

ração apreciavel ao cabo de 10 minutos; os granulos redondos tornaram-se volumosos e translucidos, diminuindo a refrangencia.

Aveia.— Todos os granulos estavam profundamente modificados ao cabo de 10 minutos, com raras excepções.

Joio.— Alguns granulos aparentemente bem conservados, mas a maior parte mais volumosos, mais translucidos e quasi sem refrangencia.

Depois de uma hora:

Só no arroz não havia modificação notavel.— Em todos os outros preparados, incluindo os do milho, tudo estava profundamente modificado e encaracteristico.

No dia seguinte:

Só o arroz se apresentava sem alteração apreciavel.

A este processo penso que deve preferir-se o de BAUMANN, mais seguro, pelo menos para o milho.

O processo de BAUMANN consiste em agitar 0,1 gr. de farinha em um tubo de ensaio com 10 c. c. de potassa caustica KOH a 1,8 % durante dois minutos, agitando a farinha, de fórma que ella se desfaça bem e se conserve sempre em suspensão no liquido, e em seguida neutralizando pela agitação parte da potassa com 5 gottas de acido chlorhydrico concentrado (1,125 de densidade); finalmente centrifugando.

N'estas condições a duração da operação é sempre a mesma, e a observação póde fazer-se logo ou depois de algumas horas no mesmo dia, sem differenças apreciaveis.

Trigo.— Granulos grandes, todos alterados, muito volumosos e translucidos, e menos refrangentes; os granulos pequenos, muito bem conservados.

Arroz.— Granulos sem modificação apreciavel.

Milho.— Granulos polyedricos sem alteração apreciavel; granulos redondos todos mais volumosos, translucidos e menos refrangentes.

Aveia.— Granulos quasi todos bastante alterados, mais volumosos e translucidos.

Joio.—Granulos aparentemente pouco alterados, apenas menos refrangentes que os do arroz.

II. *Pesquisa das materias mineraes na farinha de trigo, pelo processo do tetrachloreto de carbono*

A experiencia fez-se com os seguintes pós:

Farinha de 3. ^a	}	(a)
Terra de infusorios		
Talco		
Kaolino		
Cascas de arroz		
Carbonato de chumbo	}	(b)
Sulfato de cobre		
Sulfato de zinco		
Alumen		
Carbonato de magnesio		

Dos primeiros (a) tomaram-se 4 centigrammas, equivalentes a 1 ‰; dos segundos (b), 4 miligrammas, equivalentes a 0,1 ‰.

No dia seguinte observou-se o seguinte:

Com a farinha pura, um muito leve deposito acastanhado.

Com o talco e kaolino, um deposito branco apreciavel.

Com a terra d'infusorio, um deposito um pouco mais volumoso que o da farinha pura, com bordos brancos e centro acastanhado.

Com a casca de arroz, um deposito que pouco ou nada differiu do da farinha pura.

Com o carbonato de chumbo, sulfato de zinco e sulfato de cobre, depositos apreciaveis, azulado no sulfato de cobre.

Com o alumen e carbonato de magnesio, depositos muito insignificantes, como na farinha pura.

CONCLUSÃO:

1). O methodo pelo tetrachloreto de carbono não caracteriza o alumen e o carbonato de magnesio nas doses até 0,1 ‰.

2). Não caracteriza a terra d'infusorios e a casca de arroz nas doses até 1 ‰.

Bibliographia

1. WILSMORE (N. T. M.). — **Annual tables of constants and numerical data chemical, physical and technological**; 1 op. de 12 p.—O snr. DR. N. T. M. WILSMORE faz parte da comissão executiva das «*Tables annuelles physico-chimiques*», de que aqui já falámos, e dá conta dos trabalhos realizados e das adhesões obtidas. F. S.

2. ZIEGLER (DR. J. HENRI). — **La verité absolue et les vérités relatives. Solution des problèmes de la radio-activité et de l'électricité. Mémoire présentée au Congrès international de Radiologie et d'Électricité.** Genève, 1910; 1 vol. de 80 p.—É um trabalho de metaphysica scientifica, que sae dos moldes correntes em materia de interpretação dos phenomenos naturaes. O auctor sustenta especialmente que a theoria da desagregação da materia, imaginada por RUTHERFORD, para a explicação de radioactividade, é illogica e deve ser relegada para «o museu das grandes maravilhas da sciencia agnostica». F. S.

3. BRUYLANTS (P.). — **Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt.** (Extrait du *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, tome 24, n.º 10, octobre, 1910); Gand, 1910. 1 op. de 6 p.).—O auctor critica o processo electrolytico de separação de nickel e cobalto, proposto pelo snr. DR. PINERUA ALVAREZ, Prof. da Universidade central de Madrid e descripto nos *Ann. chimie anal. app.* (n.º 5, 15 mai 1910), e propõe-lhe modificações que parecem necessarias para a exactidão dos resultados. F. S.

4. GONÇALVES GUIMARÃES (DR. A. J.). — **Taboas de KOBELL para a determinação dos mineraes por via quimica**; traducção portugueza ampliada com uma sinopse tassionomica dos mineraes e varias tabellas anexas; Coimbra, Imprensa da Universidade, 1910; 1 vol. de VIII-206 p.

A obra de KOBELL para a determinação rapida dos mineraes é «admiravelmente bem feita, e no seu genero a melhor que se conhece». Tem sido, por isso, traduzida em diversas linguas, e merecia bem se-lo em portuguez.

D'essa tarefa se encarregou o snr. DR. GONÇALVES GUIMARÃES, lente de mineralogia e petrologia, e director do museu geologico da Universidade, que poz n'este trabalho o mesmo zelo, a mesma competencia, a mesma elevação com que sabe impôr-se, como poucos dos nossos professores, ao respeito e consideração dos seus alumnos na regencia de sua cadeira.

A traducção, ou antes adaptação para o nosso meio, é feita directamente do original allemão, do qual nada se omittie; mas foram-lhe feitas as modificações e ampliações necessarias para a tornar mais comprehensivel e mais commoda, não sómente aos alumnos de mineralogia, mas ainda a outras pessoas pouco versadas n'esta sciencia, e que apenas disponham dos primeiros rudimentos d'analyse chimica qualitativa.

Poz o snr. DR. GONÇALVES GUIMARÃES todo o cuidado na escolha e verificação da synonymia, e na adaptação dos nomes estrangeiros, já de si barbaros e irregularissimos, alterando-os o menos possivel, sem prejuizo dos preceitos da sciencia da linguagem, da lei da prioridade e da clareza. Ainda n'este particular a obra do DR GONÇALVES GUIMARÃES é muito digna de ser consultada não só pelos mineralogistas, como por todos os que se occupam de analyse chimica.

É uma obra que recommendamos com a maior confiança, e devia estar na estante de todos que se occupam de assumptos de chimica applicada.

A composição typographica é muito cuidada e elegante.

F. S.

5. PELLET e FERREIRA DA SILVA. — **O acido salicilico e a questão dos vinhos portuguezes no Brazil em 1900** (1). — È questo il titolo di un'opera de H. PELLET tradotta in portoghese de A. J. FERREIRA DA SILVA, preceduta de una prefazione di questo chimico, e da lui ampliata.

«Quest'opera ebbe occasione del fatto che i chimici del Brasile giudicarano falsificati con acido salicilico alcuni vini portoghesi. Il FERREIRA DA SILVA, questo illustre ed instancabile chi-

(1) Transcrivemos a noticia bibliographica que ácerca d'este livro publicou o eminente Prof. VITALI.

mico di Porto, sorse a difesa dei vini del suo paese. Numerose furono le pubblicazioni, che fece egli stesso e che promosse in altri paesi, dalle quali risultò finalmente che l'acido salicilico è molto diffuso nel regno vegetale, e che tracce minime, frazioni dei milligrammo, si trovano anche nei vini, e nelle quali s'imbatte il chimico, praticando il methodo sensibilissimo de PELLETT e di GROBERT, e che quindi solo una determinazione quantitativa è il mezzo per ammettere od escludere una tale sofisticazione. Il Governo portoghese non solo nell'interesse dell'enologia portoghese, ma anche in omaggio del FERREIRA e del PELLETT, che così grande concorso prestarono nella soluzione della tanto dibattuta questione dei vini portoghesi, ha fatto pubblicare a proprie spese la traduzione della citata opera del PELLETT.

«Sarebbe difficile il poter dare un concetto adeguato di quest'opera. Ci limiteremo a farne un cenno brevissimo. Essa può dirsi una monografia dell'acido salicilico considerato per se stesso e nei rapporti specialmente coi vini e colla questione di vini portoghesi.

«È divisa in vari capitoli. Nel I si discorre delle proprietà e reazioni, dei diversi methodi di ricerca e di dosamento dell'acido salicilico nelle sortanze alimentari e specialmente nel vino.

