

REVISTA

DE

Chimica pura e applicada

10.º ANNO—1914

FASC. 7 A 12

Derivação de uma corrente eléctrica por um condutor electrolítico e um condutor metálico

POR

ACHILLES MACHADO

Professor da Faculdade de Ciências de Lisboa

O problema de que se trata. Um problema interessante de Físico-química, que se nos apresentou durante umas experiências de electrólise, é o seguinte:

Um condutor electrolítico cilíndrico *AB* (fig. 1) é atravessado por uma corrente eléctrica. Que fenómenos se observarão, se no seio desse electrolito existir um condutor metálico *ab*, de certo comprimento e determinado diâmetro, condutor que supomos ser cilíndrico, isolado na sua superfície lateral e com o eixo coincidindo com o do condutor electrolítico?

O problema, que, à primeira vista, parece simples, é, na realidade, extraordinariamente complexo, devido êste facto, em grande parte, à força electromotriz que corresponde à passagem de uma corrente de um condutor metálico para um condutor electrolítico e vice-versa.

Entre duas secções rectas do condutor electrolítico, tiradas a pequenas distâncias das extremidades *a* e *b* do condutor metálico, e sem cortar êste, a corrente deriva pelos dois condutores.

O conhecimento das leis do fenómeno pode lançar luz sobre a analogia existente entre os condutores metálicos e os condutores electrolíticos.

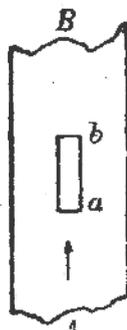


Fig. 1

Este condutor, é obtido por um artifício conveniente: enrola-se em espiral um fio de platina, por forma que as espiras fiquem encostadas e até obter sensivelmente um círculo de platina, cujo diâmetro é igual ao que se pretende dar ao condutor metálico; uma das extremidades do fio da espiral é dobrada, por forma a constituir um pé f (fig. 3, n.º 1) que, em parte, se isola com lacre (fig. 3, n.º 2). A parte isolada deste pé atravessa uma rolha de borracha (fig. 3, n.º 3), cujo diâmetro é igual ao que se quer dar ao condutor metálico.

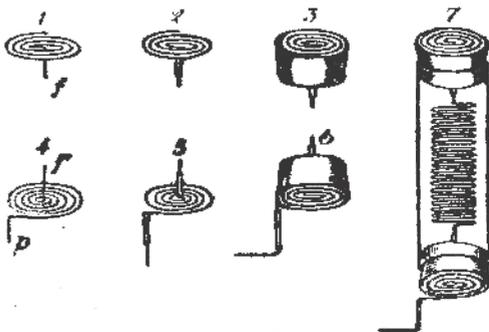


Fig. 3

Com um outro fio de platina faz-se uma espiral igual à primeira mas em que, além do pé central f'' (fig. 3, n.º 4), se faz um outro p (fig. 3, n.º 4), na outra extremidade do fio enrolado; o primeiro pé f'' , parcialmente isolado (n.º 5), atravessa uma rolha de borracha, igual à já referida (fig. 3, n.º 6); o pé p serve de suporte ao condutor metálico, que por aí se liga ao fio isolado G (fig. 2).

As duas rolhas são adaptadas a um tubo de vidro, do diâmetro que deve ter o condutor metálico, ficando as duas espirais de platina ligadas entre si por um fio de cobre isolado, de determinada resistência. Este conjunto (fig. 3, n.º 7), depois de se terem platinado as duas espirais de platina, constitui o nosso condutor metálico, de determinado diâmetro, de determinado comprimento e oferecendo uma dada resistência à passagem da corrente.

Num tal condutor é fácil, *sem alterar em coisa alguma* as superfícies de entrada e saída da corrente (os dois círculos de platina platinada que formam as bases do condutor cilíndrico), alterar o comprimento do condutor metálico (variando o comprimento do tubo de vidro) e alterar a sua resistência (fazendo variar a resistência do fio de cobre isolado, que liga entre si as duas bases de platina do condutor).

Obtido, pelo modo indicado, o condutor metálico e colocado, como está representado em T na fig. 2, no eixo de um dos ramos do tubo em U, que está cheio de soluto electrolítico, faz-se passar no sistema, por intermédio dos electrodos de platina A e B (fig. 2), uma corrente eléctrica.

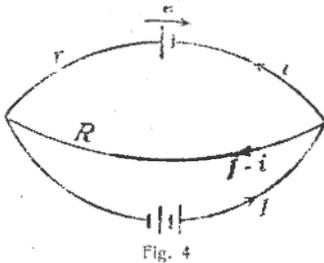
Para que a temperatura do electrólito se mantenha constante, durante a passagem da corrente eléctrica, faz-se passar no interior do tubo U uma corrente do soluto electrolítico, a uma temperatura determinada; êste movimento do líquido consegue-se por meio do sifão S e do vaso de MARIOTTE T, que contém aquele soluto.

Logo que a intensidade da corrente total atinge certo valor, observa-se a libertação de gases nas duas extremidades do condutor metálico T.

Medem-se os volumes dos gases recolhidos no voltâmetro V e na campânula C, durante certo tempo; dêsses volumes se deduzem os valores I e i da intensidade da corrente total e da que passa no condutor metálico; a diferença $I - i$ dá a intensidade da corrente que deriva pelo condutor electrolítico, na parte em que êste envolve o condutor metálico.

Para deduzir uma fórmula que ligue os valores de I e i , da intensidade da corrente total e da intensidade da corrente que passa pelo condutor metálico, utilizámos as leis de KIRCHHOFF.

