



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



V Anno - n.º 2

1909



(Publicação mensal)

5.º Anno — N.º 2

15 de Fevereiro de 1909

FUNDADORES REDACTORES E PROPRIETARIOS

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria na Escola de Pharmacia.

PROF. ALBERTO D'AGUIAR

Lente de pathologia geral na Escola Medico-Cirurgica e de chimica pharmaceutica na Escola de Pharmacia.

PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

Demonstrador de chimica na Academia Polytechnica e Prof de sciencias physicas e naturaes no Lyceu Central do Porto de D. Manoel II

COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

Prof. Cons. Achilles Machado — Prof. Dr. Alvaro Basto — Prof. Charles Lepierre
Prof. Eduardo Burnay — Engenheiro Eug. Ackermann — Dr. Hugo Mastbaum
Prof. Cons. José Diogo Arroyo — Prof. José da Ponte e Souza
Prof. Luiz Rebello da Silva — Prof. Rodrigues Diniz
Prof. dr. Souza Gomes — Prof. Cons. Virgilio Machado

EDITOR:
JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:
APRIGIO DANTAS

Redacção, administração e composição

TYP. OCCIDENTAL DE PIMENTA, LOPES & VIANNA

Rua da Fabrica, 80

PORTO

SUMMARIO DO N.º 2

Chimica geral:

Alguns factos explicados pela theoria da dissociação electrolytica pelo prof. Achilles Machado pag. 33

Chimica sanitaria:

O primeiro congresso internacional para a repressão das fraudes dos productos alimentares e pharmaceuticos pelo prof. A. J. Ferreira da Silva. (Conclusão) > 49

Federação internacional de leitaria pelo prof. A. J. Ferreira da Silva > 57

Bibliographia:

Chimica sanitaria: Table para la conversion de los grados alcoholicos de los vinos en alcool em peso por litro > 59-60

Revista dos jornaes:

Chimica analytica: Analyse de aguas meteoricas.—*Hygiene*: Novas observações sobre os filtros d'areia não submergidos (Nouvelles remarques sur les filtres à sable non submergée).—Vicente Barbosa du Bocage, D. Carlos I, Nery Delgado.—Marcelin Berthelot. > 60-61

Variedades:

A politica dos tratados do commercio. Um plano nacional.—Do modo de fazer o melhor vinho moscatel.—Pesos atomicos. > 62-64

EXPEDIENTE

Pprevenimos os nossos estimaveis assignantes da provincia de que vamos mandar para cobrança, ás differentes estações postaes, os recibos das suas assignaturas em debito onde as poderão mandar satisfazer.

Lembramos que a demora no pagamento nos causa graves transtornos, e obriga a devolução dos recibos, o que vem augmentar a despeza do correio.

Rua da Fabrica, 80—Porto.

A Administração.

Alguns factos explicados pela theoria da dissociação electrolytica

POR

Achilles Machado

(Continuado de pag. 517-1.º anno, 1905)

A hypothese de ARRHENIUS explica, como vimos, de um modo muito satisfactorio, o comportamento anormal dos solutos aquosos dos electrolytos, sob o ponto de vista das propriedades colligativas (pressão osmotica, abaixamento do ponto de congelação, elevação do ponto de ebullicão, abaixamento da tensão de vapor).

Tambem explica, como fizemos notar, o parallelismo que se encontra entre taes propriedades colligativas dos electrolytos e a sua *conductibilidade electrica equivalente*.

Ha porém muitos outros factos que, embora conhecidos ha muito tempo, só encontraram uma explicação satisfactoria, depois de ter sido introduzida na sciencia a hypothese de ARRHENIUS.

Dentre estes factos vamos referir-nos aos que, por serem mais conhecidos e importantes, são de maior interesse.

I. *As propriedades de um soluto de electrolytos completamente dissociados só dependem da natureza dos iões*; são independentes da natureza das substancias de cuja dissociação resultaram esses iões.

Assim, se nos derem, por exemplo, um soluto sufficientemente diluido de chloreto de sodio e brometo de potassio, não poderemos reconhecer se esse soluto resultou da dissolução daquelles dois saes ou da dissolução de chloreto de potassio e brometo de sodio. E, effectivamente, em ambos os casos, no soluto só existem iões Cl', Br', K' e Na' (¹).

(¹) Um ponto á direita de um symbolo indicará que se trata do ião correspondente, com uma carga positiva de 96:500 *coulombs*. Uma plica á direita de um symbolo ou de um radical indicará que se trata do ião correspondente, carregado com uma carga de electricidade negativa de 96:500 *coulombs*. Uma carga positiva de $2 \times 96:500$ coulombs, de $3 \times 96:500$ coulombs, etc., será representada por dois, três... pontos á direita do symbolo; uma carga negativa de $2 \times 96:500$ coulombs, de $3 \times 96:500$ coulombs... será representado por duas, três... plicas á direita do symbolo ou do radical considerado.

Um soluto diluído de uma molécula-gramma de cloreto de potássio e uma molécula-gramma de azotato de sódio, não pôde distinguir-se de um soluto, na mesma quantidade de água, de uma molécula-gramma de cloreto de sódio e uma molécula-gramma de azotato de potássio.

Se as substâncias que se dissolvem não são dissociáveis ou só o são em pequeno grau, as cousas passam-se de outro modo; assim, por exemplo, um soluto de cloreto de ethylo e brometo de methylo não se confunde, pelas suas propriedades, com um soluto de cloreto de methylo e brometo de ethylo; neste exemplo as propriedades da mistura são função das propriedades das *moléculas* e estas são diferentes nos dois casos.

As propriedades dos solutos de electrolytos completamente dissociados são a *somma* das propriedades dos *íões* em presença, isto é, são *propriedades additivas*. Podemos referir alguns exemplos:

a) *Diferença entre o volume do soluto e o volume do dissolvente, ou mudança de volume na dissolução.* Supponhâmos que em g grammas de água, de densidade d , se dissolve uma molécula-gramma M de um electrolyto; seja D a densidade do soluto; o volume deste é $v = \frac{M + g}{D}$; o volume da água dissolvente é $v' = \frac{g}{d}$; a *mudança de volume* na dissolução é:

$$v - v' = \frac{M + g}{D} - \frac{g}{d}$$

Os números do quadro seguinte indicam as *mudanças de volume* correspondentes a quatro substâncias dissolvidas, representadas pelas respectivas fórmulas:

ClK.	26,6	ClNa.	17,7
BrK.	35,1	BrNa.	26,7

A diferença das mudanças de volume correspondentes a dois halogenios (chloro e bromo, no nosso exemplo) é pratica-

mente *constante*, qualquer que seja o metal (potassio ou sodio, no exemplo) com que elles estejam combinados:

$$35,1 - 26,6 = 8,5; \quad 26,7 - 17,7 = 9,0.$$

Do mesmo modo, as differenças das *mudanças de volume* correspondentes a dois metaes é independente da natureza do halogenio com que esses metaes estão combinados:

$$26,6 - 17,7 = 8,9; \quad 35,1 - 26,7 = 8,4.$$

b) A *mudança de volume na neutralização* de um acido diluido por uma base diluida é um outro exemplo de uma propriedade *additiva*.

Considerando solutos que conttenham um equivalente—gramma de acido ou de base em um kilogramma, obteremos os numeros indicados no quadro seguinte:

	(OH) K	(OH) Na
NO ³ H	20,05	19,77
ClH	19,52	19,24

As differenças das duas *mudanças de volume* na neutralização de dois acidos com uma base qualquer são independentes da natureza da base:

$$20,05 - 19,52 = 0,53; \quad 19,77 - 19,24 = 0,53.$$

Do mesmo modo, as differenças das *mudanças de volume* correspondentes a duas bases, neutralizadas com um mesmo acido, são independentes da natureza deste:

$$20,05 - 19,77 = 0,28; \quad 19,52 - 19,24 = 0,28.$$

Como é obvio, os acidos, as bases e os saes correspondentes devem estar completamente dissociados.

c) A *actividade optica*, isto é, a propriedade que os solu-

tos de certas substancias teem de fazer rodar o plano de polarização da luz, é tambem uma propriedade *additiva*. Effectivamente, os acidos que teem actividade optica mostram o mesmo poder rotatorio, qualquer que seja a base (opticamente inactiva) com que estão associados; do mesmo modo, os alcaloides teem o mesmo poder rotatorio, qualquer que seja o acido (opticamente inactivo) com que estão combinados.