«I metodi sono divisi in cinque gruppi. Non ne è dimenticato alcuno. Questa descrizione di metodi è seguita poi da diverse osservazioni relative ai metodi in genere di ricerca e determinazione quantitativa dell'acido salicilico.

«Nel secondo capitolo havvi un riassunto delle ricerche e note pubblicate fino ad ora sulla presenza normale dell'acido salicilico nelle sostanze vegetali. In esso è trattata la questione della presenza normale dell'acido salicilico nelle sostanze alimentari sotto il punto di vista delle perizie giudiziarie o igieniche, ed infine se discorre dell'origine dell'acido salicilico nelle piante.

«Argomento del III capitolo è la questione del vino nel Brasile.

«Alla fine dell'opera è fatto un succoso riassunto delle conclusioni, alle quali si è condotte per rispetto alla questione dell'acido salicilico nei vini dopo ampio svolgimento dell'argomento.

«Come appendici, sono riportati tutti e numerosissimi documenti tanto de origine portoghese che brasiliana, relativi alla

questione, come pure i documenti tedeschi, francesi, italiani, del Belgio, americani, inglesi ed olandesi e tutta la numerosa corrispondenza tenuta dell'instancabile FERREIRA coi chimici esteri sull'argomento. In un indice bibliografico sono indicate i nomi dei diversi autori che si sono occupati dell'argomento e le loro pubblicazioni.

«Noi non possiamo che vivamente raccomandare quest'opera veramente magistrale, non solo a coloro che si occupano di ricerche bromatologiche, ma altresì a tutti i chimici pei quali tornerà utile la bella ed ampla monografia dell'acido salicilico fatta dal PELLET.— (*Bolletino chimico pharmaceutico*, 1906, p. 654)».

Prof. D. VITALI.

6. NOVAES (JOÃO). — **A alimentação dos diabeticos (regimens, alimentos e cosinha dietetica)**. Porto, 1910; 1 vol. de 379 p.— Não queremos deixar para mais tarde a referencia a este esplendido livro, muito apropriado os fins para que foi feito, e redigido com muito criterio. Medicos e clinicos, e até donas de casa, o devem lêr com attenção.

F. S.

7. PLANCHON (DR. LOUIS). — **Exploitation de la resine du pin d'Alep dans le département de l'Hérault; conférence faite le dimanche 23 octobre 1910**; Montpellier, 1911; 14 p.— O pinheiro d'Alepo, que abunda nos departamentos meridionaes da França, desde a fronteira italiana até os Pyreneus, póde ser cultivado com vantagem para produzir a terebinthina, que se não é tão boa como a da região dos Landes, onde vegeta o *Pinus Pinaster* Sol., é muito aproveitavel. O auctor descreve os processos da resinagem usados em França, preconisa a plantação de pinheiraes, que lá se chamam *pineraies* ou *pinèdes*.

F. S.

8. **Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand Fils, de Grasse**; octobre, 1910; 3.^e série, n.º 2. Grasse, 1910.— Acabamos de receber este novo fasciculo do importante boletim da casa Roure-Bertrand, a que já temos alludido. Na primeira parte inserem-se estudos valiosos sobre essencias e plantas de perfumes; é particularmente estudada o *Mespilodaphne pretiosa*, e alguns oleos essenciaes do Brazil. Na 2.^a parte allude-se á

Exposição de Bruxellas, á questão das aguas em Grasse, á defesa da oleicultura e á repressão das fraudes. A 3.^a parte é, como de costume, uma revista dos trabalhos recentes sobre perfumes e oleos essenciaes.

F. S.

9-12. VITALI (Prof. DIOSCORIDE). — **Delle reforme de intro-dursi nell'attuale sistema delle perizie medico-legali.** Milano, 1910, 1 op. de 13 p.

— **Sul comportamento dei clorati, perclorati, iodati, periodati e bromati verso le sostanze riduttrici.** Milano, 1910, 16 p.

— **I nuovi remedi sintetici di natura organica.** Milano, 1909, 24 p.

— **Sui progressi in un quarto di secolo della Chimica Farmaceutica e delle scienze a cui questa principalmente attinge.—La condizioni attuali della Farmacie en Italia;** 1 op. de xxiii—67 p.

Muito sentimos não poder dar em resumo o conteúdo de todos estes interessantes trabalhos do illustre chimico, em todos os quaes ha muito que aprender.

F. S.

Variedades

Signaes dos tempos: a descentralisação dos serviços de hygiene. — Em sessão da Camara Municipal do Porto, de 18 de janeiro, o sr. DR. SOUSA JUNIOR, actualmente director da Escola Medica, advogou a necessidade de descentralisar os serviços de hygiene e de salubridade publica, municipalisando-os.

N'este sentido propoz a seguinte organisação:

«1.º Serviço de molestias infecciosas, comprehendendo:

- a) Laboratorio de bacteriologia e hospitaes de doenças infecciosas;
- b) Posto terrestre de desinfecção publica;
- c) Posto marítimo de desinfecção;
- d) Serviço de vaccinação;
- e) Serviço antirabico—Canil;
- f) Serviço anti-diphtherico com internato;
- g) Serviço de inspecção de meretrizes.

2.º Serviço de estatistica sanitaria (nascimentos, casamentos, obitos, mortandade por doenças infecciosas, movimento do hospital camarario e dos subsidiados pela camara, movimento do laboratorio, etc., etc. (Publicação mensal de boletim sanitario municipal do Porto).

3.º Serviço de bromatologia e de inspecção de pharmacias, comprehendendo:

- a) Inspeção medica ;
- b) Laboratorio municipal de chimica.

4.º Serviço de ensino sanitario exercido pelo Instituto Sanitario do Porto (dircção do professor de hygiene); escola obrigada a dar local para museu, bibliotheca e secretaria; ensaios práticos das repartições sanitarias municipaes, etc., etc.».

O *Commercio do Porto* de 27 de janeiro do corrente anno apreciava estas propostas, n'um artigo, intitulado *Saude publica*, como segue:

«Tudo quanto tenda a defender a saude publica deve merecer a attenção dos poderes competentes, especialmente das corporações administrativas locaes.

«Foi por isso que observamos com especial agrado as propostas apresentadas na semana passada pelo illustre professor snr. DR. SOUSA JUNIOR á consideração da camara municipal do Porto.

«Essas propostas tendem a remodelar em largas bases a hygiene municipal.

«Accentua-se em todas as nações cultas o empenho de velar pela pureza das subsistencias, postas em cheque por um industrialismo sem escrupulos. Só assim se poderão defender a um tempo a saude dos consumidores, os interesses do commercio honesto e os da agricultura.

«A Belgica foi uma das primeiras nações que estabeleceu um serviço sério de repressão das fraudes, servido por um corpo numeroso de agentes de fiscalisação e por cêrca de 39 laboratorios de Estado, municipaes e de escolas agricolas.

«A Suissa, pela lei federal de 8 de dezembro de 1905, obrigou cada um dos seus 22 cantões a montar um laboratorio para vigiar pela pureza das subsistencias.

«A Hespanha, pela lei de 22 de dezembro de 1908, determinou que todos os municipios, capitaes de provincias e todos os concelhos com uma população superior a 10:000 habitantes, disponham de um laboratorio chimico e bacteriologico para a fiscalisação sanitaria.

«A França refundiu e alargou todos os seus serviços de repressão de fraudes, sob a iniciativa esclarecida de RUAU, pela lei de 1 de agosto de 1905, e utiliza para isso dezenas de laboratorios e um numeroso pessoal.

«Portugal não podia, não devia dar o retrogrado espectáculo de ficar indifferente a esse auspicioso movimento.

«Ampliar e melhorar os laboratorios e os serviços existentes, sim; restringil-os ou extinguil-os, isso de modo algum se póde admittir, porque representam obra de consideravel alcance para a saude publica e para a economia do paiz.

«Ao Porto cabe dar um grande impulso á empreza prestante e humanitaria a que nos estamos referindo.

«Cidade progressiva e trabalhadora, o Porto, por exemplo, não podia acompanhar, como não acompanhou nunca pela voz das suas mais importantes corporações commerciaes e scientificas, a extinção do Laboratorio Municipal de Chimica e a deslocação do seu director.

«A cultura scientifica entre nós é rara; e mal nos irá se, em vez de a incitarmos, a menosprezarmos.

«Não é economia derruir o que é util e abandonar as instituições que mostram a sua necessidade e vantagens. O Laboratorio Municipal está n'este caso: honra o paiz e serve-o com fructo; derruil-o corresponde a perder materiaes de valor alli accumulados e a dispensar serviços de utilidade municipal e geral.

«Do Laboratorio de Bacteriologia do Porto teem sahido tambem trabalhos tão importantes que deve considerar-se bem applicado tudo quanto se dispenda para o melhorar e engrandecer.

«Nada importa mais á prosperidade de uma nação do que o seu estado sanitario.