Sejam: e a força electromotriz de polarização nas extremidades do condutor metálico (fig. 4), durante a passagem da corrente; r a resistência com que na derivação figura o condutor metálico e R aquella com que figura o condutor electrolítico, na parte em que a corrente deriva pelos dois condutores; será:



donde:

$$(I - i) R - i r = e$$

$$i = \frac{R}{R + r} \left(\frac{e}{R} \right)$$

É esta a fórmula que deve ligar os valores de i e I .

Fazendo atravessar o sistema por correntes de intensidades crescentes, podemos construir a curva que dá a variação de i em função de I .

Observaremos que esta curva, a partir de certo valor de i , se torna sensivelmente recta (fig. 5); isto sucede quando o valor de e (que, para pequenas intensidades, cresce sensivelmente com i), se torna quasi constante, o que se dá quando i atinge certo valor.

Ora, quando para dois valores i' e i'' de i , pudermos considerar constante o valor de e , teremos:

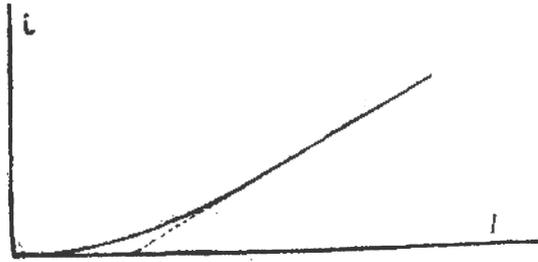


Fig. 5

$$i' = \frac{R}{R+r} \left(I' - \frac{e}{R} \right) \quad \text{e} \quad i'' = \frac{R}{R+r} \left(I'' - \frac{e}{R} \right)$$

donde tiraremos:

$$\frac{r}{R} = \frac{(I' - I'') - (i' - i'')}{i' - i''} \dots (a)$$

Se agora aumentarmos de uma quantidade conhecida e a resistência própria do condutor metálico, o que se faz pelo modo indicado, teremos:

$$\frac{r+e}{R} = \frac{(I_1 - I''_1) - (i'_1 - i''_1)}{(i'_1 - i''_1)} \dots (b)$$

Das duas equações (a) e (b) deduzimos os valores de R e r , das resistências com que os dois condutores figuram na derivação.

A experiência mostra que os valores obtidos são independentes do valor dado a e .

Com vantagem applicamos o método pelo modo seguinte:

Com uma dada resistência do condutor metálico determinamos, para uma série de valores de I , os valores correspondentes de i . Traçamos a curva que representa a variação de i

em função de I e tratamos de representar a parte sensivelmente recta dessa curva por uma equação $i = A (I - \alpha)$.

Aumentando de uma quantidade conhecida e a resistência própria do condutor metálico, procuramos, do mesmo modo, qual é a equação $i = B (I - \beta)$ que traduz a variação de i em função de I (na parte sensivelmente recta da curva obtida); como:

$$A = \frac{R}{R + r} \quad \text{e} \quad B = \frac{R}{R + r + e}$$

determinaremos R e r .

Os dois valores α e β representam dois valores de $\frac{1}{R}$, donde deduziremos dois valores de e , que geralmente são pouco diferentes.

Um exemplo, tirado das numerosas experiências que fizemos, esclarecerá o modo porque procedemos:

O eixo de um condutor cilíndrico de platina platinada (obtido pelo processo descrito), com o diâmetro de $1^{\circ},4$ e o comprimento de $10^{\circ},7$, coincidia com o eixo de um condutor electro-lítico cilíndrico, de $5^{\circ},0$ de diâmetro, constituído por um soluto de sulfato de sódio, cuja resistência específica, a $14^{\circ},4$, era de $93,0$ ohms.

A resistência própria do condutor metálico (platina platinada) era de $0,5$ ohm.

Obtivemos os seguintes valores das intensidades I e i , expressas em miliampères, valores que vão em seguida comparados com os que se deduzem da equação que dá i em função de I :

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela equação $i = 0,6896 (I - 47,6)$
163,6	79,8	80,0
150,0	70,6	70,6
135,6	60,9	60,7
119,4	49,5	49,5

Aumentando de 20 ohms a resistência própria r , do

condutor metálico, os valores obtidos para as intensidades foram :

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela equação $i = 0,5555 (I - 47,0)$
195,0	82,2	82,2
168,0	67,5	67,2
157,4	61,3	61,3
134,3	48,8	48,5

As rectas cujas equações foram escritas acima, estão representadas na fig. 6.

Da equação $i = 0,6896 (I - 47,6)$ tira-se:

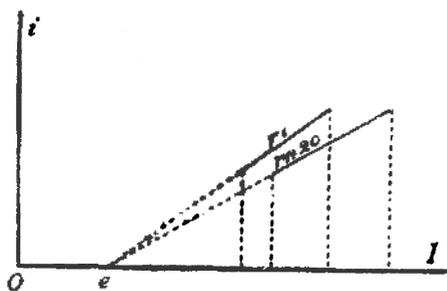


Fig. 6

$$\frac{R}{R+r} = 0,6896 \quad \text{e} \quad \frac{e}{R} = 47,6$$

Do valor de

$$\frac{R}{R+r} \quad \text{deduz-se} \quad \frac{r}{R} = 0,4501 \quad (\text{a})$$

Da equação $i = 0,5555 \times (I - 47,0)$ conclui-se:

$$\frac{R}{R+r+20} = 0,5555 \quad \text{e} \quad \frac{e}{R} = 47,0;$$

do valor de

$$\frac{R}{R+r+20} \quad \text{deduz-se} \quad \frac{r+20}{R} = 0,8002 \quad (\text{b})$$

De (a) e (b) tira-se: $R = 57,1$ e $r = 25,7$.