Os factos citados, como muitos outros a que nos não referimos, mostram bem o character *additivo* das propriedades dos solutos diluidos dos electrolytos.

Este mesmo character additivo encontrámos já na conductibilidade electrica equivalente.

II. *As reacções que geralmente se utilizam na analyse chimica passam-se entre os iões e não entre as moleculas.* A não ser que se tomem precauções muito especiaes, a maior parte das reacções passam-se em presença da agua; basta, em muitos casos, a presença do vapor aquoso da atmosphaera. Por outro lado, na maior parte das reacções, fórma-se agua.

Esta, pela sua acção *dissociante*, divide muitas moleculas nos seus *iões* e é entre estes que as reacções se passam ordinariamente.

A experiencia mostra que, para que um grande numero de reacções possam realizar-se, é indispensavel a presença da agua, o que prova a necessidade da acção dissociante deste dissolvente.

Podemos a este respeito citar alguns casos muito curiosos: O chloro bem secco póde dizer-se que não ataca os metaes; não tem acção, por exemplo, sobre o sodio em fusão.

Muitas substancias oxydaveis difficilmente reagem com o oxygenio secco; o phosphoro, por exemplo, bem isento de agua não arde no oxygenio bem secco.

O acido chlorhydrico secco não decompõe os carbonatos; não precipita o nitrato de prata em solução no ether ou na benzina; não tem acção sobre a tintura de tornesol.

O acido sulfhydrico bem secco entra muito difficilmente em reacção; não precipita, por exemplo, o chloreto mercurico em solução no alcool.

O acido chlorhydrico bem secco não reage com o gaz ammoniaco isento de agua.

O acido sulfurico sem agua não tem acção sobre o tornesol nem sobre o sodio metallico bem secco.

Estes e muitos outros factos da mesma ordem mostram de um modo decisivo que as moleculas pouca ou nenhuma actividade chimica manifestam; faltando a acção dissociante da agua, deixando de haver *iões* em liberdade, as reacções não se realizam.

Tambem se percebe porque, em geral, as reacções entre compostos organicos se realizam lentamente: taes substancias estão sempre fracamente dissociadas, ao contrario do que succede, em geral, aos compostos inorganicos.

Outros factos a que nos vamos referir mostram como as reacções se passam entre os iões.

O nitrato de prata é um reagente do chloro mas sómente quando elle se encontra sob a fórma de *ião*; porisso o nitrato de prata dá precipitado com os solutos dos chloretos metallicos mas não precipita os solutos dos chloratos e os dos hypochloritos.

Effectivamente, no caso dos chloratos o chloro não é *ião*; faz parte do anião (ClO^3); nos caso dos hypochloritos o chloro faz parte do anião (ClO).

Os saes soluveis de baryo dão precipitado com os sulfatos soluveis, cujo anião é (SO^4); não precipitam, porém, o sulfato acido de ethylo, cujo anião é ($\text{SO}^4\text{C}^2\text{H}^3$).

As reacções que se passam entre os iões dependem não só da *natureza* destes mas tambem das suas cargas electricas. Assim, por exemplo, o *ião* Hg^+ dos compostos mercurosos não tem as mesmas reacções do *ião* Hg^{++} dos compostos mercuricos, o qual possui uma carga electrica dupla da que existe no *ião* Hg^+ . Do mesmo modo, as reacções dos compostos ferrosos, em que o cathião é Fe^+ , são differentes das reacções dos compostos ferricos, em que o cathião é Fe^{++} .

Os ferrocyanetos não possuem as reacções dos saes de ferro e effectivamente o ferro naquelles compostos não é um *ião*; faz parte do anião (FeC^6N^6); tambem os ferricyanetos não teem as reacções dos saes de ferro, porque este metal não está sob a fórma de *ião* mas faz parte do anião (FeC^6N^6).

Por outro lado, as reacções dos ferrocyanetos são diferentes das dos ferricyanetos, apesar de nuns e noutros ter a mesma natureza o anião $\text{FeC}^{\text{CN}}^{\text{C}}$; a diferença de propriedades explica-se bem pela diferença das cargas electricas: o ião $(\text{FeC}^{\text{CN}}^{\text{C}})^{\text{IV}}$ dos ferrocyanetos tem uma carga negativa de $4 \times 96:500$ coulombs, ao passo que o anião $(\text{FeC}^{\text{CN}}^{\text{C}})^{\text{III}}$ dos ferricyanetos tem uma carga electrica negativa de $3 \times 96:500$ coulombs.

Os saes de manganio, em que este metal é o cathião, teem propriedades diferentes das dos manganatos e dos permanganatos, em que o manganio faz parte do anião $(\text{MnO}^{\text{C}})^{\text{II}}$ ou do anião $(\text{MnO}^{\text{C}})^{\text{I}}$.

As reacções dos manganatos são diferentes das dos permanganatos, apesar do anião ter a mesma composição nos dois casos; tal anião tem no primeiro caso uma carga electrica negativa dupla da que tem no segundo.

Factos da mesma natureza se observam com os saes de chromio, chromatos, etc.

III. *Côres dos solutos dos saes.* A côr constante dos solutos diluidos dos saes de um mesmo genero ou de uma dada especie é devida á côr do anião (constante, no primeiro caso) ou á do cathião (sempre o mesmo, no segundo caso).

Os solutos dos saes de nickel são verdes e os solutos dos saes de cobre são azues; o ião Ni^{C} é verde e o ião Cu^{C} é azul.

Os solutos dos permanganatos são roxos, porque esta é a côr do anião $(\text{MnO}^{\text{C}})^{\text{I}}$; os solutos dos manganatos são verdes, porque o anião $(\text{MnO}^{\text{C}})^{\text{II}}$ é verde.

Se os dois iões do sal são côrados, a côr do soluto é a resultante das duas côres dos iões.

Se o sal está pouco dissociado e se as suas moleculas são côradas, a côr do soluto resulta da mistura das côres das moleculas e dos iões.

A côr de um ião não depende só da sua natureza mas tambem da sua carga electrica; é o que se passa com o anião dos manganatos e com o dos permanganatos; como vimos, teem côres diferentes, como teem cargas electricas diferentes.

Tambem o ião Fe^{C} dos compostos ferrosos é verde e o ião Fe^{C} dos compostos ferricos é amarello. O ião $(\text{FeC}^{\text{CN}}^{\text{C}})^{\text{IV}}$ dos fer-

rocyanetos é amarello e o anião ($\text{FeC}^{\ominus}\text{N}^{\ominus}$)''' dos ferricyanetos é vermelho.

O exame ao espectroscopio mostra que os solutos dos saes que teem um ião commum côrado teem o mesmo espectro de absorpção. Assim são sensivelmente identicos os espectros de absorpção dos permanganatos de varios metaes.

IV. *Côres diferentes que o mesmo sal pôde apresentar, conforme está anhydro ou hidratado.* O mesmo sal apresenta muitas vezes côres diferentes, confôrme está anhydro ou hidratado. Assim o sulfato de cobre anhydro é branco; os crystaes de sulfato de cobre $\text{SO}^4\text{Cu}, 50\text{H}^2$ são azues.

O sulfato de cobre anhydro é constituido por *moleculas*, que são brancas; nos crystaes, a agua de crystallização dissocia um certo numero de moleculas e a côr azul do cathião Cu^{\cdot} torna-se apparente.

O chloreto cuprico em soluto muito concentrado é amarello; em soluto um tanto diluido é verde; em soluto muito diluido toma a côr azul.

Para explicar estes factos basta admittir que as moleculas deste sal são amarellas; como elle é pouco dissociavel, só em grande estado de diluição se torna patente a côr azul dos iões Cu^{\cdot} ; nos solutos menos diluidos, a mistura de moleculas amarellas e de iões azues dá a côr verde.

Se ao soluto muito diluido e azul se junta acido chlorhydrico, o excesso de iões Cl' presentes no liquido faz diminuir o grau de dissociação do sal, apparecendo a côr verde, devida á mistura de moleculas e iões.

Os saes de cobalto anhydros são azues, naturalmente, porque esta é a côr das suas moleculas; em soluto muito diluido predomina a côr de cravo do ião Co^{\cdot} .

V. *Reagentes indicadores.* A theoria da dissociação electrolytica explica muito bem as mudanças de côr que os *reagentes indicadores* apresentam, quando um soluto passa de acido a basico ou *vice-versa*.

Um *reagente indicador* é um acido ou uma base, que, pela dissociação, fornece um ião que não tem a côr da molecula.