«Por isso, applaudimos vivamente o interesse que pela saude publica traduzem as propostas feitas na camara municipal pelo snr. DR. SOUSA JUNIOR, e fazemos votos para que, como é de crêr, a vereação municipal as perfilhe».

Methodos officiaes para a analyse dos adubos e das terras.

— Communicamos com satisfação aos nossos leitores, directores ou analyistas dos laboratorios officiaes, que, por Portarias do ministro do Fomento de 10 de Dezembro do anno passado, foram superiormente approvados, para serem adoptados nos laboratorios chimicos do Estado, os «Methodos para analyses dos adubos, 'correctivos agricolas, fungicidas e das forragens para o gado», bem como os da «analyse agronomica dos solos araveis», que foram propostos pela commissão technica dos methodos chimicos analyticos, e de que foi relator o nosso distincto collaborador e membro da commissão, o snr. REBELLO DA SILVA.

D'estes methodos e das suas bases fundamentaes já o auctor e o director d'esta *Revista* se teem occupado.

Os methodos acham-se publicados na integra no *Diario do Governo*, n.º 27, de 3 de fevereiro de 1911.

Commissão technica dos methodos chimico-analyticos. — Esta commissão reuniu em Lisboa no dia 7, 25 e 27 de fevereiro e 1 de março do corrente anno, sob a presidencia do Prof. FERREIRA DA SILVA. Depois de trabalhos preliminares, discutiu e votou, em ultima leitura, os methodos a seguir nos laboratorios officiaes para a analyse das farinhas e do pão. Deliberou egualmente sobre os limites normaes a adoptar para os componentes da farinha e do pão — cinzas, acidez, gluten.

O presidente da commissão entregou este trabalho da commissão, em que collaboraram principalmente os snrs. AMANDO ARTHUR DE SEABRA, HOLTREMAN DO REGO e DR. HUGO MASTBAUM, ao Director geral de Agricultura, a fim de serem approvados superiormente e publicados como officiaes.

Novo processo de extracção do azeite pelo vacuo. — Este processo, que já funciona em Borba, segundo as indicações que nos deu o snr. CARLOS MENERES, é o systema «Acapulco», descoberto em Hespanha. A fabrica tem um representante em Lisboa. N'esse processo ha tambem a sepa-

ração da polpa, e o caroço fica completamente limpo, como tivemos ocasião de vêr n'uma amostra que o snr. MENERES nos confiou.

Antonio Augusto de Aguiar e o ensino de chimica pratica no Instituto Industrial e Commercial de Lisboa. — Quando nos referimos a A. A. DE AGUIAR, alludimos de relance á reorganisação do ensino pratico de chimica no Instituto Industrial e Commercial de Lisboa, sob sua iniciativa. Poucos conhecem o regulamento (1) elaborado para tal ensino, que por isso aqui reproduzimos como memoria de um utilissimo esforço:

Estatutos do laboratorio de chimica pratica estabelecido no Instituto Industrial e Commercial de Lisboa, de 1 de julho de 1872

Artigo 1.º É instituido, no laboratorio do Instituto Industrial e Commercial de Lisboa, o ensino de chimica pratica.

§ unico. Este ensino divide-se em duas secções: a primeira é destinada a ministrar instrucção aos alumnos do instituto que frequentarem, com aproveitamento, a cadeira de chimica; a segunda tem por fim iniciar, nos trabalhos e manipulações chemicas, todas as pessoas que, mediante as condições estipuladas n'estes estatutos, quizerem frequentar o laboratorio.

Art. 2.º O ensino pratico, ministrado aos alumnos do instituto, é o complemento do ensino theorico, dado na quarta cadeira; porém, além do curso de chimica applicada ás artes, poderá haver no laboratorio ensino theorico retribuido, ou cursos auxiliares, para as pessoas estranhas ao instituto

(1) Este regulamento foi publicado em um pequeno folheto, impresso na Typographia de Castro Irmão, e era precedido do seguinte prefacio:

«O conselho escolar do Instituto Industrial e Commercial de Lisboa, havendo reconhecido a necessidade e importancia do ensino pratico da chimica applicada ás artes e á industria, solicitou do governo de Sua Magestade approvação do seguinte regulamento, que tem por fim fundar esse ensino, até agora completamente desconhecido em Portugal.

«D'ora ávante o laboratorio do Instituto ficará organizado segundo o plano dos melhores laboratorios de Allemanha, e em circumstancias de poder habilitar nas manipulações da chimica, não só a mocidade estudiosa de qualquer escola do reino, mas muito principalmente os industriaes e artistas que, não carecendo de estudos tão desenvolvidos, quizerem alcançar conhecimentos praticos nas variadissimas applicações d'esta sciencia.

«O ensino pratico deve principiar no proximo mez de outubro, logo depois da abertura das aulas; mas, desde ja, julga conveniente o conselho chamar sobre elle a attenção de todas as pessoas que se interessam pelo desenvolvimento da instrucção nacional.

«Todos podem aproveitar d'este ensino por mais humilde ou modesta que seja a sua posição. Para ser admittido nos cursos de chimica pratica não se exigem habilitações. As portas do laboratorio do Instituto ficam patentes a todas as classes da sociedade que quizerem frequental-o, e contribuir para o progresso da sciencia e da industria.

«Na secretaria do Instituto se distribuem os exemplares do regulamento do laboratorio, e se prestam quaesquer esclarecimentos que sobre o assumpto possam ser exigidos pelos interessados».

que não possuem habilitações, e as quizerem alcançar unicamente sobre materias especiaes.

§ 1.º O ensino theorico póde ser feito pelo director do laboratorio ou pelo assistente por elle auctorisado.

§ 2.º Os cursos auxiliares theoricos versarão sobre chimica theorica, analytica e tecnologica; tinturaria, photographia, galvanoplastica; stœchiometria (calculo das analyses); chimica medica e pharmaceutica; toxicologia e docimasia, etc.

§ 3.º O ensino pratico é dividido em cursos, organisados segundo as necessidades especiaes dos alumnos e dos frequentadores do laboratorio, tendo por fim habilitar, nas manipulações chemicas, os individuos que se dedicam á industria, tinturaria, metallurgia, pharmacia, medicina, commercio das drogas, arte de minas, galvanoplastica, photographia, chimica analytica, theorica e tecnologica.

§ 4.º Além d'estas especialidades, poder-se-hão estabelecer todas aquellas que os alumnos reclamarem, de accordo com o director.

§ 5.º Para a matricula nos cursos auxiliares theoricos e nos cursos de chimica pratica, não se exigem habilitações.

Art. 3.º O ensino pratico será dirigido pelo director do laboratorio ou por um assistente, sob sua immediata vigilancia, fiscalisação e responsabilidade.

§ 1.º O logar de *assistente* será dado a um chimico nacional ou estrangeiro, contratado pelo director do laboratorio, com approvação do governo; não devendo o contracto durar menos de dois annos, findos os quaes o assistente poderá ser reconduzido, se o director do laboratorio assim o proprozer.

§ 2.º O assistente vencerá a quantia annual de 480\$000 réis, livre de deducções, além da retribuição eventual a que tem direito pela regencia dos cursos auxiliares theoricos de que for encarregado.

§ 3.º O assistente terá uma ajuda de custo para viagem, no caso de ser contratado no estrangeiro.

Art. 4.º Incumbe ao assistente: dirigir, sob a vigilancia do director do laboratorio, os cursos de chimica pratica dos alumnos do instituto, e das pessoas estranhas que n'elles se houverem matriculado; coadjuvar o director do laboratorio em todos os serviços, e, em especial, nas manipulações e investigações por este ordenadas; preparar os objectos necessarios ás demonstrações e experiencias; fiscalisar o serviço dos operadores subalternos e o dos serventes; fazer as requisições e encomendas auctorisadas; distribuir productos, reagentes, instrumentos e utensilios aos alumnos; dar ao thesoureiro do instituto a conta da despeza mensal dos alumnos.

Art. 5.º O ensino de chimica pratica é dividido em duas epochas: semestre de verão e semestre de inverno. O semestre de verão começa em 15 de abril e termina em 15 de agosto (quatro mezes); o semestre de inverno começa em 1 de outubro e termina em 1 de março (cinco mezes).

§ unico. Os cursos praticos são divididos em lições de *dia inteiro* e de *meio dia*. As primeiras começam ás nove horas da manhã e acabam ás cinco

da tarde; as segundas dividem-se em lições de manhã, que principiam ás nove horas e terminam uma hora depois do meio-dia; e em lições de tarde, que principiam uma hora depois do meio-dia e terminam ás cinco horas da tarde.

Art. 6.º O ensino pratico é retribuido.

