias ainda lhe caberiam se, aos 52 anos, não tivesse succumbido a uma doença que, tendo-o torturado quasi tôda a vida, pôs por fim têrmo a uma carreira tam brilhante quanto cheia de infortunios.

Teve uma compensação ; a sua obra é glória de dois países : de Portugal sua Pátria e onde iniciou a sua prometedora carreira científica e a França, onde realizou os seus notáveis trabalhos e onde teve amigos fieis e dedicados que as suas boas qualidades tinham sabido conquistar.

Entre êses amigos destaca-se o sábio professor Friedel de quem Duarte Silva foi infatigável e inteligente colaborador e que, como um pai, o protegeu em todos os momentos difíceis da sua vida e que por fim, cheio de saúde, o acompanhou à sua última morada.

Deixo aos ilustres consócios srs. professor Pereira Forjaz, Charles Lepierre e Herculano de Carvalho o prazer espirital de nos relatarem o que foi a vida, o carácter e a obra dêste sábio ilustre.

A Sociedade Portuguesa de Química e Física que conta no seu seio os mais ilustres químicos, muitos dos quais são professores da Escola de Farmácia, membros da antiga Sociedade Farmacêutica Lusitana, distintos representantes da prestimosa classe farmacêutica, tinha o dever, que gostosamente cumpre, de celebrar o centenário de tam sábio compatriota.

Usou depois da palavra o sr. Prof. Charles Lepierre que declarou associar-se com o maior prazer e profunda saúde à homenagem a êsse grande sábio português, cujos primores de carácter teve oportunidade de apreciar ao mesmo tempo que o seu grande saber. Referiu o orador algumas notas da actividade científica do químico Duarte Silva de quem foi discípulo, citando os seus trabalhos mais importantes. Recordando a figura moral do sábio referiu-se, com saúde à sua memória, aludindo a algumas cartas que dêle recebera.

Seguiu-se o sr. Prof. D. António Pereira Forjaz que começou por recordar a terra natal de Duarte Silva, citando algumas cenas da sua infância. Depois referiu alguns factos da vida do sábio em Paris, onde a convivência com outros cientistas notáveis tornou mais saliente a sua grande competência. Salientou o orador os estudos de Duarte Silva na análise química mineral e as consagrações que recebeu, terminando por afirmar que Duarte Silva foi um grande português que nunca se esqueceu da pátria nobilíssima onde nasceu e a qual honrou com a sua actividade de cientista.

Falou ainda o sr. Prof. Herculano de Carvalho que pôs em foco o grande exemplo moral deixado por Duarte Silva, recordando, ao mesmo tempo, outros químicos seus

contemporâneos, tais como Vicente Lourenço, António Augusto de Aguiar, Ferreira da Silva e José Júlio Rodrigues.

O sr. Secretário leu finalmente um telegrama do Núcleo do Pôrto da Sociedade de Química e Física no qual êste organismo se associava à comemoração.

O sr. Presidente por último agradeceu às entidades representativas o terem comparecido à sessão, sendo esta encerrada depois.

Lisboa, 6 de Maio de 1937.

### *Sessão ordinária de 24 de Junho de 1937*

Presidente — Sr. General Achilles Machado.

Secretário — Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Srs. Dr. Hugo Mastbaum, Professores Lepierre e Rebêlo da Silva, Dr. Carlos Coutinho, Alvaro Ataíde, Prof. Cirilo Soares, tenente-coronel Pires da Fonseca, tenente Leão Correia, Eng. Eduardo Silva, Drs. Manuel Valadares, D. Branca Edmée Marques, Duarte Silva, Xavier de Brito, Borges de Almeida, Francisco Mendes, Kurt Jacobson, Aurélio Morgenstern, Agostinho Pinheiro, etc. Também estavam presentes algumas pessoas da Família do sr. Dr. Hugo Mastbaum.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior. O sr. Presidente propôs que ficasse exarado na acta um voto de pesar pelo falecimento do sócio sr. Prof. Dr. António Moreira Beato o que foi aprovado por unanimidade.