A *phenolphtaleína*, por exemplo, tem a sua molecula constituida por um ião negativo complexo R' e pelo ião positivo H'. Comporta-se como um acido muito fraco e não é sensivelmente dissociada pela agua; as suas moleculas são incolores.

Em presença de uma base, a potassa, por exemplo, (OH)' + K', o cathião H' da phenolphtaleína combina-se com o anião (OH)' da base, para formar uma molecula (não dissociavel) de agua. O anião complexo R com o cathião K' da base fórma um sal, cujas moleculas ficam dissociadas; ficando assim separado o anião R', manifesta-se a sua côr vermelha. Juntando um acido AH este fornecerá, pela dissociação, os iões A' e H'; o ião H' irá unir-se ao anião R' da phenolphtaleína para formar uma molecula pouco dissociavel, incolor.

Deste modo a côr avermelhada que a phenolphtaleína apresenta em presença das bases e que desaparece em presença dos acidos, é a côr do seu anião complexo R'.

Para explicar a mudança da côr de *tintura de tornesol* em presença dos acidos, basta admittir que o sal lithmato de calcio, que existe no tornesol deriva do acido lithmico que é um acido fraco, praticamente indissociavel pela agua; o anião deste acido é azul e as suas moleculas são vermelhas.

Em presença das bases fórma-se um lithmato dissociavel e torna-se apparente a côr azul do anião do acido lithmico. Em presença de um acido, fórma-se o acido lithmico, cujas moleculas são vermelhas.

O anião do reagente indicador, que era vermelho, no caso da phenolphtaleína, é agora azul; a molecula que era incolor, no caso da phenolphtaleína, é agora vermelha.

O *methyl-orange* é tambem um reagente indicador de natureza acida; as suas moleculas são vermelhas e um tanto dissociaveis e o seu anião é amarello. Em presença dos acidos, o excesso de iões H' faz diminuir o grau de dissociação do methyl-orange, que se torna portanto mais vermelho. Em presença das bases, manifesta-se a côr amarella do anião.

A *cyanina* é um reagente indicador de natureza basica; figura como uma base fraca, pouco dissociavel, cujas moleculas são azues e cujo cathião complexo é incolor.

Em presença dos acidos fórma-se agora agua e um sal dis-

sociavel; não se observa coloração; juntando uma base, a combinação do oxhydrolo (OH)' com o cathião complexo da cyanina dá moléculas azues (pouco dissociaveis).

A phenolphtaleína não póde servir como reagente indicador, para uma determinação acidimetrica, quando se empregue uma base fraca, a ammonia, por exemplo.

A phenolphtaleína figura como um acido fraco, que daria com a base, logo que esta fosse em excesso, um sal; este, porém, sendo correspondente a acido e a base fracos, seria *hydrolysado* pela agua, isto é, separado em acido e base. Só depois de existir no soluto um *excesso consideravel da base* fraca, a hydrolysação é embaraçada, formando-se o sal cujas moléculas se dissociam, o que faz apparecer a côr vermelha do anião da phenolphtaleína.

Tambem a phenolphtaleína não póde ser empregada na analyse acidimetrica de um acido fraco ou de uma substancia que se comporte como tal (acido carbonico, phenol, etc.); neste caso o sal resultante do acido e da base empregada para o neutralizar é *hydrolysado*, ficando uma porção da base em liberdade, o que determina o apparecimento da côr vermelha do anião da phenolphtaleína, muito antes da neutralização; esta coloração vai-se accentuando, á medida que se aproxima a neutralização, sem que o momento em que esta se dá seja indicado nitidamente, como conviria.

O *methyl-orange* figura como um acido relativamente forte; os seus saes (mesmo correspondentes a bases fracas) não são sensivelmente *hydrolysados* e soffrem a dissociação electrolytica, apparecendo a côr amarella do anião, logo que a base (embora fraca) seja em muito pequeno excesso.

Um acido fraco, como o acido carbonico, não tem acção sobre o *methyl-orange*, porque esse acido pouco dissociavel fornece poucos iões H' e portanto não influe sensivelmente no grau de dissociação e portanto na côr do reagente indicador.

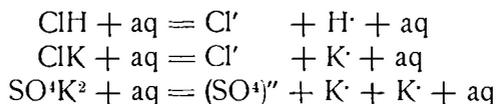
VI. *Fluorescencia*. A fluoresceína, em presença da agua, dissolve-se muito pouco, communicando ao liquido uma fraca fluorescencia.

A addição de uma base, a potassa, por exemplo, augmenta

consideravelmente a fluorescência do líquido. Como explicar este facto?

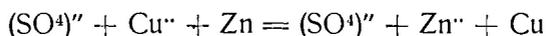
A fluorescência comporta-se como um ácido muito fraco, muito pouco dissociável pela água. Pela adição de uma base, forma-se um sal muito dissociável e a fluorescência, devida ao anião complexo da fluorescência, torna-se muito mais pronunciada.

VII. *Modos da formação dos iões.* Como se sabe, formam-se iões quando se dissolvem os electrolitos em uma quantidade suficiente de água :



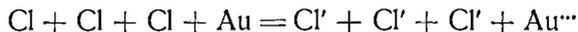
Ha, porém, outros processos de formação dos iões:

a) Deslocamento do metal de um sal por outro metal:

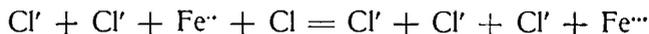


Tudo se reduz á transferencia da carga electrica do cobre para o zinco.

b) Um átomo de uma substância transforma-se em cathião, ao mesmo tempo que um átomo (ou mais) de outra substância se transforma em anião; é o que succede, por exemplo, quando se dissolve o ouro em água de chloro:



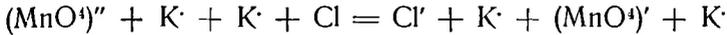
c) Um átomo de um elemento transforma-se em ião, ao mesmo tempo que augmenta a carga electrica de um ião já existente:



É um exemplo do que se chama em analyse uma *oxydção*.

Póde um ião perder uma parte da sua carga electrica, convertendo-se uma substância neutra em um ião com o mesmo ca-

racter electrico do primeiro; é o que succede quando, pela acção da agua de chloro, se transfórma um manganato em permanganato:



Quando um ião perde assim parte da sua carga electrica negativa, diz-se ainda que se effectua uma *oxydção*.

Veamos agora como a theoria da dissociação electrolytica explica perfeitamente alguns factos importantes da thermochimica.

VIII. *Lei de Hess ou lei da thermoneutralidade das soluções salinas*. Quando se misturam duas soluções salinas, sufficientemente diluidas, sem que da mistura resulte qualquer substancia insolúvel ou volatil, a experiencia prova que *não se observa phenomeno thermico algum*: não ha desenvolvimento nem absorpção de calor.

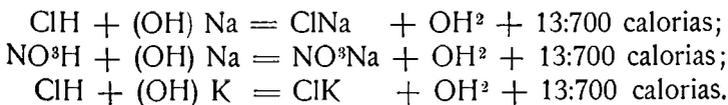
Esta lei, descoberta por HESS ha muito tempo, é facilmente explicavel pela hypothese de ARRHENIUS; ella é verdadeiramente uma consequencia desta hypothese.

Supponhâmos, por exemplo, que se misturam dois solutos diluidos, um de chloreto de sodio outro de sulfato de potassio.

Antes, como depois da mistura dos dois solutos, encontram-se separados os iões Cl' , Na , $(SO^4)''$, K' , K .

O facto de se misturarem os dois solutos não determinou, pois, alteração alguma no systema; não deve portanto observar-se qualquer phenomeno thermico.

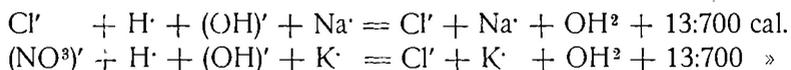
IX. *Constancia do calor de neutralização de um acido diluido por uma base diluida*. Quando se mistura um equivalente —gramma de um acido forte diluido com um equivalente—gramma de uma base forte diluida, o calor libertado é sempre o mesmo, qualquer que seja o acido ou a base:



Este facto tem uma explicação absolutamente satisfactoria, na hypothese da dissociação electrolytica; é uma consequencia dessa hypothese.

Effectivamente, as bases e os acidos fortes, em soluto sufficientemente diluido, estão completamente dissociados.