O pagamento é mensal e adiantado, regulando-se pela seguinte tabella :

Dias de trabalho em cada semana	Semestre de inverno	Semestre de verão
Seis dias completos.	40\$500	36\$000
Tres dias completos	27\$000	24\$000
Dois dias completos	20\$250	18\$000
Seis dias incompletos	27\$000	24\$000
Tres dias incompletos.	18\$000	16\$000
Dois dias incompletos.	13\$000	12\$000

Art. 7.º A retribuição dos *curtos theoreticos auxiliares* será paga pelos alumnos, na razão de 200 réis por alumno e por lição. Para que se abra um curso theoretico auxiliar é necessario que haja, pelo menos, cinco alumnos; quando o numero de alumnos exceder de dez, cada um pagará por lição a quota necessária para prefazer a quantia de 2\$000 réis, que é a retribuição maxima auctorisada por uma lição.

§ 1.º O limite minimo das lições theoreticas de cada curso não póde ser inferior a seis, nem superior a sessenta. A duração de cada lição é de uma hora.

§ 2.º Os cursos theoreticos auxiliares serão feitos de modo que não estorvem os trabalhos praticos.

§ 3.º Para que se abra um curso pratico basta que haja um alumno matriculado.

Art. 8.º O laboratorio é obrigado a fornecer aos alumnos:

1.º Instrução pratica, e o correspondente ensino theoretico para intelligencia das manipulações.

2.º Mesa de trabalho com gaveta ou armario fechado.

3.º Agua, carvão, banho-maria e banho de areia. O gaz é pago fóra parte pelos alumnos, no fim do mez.

4.º Reagentes, ou materias primas necessarias á sua preparação; exceptuam-se os seguintes: nitrato de prata, chloreto de platina, oxydo de cobre e chromato de chumbo para analyse organica, molybdato de ammonia, papel Berzelius, alcool e ether.

5.º Todos os aparelhos e utensilios de trabalho, com exclusão dos seguintes: maçarico, limas, faca, thesoura, pinça, cadinho, fio e lamina de platina, caixa de pesos.

6.º Duas pequenas capsulas de porcellana, tres pequenos funís, um esguicho de agua destillada, tres matrazes, seis copos de analyse e doze tubos de ensaio. Os objectos d'esta classe que o alumno precisar, além dos que ficam enumerados, tem de compral-os á sua custa.

7.º Os grandes aparelhos e os instrumentos caros, como balanças, grandes capsulas, retortas, funís, frascos e thermometros. Quando se partam será o laboratorio indemnizado do prejuizo pelos alumnos.

Art. 9.º Se apparecer deteriorado ou inutilisado algum aparelho fornecido pelo laboratorio aos alumnos, são responsaveis pelo prejuizo todos os que trabalharam com elle ou que o houverem recebido para serviço.

Art. 10.º O alumno que não pagar a prestação mensal oito dias depois do seu vencimento, considera-se como havendo desistido do curso. O mesmo se entende de todo o alumno que faltar quinze vezes seguidas ao trabalho do laboratorio, sem causa justificada; ficando, todavia, responsavel pelos prejuizos que possam resultar da sua ausencia ou a tenham motivado.

Art. 11.º Os engenheiros, fabricantes, industriaes, pharmaceuticos, etc., que desejarem fazer algum trabalho chimico pouco demorado, podem ser admittidos no laboratorio, segundo as condições que se estipularem de accordo com o director do laboratorio.

Art. 12.º O governo porá á disposição do laboratorio do Instituto, além da dotação que lhe pertence na distribuição dos fundos escolares, a quantia annual de 500\$000 réis, destinada ao pagamento das mezadas dos alumnos do intituto que houverem, no anno anterior ao da admissão no laboratorio, obtido boa classificação no exame de chimica e dado provas de aptidão.

§ 1.º Se o numero dos candidatos aos trabalhos praticos fôr superior ao que pôde ser admittido, segundo a dotação concedida, o conselho escolar nomeará um jury, presidido pelo director do laboratorio, para escolher d'entre os candidatos os que fizerem melhor exame de habilitação.

§ 2.º Se o numero de alumnos habilitados fôr inferior ao que é possível admittir, proceder-se-ha a concurso, para preencher as vagas, entre todos os alumnos de annos anteriores que estiverem approvados na quarta cadeira e requererem para ser admittidos.

O exame será feito pelo modo determinado no § antecedente.

§ 3.º Aos alumnos do instituto que frequentaram o curso pratico passar-se-ha certidão do que constar.

Art. 13.º A receita eventual, proveniente das mezadas, depois de deduzida a importancia dos fornecimentos aos praticantes, será destinada a cobrir a despeza feita pelo governo com o estabelecimento dos cursos praticos; logo, porém, que a receita seja superior á despeza, o saldo dividir-se-ha nas quatro seguintes verbas:

1.ª Trinta por cento para gratificação do director do laboratorio:

2.^a Vinte e cinco por cento para gratificação do assistente:

3.^a Trinta por cento para melhoramentos do laboratorio e aquisição de material:

4.^a Quinze por cento para gratificação e augmento do pessoal menor.

§ unico. Exceptua-se da disposição d'este artigo a receita proveniente dos cursos auxiliares theoreticos, a qual será sempre, na sua totalidade, destinada a retribuir o individuo ou individuos encarregados de os reger.

Art. 14.^o Os alumnos do instituto admittidos no laboratorio, salvo circumstancias especiaes, receberão a instrucção pratica pela seguinte ordem:

1.^o Analyse qualitativa dos corpos inorganicos e das substancias organicas mais vulgares.

2.^o Analyse quantitativa dos corpos inorganicos pelas pezagens e pelos volumes.

3.^o Ensaio de productos, drogas e mineraes mais conhecidos no commercio.

4.^o Analyse organica elementar e preparação dos productos chimicos mineraes e organicos de maior importancia.

Art. 15.^o Os alumnos do instituto são obrigados a frequentar o laboratorio nos seis dias da semana. A sua instrucção dura um anno. O numero de faltas justificadas não póde exceder de vinte e cinco por anno.

Art. 16.^o Haverá um gabinete com livros especiaes para uso exclusivo dos praticantes e alumnos que frequentam o laboratorio. Os livros não saem do laboratorio, e devem dar entrada no gabinete todos os dias ao terminar o trabalho.

Art. 17.^o Haverá no laboratorio um pequeno deposito para vender aos praticantes, pelo preço do custo em Lisboa, todos os productos de que elles carecerem para os seus trabalhos, e que não estejam na lista dos objectos fornecidos pelo laboratorio ou se não achem á venda.

§ unico. Os objectos requisitados serão pagos no acto da requisição.

Art. 18.^o O director do laboratorio passará attestados de aptidão e aproveitamento a todas as pessoas que frequentaram os cursos praticos de chimica; prestando todas as informações que sobre estes pontos lhe possam ser exigidas pelo governo ou pelos particulares.

Art. 19.^o Um anno depois de estabelecido o ensino pratico serão revistos estes estatutos e ampliados com as modificações que a pratica aconselhar. Fica auctorisado o director do laboratorio a fazer as instrucções necessarias para o exacto cumprimento d'estes estatutos.

Art. 20.^o – (*Transitorio*) – Em quanto não houver uma lei especial que dote o ensino pratico da chimica com os meios necessarios de que elle carece, para seu completo desenvolvimento, o governo applicará á sua fundação a verba disponivel dos professores auxiliares, auctorisada pelo decreto de 30 de dezembro de 1869.

Instituto Industrial e Commercial de Lisboa, em 1 de julho de 1872.

O Director – *Antonio Augusto de Aguiar.*

O regulamento interno do Curso de Chimica pratica no Laboratorio da Universidade, do outubro de 1879. – Tambem em 1879 o Prof. DR. CORRÊA BARATA propoz para o ensino de chimica pratica na Universidade um regulamento, que em seguida publicamos, pelo facto de ser pouco conhecido.

Regulamento interno do Curso de Chimica pratica no Laboratorio da Universidade

Art. 1.º O Laboratorio estará aberto todos os dias não santificados desde as 9 horas da manhã até ás 3 da tarde nos mezes que decorrerem desde o principio do anno lectivo até á Paschoa, e das 8 da manhã até ás 2 da tarde da Paschoa em deante, excepto nos sabbados, que são destinados para limpeza e arranjo interno do mesmo Laboratorio.

§ unico. Exceptuam-se tambem os domingos, e as epochas ordinarias de ferias.

Art. 2.º Os alumnos que quizerem ser admittidos ao estudo da chimica no Laboratorio deverão satisfazer ás condições exigidas no Regulamento approved pelo Conselho da Faculdade de Philosophia de 7 de novembro de 1873 e á determinação do mesmo Conselho de 5 de dezembro de 1874.

As condições são:

1) Inscrever o seu nome, filiação e naturalidade no livro designado para este fim perante o chefe dos trabalhos praticos, devendo renovar a no principio de cada mez e pagando no acto da inscripção a quantia de 2\$000 réis para as despesas do gaz e reagentes.