Congratulou-se depois pelo restabelecimento do sr. Dr. Borges de Almeida a quem a Sociedade tem sempre merecido muito interesse.

Propôs em seguida que, para intensificar a actividade da Sociedade, interessando nela os meios industriais do País, fôsse nomeada uma comissão, sugerindo, o que foi aprovado, que a ela presidisse o sr. Prof. Lepierre e que dela fizessem parte também o sr. Tenente-coronel Pinto da Fonseca e o 1.º secretário do Núcleo de Lisboa. Sugeriu ainda que a Comissão pudesse agregar outros elementos.

O sr. Secretário leu depois o expediente do qual constavam informações circunstanciadas acerca do 17.º Congresso de Química Industrial a inaugurar em Paris no dia 26 de Setembro, acêrca do 10.º Congresso Internacional de Química que deverá realizar-se em Roma de 16 a 21 de Maio de 1938, vários officios e publicações da União Internacional de Química, etc.

Entrando-se na ordem do dia o sr. Dr. Hugo Mastbaum realizou uma Conferência sôbre «A árvore do acetileno».

Começou por salientar a importância do Congresso de Químicos Alemães realizado em Munich em 1936 e ao qual acorreram mais de 2.800 químicos.

Focou depois a importância actual das colectividades químicas da Alemanha e entrou em seguida no assunto da sua lição.

Todos os presentes acompanharam interessados a notável exposição em que o conferente historiou resumidamente a vida acidentada do acetileno que foi primitivamente importantíssimo gaz de iluminação. Hoje que decaiu nêsse domínio, a sua importância acentuou-se assombrosamente e assim serve para a obtenção de acetona e ácido acético necessários para o fabrico das pólvoras, vernizes de avião e borracha sintética, na obtenção de aldeído acético, alcool ordinário e de produtos com dureza, resistência e condutividades

calorífica e eléctrica de antemão fixados, servindo para impregnação de tecidos, para o fabrico de chávenas, de botões, de vidro que não estilhaça, etc. Apresentou amostras destes vidros assim como a fotografia dum violino construído também com este vidro flexível.

Concluiu afirmando que a Química não é privilégio duma Pátria e a propósito referiu-se a Portugal, Pátria de seus filhos, País este onde Vicente Lourenço, José Júlio Rodrigues, Ferreira da Silva, Ferreira Lapa, Rebêlo da Silva, Achilles Machado, Pereira Salgado e tantos outros honraram ou honram ainda esta ciência ao lado de Químicos estrangeiros que os portugueses consideram como se nacionais também fossem.

Tendo terminado, o sr. Presidente e todos os presentes felicitaram o sr. Dr. Mastbaum pela sua brilhante conferência.

Lisboa, 30 de Novembro de 1937.

## BIBLIOTECA

### Livros recebidos :

- « Anuário Académico de 1938 » (Academia das Ciências de Lisboa).
- « Sobre a inconveniência do material de platina em análises de águas », por Jandyra Lima (Separata da Revista de Química e Farmácia, vol. II, n.º 4-5 — Abril-Maio 1937).
- « Contaxphotographie — Zeiss-Ikon »
- « Dechema Monographien » — Vol. 9 — 1937.
- « Growth of Avena Coleoptile and first internode in different wave-length bands of the visible Spectrum » por Arthur Fund — Smithsonian Miscellaneous Collections — Washington — Publicação n.º 3444.
- « Wave Lengths of radiation in the visible spectrum promoting the visible spectrum promoting the germination of light-sensitive lettuce seed » por Lewis H. Flint e E. D. Mcalister — Smithsonian Miscellaneous Collections — Washington — Publicação n.º 3414.
- « Phototropic response and CO<sub>2</sub> assimilation of plants in polarised light » por Earl S. Johnston — Smithsonian Miscellaneous Collections — Washington — Publicação n.º 3440.
- « Time course of fotosynthesis for a higher plant » por E. D. Mcalister — Smithsonian Miscellaneous Collection — Washington — Publicação n.º 3410.