Temos, por outro lado: $e = 47,6 \times 57,1 = 2718$ ou $2,72$ volts e $e = 47 \times 57,1 = 2684$ ou $2,68$ volts.

Na corrente derivada o condutor electrolítico figura com a resistência $57,1$ ohms e o condutor metálico, cuja resistência própria é de $0,5$ ohm, figura com a resistência $25,7$ ohms.

O valor calculado para a força electromotriz de polarização do condutor de platina platinada é (como média dos dois valores obtidos) 2,7 volts.

Inconvenientes dêste método. Êste método apresenta dois inconvenientes. Em primeiro lugar, devemos notar que a força electromotriz de polarização *e* não se mantêm constante, durante a passagem da corrente pelo condutor metálico; vai aumentando com o tempo, até que atinge um valor máximo; dêste modo também não é constante a intensidade da corrente que atravessa o condutor metálico, durante certo tempo, ainda que se conserve constante a força electromotriz da bateria que determina essa corrente. Sendo assim, os valores de *i* e *I*, deduzidos dos volumes dos gases recolhidos na campânula *C* e no voltâmetro *V* (fig. 2), são valores médios das intensidades, durante o tempo de passagem da corrente.

Em segundo lugar, comete-se sempre um êrro quando se considera independente de *i* o valor da força electromotriz de polarização do condutor metálico; na realidade esta força electromotriz vai sempre aumentando com *i*, embora muito pouco, desde que *i* tem atingido certo valor.

Para ter ideia da maneira como a força electromotriz de polarização do condutor metálico varia com o tempo de duração da passagem da corrente, fizemos atravessar um sistema constituído por dois condutores, sendo um metálico e outro electro-lítico, por uma corrente fornecida por uma bateria de acumuladores e observámos os valores que ia tomando a intensidade da corrente no condutor metálico, ao passo que aumentava a duração da corrente.

O aparelho estava disposto como adiante se verá (fig. 9), sendo as intensidades *i* e *I* medidas directamente em 2 galvanómetros.

Chamando 0 ao momento em que pudemos começar a fazer as leituras (alguns segundos depois de estabelecido o circuito), contando o tempo em minutos e sendo as intensidades expressas em $\frac{1}{6}$ de miliampère, obtivemos os valores seguintes:

$t = 0$	$i = 1130$	$t = 5,5$	$i = 1008$
0,5	1100	7,0	1003
1,0	1075	8,5	1000
1,5	1057	9,5	997
2,0	1041	10,5	995
2,5	1031	18,5	980
3,0	1023	26,5	971
3,5	1019	34,5	964
4,0	1016	42,5	960
4,5	1013	58,5	953

O gráfico (fig. 7) dá ideia da variação de i em função t .
(Para diminuir o espaço ocupado pela figura, as ordenadas foram diminuídas de 900 unidades).

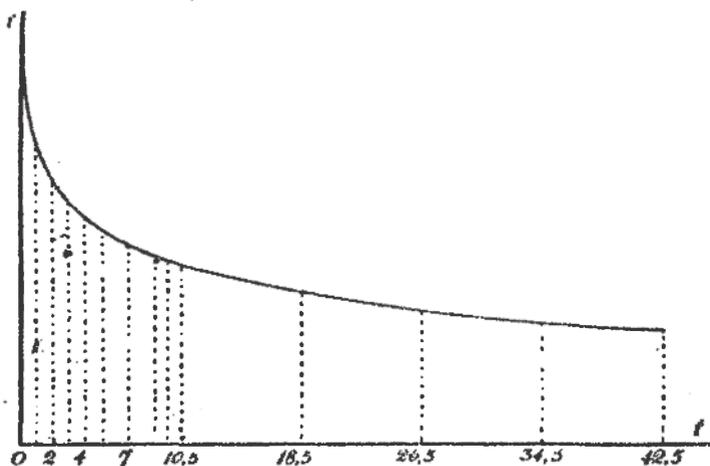


Fig. 7

Segundo método. Para evitar o primeiro inconveniente apontado no método descrito e para com mais comodidade determinar a intensidade da corrente que atravessa o condutor metálico, recorreremos a um segundo método, em que esta intensidade é medida directamente num galvanómetro muito sensível, sendo a intensidade da corrente total medida num outro galvanómetro, perfeitamente regulado com o primeiro.

Para conseguir medir num galvanómetro a intensidade da

corrente que atravessa o condutor metálico, tivemos que recorrer a um artifício na disposição dêste condutor.

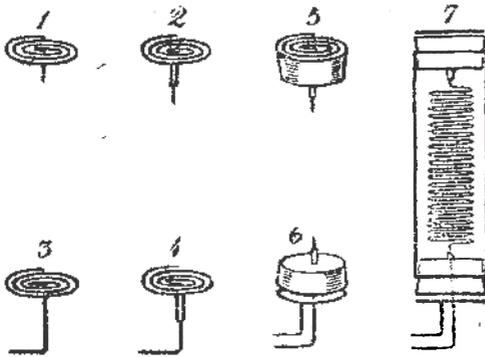


Fig. 8

A espiral (1 ou 2, fig. 8) de fio de platina, que constitui um dos extremos do condutor metálico, não comunica directamente com a espiral (3 ou 4, fig. 8) que constitui o outro extremo do condutor.

A espiral 1, 2, 5, 7 comunica com um fio isolado 6 e a espiral 3, 4, que é atra-

vessada no centro por êste fio e que encosta à rolha inferior do tubo, 7, comunica com outro fio isolado.