2) Munirem-se á sua custa dos seguintes objectos:

Maçarico; lamina e fio de platina; pinça; espatula; redê metalica; triangulos; tezoura; toalha; tubos de ensaio; capsulas pequenas de porcellana; funis pequenos de vidro; vasos para precipitações; matrizes pequenos de vidro para ebullição; frasco para lavar os precipitados; papeis de tornesol azul e vermelho; nitrato de prata e chloreto de platina. Estes dois reagentes poderão os alumnos preparal-os no Laboratorio trazendo para isso os necessarios metaes.

§ unico. Todos os outros apparelhos e reagentes serão fornecidos pelo Laboratorio.

Art. 3.º Cada alumno occupará o logar que lhê for designado para a execução dos trabalhos praticos, e só poderá mudar quando a natureza das operações assim o exigir, obtendo comtudo a necessaria permissão para o fazer.

§ unico. Os alumnos não poderão ter ingresso nos diferentes gabinetes e salas do Laboratorio, além da sala geral dos trabalhos, sem para isso terem sollicitado licença prévia.

Art. 4.º Os alumnos só poderão executar os trabalhos que lhes forem indicados pelo director do Laboratorio ou pelo chefe dos trabalhos praticos.

Art. 5.º Nas operações de analyse chimica os alumnos executarão as

reações indicadas no livro adoptado para o estudo, o qual deverão ter presente, repetindo-as tantas vezes quantas forem necessarias para obter um resultado inteiramente em harmonia com a descripção que d'ellas faz o compendio.

Art. 6.º Cada alumno deverá, na pratica das operações, ter em vista duas condições indispensaveis: *ordem e accio*. A extravasão d'um acido ou qualquer outro liquido deverá ser immediatamente limpa, servindo-se da esponja destinada para este fim; e, quando se ausentar do Laboratorio, deverá remover de sobre a sua meza de trabalho todos os objectos de que tiver feito uso.

Art. 7.º Os alumnos deverão evitar o emprego de grandes quantidades de reagentes e a evaporação de liquidos acidos, saes ammoniacaes ou outras substancias nocivas e fetidas na sala dos trabalhos, servindo-se em taes casos dos nichos evaporatorios que se acham na mesma sala.

§ 1.º Deverão conservar a ordem que primitivamente tiver sido dada ás collecções dos reagentes que se acham sobre as mezas de trabalho, e sobretudo evitar a troca das rolhas de uns para outros frascos.

§ 2.º Deve evitar-se que a lampada arda com chamma demasiada, e inutilmente, e apagar-se-ha logo que terminem os trabalhos de cada dia.

Art. 8.º Nos armarios e gavetas da sua meza de trabalho só poderão guardar os objectos que lhes pertencem e aquelles que lhes forem fornecidos pelo Laboratorio para o uso quotidiano, taes como lampada, supporte para filtrações, etc.

Art. 9.º Todos os utensilios e aparelhos pertencentes ao Laboratorio serão, immediatamente ao seu uso, collocados nos logares que lhes são destinados ou, em caso de necessidade, collocados no logar proprio para serem lavados e limpos.

Art. 10.º Os aparelhos d'analyse volumetrica, buretas, pipetas e outros vasos graduados; as capsulas de prata ou platina; os aparelhos da analyse elementar; - deverão ser limpos immediatamente pelos alumnos que d'elles fizerem uso e collocados nos logares competentes.

Art. 11.º A inspecção do curso de chimica pratica compete ao chefe dos trabalhos praticos, o qual no fim de cada mez dará conta ao director do Laboratorio do estado de adeantamento dos alumnos, que durante esse periodo tiverem frequentado o Laboratorio.

§ unico. As indicações e recommendações do chefe dos trabalhos deverão ser rigorosamente seguidas pelos alumnos.

Art. 12.º Poderá ser expulso do Laboratorio o alumno que mostre absolutamente falta de aproveitamento, que embarace o estudo dos outros alumnos, que cause prejuizo ao Laboratorio, ou que transgrida os preceitos da boa ordem e, em geral as disposições do presente regulamento.

Coimbra, Laboratorio Chimico da Universidade, outubro de 1879.

Primeiros elementos de thermochemica

PELO

Prof. Achilles Machado

Lente da Escola Polytechnica de Lisboa

(Conclusão do t. VII, 1911, p. 34)

Parte experimental.— Para medir o calor libertado em uma reacção arranjam-se as cousas por fórma que esse calor seja aproveitado para aquecer um determinado peso p de liquido, de calor especifico conhecido c . A elevação Δ que experimenta a temperatura do liquido é medida com um thermometro muito sensivel (marcando, por exemplo, centesimos de grau); o calor libertado na reacção será $pc\Delta$.

Geralmente o liquido empregado é a agua, cujo calor especifico é a unidade.

Calorimetro de agua.— A reacção póde realizar-se em um vaso que esteja rodeado pela agua do calorimetro.

Esse vaso é geralmente de platina, e póde estar mergulhado na agua contida em um outro vaso metallico, o qual a seu turno está bem isolado do meio exterior, para diminuir quanto possivel as perdas de calor por conductibilidade e irradiação.

Determinam-se em primeiro logar as temperaturas dos reagentes, as quaes devem ser sensivelmente eguaes; a temperatura da agua do calorimetro é tomada antes e depois da reacção.

Observando estas temperaturas e conhecendo o peso do calorimetro *reduzido a agua* ⁽¹⁾, calcula-se facilmente o calor da reacção.

O calorimetro de BERTHELOT, fig. 1, é um dos mais perfectos; presta-se principalmente ás reacções entre solutos (neutralização de acidos pelas bases, duplas decomposições entre substancias dissolvidas, etc.).

O vaso de platina, o *calorimetro* propriamente dito, é rodea-

(1) A capacidade calorifica do thermometro calcula-se facilmente, attendendo a que 1 cc. de vidro *reduzido a agua* tem o mesmo valor que 1 cc. de mercurio *reduzido a agua*; effectivamente os calores especificos multiplicados pelas densidades das duas substancias dão valores eguaes: $0,19 \times 2,5 = 0,47$, para o vidro e $0,034 \times 13,6 = 0,46$ para o mercurio.

do por um vaso de latão, de maior diametro, que pôde ser prateado e bem polido internamente, para diminuir quanto possivel a perda de calor pela irradiação. Este vaso de latão é mettido no seio de outro vaso cujas paredes são duplas, enchendo-se com agua o espaço anular entre essas duas paredes. Este ultimo vaso é forrado externamente de feltro. Na agua que enche o espaço entre as duas paredes do vaso exterior mergulha um agitador, que conserva uniforme a temperatura do liquido.

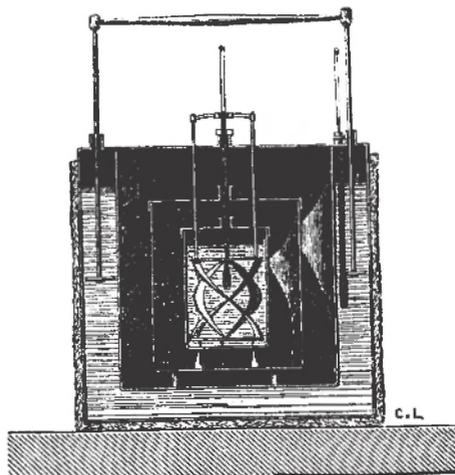


Fig. 1

O calorímetro propriamente dito tem uma tampa com aberturas para a passagem da haste do thermometro e para as hastes que permitem dar movimento a um agitador de palhetas helicoidaes, que agitam o liquido do calorímetro sem sairem delle, o que determinaria perdas de calor.

O calorímetro de platina assenta no vaso de latão por intermedio de umas pontas de cortiça, e o vaso de latão assenta do mesmo modo sobre o fundo do vaso de paredes duplas que lhe fica exterior.

Com estas precauções evitam-se, quanto possivel, perdas de calor; e se o laboratorio se conserva a uma temperatura constante (18° por exemplo) e os reagentes se encontram a esta mesma temperatura, podem tornar-se desnecessarias quaesquer corre-

ções para attender á passagem de calor do calorimetro para o meio exterior ou *vice-versa*.

No calorimetro de BERTHELOT as reacções entre liquidos passam-se no seio do próprio calorimetro de platina; para os calculos admittiu BERTHELOT ser a capacidade para o calor dos solutos diluidos igual a uma caloria, por centimetro cubico.

Os processos de calculo que permittem fazer a correcção da perda de calor durante as experiencias, quando se tornam necessarias correcções dessa natureza, são indicados nos tratados de physica.

Bomba calorimetrica.—Quando se trata de determinar o calor de combustão de uma substancia, emprega-se com vantagem a bomba calorimetrica, devida a BERTHELOT, e que permitté uma combustão muito rapida, no oxygenio, sob pressão consideravel.

É um aparelho de aço, fig. 2, com resistencia sufficiente para supportar no seu interior uma grande pressão. A tampa pôde aparafuzar-se no corpo de bomba. O interior desta é forrado de platina ou (por economia) de um esmalte que resista á oxydação.