### Revistas recebidas :

- « Agros » — Ano XX — N.º 2 a 6 — Março a Dezembro de 1937.
- « American Journal of Science » — Vol. XXXIII — N.os 196-204 — Abril a Dezembro 1937.
- « Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto » — Vol. XXI — N.º 1 a 3.
- « Anales de Farmacia y Bioquímica » — Tomo VIII — N.os 3 e 4.
- « Anales de Farmacia y Bioquímica » — Suplemento — Tomo VIII — N.º 5 a 8.
- « Boletim da Academia das Ciências de Lisboa » — Nova série — Vol. IX — Maio a Dezembro 1937.
- « Boletim da Associação Central da Agricultura Portuguesa » — Ano XXX — N.º 4 a 12.
- « Boletim da Escola de Regentes Agrícolas de Coimbra » — Ano IV — 1937.

Boletim da Ordem dos Engenheiros — Ano I — N.º 4 a 12. — Abril a Dezembro 1937.

Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa — Série 55 — N.º 3 a 6 e 9 a 12 — Março a Junho e Setembro a Dezembro de 1937.

Boletim de la Sociedad Química del Perú — Vol. III — N.º 2 a 4 — Junho a Dezembro de 1937.

Bollettino Chimico-Farmacutico — Ano LXXVI — Fasc. 7 a 24 — Abril a Dezembro de 1937.

British Chemical Abstracts

A., I — General, Physical and Inorganic Chemistry — Abril a Dezembro de 1937.

A., II — Organic Chemistry — Abril a Dezembro de 1937.

A., III — Biochemistry — Abril a Dezembro de 1937.

Index, 1937.

Buletinul Societății de Chimie din România — Ano XVIII — N.º 3 e 4 — Julho a Dezembro de 1936.

Bulletin de la Académie de Médecine de Roumanie — II Ano — Tomo III — N.º 3 e Tomo IV — N.º 4 a 6.

Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux — Ano 75 — Fasc. II e III — 1937.

Chimica (La) — Ano XIII — N.º 4 a 12 — Abril a Dezembro de 1937.

Gazeta (A) da Farmácia — Ano VI — 1937.

Industrial and Engineering Chemistry — Vol. 29 — N.º 4 a 12 — Abril a Dezembro de 1937.

Journal (The) of the Society of Chemical Industry, Japan — Vol. 40 — N.º 4 a 6 e 8 a 12 de 1937.

Memoirs of the Institute of Chemistry Academy of Sciences of the Ukrainian SSR — Vol. IV — N.º 2 e 3.

Muhlenlaboratorium (Das) — Vol. 7 — Fasc. 4 a 12 — Abril a Dezembro de 1937.

Photographie und Forschung — Fasc. 1 a 4 — Março a Dezembro de 1937.

Portugal Médicos — Vol. XXI — N.º 7 a 12 — Abril a Dezembro de 1937.

Publicações Pharmaceuticas — N.º 7 a 10 — 1937.

Revista Agronómica — Vol. XXIV — N.º 3 e 4 e Vol. XXV — N.º 1 e 2.

Revista da Faculdade de Ciências (Universidade de Coimbra) — Vol. VI — N.º 3.

Revista de Química e Farmácia — Vol. II — N.º 4 a 9 e N.º 12.

Revista da Sociedade Brasileira de Química — Vol. VI — N.º 1 a 4 — Março a Dezembro de 1937.

Revista Syniátrica — Ano 30 — N.º 7 a 12 — Julho a Dezembro de 1937.

Revue Générale des Matières Colorantes — Ano 41 — N.º 483 a 491 — Abril a Dezembro de 1937.

Science Museum Library — Weekly Bibliography of Pure and Applied Science — N.º 314 a 329 (2 de Janeiro a 17 de Abril de 1937) e N.º 354 a 365 (9 de Outubro a 25 de Dezembro de 1937) — Index — Janeiro-Junho 1937.

Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia — Vol. VIII — Fasc. 146 — 1937.

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

«

# Necrologia

## Guilherme Marconi

(1874-1937)

Com a morte sobrevinda em Roma, a 19 de Julho p. p., para GUILHERME MARCONI, perdeu a Itália um dos seus homens mais representativos e o Mundo um inventor científico dos que têm tido mais alcance prático e mais popularidade.

Os jornais diários logo espalharam a infausta noticia, acompanhada de notas biográficas de MARCONI, seguindo-se-lhes as revistas científicas, técnicas e com relatos da sua vida científica e as academias, com celebrações de grata homenagem à sua memória.

A « Revista de Química Pura e Aplicada » e a « Sociedade Portuguesa de Química e Física », de que aquela é órgão na imprensa, não pode deixar de associar-se a estes preitos de homenagem, pelo menos publicando estas notas cronológicas sumárias das descobertas de MARCONI, respigadas nos trabalhos bibliográficos dos que mais perto seguiram o brilhante labor científico do eminente sábio italiano que acaba de desaparecer do Mundo dos vivos, mas que deixa uma obra perdurável de fomento, no presente e no futuro.

GUILHERME MARCONI, nascido em Bolonha em 21 de Abril de 1874, tinha ascendência paterna italiana e materna irlandesa. Passou parte da infância na Inglaterra. Iniciou os seus estudos numa escola técnica de Florença, mostrando cedo a sua inclinação para a física, e pedindo aos pais lhe fizessem dar lições particulares desta disciplina, especialmente no capítulo de electricidade, o que logo obteve, em Livorno, com o prof. VICENSO ROSA.

Numa estada em Bolonha, teve ocasião de se aproximar do eminente fisico prof. AUGUSTO RIGHI e com êle falar sôbre os seus estudos predilectos, tomando assim conhecimento das misteriosas ondas electromagnéticas, que se propagam no espaço sem necessidade de condutores, e que o fisico HENRIQUE HERTZ tinha descoberto em 1888.

Notemos que as célebres experiências de HERTZ, que levaram êste fisico à descoberta das ondas electromagnéticas, foram instituidas para verificar a ousada teoria electromagnética da luz, que o grande fisico matemático inglês JAMES CLEK MAXWELL tinha apresentado, baseado em factos experimentais e em sugestões doutro fisico de primeira plana, seu compatriota e coevo, MICHAEL FARADAY.

Para verificar a realidade da sedutora idea de MAXWELL, iniciaram-se séries de experiências, que, levadas a cabo com grande pertinácia e talento, não só firmaram a teoria, como logo abriram campo a vastíssimas applicações.

HERTZ aproveitou o fenómeno da descarga oscilante dum condensador, descoberto por FEDERSEN, para idear o *excitador de ondas electromagnéticas*, que tem o seu nome. Com êle, produziu oscilações do periodo  $1/10^8$  a  $1/10^{12}$  seg.

Com o *ressoador eléctrico* da sua invenção, conseguiu meio de revelar essas ondas, em diferentes direcções e a diferentes distâncias. Pôde assim medir a velocidade de propagação de ondas eléctricas e verificar que ela coincide com a velocidade da luz (300000 km/seg) Pôde provar que as ondas eléctricas se reflectem e se refractam, como as ondas luminosas.

RIGHI, com os aparelhos já usados por HERTZ e com outro da sua invenção, verificou que as ondas eléctricas podem produzir todos os outros fenómenos das ondas luminosas, constituindo uma completa óptica das oscilações eléctricas, e dando assim um sólido apoio à teoria de MAXWELL.

Em 1884, o professor do Liceu de Milão, TEMISTOCLES CALZECEHI-ONESTI, fazendo estudos sobre as propriedades condutoras de limalhas metálicas, sob a acção do campo eléctrico, deu origem à descoberta do *radioconductor*, pelo professor de física francês EDUARDO BRANLY, em 1890, que permite uma mais fácil recepção das ondas eléctricas.