Êstes dois fios f e f' fecham o circuito com o reóstato R (fig. 9) e com o galvanómetro A ; o reóstato R permite aumentar sucessivamente, de um a trezentos ohms, a resistência do condutor metálico.

O galvanómetro A dá-nos a intensidade I da corrente total; a leitura do valor de i , para cada valor de I , faz-se no galvanómetro A , esperando-se o tempo necessário para que o valor de i chegue a um mínimo (isto é, para que a polarização, correspondente a tal intensidade, atinja o seu valor máximo) ⁽¹⁾.

Êste método dá resultados mais precisos que o primeiro; a intensidade i é lida quando a polarização atinge o valor máximo que corresponde a essa intensidade. A variação da resistência do condutor metálico faz-se com tóda a simplicidade. Por outro lado, o método é mais cómodo, porque é sempre muito mais trabalhoso determinar as intensidades pelos volumes dos gases libertados durante a passagem da corrente, do que ler directamente essas intensidades num galvanómetro.

⁽¹⁾ O reóstato R permite graduar o valor da intensidade I da corrente total que atravessa o sistema.

Êste método presta-se ainda a obter, para cada valor de i , vários valores de I , cuja média se aproveita.

Os gases libertados nos extremos do condutor metálico, durante a passagem da corrente, são recebidos no balão H , para não se acumularem na curvatura do tubo em U .

Os galvanómetros que empregámos permitiam medir intensidades de 0,02 miliampère.

Determina-se a equação $i = a(I - a)$, que traduz a variação de i em função de I , para dado valor r_1 da resistência própria do condutor metálico, quando o valor da força electromotriz de polarização desse condutor se pode considerar constante.

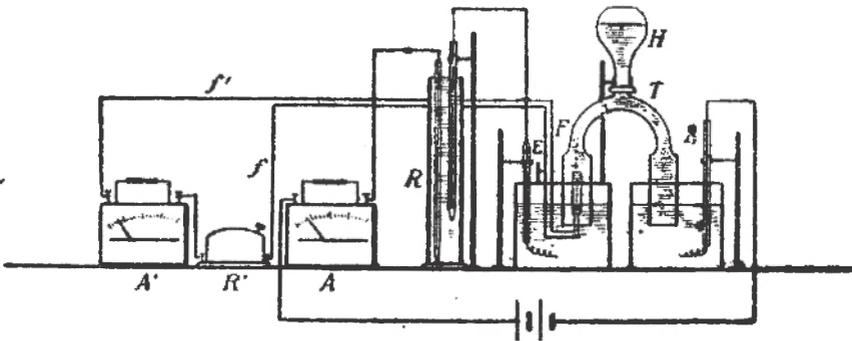


Fig. 9

Procura-se a nova equação $i = b(I - \beta)$, correspondente ao caso em que a resistência própria do condutor metálico é $r_1 + e$.

Dos valores de $a = \frac{R}{R+r}$ e $b = \frac{R}{R+r+e}$ podemos deduzir os valores das resistências r e R , com que na derivação figuram o condutor metálico e o condutor electrolítico.

Dos valores de $a = \frac{e}{r}$ e $\beta = \frac{e}{R}$ deduzimos dois valores e e e da força electromotriz de polarização do condutor metálico; os dois valores são geralmente muito pouco diferentes.

O exemplo seguinte, escolhido de entre as numerosas experiências que fizemos, mostra como temos posto em prática o método.

O exemplo refere-se a um condutor de platina platinada, de 2 centímetros de diâmetro e de 10,2 centímetros de comprimento, cujo eixo coincidia com o de um condutor electrolítico de

5 centímetros de diâmetro, constituído por um soluto de sulfato de sódio, de resistência específica 100,0 ohms, à temperatura de 14°,2.

Os valores de I são médias dos valores obtidos em muitas experiências. Os valores de i vão comparados com os que são dados pela equação $i = a(I - a)$, que traduz a lei da variação de i em função de I .

1.º Caso: O condutor metálico tem a resistência própria de 0,5 ohms, aumentada da resistência 0,94 do galvanómetro, o que prefaz $r_1 = 1,44$ ohms:

Valores de I (miliampères)	Valores de i (miliampères)	Valores dados pela equação: $i = 0,7900(I - 37,8)$
164,1	100,2	99,8
151,9	90,2	90,1
139,3	80,2	80,2
126,6	70,2	70,2
114,2	60,2	60,4
101,3	50,2	50,2
88,8	40,2	40,3
75,8	30,2	30,0
62,8	20,2	19,7
49,4	10,2	9,2

2.º Caso: O condutor metálico tem a resistência $1,44 + 20$ ohms:

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela equação: $i = 0,6333(I - 37,8)$
195,4	100,2	99,8
180,2	90,2	90,2
164,4	80,2	80,2
148,5	70,2	70,1
133,0	60,2	60,3
117,0	50,2	50,2
101,4	40,2	40,3
85,3	30,2	30,1
69,1	20,2	19,8
52,6	10,2	9,4

3.º Caso: O condutor metálico tem a resistência $1,44 + 40$ ohms :

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela equação: $i = 0,5290 (I - 37,8)$
226,8	100,2	100,0
208,4	90,2	90,2
189,5	80,2	80,2
170,5	70,2	70,2
151,8	60,2	60,3
132,7	50,2	50,2
114,0	40,2	40,3
94,7	30,2	30,1
75,4	20,2	19,9
55,8	10,2	9,5

O acordo entre os valores experimentais (médias de valores obtidos em muitas experiências) e os valores dados pelas equações, é, pode dizer-se, completo, excepto para os pequenos valores de i , aos quais corresponderia um valor menor da força electromotriz de polarização.