A substancia a queimar é introduzida em um recipiente *b*, dentro do qual passa um fio de ferro muito fino que se pôde tornar incandescente por meio de uma corrente electrica.

Introduz-se na bomba o oxygenio, sob grande pressão (cêrca de 25 atmospheras), afim de que seja rápida, como convém, a combustão.

A bomba mergulha na agua de um calorimetro.

Ha um certo numero de correcções a fazer, taes como descontar o calor de combustão do fio de ferro e o calor de formação do acido nitrico resultante da oxydação do azoto do ar que primitivamente enchia a bomba, antes da introducção do oxygenio comprimido, ou proveniente de algum azoto misturado com o oxygenio empregado.

Processo empregado por J. THOMSEN para medir os calores de combustão de substancias volateis.—Para medir o calor de combustão de um gaz ou de um liquido volatil J. THOMSEN empregou, em numerosas experiencias, o aparelho representado nas fig. 3 e 4.

Em um *calorimetro* de agua *A*, de uns 3 litros de capacida-

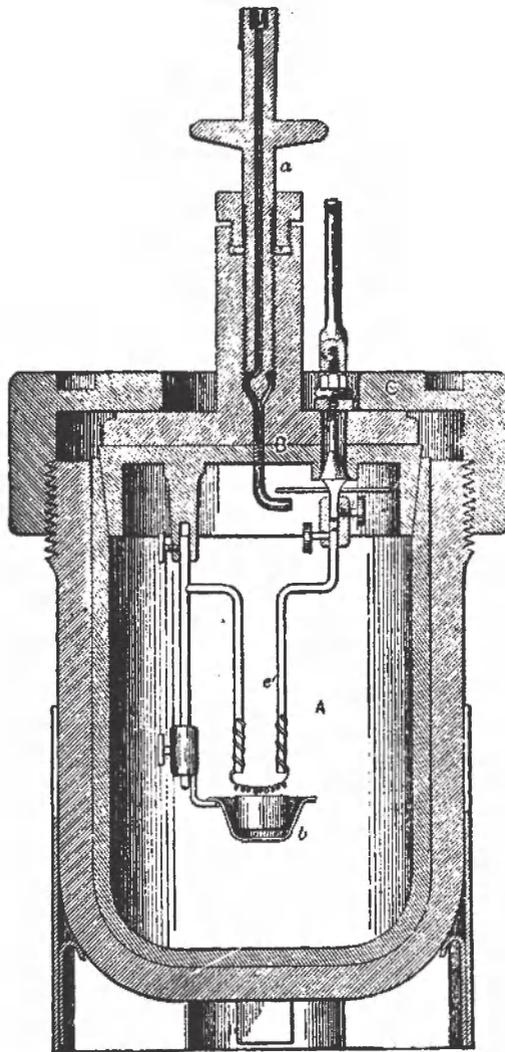


Fig. 2

de, feito de latão e protegido por uma tampa e por um cylindro de ebonite *d* (fig. 3), mergulha a *camara de combustão*, de uns 200 cc. de capacidade e o tubo em helice *c*, em que os productos da combustão são arrefecidos.

Camara e tubo são feitos de platina. Na base da camara pe-

netra um tubo conico *b* onde ajusta a rolha de borracha que se vê em volta do tubo *b* do *combustador universal* fig. 4.

Este consta de uma empôla de vidro *a*, contendo o liquido que deve ser reduzido a vapor e queimado, e no qual mergulha uma torcida de algodão ou de amianto que eleva o liquido até

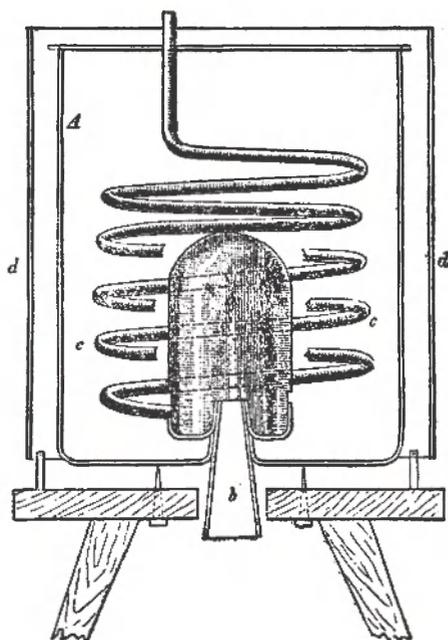


Fig. 3

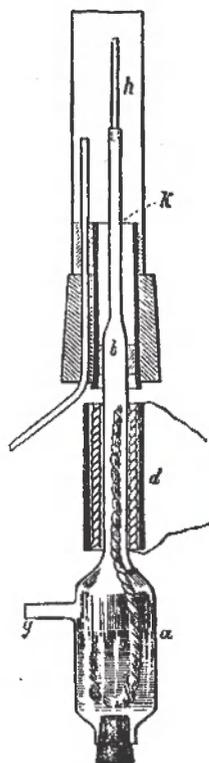


Fig. 4

um espaço (abaixo de *b*) que é rodeado por uma helice de fio de platina *d* que se pôde aquecer por meio de uma corrente electrica.

Esta helice fornece o calor necessario para a evaporação, regulando-se a corrente do vapor de modo a obter uma chamma conveniente, sem fumo.

Pelo tubo *g* pode-se fazer entrar uma corrente de ar que

auxilie a evaporação do liquido, ou uma corrente de hydrogenio que facilite a combustão, quando seja necessario.

O vapor vae arder no topo de um delgado tubo de platina *h*, em uma atmosphaera de oxygenio secco que entra pelo tubo *l*; dentro do tubo *h* está introduzido um duplo fio de prata que desce até *b* e conduz até ahi o calor do tubo *h* durante a combustão; assim se evita que o vapor formado em *d* arrefeça antes de chegar a *h*.

Accende-se o vapor no combustador e adapta-se este a uma camara de vidro que tem fórma egual á da camara de combustão do calorimetro. Assim póde regular-se a chamma com a grandeza conveniente e evitando o fumo.

Uma vez regulado, o combustador é applicado ao tubo *b* da camara de combustão.

Os productos da combustão são aspirados por um aspirador e passam através de tubos contendo: uns chloreto de calcio e outros potassa caustica; do augmento de peso destes tubos, durante a experiencia, deduz-se a quantidade de vapor de agua e de anhydrido carbonico formados, e, portanto, o peso da substancia queimada.

Quando a substancia é gazosa, entra no combustador pelo tubo *g*. O gaz destinado a ser queimado é recolhido sobre o mercurio, num gazometro donde segue para o tubo *g*.

Se o gaz tem uma grande percentagem de carbono e arde com chamma fuliginosa, é necessario dilui-lo no gazometro com azoto, com ar atmosphérico ou com ar misturado com uma proporção conveniente de oxygenio.

A combustão regula-se á pressão atmosphérica. Deve sempre haver grande excesso de oxygenio.

Evidentemente ha varias correcções a fazer ao calor medido directamente no calorimetro.

Assim, se fôr necessario juntar hydrogenio á substancia para obter uma combustão conveniente, é preciso do calor medido subtrair aquelle que corresponde á combustão do hydrogenio que se juntou.

Em geral fórma-se durante a combustão (mesmo de substancias não azotadas) uma pequena quantidade de acido azotico (pela oxydação do azoto do ar, ou do que foi misturado com a

substancia. Deve deduzir-se do calor medido o que corresponde ao acido azotico formado, cujo peso é determinado pela analyse.

Se a substancia tem carbono, hydrogenio e chloro, admitte-se geralmente que o calor de combustão se refere ao caso em que todo o chloro fosse transformado em acido chlorhydrico; é, pois, necessario determinar o chloro que fica em liberdade, para fazer a correcção do calor medido, por fórma a calcular o calor que corresponderia á transformação total do chloro em acido chlorhydrico.

Se a substancia contém bromo, admitte-se que este, durante a combustão, é todo posto em liberdade; é preciso, pois, fazer a correcção relativa á pequena quantidade de acido bromhydrico que se fórma.

No caso da substancia ter odo (iodetos dos alkylos) o calor de combustão refere-se ao caso em que todo o iodo é libertado; e na realidade não se fórma nessa combustão acido iodhydrico.

Se a substancia é azotada, a quantidade de acido azotico formado póde ter certa importancia, e é indispensavel do calor observado subtrair o que corresponde á formação do acido azotico, visto que o calor de combustão se refere ao caso em que todo o azoto é posto em liberdade.

No caso das substancias que contêm enxofre, o calculo do calor de combustão suppõe que todo o enxofre é transformado em anhydrido sulfuroso gazoso; é preciso, pois, fazer uma correcção, para attendermos á quantidade de acido sulfurico formado e á dissolução de parte do gaz anhydrido sulfuroso.