Com um receptor deste género, em 1893, o fisico inglês LODGE estudou as propriedades das ondas eléctricas dentro dos limites do seu laboratório.

O mesmo se fez na Escola Normal Cronstadt, usando também um oscilador tipo Righi, de que uma parte era posta em comunicação com a Terra e a outra com um fio condutor, isolado, vertical e aéreo — a *antena* —, com o fim de comunicar as descargas eléctricas à atmosfera e demonstrar o seu carácter oscilante.

As investigações precedentes, de indole puramente científica, seguiram-se as tentativas de realizações práticas, que começaram com MARCONI. O jovem fisico italiano concebeu a ideia genial de aproveitar as ondas hertzianas para transmitir sinais eléctricos a distância, sem intervenção de condutores materiais, somente por meio do éter.

Nas férias estivais de 1894, MARCONI, sendo quasi imberbe, pois tinha apenas 20 anos, e estando na cidade paterna, Pontecchio, perto de Bolonha, fez as primeiras experiências, que deram resultado positivo, a distância de alguns metros, o que outros físicos da época também conseguiram. Animado pelos primeiros sucessos, aperfeiçoou os aparelhos, nomeadamente a antena emissora e o radioconductor receptor. Colocou então o transmissor na janela do seu laboratório e o receptor sobre o cume duma colina, à distância de algumas centenas de metros, onde ficava também um ajudante. Assim pôde verificar a recepção, tôdas as vezes que fazia a emissão, de três breves grupos de ondas electromagnéticas, representando a letra S no alfabeto Morse.

Não obstante o entusiasmo pela sua invenção, MARCONI, diz um dos seus biógrafos (F. Savorgan di Brazza), reflectiu que ela não teria vantagem prática enquanto não conseguisse fazer suplantar as ondas electromagnéticas os obstáculos naturais. Fêz então transportar o receptor para outra vertente da colina, de modo que esta ficou interposta entre os dois aparelhos, e preparou-se para repetir a experiência, colocando junto do receptor o seu colaborador, armado com uma espingarda, ao qual disse: «... se vires este martelinho, semelhante ao da campainha eléctrica, vibrar e cantar como um grilo, dispara...». MARCONI foi colocar-se junto do transmissor e, com mãos firmes, carregando três vezes na chave, para emitir os sinais da letra S, logo ouviu o tiro anunciador de estar consumada a sua grande descoberta.

Os ensaios definitivos a que nos acabamos de referir efectuaram-se em Pontecchio, em 1895, representando a fig. 1 o grande inventor com o modêlo de aparelho radiotelegráfico então usado.

As experiências de MARCONI, envoltas de mistério para o vulgo, despertaram neste uma grande curiosidade, aproveitando-as como um passatempo. Para muitos homens de ciência, tiveram o mérito de confirmarem as teorias físico matemáticas que orientaram a sua descoberta. Para o inventor, como êle próprio disse algures, logo depois da experiência decisiva antes referida, resultou a convicção do alcance prático para a humanidade, que podia ter êste novo e potente meio de comunicação, não só para os continentes, mas para os navios, etc.

Em obediência à sua idea obsecante e seguindo a máxima de GALILEU, continuou a experimentar e depois . . . experimentar de novo.

Para isto, precisava de aparelhos, aparelhos caros, para cujo custeio o pai se retraiu com os capitais necessários. Mas, a mãe sempre procurou suprir.



Fig. 1

MARCONI pretendeu registar, na sua prática, a prioridade da sua descoberta, chegando em 1896, a propor, ao Ministério dos Correios e Telégrafos a realização de experiências gratuitas, para a transmissão de ondas a grandes distâncias; mas a proposta foi recusada, por ser considerada privada de qualquer interesse.