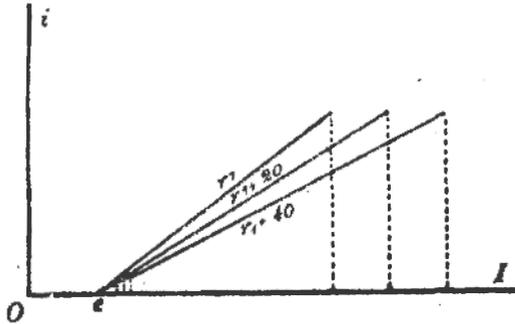


Fig. 10

As três rectas representativas da variação i em função de I , nos três casos considerados, estão traçadas na fig. 10.

Teremos os valores :

$$\frac{R}{R+r} = 0,7900 \quad (a)$$

$$\frac{R}{R+r+20} = 0,6333 \quad (b)$$

$$\frac{R}{R+r+40} = 0,5290 \quad (c)$$

Dos dois primeiros valores tira-se: $R=63,9$ e $r=17,0$;
 Dos dois últimos valores (b) e (c) deduz-se: $R=64,2$ e
 $r=17,2$:

Das equações (a) e (c) tira-se: $R=64,1$ e $r=17,0$.

Os valores (em ohms) obtidos para R e r são concordantes.
 O valor de e , em volts, é:

$$\frac{37,8 \times 64}{1000} = 2,42$$

Determinação directa da força electromotriz de polarização do condutor metálico. Como o condutor metálico que empregámos é desmontável, torna-se possível medir directamente, com bastante aproximação, a força electromotriz de polarização e , correspondente a certo valor de i .

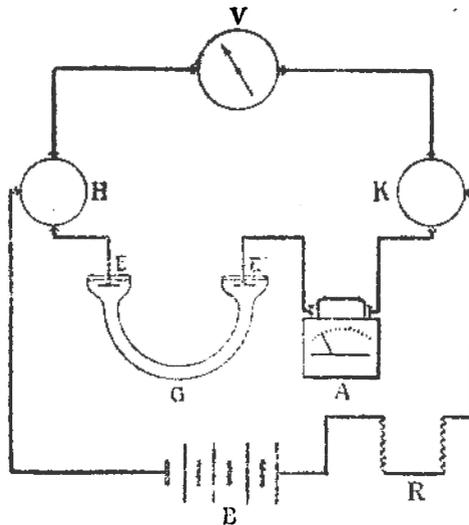


Fig. 11

As duas espirais de platina platinada, que constituem as extremidades do condutor, são introduzidas em E , E' (fig. 11) no soluto electrolítico medido num vaso G , em forma de U.

Por meio de uma ponte de Wheatstone e com o emprego de correntes alternativas e do telefone, determina-se a resis-

tência R , do soluto $E G E'$. Conhecida essa resistência, faz-se passar uma corrente contínua, de intensidade i , por intermédio dos electrodos E, E' , através do líquido $E G E'$, tendo metido no circuito o galvanómetro A de resistência r ; a diferença de potencial E entre os pontos H e K é dada pelo voltâmetro V ; da fórmula $i = \frac{E - e}{R + r}$ deduz-se o valor de e ; o valor determinado concorda com o que foi obtido pelo processo anterior.

Inconvenientes do segundo método empregado na determinação de r e R . O método descrito tem como principal inconveniente a impossibilidade de conseguir dois valores de i para os quais se possa considerar rigorosamente constante a força electromotriz de polarização do condutor metálico.

Para atenuar este inconveniente procurámos anular, tão completamente quanto possível, a polarização, pela modificação seguinte do segundo método:

Emprego de um condutor de cobre, no seio de um soluto de sulfato de cobre ou de um condutor de zinco, no seio de um soluto de sulfato de zinco. Para fazer as espirais que constituem as extremidades do condutor metálico, empregámos fio de cobre, em vez de fio de platina; a espiral de cobre era revestida de uma camada de cobre electrolítico.

Como electrolítico empregámos solutos de sulfato de cobre.

Também fizemos uso de fio de zinco, empregando como condutor electrolítico um soluto de sulfato de zinco.

Dêste modo atenua-se muito a polarização, como se reconhece nos exemplos abaixo referidos, escolhidos de entre as muitas experiências a que procedemos:

1.º — *Soluto de sulfato de cobre.* A resistência específica do condutor electrolítico era de 34,5 ohms, a 17º; o condutor de cobre tinha o diâmetro de 1º e o comprimento de 11º,7; o diâmetro do condutor electrolítico era de 5º.

A intensidade da corrente no condutor metálico, era medida num galvanómetro cujas divisões eram de 0,2 de miliampère.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

1.º Tendo o condutor metálico (com o galvanómetro) a resistência r_1 de 0,6 ohms:

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela fórmula $i = 0,5550 (I - 6,3)$
28,4	12,3	12,26
86,5	44,4	44,51
144,6	76,7	76,75
202,0	109,0	108,61
260,4	141,0	141,02

2.º Tendo o condutor metálico a resistência $0,6 + 50$ ohms:

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela fórmula $i = 0,2477 (I - 6,0)$
28,0	5,6	5,45
85,6	19,7	19,72
143,0	34,0	33,93
200,4	48,2	48,15
256,6	62,2	62,07

3.º Tendo o condutor metálico a resistência $0,6 + 100$ ohms:

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela fórmula $i = 0,1595 (I - 6,1)$
28,0	3,7	3,49
85,6	12,7	12,68
143,0	21,9	21,83
200,4	31,0	30,99
256,3	40,0	39,91

As três rectas representadas pelas três equações anteriores estão traçadas na fig. 12.