No acto da neutralização, o ião (OH)' da base e o ião H' do acido combinam-se para formar uma molecula de agua (não dissociavel); o sal fica dissociado:



O calor libertado em qualquer caso é o mesmo e assim se deve esperar, pois esse calor corresponde sempre á mesma reacção: reunião do ião (OH)' da base com o ião H' do acido para formar uma molecula de agua.

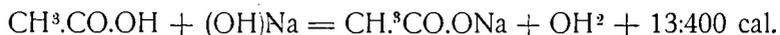
Podemos pois concluir que 13:700 calorias é o calor libertado na formação de uma molecula de agua, pela combinação daquelles dois iões.



Os restantes iões do acido e da base ficam separados depois da neutralização, como já o estavam antes.

Quando se trata de acidos fracos (como o acido acético, por exemplo) ou de bases fracas (como a ammonia, por exemplo), o calor de neutralização é differente de 13:700 calorias.

A razão é simples. Consideremos, por exemplo, a neutralização do acido acético diluido pela potassa caustica diluida; teremos:

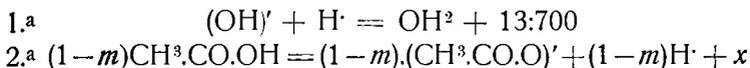


Em soluto diluido a base (OH)Na está totalmente dissociada nos seus iões (OH)' e Na'; o sal CH³.CO.ONa está tambem dividido nos seus iões (CH³.CO.O)' e Na'.

O acido acético, porém, está fracamente dissociado. Se fôr

m o seu grau de dissociação, o peso do acido não dissociado é $(1-m)$ $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{OH}$.

O phenomeno da neutralização corresponde agora a duas reacções diferentes:



sendo x o calor libertado nesta segunda reacção: dissociação de $(1-m)$ molecula-gramma de acido acético nos seus iões. O calor total libertado na neutralização será a somma $13:700 + x$; como a experiencia dá para o calor de neutralização o valor $13:400$, teremos: $13:700 + x = 13:400$; donde $x = -300$; isto é, a dissociação da parte do acido acético que em soluto diluido não estava dissociada absorve 300 calorías.

Se a dissociação do acido ou da base (incompletamente dissociados) liberta calor, obteremos um calor de neutralização superior a $13:700$ calorías.

Se o acido e a base estão incompletamente dissociados mas o sal resultante soffre a dissociação completa, podemos concluir que o calor de neutralização é a somma algebrica de três parcelas: uma é o calor $13:700$ calorías, resultante da combinação de $(\text{OH})'$ com $\text{H}\cdot$; a segunda a é o calor de dissociação do acido; a terceira b é o calor de dissociação da base.

Considerando dois acidos diferentes, neutralizados pela mesma base, os calores de neutralização terão os valores:

$$\begin{aligned} N &= a + b + 13:700; \\ N' &= a' + b + 13:700; \end{aligned}$$

a differença $N-N'$ é igual a $a-a'$, qualquer que seja a base.

Se considerarmos o mesmo acido, neutralizado por duas bases diferentes, teremos

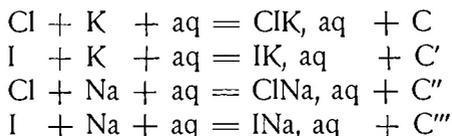
$$\begin{aligned} N &= a + b + 13:700 \\ N'' &= a + b' + 13:700; \end{aligned}$$

a differença $N-N''$ é constante e igual a $b-b'$, qualquer que seja o acido.

Concluimos, pois, que as diferenças dos calores de neutralização de dois ácidos pela mesma base é constante, qualquer que esta seja. Do mesmo modo, a diferença entre os calores de neutralização de duas bases pelo mesmo ácido é constante, qualquer que este seja.

Estas leis foram descobertas empiricamente ha muito tempo (Favre e Silbermann).

X. *Calores de formação dos saes dissolvidos.* Consideremos as equações da thermochimica que representam a formação (a partir dos elementos) do chloreto de potassio, do iodeto de potassio e dos dois saes correspondentes de sodio, em soluto diluido. Designando por C, C', C'', C''' os calores de formação, teremos:

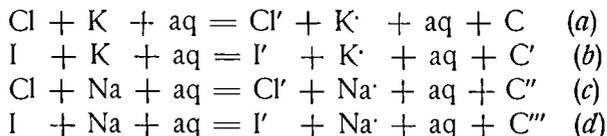


A experiencia mostra que é $\text{C} - \text{C}' = \text{C}'' - \text{C}'''$.

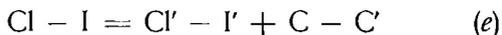
A diferença dos calores da formação de dois saes dissolvidos, tendo um ião commum, é constante e independente da natureza deste ião, quando os outros dois iões não variam.

Esta lei é, como vamos vêr, uma consequencia da theoria da dissociação electrolytica.

As quatro equações acima representadas podem escrever-se de outro modo, tendo em vista a hypothese de ARRHENIUS:



Subtraindo, membro a membro, as equações (a) e (b), teremos:



Subtraindo, membro a membro, as equações (c) e (d), teremos:

$$Cl - I = Cl' - I' + C'' - C''' \quad (f)$$

Das equações (e) e (f) conclue-se:

$$C - C' = C'' - C'''$$

Exemplos:

Calor de formação do sulfato de zinco dissolvido	248:500°
» » » » cobre »	198:400°
» » chloreto de zinco »	112:800°
» » » cuprico »	62:700°

A differença dos dois primeiros é 50:100.

» » » » ultimos é 50:100.

Calor de formação do sulfato de magnésio	322:600°
» » » » cobre	198:400°
» » do azotato » magnésio	206:300°
» » » » cobre	82:300°

A differença dos dois primeiros é 124:200.

» » » » ultimos é 124:000.

Algumas objecções feitas á hypothese de ARRHENIUS

I. Custa a comprehender que os compostos que são dissociados pela agua sejam exactamente os que resultam da união de componentes que tem entre si grande affinidade; é o que se passa com o acido chlorhydrico, o chloreto de sodio, etc.

A esta objecção responde OSTWALD que não deve confundir-se a *actividade* com que duas substancias reagem entre si com a *estabilidade* do composto resultante dessa reacção.

O carbono e o hydrogenio, por exemplo, reagem com bem *pouca actividade*; é necessario o concurso poderoso do arco voltaico para os combinar; em compensação, a *estabilidade* de muitos hydrocarbonetos é consideravel.

Pelo contrario, o chloro e o hydrogenio reagem com *grande actividade*, para formar o acido chlorhydrico; a *estabilidade*

deste composto não é, porém, muito consideravel, como se reconhece pela facilidade com que o zinco, por exemplo, consegue separar o chloro do hydrogenio.

II. Não se comprehende como os productos da dissociação electrolytica podem estar em presença um do outro e em presença da agua, sem reagirem entre si e com este liquido.

Assim, por exemplo, como pôde admittir-se que em um soluto de chloreto de sodio, o chloro e o sodio estejam separados sem se combinarem e sem que um e outro reajam com a agua?

Esta objecção tambem não tem fundamento. Não devemos querer encontrar nos *iões* do sodio e do chloro, *carregados de enormes cargas electricas*, as propriedades que habitualmente observamos no sodio e no chloro, no seu estado ordinario, quando são constituídos por aggregados de moleculas.

Sob a fórmula de *iões*, os elementos apresentam-se, por assim dizer, em um estado allotropico muito especial, em que as propriedades podem ser completamente differentes das que elles possuem no estado ordinario.

III. Se os *iões* estão separados, porque não podemos demonstrar experimentalmente esse facto?

Algumas experiencias teem mostrado a existencia dos *iões* livres no soluto aquoso de um electrolyto.

Em dois copos A e B deite-se um soluto de chloreto de potassio, por exemplo, e estabeleça-se a communicação entre os dois liquidos, por meio de um tubo, em fórmula de V invertido, cheio do mesmo soluto.

Do copo A approxime-se um conductor carregado de electricidade negativa; o liquido do copo A adquire a electricidade positiva; o do copo B ficará electrizado negativamente. O primeiro liquido deve ter um excesso de *cathiões* K^+ e o segundo deve ter um excesso de *aniões* Cl^- .

Se tirarmos o tubo de communicação entre os dois copos e se, por meio de um fio metallico, ligarmos com a terra o liquido do copo A, o excesso de *cathiões* que ahi existem passarão ao estado neutro e reagirão sobre a agua, desenvolvendo-se uma pequenissima quantidade de hydrogenio.