O theorema do trabalho maximo.—Precisamos agora estudar quaes são as conclusões que do calor libertado nas transformações chemicas se podem tirar, quanto ao sentido em que devem dar-se as reacções entre substancias postas em presença, em determinadas condições.

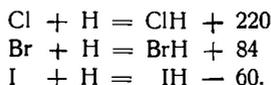
Em 1853 dizia J. THOMSEN: «l'odemos affirmar que nas reacções chemicas prevalece o *direito do mais forte*; o que quer dizer que as mais fortes affinidades são satisfeitas e o sentido das reacções é determinado *pela condição de se libertar o maximo calor*».

Alguns annos mais tarde BERTHELOT annunciava o *princi-*

pio do trabalho maximo, por f3rma analoga: «Toda a altera33o que possa dar-se sem interven33o de energia estranha, tende para a produc33o de substancias que desenvolve mais calor».

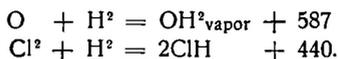
Este theorema, que muitas vezes est3 em desaccordo com os factos, n3o p3de ser considerado como um *principio da thermo-chimica*, mas permite-nos frequentemente prever em que sentido se d3o as reac33es entre taes ou taes substancias, como vamos v3r em alguns dos mais interessantes exemplos.

a) *Compostos hydrogenados dos metalloides*:

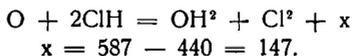


Dos calores de forma33o dos acidos chlorhydrico, bromhydrico e iodhydrico, devemos concluir que o chloro deve deslocar o bromo do acido bromhydrico e o iodo do acido iodhydrico, e que o bromo deve deslocar o iodo do acido iodhydrico; 3 o que a experiencia confirma.

Comparemos agora o calor de forma33o do acido chlorhydrico gazoso com o calor de forma33o do vapor de agua:



Daqui poderemos concluir que o oxygenio, a quente, decomp3e o gaz acido chlorhydrico, com forma33o de vapor de agua e liberta33o de chloro (processo DEACON para fabricar o chloro); teremos:



Pelo contrario, o oxygenio n3o decomp3e o soluto de acido chlorhydrico, pois $(\text{Cl}, \text{H}_{\text{aq}}) = 393$, ao passo que $(\text{O}, \text{H}^2)_{\text{liq}} = 684$, e, portanto, se se d3esse a reac33o:



seria:

$$x = 684 - 786 = -102;$$

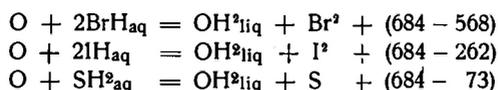
isto 3, tal reac33o seria endothermica.

O chloro, pelo contrario, decompõe a agua, com libertação de oxygenio.

O oxygenio decompõe os solutos dos acidos bromhydrico, iodhydrico e sulfhydrico; effectivamente:

$$(O, H^2) = 684; (Br, H, aq) = 284; (I, H, aq) = 131; (S, H^2, aq) = 73$$

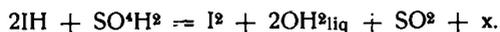
e portanto:



que, como se vê, são reacções exothermicas.

Os acidos sulfhydrico e iodhydrico são bons reductores, porque, sendo pequeno o seu calor de formação, o hydrogenio que contem reage com energia nas reacções em que intervem como hydrogenio nascente.

É, como se sabe, por serem reductores os acidos iodhydrico e bromhydrico, que esses hydracidos não podem ser preparados pela acção do acido sulfurico sobre os brometos e sobre os iodetos:



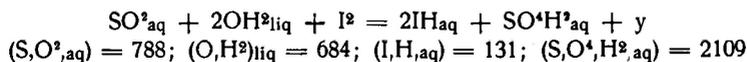
Ora:

$$(I, H) = -60; (S, O^4, H^2) = 1931; (O, H^2)_{liq} = 684; (S, O^2) = 711;$$

teremos, pois:

$$x = 1368 + 711 + 120 - 1931 = 268.$$

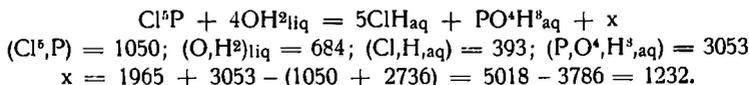
Em presença de uma grande quantidade de agua succede o contrario:



e portanto:

$$y = 262 + 2109 - 788 - 1368 = 215.$$

b) Chloretos metalloïdicos.—Como se sabe, os chloretos dos metalloïdes são decomponiveis pela agua. Effectivamente essa decomposição liberta calor:



c) Acção dos metaes sobre a agua.—Se o calor de oxydação do metal é maior qee 684^k (calor de formação da agua liquida), o metal deve decompôr a agua, libertando-se o hydrogenio.

É o que succede com os metaes alcalinos, alcalino-terrosos, magnésio, manganeseo e zinco.

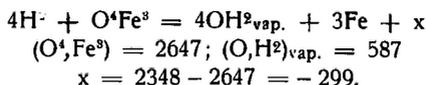
Com os três ultimos metaes a reacção não progride, porque a impéde uma camada de oxydo que se fórma.

Como o calor de formação do vapor de agua é 587, este vapor será decomposto pelos metaes cuja oxydação liberte uma quantidade de calor superior áquelle; é o que succede com o nickel, ferro, cobalto, cadmio e estanho.

Pelo contrario, os oxydos de outros metaes, chumbo, cobre, mercurio, etc., cujo calor de oxydação é inferior a 587 calorias são facilmente reduzidos pelo hydrogenio, a quente, com formação de vapor de agua.

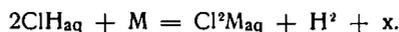
Ás vezes, como succede com o ferro, o metal decompõe o vapor de agua; mas, inversamente, o hydrogenio reduz o oxydo metallico.

Devemos porém notar que o calor de oxydação de taes metaes pouco excede o calor de formação do vapor de agua; o sentido da reacção é, porisso, notavelmente influenciado pelas quantidades relativas das substancias reagentes:



d) Acção dos metaes sobre os acidos.—O acido chlorhydrico dissolve grande numero de metaes, com libertação de hydrogenio.

Empregando o acido diluido, teremos:



Se representarmos por C o calor de formação do chloreto dissolvido e attendendo a que $(\text{Cl}, \text{H}_{\text{aq}}) = 393$ teremos:

$$x = C - 786.$$

Ora C é menor que 786 no caso dos chloretos de ouro, platina, prata, mercurio, chumbo e cobre, que effectivamente são metaes que o acido chlorhydrico diluido não dissolve.

Supponhamos agora que se faz uso do acido bastante concentrado $(\text{Cl}, \text{H}, \frac{2}{3}\text{OH}^2) = 314$.

Neste caso:

$$x = C - 2 \times 314 = C - 628.$$

Para que x seja positivo basta agora que seja $C > 628$.

É o que succede com o chumbo e com o cobre, que são atacados pelo acido concentrado; effectivamente:

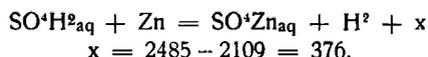
$$(\text{Cl}^2, \text{Pb}_{\text{aq}}) = 760; 2\text{ClCu} = 657.$$

Como se sabe, na acção do acido chlorhydrico sobre um metal, ao qual corresponde mais de um chloreto, fórma-se o chloreto menos chlorado; é a este que corresponde maior libertação de calor; assim:

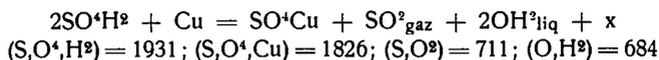
$$2(\text{Cl}, \text{Cu}) = 657; (\text{Cl}^2, \text{Cu}) = 516; (\text{Cl}^2, \text{Sn}) = 808; \left(\frac{\text{Cl}^4, \text{Sn}}{2} \right) = 636;$$

$$(\text{Cl}^2, \text{Fe}) = 821; \frac{2}{3} \text{Cl}^3\text{Fe} = 640.$$

No caso do acido sulfurico, observáremos que o calor de formação do sulfato dissolvido é superior ao calor de formação do acido diluido, para muitos metaes (exceptuam-se o ouro, a platina, a prata e o cobre). Para o caso do zinco, por exemplo, teremos:



Quando o acido é concentrado, fórma-se geralmente anhydrido sulfuroso, e a reacção é ainda exothermica:



e:

$$x = 1826 + 711 + 1368 - 3862 = 3905 - 3862 = 43.$$

Suppondo que o excesso do acido sulfurico é de 1 molecula-gramma, a sua reacção com a agua formada libertará 94^k; e, portanto, o calor da reacção será approximadamente:

$$43 + 94 = 137.$$

Chamando C ao calor de formação do sulfato formado, teriamos:

$$x = C - 1783$$

e attendendo ao calor desenvolvido na acção do excesso do acido sulfurico sobre a agua formada, será:

$$x = C - 1783 + 94 = C - 1689.$$

O calor da reacção será positivo sempre que o calor de formação do sulfato seja superior a 1689^k. E o que se passa com todos os metaes com excepção do ouro e da platina.