Dos valores:

$$\frac{R}{R+r} = 0,5550 \quad \text{e} \quad \frac{R}{R+r+50} = 0,2477$$

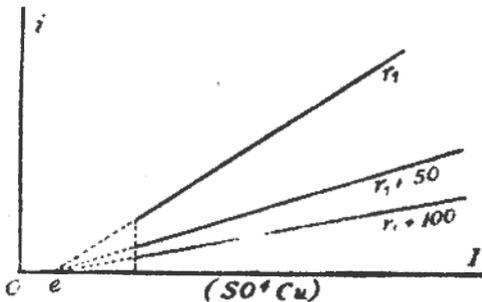


Fig. 12

tira-se:

$$R = 22,36 \quad r = 17,93$$

De:

$$\frac{R}{R+r} = 0,5550$$

$$\text{e} \quad \frac{R}{R+r+100} = 0,1595$$

deduz-se:

$$R = 22,38 \quad \text{e} \quad r = 17,94$$

De

$$\frac{R}{R + r + 50} = 0,2477 \quad \text{e} \quad \frac{R}{R + r + 100} = 0,1595$$

tira-se:

$$R = 22,40 \quad \text{e} \quad r = 18,03$$

O valor da força electromotriz de polarização é, aproximadamente $\frac{R \cdot i \times 99,4}{5000} = 0,027$ volts.

2.º — *Soluto de sulfato de zinco.* A resistência específica do condutor electrolítico era de 25,6 ohms, a 15°. O condutor de zinco tinha o diâmetro de 1 centímetro e o comprimento de 11,1. O diâmetro do condutor electrolítico era de 7^c; o zinco estava amalgamado.

Os valores de i foram lidos num galvanómetro cujas divisões eram de $\frac{1}{3}$ de miliampère.

Os resultados obtidos numa das muitas experiências que fizemos, foram os seguintes:

1.º Tendo o condutor metálico a resistência $r_1 = 0,5$ ohm:

Valores de l	Valores de i	Valores dados pela fórmula $i = 0,357 (l - 32,2)$
239,0	74,0	73,83
288,0	91,3	91,32
337,0	109,0	108,81
387,0	126,7	126,66
437,5	145,0	144,69

2.º Tendo o condutor metálico a resistência $0,5 + 10$ ohms:

Valores de l	Valores de i	Valores dados pela fórmula $i = 0,245 (l - 30,0)$
242,0	51,8	51,94
291,0	64,0	63,94
340,5	76,2	76,07
390,0	88,2	88,20
440,5	101,0	100,57

3.º Tendo o condutor metálico a resistência $0,5 + 20$ ohms:

Valores de I	Valores de i	Valores dados pela fórmula $i = 0,187 (I - 27,0)$
243,0	40,6	40,33
291,5	49,5	49,46
340,5	58,4	58,62
391,0	68,1	68,07
441,5	77,6	77,51

As três rectas correspondentes às três últimas equações estão reproduzidas na fig. 13.

As equações:

$$\frac{R}{R+r} = 0,357$$

$$e \frac{R}{R+r+10} = 0,245$$

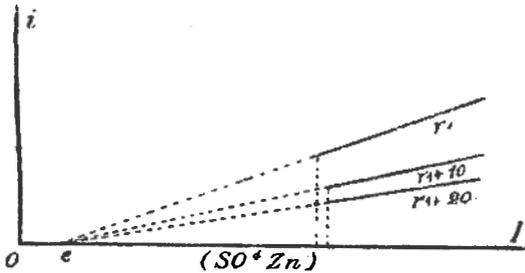


Fig. 13

dão:

$$R = 7,81 \text{ e } r = 14,06.$$

As equações:

$$\frac{R}{R+r} = 0,357 \text{ e } \frac{R}{R+r+20} = 0,187$$

dão:

$$R = 7,85 \text{ e } r = 14,14.$$

As equações:

$$\frac{R}{R+r+10} = 0,245 \text{ e } \frac{R}{R+r+20} = 0,187$$

dão:

$$R = 7,90 \text{ e } r = 14,34$$

As médias dos três valores obtidos são:

$$R = 7,85 \text{ e } r = 14,18$$

O valor médio de $\frac{e}{R}$ é 29,7 e corresponde a $e = \frac{29,7 \times 7,85}{5000} = 0,077$ volts.

Vantagens e inconvenientes do emprego de condutores de cobre num soluto de sulfato de cobre ou de zinco num soluto de sulfato de zinco. Os dois processos que acima ficam descritos, teem as seguintes vantagens:

- 1.º A polarização é muito reduzida.
- 2.º Podem empregar-se correntes de fraca intensidade, sendo por isso menos sensível o aquecimento do soluto electrolítico.
- 3.º As leituras das intensidades fazem-se rãpidamente, como consequência de ser insignificante a polarização.
- 4.º Permitem, como abaixo veremos, o emprêgo de condutores electrolíticos de grande diâmetro.

Os principais inconvenientes são:

- 1.º Não podem empregar-se solutos electrolíticos de grande resistência específica, porque, nesse caso, o metal que se deposita num dos extremos do condutor metálico, não fica aderente, o que altera a resistência do referido condutor.
- 2.º Não se pode evitar a oxidação do cobre ou do zinco, o que determina um aumento de resistência e a variação da força electromotriz de polarização; o condutor metálico, depois de servir a um certo número de determinações, tem uma resistência um pouco diferente da que tinha primitivamente.