Esta experiencia realizada por OSTWALD foi vantajosamente modificada pelo mesmo professor, juntamente com o professor NERNST, por fórma a poder verificar, por um processo de grande sensibilidade, a libertação de hydrogenio, embora em pequenissima quantidade, correspondente ao emprego de um condensador de dimensões ordinarias.

O primeiro congresso internacional para a repressão das fraudes dos productos alimentares e pharmaceuticos

(Genebra 1908)

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

(Concluido de p. 13-5.º anno)

V

Assim como era preciso proteger o commercio dos generos alimenticios da influencia nefasta da fraude, tambem pareceu aos organisadores do congresso que era indispensavel acautelar os productos pharmaceuticos—materias primas e productos chimicos—, assim como as aguas naturaes—de meza ou mineraes— contra substituições fraudulentas por productos de menos valor ou por aguas artificialmente mineralisadas ou gazeificadas.

Sobre este assumpto apresentou a commissão franceza de productos pharmaceuticos e aguas naturaes, presidida pelo snr. PERROT, professor de materia medica na Escola Superior de Pharmacia de Paris, um extenso relatorio, que foi apreciado pelo congresso na sua ultima sessão plenaria de 12 de setembro.

Productos pharmaceuticos

Ahi, o nosso collega, snr. DR. PONTE E SOUSA, da Escola de Pharmacia de Lisboa, expôz que lhe parecia desnecessario occupar-se o congresso da definição dos medicamentos usados em pharmacia, pois que cada nação possui a sua pharmacopêa offi-

cial, reguladora do assumpto; que antes cumpriria estudar os assumptos referentes ás chamadas especialidades pharmaceuticas, que davam origem a muitos abusos.—O snr. Prof. PERROT declarou egualmente que houvera um mal entendido na secção de pharmacia, apresentando em seu trabalho os caracteres de pureza de alguns medicamentos.

Com o fim de coordenar os esforços e chegar á elaboração de um estudo util, apresentou uma proposta d'adiamento, que foi approvada, e o programma dos estudos a realizar no que respeita ás materias primas ou productos chimicos de drogaria, e que é do theor seguinte:

1.º *que a meza da Cruz Branca, attendendo a que são muitos os productos a examinar, elabore immediatamente uma lista das materias primas ou productos chimicos, cuja definição seja discutida e votada no proximo congresso;*

2.º *que o trabalho da secção seja strictamente limitado ás materias primas e aos productos chimicos de drogaria, excluindo os medicamentos compostos, cuja preparação e venda são regidos em cada paiz pelas leis e regulamentos sobre o exercicio da pharmacia;*

3.º *que na elaboração da lista pedida acima se tenham em consideração os trabalhos já consideraveis apresentados pela delegação franceza, fazendo figurar estes productos n'essa mesma lista;*

4.º *que para evitar a repetição de todo o mal entendido, se dê a maior publicidade junto dos grupos interessados das diversas nações chamados a cooperar na obra da sociedade da Cruz Branca.*

Oleos essenciaes

A mesma commissão apresentou tambem um relatorio sobre as essenciaes. Confessa o snr. PERROT que sentira as difficuldades em fixar definições, acompanhadas de caracteres sufficientemente precisos para estabelecer a sua origem e pureza, e sobre tudo por este motivo lamentou que a abstenção, certamente de momento, das outras nações não permittisse começar d'um modo

util no congresso a discussão das observações do relatório apresentado pela delegação franceza.

Entretanto, por proposta do snr. PILLET, foi assente a definição do termo *oleo essencial*, e regeitou-se a palavra *essencia*, não obstante ser adoptada por diversas pharmacopêas, attendendo sobretudo a que este ultimo termo designa no grande publico productos diversos, muitos dos quaes não tem relações senão longinquas com os oleos essenciaes extrahidos dos vegetaes, como são a essencia mineral (do petroleo) e as essenciaes artificiaes de origem chimica.

E assim, depois de breve discussão, foi adoptada a definição seguinte :

OLEOS ESSENCIAES. — *Os oleos essenciaes são o producto exclusivo da extracção dos principios aromaticos contidos nas substancias de origem vegetal de que tem o nome.*

Em sessão, decidiu-se não discutir os termos do relatório ácerca das duas essenciaes—de aniz e de sandalo—, que haviam sido estudadas pela delegação franceza; mas trocaram-se impressões sobre a necessidade de um entendimento internacional para a fixação dos caracteres especificos dos oleos essenciaes mais usados. Esta necessidade impõe-se, pois que as proprias Pharmacopêas não estão em tal pouto de accordo.

Isto não surprehende, porque os caracteres das essenciaes variam muito conforme a origem geographica, as condições de cultura e as especies ou variedades de plantas que se empregam para a sua extracção. Veja-se, por exemplo, o que se dá com a essencia de terebinthina e de ortelã-pimenta.

Resolveu, porém, o congresso sobre os productos commerciaes destinados a aromatizar os productos alimentares e diversos licores, productos conhecidos pelo nome de *essencias de fructos*.

São uns extrahidos dos vegetaes, outros constituem misturas de substancias vegetaes ou de compostos chemicos, ou são emfim dissoluções de perfumes artificiaes, obtidos por synthese.

Sob proposta do snr. PILLET, foi adoptada a definição seguinte :

ESSENCIAS DE FRUCTOS. — *Os productos chamados essenciaes de fructos são exclusivamente compostos de substancias tiradas dos vegetaes de que tem o nome, dissolvidos ou não no alcool.*

Quando haja uma mistura de muitas substancias vegetaes, a essencia de fructos chamar-se-ha composta, e terá o nome do producto dominante.

Quando ua preparação intervierem, mesmo parcialmente, productos chimicos artificiaes, os productos obtidos serão denominados essencias artificiaes de fructos (1).

Gelo e aguas naturaes

Ainda a mesma delegação franceza se occupava no seu trabalho das *aguas naturaes*.

A delegação suissa, em proposta preliminar, submettêra á apreciação do congresso se se devia considerar o gelo como alimento e a proposta foi approvada, apoz pequena discussão.

GELO.—No commercio ha duas especies de gelo:

a) O *gelo fabricado* chamado *artificial*, proveniente de fabricas cuja installação é sujeita á auctorisação dos governos, e em que os fabricantes são sempre sujeitos a empregar para o fabrico d'este gelo *agua propria para a alimentação publica*.

b) O *gelo natural*, que é recolhido nos rios, canaes, lagos, etc., e que contém forçosamente todos os germens existentes na agua de que provém.

Só o gelo fabricado ou artificial póde ser definido como alimento puro.

A definição adoptada para aguas naturaes foi a seguinte:

AGUAS NATURAES.—*As aguas naturaes, sob o ponto de vista commercial, são aquellas que são guardadas no local d'origem, e taes como sahem do solo, nos mesmos recipientes em que são entregues ao consumidor.*

Os trabalhos de captagem d'uma agua não devem, em caso algum, modificar a sua composição; a canalisação estanque, a elevação mecanica, o aprovisionamento n'um reservatorio hermeticamente fechado, estabelecido sobre as nascentes de fraco caudal, *não modificam o caracter da agua.*

(1) O sr. PERROT publicou no numero de outubro de 1908 do *Bulletin scientifique et industriel de la Maison Roure-Bertrand fils* uma interessante noticia sobre esta secção do congresso.

As manipulações que podem ser considerados como não alterando o caracter natural da agua são: *a)* a gazeificação pelo gaz natural da agua, extrahido na origem; *b)* a precipitação natural espontanea de certos elementos e a sua separação por decantação nos reservatorios fechados estabelecidos no logar de origem da agua.

Toda a manipulação deverá ser visivelmente indicada na etiqueta fixa sobre o recipiente, entregue ao consumidor.

Assim as aguas nas quaes se introduziu acido carbonico não podem ser vendidas como aguas naturaes, mas só com a designação de *aguas gazeificadas ou de aguas artificialmente mineralizadas.*

Aguas mineraes

AGUAS MINERAES.—Foram tambem definidas as *aguas mineraes*, incluindo-se na definação a clausula de não serem contaminadas, clausula que, *à fortiori*, segundo o meu entender, deveria tambem figurar na definição de *aguas naturaes* do commercio.

VI

Muitas pessoas receavam que no congresso se não chegasse a um accôrdo, desde que os productores, por vezes norteados por espirito differente, eram chamados a dar o seu parecer sobre o que era o alimento puro; e que, porisso, esta primeira tentativa de entendimento internacional fosse um desastre. Não aconteceu, felizmente, assim; póde affoitamente affirmar-se que o congresso teve um exito completo, bastando ter em vista a grande lista de definições adoptadas, que se referem á quasi totalidade dos productos alimenticios. Muito se trabalhou, e com acerto e methodo, a ponto de que as decisões foram tomadas por grandes maiorias, e algumas até por unanimidade.