Foi por êste motivo que, em Fevereiro de 1896, se deslocou para Londres, na esperança de obter os capitais que lhe faltavam para as suas experiências. Aí, pôsto que, a principio, encontrasse alguns embaraços dos homens de negócios que só desejavam entrar em empresas de lucro certo, aproximou-se dentro em breve de sir WILLIAM PRECE, director dos Telégrafos Britânicos, para quem a transmissão de sinais eléctricos, sem intervenção de condutores, não era uma utopia, antes pelo contrário, pois que tinha êle mesmo tentado algumas experiências nesse sentido, com sistema diverso do jovem sábio

italiano. Ainda no ano 1896, foi feita a experiência na planície de Salisbury, com perfeito resultado, à distância de 3 km.

Em 11 e 14 de Maio de 1897, as experiências foram repetidas no canal Bristol, a uma distância de 13 km., com o mesmo esplêndido resultado, a-pesar-do mau tempo e de interposição de algumas colinas.

Em Julho de 1897, estava constituída a Wireless Telegraph and Signal Co, para



Fig. 2

adquirir a patente do invento de MARCONI em todo o Mundo, à excepção da Itália. Aquela Companhia, em 1900, mudou a designação para Marconi's Wireless Telegraph Co, que hoje conserva em todo o Mundo.

Poucos dias depois da concessão da primeira patente, WILLIAM PRECE, numa sessão do Instituto Real Inglês, propositadamente convocada para isso, comunicou a uma comissão de cientistas e técnicos a invenção de MARCONI, fazendo-a avultar e dando assim a este facto enorme repercussão mundial.

Então, as autoridades italianas mostraram-se ciosas de aproveitar o invento do seu

compatriota e MARCONI logo foi convidado a regressar à Pátria. Perante o Ministro da Marinha, efectuou experiências, com êxito perfeito, sendo as primeiras feitas em Roma, a distância progressiva até 10 km., e depois a bordo dum navio de guerra, o Carlos Alberto, até à distância de 18 km.

Em 1898, a Inglaterra estabeleceu um serviço radiotelegráfico entre o farol de South Farelant e os navios costeiros. Em Março desse ano, dava-se um choque dum desses navios com um vapor, o qual choque foi comunicado ao pósto da costa e daí dadas ordens para ser enviado auxilio necessário para o salvamento.

Em 1896 foi inaugurado um serviço regular radiotelegráfico entre a Ilha Wight e Beurnemont, a uma distância de 23 km., sendo LORD KELVIN o primeiro a enviar um despacho.

Em 1899 estabeleceram-se as primeiras comunicações radiotelegráficas através da Mancha, numa distância de meio cento de quilómetros.

Dois anos mais tarde, em 1901, MARCONI conseguiu que os sinais radiotelegráficos emitidos na estação de Polaer (Inglaterra) fossem percebidos em S. J. da Terra Nova, atravessando de bordo a bordo o Oceano Atlântico e demonstrando que a curvatura da Terra não impede a transmissão das ondas eléctricas.

Este novo successo despertou rivalidades na Companhia Anglo-telegráfica dos cabos transoceânicos, seguindo-se, durante vários anos, e uma luta titânica de interesses, que movimentou a imprensa científica e cotidiana de todo o Mundo, insinuando MARCONI vítima duma ilusão.

Em principio do ano seguinte, 1902, usando ondas de cêrca de 1000 m., MARCONI descobriu que o seu alcance é muito maior de noite que de dia.

No decurso do mesmo ano, MARCONI imaginou o seu *revelador* ou *detentor magnético*, que melhorou consideravelmente a recepção das ondas, alcançando mais de 2000 km.

Com a rapidez dos triunfos de MARCONI nos seus estudos, aumentaram as emulações e invejas, não só individualmente dos inventores, como oficiais do mesmo officio, mas também das nações, citando-se a Alemanha, que, em 1903, por vontade imperial, concentrou na famosa «Telefunken» tôdos os incentivos para fazer progredir a prática das radiocomunicações.