Condutores electrolíticos de grande diâmetro. Quando o diâmetro do condutor electrolítico é superior a 5^o, não é prático

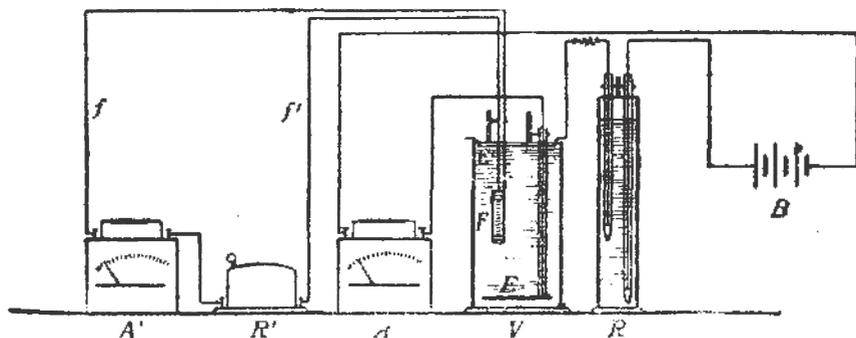


Fig. 14

empregar o aparelho disposto como a figura 9 representa, pois não se torna fácil obter um tubo em U cujos ramos tenham diâmetro superior a 5^o.

Empregando electrodos de cobre e um soluto de sulfato de cobre ou electrodos de zinco e um soluto de sulfato de zinco, podemos utilizar a disposição representada na fig. 14.

O electrólito está contido numa proveta do diâmetro que se deseja dar ao condutor electrolítico. No fundo e na parte superior da proveta estão os electrodos E e E' de cobre (ou de zinco, se o electrólito é o sulfato de zinco), por meio dos quais se faz passar a corrente através do sistema. O condutor metálico (de cobre ou de zinco), já descrito, está em F, coincidindo o seu eixo com o do condutor electrolítico. As duas extremidades do condutor metálico, por meio dos fios f e f' , fazem parte de um circuito que passa pelo galvanómetro A e pelo reóstato R.

Determinação da resistência com que o condutor electrolítico figura na corrente derivada, eliminando o efeito da polarização do condutor metálico. Na determinação do valor de R, podemos eliminar, por completo, o efeito da polarização, ainda mesmo que se empregue um condutor metálico de platina.

Seja i a intensidade da corrente que atravessa o condutor metálico, quando I é a intensidade da corrente total que atravessa o sistema; aumente-se de uma quantidade conhecida e a resistência do condutor metálico e leve-se a intensidade da corrente neste condutor ao seu primitivo valor i , para o que se faz variar convenientemente a intensidade da corrente que atravessa o sistema. Com êste fim, utilizamos um reóstato R (fig. 14) constituído por dois electrodos móveis de cobre, mergulhando num soluto de sulfato de cobre, contido numa proveta alta e estreita. Na fig. 9 está representado em R o reóstato, no caso em que o método se aplica a condutores electrolíticos de diâmetro inferior a 5c.

Seja I a intensidade da corrente total, correspondendo à intensidade i no condutor metálico, quando êste tem a resistência $r + e$; teremos:

$$i = \frac{R}{R + r} \left(I - \frac{e}{R} \right)$$

$$i = \frac{R}{R + r + e} \left(I - \frac{e}{R} \right)$$

em que a força electromotriz de polarização e é a mesma nos dois casos, visto ser a mesma a intensidade da corrente no condutor metálico.

Das duas equações anteriores tira-se

$$R = \frac{e^2}{(Y-1)}$$

A experiência confirma que o valor obtido para R é independente do valor dado a e .

Determinação da resistênciã de um electrólito, fazendo emprêgo de electrodos de platina e de correntes contínuas. Como se sabe, o processo geralmente usado para determinar a resis-

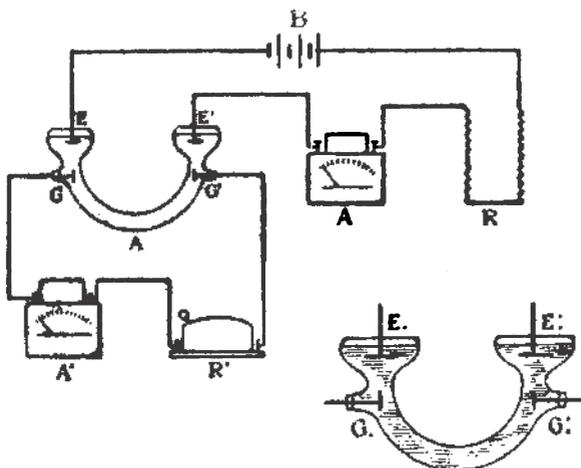


Fig. 15

tência de um electrólito, por meio da ponte de Wheatstone, fazendo uso de electrodos de platina platinada, obriga ao emprêgo de correntes alternativas, para evitar o efeito da polarização dos electrodos.

Pelo que acima dissemos, reconhece-se que é possível determinar a resistênciã de um condutor electrolítico, empregando correntes contínuas, no caso em que se trata de electrólitos que não determinem depósito metálico sobre os electrodos de platina, durante a passagem da corrente.

Empregamos, para o fim de que se trata, um vaso em forma de U, onde além dos electrodos de platina E, E' (fig. 15), por intermédio dos quais se faz passar a corrente, há outros electrodos, também de platina G, G', fazendo parte de um circuito que compreende o galvanómetro A e o reóstato R'.