Póde dizer-se que se chegou no congresso á definição internacional do *alimento puro*, não só com o consentimento, mas com o assentimento e collaboração do commercio honesto.

Ha mais ainda, como judiciosamente observou alguém: mostrou-se não só que era possivel a organisação internacional da

repressão da fraude, como também a sua necessidade; porque o commercio honesto comprehendeu á evidencia que para elle havia um perigo vital em não reagir contra as praticas fraudulentas, e que d'ora em diante deveria associar os seus esforços aos dos que, perseguindo os falsificadores, tinham especialmente em vista proteger a saude publica.

Este resultado não é sem importancia, e mostra que felizmente todo o commercio não vive da fraude, como erradamente se propala em toda a parte: o commercio fraudulento é a excepção, não é a regra.

Viu-se até, com grande satisfação dos hygienistas e chimicos, que elle se associou com a maior espontaneidade ás duas medidas fundamentaes que foram assentes: 1.^a garantia absoluta dos nomes de origem e procedencia; 2.^a designação clara e explicita de toda a addição ou manipulação que altere o alimento puro.

Não se deve, desde já, attribuir character definitivo ás definições accites pelo congresso, em que foram principalmente ouvidos os commerciantes, productores e industriaes. Foi explicito n'esse ponto o delegado suiso que declarou limitar-se, em nome do seu paiz, a tomar nota das decisões adoptadas, reservando-se o direito de as apreciar de novo nos futuros congressos.

É, de facto, indispensavel ainda discutir a questão das manipulações licitas, no proximo congresso de Paris, e ouvir também os hygienistas, que devem pronunciar-se sobre o assumpto.

Mas o trabalho feito é, em verdade, uma base importante para as discussões ulteriores; e a clareza, precisão e sufficiencia das definições parece tal, que no seu conjuncto, terão certamente de ser adoptadas taes quaes.

VII

Não houve tempo, como já expuz, para debater o thema das manipulações e tratamentos licitos na preparação dos generos alimenticios. Mas os congressistas foram convidados a elaborar as listas das manipulações licitas.

Como representante do commercio leal dos vinhos portu- guezes deixei as seguintes, que foram préviamente estudadas e apreciadas na «Commissão technica dos methodos chimicos ana- lyticòs», em suas sessões de 17 d'agosto e de 1 de setembro de 1908:

«1.º «A aguardentação (*suralcoolisage*) dos vinhos do Porto até ao limite de 22º C. é um tratamento licito indispensavel, e em harmonia com os processos technologicos correntes e tradicionaes da sua preparação.

«2.º Para a preparação de alguns vinhos do Porto, o trata- mento pelas *geropigas* é uma pratica licita. As *geropigas* portu- guezas são vinhos doces, nem cozidos, nem concentrados, cuja fermentação foi suspensa por meio da addição d'alcool a 78º C. (10º TESSA).

«3.º A addição de saccharose aos vinhos espumosos, aos ver- muthos e aos mostos assucarados para a preparação das *geropi- gas* é tolerada. Podem-se empregar para o mesmo fim os mostos concentrados e o assucar procedente das uvas.

«4.º A sulfuração dos vinhos por meio do acido sulfuroso SO² (gazoso ou liquefeito), dos bisulfitos ou dos metassulfitos até á dóse de 200 mgr. de anhydrido sulfuroso por litro, é tolerada. Este limite, nos vinhos brancos doces, poderá ser elevado até 350 mgr. por litro».

Alguem pensará que se commette uma imprudencia ao apre- sentar, perante o publico, os tratamentos necessarios e licitos na preparação dos generos alimentares.

A esses direi com o snr. ROUX: «Nada de receios n'esta espe- cie! o futuro é do commercio honesto. Nada de duradouro se pôde fundar senão sobre a verdade! Não haja receios pueris. Ho- je é mais do que nunca indispensavel emprehender a educação do publico e dissipar prevenções.

«E o publico, porque tambem é preciso ter em conta a sua opinião, reconhecerá depois que os mais honrados e os mais dignos são os que não tiverem hesitado em vir expôr e defender as praticas compatíveis com a mais estricta lealdade, innocentes para a saude, e, além d'isso, pela maior parte, consagradas por uso secular».

VIII

Na sessão do encerramento os representantes das diversas nações mostraram quanto se achavam agradavelmente impressionados com a organização e os resultados do congresso.

Pediram a palavra, entre outros, os snrs. GAUTIER (França), ERTHEILER (Allemanha), TAIROFF (Russia), WIJSMAN (Hollanda), TORTELLI (Italia), HILBORN (Brazil), etc.

O auctor d'estas linhas, como representante de Portugal, manifestou as mesmas gratas impressões quando, depois do snr. ERTHEILER, proferiu a seguinte allocução, acolhida pela assembleia com benevolencia:

«MEUS SENHORES:—Associo-me ao agradecimento muito caloroso do meu collega allemão á nação suissa, e a esta cidade de Genebra, pelo acolhimento tão amavel e affectuoso que nos fez.

«O successo d'este congresso é, em grande parte, devido á incessante e intelligente actividade do seu *comité* organisador: á solicitude do snr. CH. VUILLE, Presidente da Sociedade universal da Cruz Branca, que tanto nos obsequiou e distinguiu; á do snr. DUNANT, de que acabamos de ouvir as encantadoras palavras com que nos fez as suas despedidas; e ao nosso infatigavel e sympathico secretario geral, o snr. ROBERT FAZY, que n'um curto lapso de tempo, desde que a ideia do congresso germinou até ao momento actual, revelou qualidades excellentes de organisador d'estas assembleias, onde é preciso providenciar a respeito de tudo, e dar boas soluções a todos os incidentes. A estes senhores testemunho a expressão do meu reconhecimento, que será, por certo, partilhado por todos os meus collegas.

«Seja-me licito juntar a estas homenagens dois nomes queridos, dois congressistas eminentes, com os quaes mantive relações mais estreitas.

«Em primeiro logar é o snr. Prof. ARMAND GAUTIER, que todos nós ouvimos com o respeito e attenção devidos á sua grande auctoridade, e que me deu, durante as nossas sessões, signaes tão vivos de uma alta sympathia e estima, pelas quaes me sinto feliz em lhe render publicamente o meu inteiro reconhecimento. Que elle me consinta juntar hoje o seu nome aos dos dois mes-

tres venerandos, MARCELIN BERTHELOT e CH. FRIEDEL, que outr'ora vieram a esta mesma cidade, e a que me referi como amigos meus na nossa sessão de abertura.

«Devo fallar-vos tambem do meu velho amigo, o snr. EUGENIO ROUX, nosso relator geral. Com elle tenho mantido relações de amizade ha 25 annos, epocha já longinqua em que visitei o Laboratorio Municipal de Paris, onde elle era então um dos chimicos mais activos e intelligentes. N'este congresso desempenhou um papel primacial, não só pelo seu saber profissional, mas tambem pela serenidade dos seus juizos e apreciações, e até da sua palavra, e pela amenidade que trazia a todas as discussões, por vezes tão vivas, a que assistimos. Receba, pois, n'esta sessão publica, a expressão da minha profunda sympathia e do meu agradecimento.

«E, emfim, não devo passar em silencio o homem amavel e modesto que tanto ajudou os organisadores d'este congresso, e que vimos sempre na brecha, recolhendo solicitamente todas as nossas palavras e as nossas discussões e ajudando-nos a todos com a simplicidade das pessoas prestadias — uma verdadeira abelha obreira d'este congresso. Todos vós adivinhaes que me refiro ao snr. CH. FRANCHE, meu amigo, e director da *Revue internationale des falsifications*. Que elle receba as minhas despedidas muito affectuosas!»

Federação internacional de leitaria

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

A *Federação internacional de leitaria* foi creada em 1903 pelo primeiro congresso internacional de leitaria.

A Federação tem por fim o desenvolvimento universal dos interesses scientificos e technicos da industria leiteira, especialmente: 1.º impulsionando os progressos scientificos da industria leiteira pela apresentação, para estudo, das questões relativas á technica leiteira sob seus diversos aspectos; 2.º tomando a iniciativa de propaganda em favor das medidas legislativas para assegurar a regularidade do commercio dos productos de leitaria.