O Kaiser, cioso do seu sangue e da sua raça, intrometeu-se num incidente havido, em 1902, entre o pessoal duma estação inglêsa da Companhia Marconi, e seu irmão em viagem official para os Estados-Unidos. A questão teve aspecto diplomático e o Kaiser, depois, tomou a iniciativa pessoal duma conferência internacional para estabelecer as bases e normas das comunicações entre estações radiotelegráficas dos vários sistemas e os navios de cada bandeira. A proposta alemã era reservada, quanto ao delegado da Itália e da Inglaterra, com o propósito de excluir MARCONI, além de que êste no Reino Unido já tinha uma corrente de opiniões desfavorável dos vastíssimos interesses ligados aos cabos. Os delegados italianos e ingleses finalmente nomeados pretenderam fazer ver o alcance obtido por MARCONI, a bordo do Carlos Alberto, superior ao limite de 100 km., apontado pelos delegados alemães, mas estes responderam com cepticismo.

Dentro em breve, porém, MARCONI embarcando para os Estados-Unidos no Lucia, da Cunard Line, improvisou e imprimiu a bordo um jornal com as últimas notícias diárias de Londres e Nova Iorça, recebidas pela sua T. S. F., à distância de 4000 km.

A primeira conferência fechou, sem chegar a conclusão alguma precisa; mas em

1906, reünia nova conferência, tendo-se, no meio tempo, o exemplo de MARCONI, a bordo do *Lucania*, estendido a todos os grandes transatlânticos, e ficando estabelecida a primeira convenção internacional para os serviços radiotelegráficos marítimos.

Em 1907 ficou aberto ao público um serviço radiotelegráfico regular entre a Europa e América do Norte.

Na telegrafia sem fios, como se vê e como diz algures H. POINCARÉ, a ordem habitual das descobertas foi invertida: A teoria antecedeu a experiência e a experiência antecedeu a aplicação; MAXWELL tratou do assunto vinte anos antes de HERTZ; HERTZ dez anos antes de BRANLY e MARCONI.

A actividade inventiva de MARCONI nunca afrouzou. Pôsto que não fôsse um teórico, conhecia todos os estudos dêste género no campo das ciências physico-matemáticas, que interessavam aos seus estudos práticos e guiado por aqueles e pelo seu espirito inventivo, seguia nestes pela experimentação repetida e constante, como êle próprio declarou. Em 1909 foi-lhe conferido o Prémio Nobel da physica.

Em 1912, MARCONI, aproveitando resultados e experiências que vinha fazendo desde 1905 sôbre as ondas curtas, concebeu um método novo para fazer produzir ondas contínuas de cintilações múltiplas, com intervalos regulares e medidos. Estas ondas substituíam nas comunicações dos navios as ondas compridas de dezenas de quilómetros, exigindo antenas muito elevadas e enormes quantidades de energia. Assim obteve, economicamente, comodidades de transmissão cada vez maiores.

Com o novo sistema de ondas, em 1924, pela primeira vez MARCONI conseguiu a transmissão da voz humana da Inglaterra para a Austrália, a uma distância de quasi 20.000 km.

A descoberta capital da empola de três eléctrodos no vazio, tríodo ou audião, pelo americano FOREST, constituiu para MARCONI o fulcro de novas investigações sôbre as ondas curtas persistentes, que dão à hodierna radiocomunicação maravilhosos instrumentos.

O esboço cronológico que deixamos feito, evidentemente, não tem a pretensão de expor cientificamente a obra vastíssima de MARCONI na história das radiocomunicações, o que só poderia ser feito por alguém especializado e em trabalho de maior fôlego.

Não devemos deixar de mencionar aqui nestas notas de homenagem a MARCONI os seus importantes estudos sôbre a televisão, que há dez anos tinha já experimentado com êxito.

Um outro campo de experiências que o interessava era a radiogoniometria; por meio das ondas ultra-curtas e das micro-ondas, pode seguir-se de terra firme os aviões e os navios.

As descobertas de MARCONI guindaram-no às maiores honras, tanto no seu país como no estrangeiro. Representou a Itália na conferência da paz em 1918; foi nomeado senador vitalício e membro do Grande Conselho Fascista, presidente da Academia Real da Itália e, em 1929, foi-lhe dado o título de Marquês.