Na acção do acido azotico sobre os metaes as cousas passam-se de modo analogo; para quasi todos os metaes a formação do azotato corresponde a libertação de calor.

e) *Precipitação de um metal por outro.*—A precipitação de um metal por outro dá-se no sentido em que se liberta calor. O ferro precipita o cobre; o cobre precipita o mercurio, etc.

f) *Acção do chloro sobre os oxydos metallicos.*—O chloro transforma muitos oxydos e hydratos em chloretos, porque o calor de formação do chloreto é geralmente superior ao do oxydo. Assim, por exemplo:

$$(\text{O},\text{Cu}) = 372 \quad \text{e} \quad (\text{Cl}^2,\text{Cu}) = 516.$$

O hydrato de aluminio, pelo contrario, tem um calor de formação superior ao do chloreto:



O carvão tambem não reduz o hydrato de aluminio; a acção combinada do chloro e do carvão pôde, porém, transformar a alumina em chloreto; neste caso, effectivamente, a reacção é exothermica.

Thermochemica dos electrolytos.—A proposito da theoria da dissociação electrolytica (*Revista de chimica pura e app.*, t. v, 1909, n.º 2, p. 33) estudámos algumas questões interessantes relativas á thermochemica dos electrolytos. Taes são: a *lei da thermoneutralidade*, de HESS; a *lei da constancia do calor de neutralização dos acidos diluidos pelas bases diluidas*; a *diferença constante entre os calores de formação de dois saes dissolvidos, tendo um ião commum*, sendo sempre os mesmos os dois iões differentes.

Thermochemica dos compostos organicos.—Relativamente aos compostos organicos tem-se chegado a algumas conclusões interessantes.

Assim, o valor do calor de combustão, em cada série homologa, varia de uma quantidade sensivelmente constante, quando se passa de um termo ao seguinte.

No caso dos hydrocarbonetos, alcooes, aldehydos, acetonas e ethers salinos, a addição de CH_2 faz variar o calor de combustão de 1586 approximadamente.

O effeito da constituição é praticamente nullo; assim o calor de combustão de um hydrocarboneto normal (linear) é sensivelmente igual ao calor de combustão de um outro hydrocarboneto isomero arborescente.

O calor de combustão de um monalcool é inferior ao do hydrocarboneto correspondente de cêrca de 300^k.

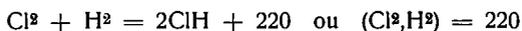
Entre o calor de formação de um derivado chlorado e o do derivado bromado de um hydrocarboneto ha uma diferença sensivelmente constante de cêrca de 78^k. Entre o calor de formação do derivado chlorado e o do derivado iodado a diferença é approximadamente de 195^k.

Quando se comparam os calores de combustão de compostos isómeros cuja constituição é muito diferente, reconhece-se que também esses calores são muito diferentes.

Assim o calor de combustão do formiato de methylo é 2520, ao passo que o do ácido acético é 2100.

O calor de combustão do dipropargylo (hydrocarboneto acíclico) C^6H^6 é 8832, ao passo que o da benzina C^6H^6 é 7880.

Calor de desagregação das moléculas dos elementos.— Quando dois elementos se combinam, o calor libertado não corresponde ao fenómeno único da combinação dos átomos de um dos elementos com os átomos do outro elemento. Assim, por exemplo na reacção:



o número 220 não representa o calor libertado na *combinação* do chloro com o hydrogenio.— Uma certa quantidade de calor deve ser consumido na desagregação da molécula do chloro e na desagregação da molécula do hydrogenio.

O fenómeno é realmente traduzido pela equação:

$$(Cl^2, H^2) - (Cl, Cl) - (H, H) = 220.$$

Comparando esta equação com a que se refere á formação do ácido bromhídrico:

$$(Br^2, H^2) - (Br, Br) - (H, H) = 84$$

não podemos concluir se o calor de combinação do chloro com o hydrogenio (Cl^2, H^2) é maior do que o calor de *combinação* do bromo com o hydrogenio (Br^2, H^2) , visto que não temos meio de conhecer os valores de (Cl, Cl) e (Br, Br) .

Também do facto de ser endotérmica a formação do ácido iodhídrico á custa dos elementos:

$$(I^2, H^2) - (I, I) - (H, H) = -60$$

não podemos concluir que é negativo o calor de combinação do iodo com o hydrogenio (I^2, H^2) .

Para que o calor de formação seja negativo, basta que a

somma dos calores de desagregação das moléculas do iodo e do hydrogenio seja superior ao calor de combinação de dois átomos de iodo com dois átomos de hydrogenio.

Analyse de azeites elementares portuguezes

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

Em 25 de abril de 1905 foram resumidos nos seguintes boletins de analyse os resultados obtidos no exame dos azeites, fabricados em 1904 pelo snr. JOSÉ DUARTE DE OLIVEIRA, nas suas propriedades de Murça.

Aqui os publicamos, por nos parecerem interessantes:

I. Analyse de azeites elementares de Murça

Azeites elementares fabricados em Murça em 1904

	N.º 8805 — Marca n.º 1 Azeitona gallega	N.º 8806 — Marca n.º 2 Azeitona verdial	N.º 8807 — Marca n.º 3 Azeitona cordavil	N.º 8808 — Marca n.º 4 Azeitona bical	N.º 8809 — Marca n.º 5 Azeitona madural
Densidade a 15º	0,9171	0,9169	0,9165	0,9168	0,9168
Areometro thermi- co de PINCHON. } } thermomet.	21,5 21	21,5 22	21,5 21	22 21	21 22
Ponto de congelação do azeite.	+ 2,5	+ 2,0	+ 3,0	+ 2,5	+ 2,5
Ponto de fusão dos ac. gordos.	24,0	24,5	25,0	25,0	25,25
Ponto de solidif. dos ac. gordos	17,8	18,0	18,0	18,0	15,8
Indice de refr. — WOLLNY ZEISS	1,4680	1,4680	1,4680	1,4679	1,4680
Saponificação sulfu- rica } absoluta } relativa	30,0 77,9	30,0 77,9	31,0 80,5	30,5 79,2	30,5 79,2
Indice de iodo	84,58	84,32	83,82	83,56	86,61
Ind. desapon. — KOETTSTORFER	193,9	194,0	195,2	194,6	195,1
Indice — REICHERT-MEISSL . . .	0,58	0,40	0,76	0,40	1,06
Solubil. no alcool absoluto % ₁₀₀	19,1	19,3	24,8	17,6	22,2
Acidos gordos livres %	0,50	0,39	0,44	0,39	0,45
Reacções de coloração	Normaes	Noruaes	Normaes	Normaes	Normaes

Propriedades physicas e organolepticas: Todos estes azeites são perfeitamente limpidos, de côr amarello-dourada, de cheiro suave e aromatico ao fructo; e gratos ao paladar.—A congelação

faz-se sob a fôrma d'uma geleia opalina, sem flocos e não augmenta com a diminuição de temperatura até 10°.

Resumo: Azeites muito bem preparados, recommendaveis para usos alimenticios.

II. Analyse do azeite elementar da azeitona redondal

Azeite elementar fabricado em Murça em 1904.

Marca n.º 6

Densidade a 15°	0,9173
Areometro_thermomico { areometro	21
de PINCHON . . . { thermometro	21
Ponto de congelação do azeite	+ 2,5
Ponto de fusão dos acidos gordos	26
Ponto de solidificação dos acidos gordos	19,8
Indice de refração - WOLLNY-ZEISS	1,4679
Saponificação sulfurica { absoluta	28,5
{ relativa	74,2
Indice de iodo	86,10
Indice de saponificação - KOETTSTORFER	198,8
Indice - REICHERT-MEISSL	0,69
Solubilidade no alcool absoluto % ₀₀	33,7
Acidos gordos livres % ₀	1,80
Reacção de coloração	Normaes.

Propriedades physicas e organolepticas: Azeite perfeitamente limpido, de côr amarello-dourada, de cheiro um tanto accentuado, e sabor levemente picante.

A congelação faz-se sob a fôrma d'uma geleia opalina sem flocos, e não augmenta com a diminuição de temperatura até 10°.

Resumo: Azeite recommendavel para usos alimenticios.

D'estas analyses deduz-se:

1.º Que a *densidade* dos azeites de azeitonas *gallega*, *verdial*, *cordavil*, *bical*, *madura* e *redondal* está comprehendida entre 0,9165 e 0,9173. Acha-se dentro dos limites já fixados pela Comissão technica permanente ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Methodos officiaes para as analyses dos vinhos, vinagres e azeites*; Porto, 1910 (edição official), p. 88.