A Federação não procura ingerir-se nas questões relativas ao regime economico dos diversos paizes.

Para conseguir os seus fins, a Federação emprega os meios seguintes:

1.º—A organização de congressos internacionaes de leitaria, que se reunirão successivamente em diversos paizes, e em que se discutirão os problemas leiteiros d'actualidade;

2.º—A iniciativa junto dos governos para provocar convenções internacionaes, e especialmente para resolver ácerca das medidas a decretar nos diversos paizes a fim de obstar á fraude e de assegurar a hygiene dos productos;

3.º—A organização d'exposições internacionaes leiteiras, annexas aos congressos;

4.º—A recompensa das obras mais meritorias sob o ponto de vista dos seus effeitos sobre os progressos da industria leiteira;

5.º—O estabelecimento, nos principaes centros de venda, e sob a direcção da Federação, de commissões especiaes de informações encarregadas de esclarecer o mercado internacional sobre as condições das transacções.

6.º—A publicação de um boletim destinado a pôr os membros ao corrente dos actos da Federação e eventualmente a publicação de uma revista dando conta das descobertas, progressos realísados, curso e informações diversas relativas ao mercado internacional.

Como se vê, os fins que se propõe e os meios de que emprega são de natureza a trazer um grande contingente para os progressos da leitaria.

Em 1907 achavam-se já representados na meza permanente da Federação 16 nações, tendo 14 estabelecido *comités* nacionaes. São a Allemanha, Austria, Belgica, Estados Unidos, Italia, Hollanda, Republica Argentina, Suecia, a que se seguiram a Dinamarca, Hespanha, França, Inglaterra, Hungria e Suissa.

No ultimo congresso de leitaria e oleicultura realísado em Lisboa no anno de 1905 os problemas da leitaria foram tratados com muita largueza e desenvolvimento, e é bem de crer que o nosso paiz lucre em associar-se aos outros no progresso da leitaria, para o que lhe não faltam competencias e meios d'acção.

Temos, pois, a honra de convidar as nossas associações agrícolas e os nossos agronomos a constituírem um *comité* nacional, que faça parte da Federação.

A sede da Associação é em Bruxellas, rua David Desvachez, 23. O secretario geral da Federação, a quem deve ser dirigida toda a correspondencia, é um homem de sciencia de grande auctoridade e respeitabilidade, que foi nosso collega no Congresso de Genebra—snr. L. GODOELST, professor na Escola de Medicina Veterinaria do Estado, em Bruxellas.

Sob os auspícios da Federação tem-se publicado uma interessante revista, intitulada—*Revue générale du lait*,—de que temos presente o n.º 2 do vol. VII, de 15 de julho de 1908, que nos offereceu o snr. GODOELST; ahí encontramos memorias interessantes e noticias bibliographicas sobre assumptos de leitaria.

Bibliographia

GIRIBALDO (D.).—**Table para la conversion de los grados alcoholicos de los vinos en alcool em peso por litro.**—Montevideo, 1904; 1 op. de 8 p. (Extracto da *Revista del centro farmacéutico uruguayo*, n.º IV, t. XV, ano XVI).—O auctor, professor de chimica analytica na Faculdade de Medicina de Montevideo, chama a attenção para um erro que se encontra na 2.ª edição do livro de GIRARD e DUPRÉ, *Analyse des matières alimentaires*, p. 162; e que já se notava nos *Documents sur les falsifications des matières alimentaires et sur les travaux du laboratoire municipal*, 2.º Rapport; Paris, 1885, p. 107;—erro que consiste em applicar a formula

$$P = v \times \frac{D}{d}$$

em que v representa o grau alcoolico centesimal; d a densidade da mistura de alcool e de agua procedente da destillação de um vinho, levada pela diluição com agua ao volume do vinho; e D a densidade do alcool absoluto—para passar do alcool em volume para o alcool em peso, ou peso de alcool em 100 gr. de *vinho*.

Tal não pôde ser, porque d é densidade da mistura do alcohol e da agua, e não a do vinho, que pôde variar em largos limites para a mesma força alcoolica. A tabella, pois, dos citados livros deve ser tida como sem sentido.

O que na pratica se faz muitas vezes é passar do *volume do alcohol* existente em 100 c^3 de vinho (grau centesimal) para o *peso de alcohol* existente ou em 100 c^3 ou em $1:000 \text{ c}^3$; e o auctor indica a formula

$$P^0/_{00} = v \times (D \times 10)$$

para avaliar o *peso do alcohol existente n'um litro de vinho*, sendo D a densidade do alcohol absoluto referido a 15° , em referencia a da agua á mesma temperatura, densidade que é $0,79366$.

N'essa conformidade, apresenta uma tabella, que permite evitar os calculos, e que abrange as forças alcoolicas expressas em unidades e decimos de grau desde $5^\circ,0$ até $24^\circ,9$.

Devemos consignar que a tabella de WINDISCH (*Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines*; Berlim, 1896, p. 333-337), que as instrucções officiaes portuguezas adoptaram (*Trabalhos da commissão encarregada do estudo e unificação dos methodos de analyse dos vinhos, azeites e vinagres*, a que se refere a Portaria de 31 de agosto de 1901; Lisboa, 1903, p. 90-93), indicam a correspondencia do alcohol por 100 c^3 em volume, com o peso em grammas de alcohol no mesmo volume de vinho; e que basta multiplicar os numeros áquella ultima tabella por 10 para passar para o peso do alcohol por litro.

A tabella official em questão, que é mais pormenorizada que a do auctor, deveria ser de preferencia empregada, para evitar divergencias, que, diga-se a verdade, são pequenas, nas applicações para a relação *alcohol-extracto*, em casos fiscaes. F. S.

Revista dos jornaes

ALBERT LEVY.—**Analyse de aguas meteoricas.**—O auctor descreve os methodos empregados para a analyse das aguas meteoricas, em que se determina: *Residuo secco, acido sulfurico, cal,*

chloro, azotos (ammoniacal, nitroso, nitrico), acido carbonico combinado, materia organica, aldehyde formico. (*Ann. de l'Observatoire de Montsouris*, tomo VII, já citado).

MIQUEL E MOUCHET — **Novas observações sobre os filtros d'areia não submergidos (Nouvelles remarques sur les filtres à sable non submergée).** — Com filtros de areia não submersa de 1^m,20 de altura, obtem-se a purificação de aguas muito inquinadas.

Os auctores concluem, n'esta extensa memoria, o seu estudo iniciado no tomo VI, p. 60, dos *Annales de l'Observatoire de Montsouris*.

O problema da purificação mecanica das aguas de nascente e de aguas impuras póde julgar-se resolvido de modo satisfactorio.

Artigo é este que deve ser lido na integra pelas pessoas a quem o assumpto interessa. — (*Ann. de l'Observatoire de Montsouris*, t. VII, 1906, p. 82-118).

Vicente Barbosa du Bocage, D. Carlos I, Nery Delgado. — É-nos grato consignar que no *Anuario de la Real Academia de ciencias exactas, fisicas e naturales*, de 1909, ultimamente publicado, o seu secretario, o snr. F. P. ARRELLAGA, presta uma honrosa homenagem como naturalistas aos tres homens de sciencia cuja perda a patria portugueza deplora.

(Citado *Anuario*, p. 145-165).

Marcelin Berthelot. — Em 3 de outubro do anno de 1908 celebrou-se no grande amphitheatro da Sorbonne uma solemne reunião, presidida pelo snr. LÉON BOURGEOIS, que declarou aberta a subscrição internacional para levantar um monumento em Paris em honra de BERTHELOT. Os discursos pronunciados por essa occasião pelos snrs. BOURGEOIS e R. POINCARÉ foram muito eloquentes e pozeram em foco a obra scientifica do grande chimico francez.

A *Revue scientifique*, de 10 de outubro de 1908, p. 474-476, insere alguns trechos d'elles.

Variedades

A política dos tratados do commercio. Um plano nacional.

— Precedendo a parte essencial do discurso proferido no Porto pelo actual ministro dos negocios estrangeiros no Porto, em 20 de dezembro ultimo, fallo preceder o *Portugal Agricola* das seguintes palavras, ás quaes nos associamos como homenagem devida :

«No importante e largo discurso proferido no Porto por occasião do banquete que allí lhe offereceram os representantes de agricultura, a proposito da assignatura do tratado de commercio com a Allemanha, o snr. conselheiro WENCESLAU DE LIMA expoz um verdadeiro plano nacional de politica economica, notabilissimo pelo seu valor intrinseco, e ainda mais pelo destaque em que o colloca a misera hora de politiquice em que foi exposto, misera pela mesquinhez e egoismo do ponto de vista com que foi provocada, misera pela absoluta ausencia de intuitos patrioticos praticos, modernos, illuminados pela luz fecunda das novas doutrinas que lá fóra guiam e orientam as nações.

«O *Portugal Agricola*, que sempre tem pugnado pela iniciação da politica economica e social no governo do Estado, atravez de *todas* as situações partidarias, não póde deixar de prestar homenagem ao homem que a encetou finalmente com a lei das sobretaxas, que permittiu o encerramento do tratado de commercio com a Allemanha e o começo de negociações com a Inglaterra e com a França, sem falarmos já em documentos da mesma categoria, mas de menor importancia, como é o da Noruega.

«E presta-lhe essa homenagem em occasião que bem demonstra o desinteresse pessoal—por assim dizer—com que o faz, pois é justamente na occorrença da politica politicante lhe pretender retirar a pasta pela qual estava passando a defeza dos interesses vitaes do paiz.

«O nosso preito é assim tambem um protesto no qual, estamos certos, sômos acompanhados por todos que acima dos caprichos dos partidos politicos põem os interesses da patria.

«Publicamos a parte essencial do discurso, a que nos referimos, do emnente estadista a quem Portugal deve o acto de mais alcance nacional que de ha muitos annos se lobriga no esteril, ou talvez nefasto, meio da publica governação por velhos processos e ronceiros methodos».

(Do *Portugal Agricola*, 20.º anno, n.º 1, de 1 de janeiro de 1909, p. 3 a 4).

Do modo de fazer o melhor vinho moscatel.—Eis aqui como FERREIRA TEIXEIRA GYRÃO aconselhava no seu *Tratado theorico e pratico da agricultura da vinha*, etc., impresso em 1822, como se devia fazer o vinho moscatel (p. 160-161):

«Para que este vinho saia bom, é necessario escolher os moscateis de sitio bom, e bem maduros, tendo a cautela de desfolhar as videiras todas (á excepção das varas da poda), e deixar as uvas expostas ao sol por oito ou nove dias, para avelarem alguma coisa.

«Depois de colhidas, e conduzidas ao lagar se lhe dá um ligeiro piso, e se desengação inteiramente.

«Depois ajunta-se-lhe assucar mascavado na dose já sabida de arroba por pipa, e se pisão e deixão fermentar alguma cousa, mas pouco; e logo com casca e tudo se devem lançar á vasilha, ajuntando a esta outra tanta quantidade de vinho branco bom, de *gouveio*, *malvasia* e *agudenhô*.

«Logo que este vinho esteja limpo, se lhe ajunta a aguardente de 10^o muito boa, na dose de almude por pipa, e lançada na fórmula já dita, isto é, pouco a pouco.

«Como o cheiro agradável do moscatel está nas cascas, só por este meio se lhe communica bem, e como este vinho de si é frouxo, por isso a lota de vinho forte e espirituoso lhe convém.

«A razão de lhe dar pouca fervura no lagar é afim de ficar mais delicado, e mais fragrante.

«Nós temos feito, e fazemos vinho de moscatel por este modo, tão bom que é estimado e gabado por quantos o provão, e, do que temos vendido, já sabemos tem chegado ás mais lautas mezas».

Na interessante *Revista* do nosso amigo sr. DUARTE D'OLIVEIRA, intitulada *Vinhas e vinhos*, publicado em *O Commercio do Porto* de 19 de agosto de 1900, esta mesma doutrina é desenvolvida com a proficiencia do seu auctor. Aqui transcrevemos as suas palavras:

«Os que introduzem assucar nos vinhos do Douro não praticam uma sophisticação, porquanto vão dar-lhe, quando é preciso, aquillo que lhes falta. E é necessario não confundir adulteração, segundo a significação restricta da palavra legista, com aperfeiçoamento, ou complemento aos dons naturaes do vinho. O vinho não nasce feito; faz-se.

«A saccharose é tradicionalmente empregada na vinificação do Douro, embora mais ou menos encobertamente. Em 1856, ANTONIO GYRÃO, que era um perfeito portuense de bem, e uma auctoridade scientifica no meio em que vivia, escrevia com todo o desassombro:

«O deitar assucar no mosto não é cousa nova entre nós; e até no Douro é vulgar; se na uva falta assucar, a arte fornece-lhe esse elemento».

O emprego judicioso de saccharose para o fabrico dos vinhos licorosos e para correcção dos mostos dos vinhos de pasto nunca foi considerado como fraude; o alongal-os, ou adelgaçal-os, *abusando* do assucar, isso sim, é que deve ser prohibido; e para estudar estas fraudes é que se instituem os serviços da fiscalisação dos generos alimenticios. F. S.

Pesos atomicos. — O relatorio que precede a tabella dos pesos atomicos internacionaes para 1909 está publicado no *Bull. Soc. chim. de France*, de 5 de janeiro do corrente anno e em outros periodicos de chimica.

Vê-se que algumas modificações foram introduzidas nos pesos atomicos do chloro, enxofre, tellurio, chumbo, radio, etc.

O peso atomico do Europio foi determinado por JANTSCH (*C. R.*, t. 146, p. 473).

URBAIN e AUER VON WELSBACH, por trabalhos simultaneos, mas inde-

pendentes, mostraram que o antigo YTTERRIO era uma mistura de dois elementos; URBAIN chamou aos dois elementos *Neoytterbio* e *Lutecio*; e WELSBACH, *Alderabanio* e *Cassiopeio*. Como a prioridade é de URBAIN, a sua nomenclatura foi adoptada pela comissão.

PESOS ATOMICOS INTERNACIONAES PARA 1909

(OXYGENIO = 16)

Corpos simples	Symbolos	Peso atomico	Corpos simples	Symbolos	Peso atomico
Aluminio	Al	27,1	Manganesio	Mn	54,93
Antimonio	Sb	120,2	Mercurio	Hg	200,0
Argon	A	39,9	Molybdeno	Mo	96,0
Arsenio	As	75,0	Neodymio	Nd	144,3
Azoto	N	14,01	Neon	Ne	20,0
Bario	Ba	137,37	Nickel	Ni	58,68
Bismutho	Bi	208,0	Osmio	Os	190,9
Boro	B	11,0	Ouro	Au	197,2
Bromo	Br	79,92	Oxygenio	O	16,00
Cadmio	Cd	112,40	Palladio	Pd	106,7
Cæsio	Cs	132,81	Phosphoro	P	31,0
Calcio	Ca	40,09	Platina	Pt	195,0
Carbono	C	12,00	Potassio	K	39,10
Cerio	Ce	140,25	Praseodymio	Pr	140,6
Chloro	Cl	35,46	Prata	Ag	107,88
Chromo	Cr	52,10	Radio	Ra	226,4
Chumbo	Pb	207,10	Rhodio	Rh	102,9
Cobalto	Co	58,97	Rubidio	Rb	85,45
Cobre	Cu	63,57	Ruthenio	Ru	101,70
Colombio (Niobio)	Cb	93,5	Samario	Sa	150,4
Dysprosio	Dy	162,5	Scandio	Sc	44,1
Erbio	Er	167,4	Selenio	Se	79,2
Enxofre	S	32,07	Silicio	Si	28,3
Estanho	Sn	119,0	Sodio	Na	23,0
Europio	Eu	152,0	Stroncio	Sr	87,62
Ferro	Fe	55,85	Tantalo	Ta	181,0
Fluor	F	19,0	Tellurio	Te	127,5
Gadolinio	Gd	157,3	Terbio	Tb	159,2
Gallio	Ga	69,9	Thallio	Tl	204,0
Germanio	Ge	72,5	Thorio	Th	232,42
Glucinio (Beryllio)	Gl	9,1	Thulio	Tu	168,5
Helio	He	4,0	Titanio	Ti	48,1
Hydrogenio	H	1,008	Tungsteno	W	184,0
Indio	In	114,08	Uranio	U	238,5
Iodo	I	126,92	Vanadio	V	51,2
Iridio	Ir	193,1	Xenon	X	128,0
Krypton	Kr	81,8	Ytterbio (Neo-Ytterbio)	Yb	172,0
Lanthano	La	139,0	Yttrio	Y	89,0
Lithio	Li	7,0	Zinco	Zn	65,37
Lutecio	La	174,0	Zirconio	Zr	90,6
Magnesio	Mg	24,32			