Com duas resistências diferentes no reóstato R' leva-se a agulha do galvanómetro A à mesma intensidade i ; os valores correspondentes de I, lidos no galvanómetro A, são I e I''; teremos, para valor da resistência específica do soluto electrolítico:

$$R = k \frac{\rho i}{I' - I''}$$

sendo k a constante do aparelho, que se determina introduzindo no vaso em U um soluto electrolítico de resistência específica conhecida e determinando os valores de i , I e I''.

Terceiro método empregado na resolução do problema. Para evitar quanto possível os inconvenientes apontados nos métodos

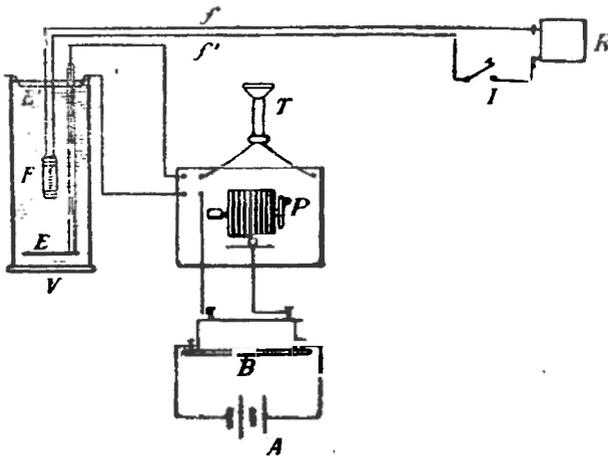


Fig. 16

anteriores, inconvenientes que resultam principalmente da polarização do condutor metálico, durante a passagem da corrente, estudámos e puzemos em prática um terceiro método em que utilizámos correntes alternativas.

Consideremos um cilindro V (fig. 16) cheio do soluto electrolítico e em cujo eixo está o eixo do condutor metálico F.

As duas espirais de platina platinada que formam as extremidades do condutor metálico, estão ligadas aos fios isolados f e f' que podem fechar um circuito que compreende o reóstato R (fig. 16).

Na parte superior e na parte inferior da proveta estão os electrodos de prata virgem E' e E que, por meio de fios isolados, estão ligados à ponte de Wheatstone P.

Empregando correntes alternativas, fornecidas por uma bobina B, podemos determinar na ponte a resistência do sistema compreendido entre os dois electrodos de prata E, E', conservando interrompido em I o circuito dos fios f, f' .

Neste caso a resistência medida R_1 é a soma de três resistências a, b e R (fig. 17), correspondendo às três partes em que supomos dividida a distância entre os electrodos de prata, sendo a parte R a que representará a resistência do condutor electrolítico, quando se der a derivação da corrente por êsse condutor e pelo condutor metálico.

Será $R_1 = a + b + R$ a resistência medida.

Fechando em I o circuito que compreende os fios f, f' e o condutor metálico, a corrente deriva por êste condutor e pelo condutor electrolítico; seja r a resistência com que na derivação figura o condutor metálico; medindo com a ponte a resistência R_2 do sistema, teremos:

$$R_2 = a + b + \frac{rR}{R+r}$$

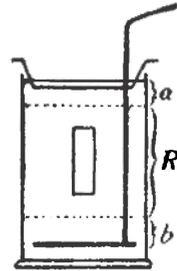


Fig. 17

Aumentando de ϱ a resistência do condutor metálico e determinando, por meio da ponte, a nova resistência R_3 do sistema, será:

$$R_3 = a + b + \frac{R(r+\varrho)}{R+r+\varrho}$$

Das três equações anteriores tira-se:

$$R_1 - R_2 = \frac{R^2}{R+r} = \Delta$$

$$R_1 - R_3 = \frac{R^2}{R+r+\varrho} = \Delta'$$

e portanto:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{R_1 - R_2} = \frac{R + r}{R^2}$$

$$e \frac{1}{\Delta'} = \frac{1}{R_1 - R_2} = \frac{R + r + \rho}{R^2}$$

donde:

$$\frac{e}{R^2} = \frac{1}{R_1 - R_2} - \frac{1}{R_1 - R_2} = \frac{1}{\Delta'} - \frac{1}{\Delta}$$

o que permite calcular

$$R = \frac{e}{\frac{1}{\Delta'} - \frac{1}{\Delta}}$$

Por outro lado, de:

$$R_1 - R_2 = \frac{R^2}{R + r} \quad \text{tira-se}$$

$$r = \frac{R^2}{R_1 - R_2} - R = R^2 \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{R} \right)$$

Por esta forma os valores de R e r são determinadas independentemente do efeito da polarização do condutor metálico.

Quanto à natureza dos electrodos E , E' (fig. 16), experimentámos o cobre, o zinco, o níquel e a prata virgem; foi com este metal (depois de despolido pelo ácido azótico diluído) que obtivemos os melhores resultados.

Dentre o grande número de experiências a que procedemos, escolheremos os resultados obtidos em uma, para dar idea do modo por que pomos em prática o método descrito.

Em cada experiência, damos ao condutor metálico diversas resistências, para deduzirmos vários valores para $\frac{e}{R^2}$, que devem ser concordantes.

Na experiência de que se trata, o condutor electrolítico, de diâmetro 7,3, era constituído por um soluto de sulfato de sódio, de resistência específica 439 ohms, a 12°,9; o diâmetro do condutor metálico (platina platinada) era de 2°; o seu comprimento era de 11,2 e a resistência 0,5 ohm:

	Resistências	Diferenças	Valores de	Diferenças
			$\frac{1}{\Delta}$	$\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta'}$
Não passando a corrente no condutor metálico	$R_1 = 272,30$	Δ	$\frac{1}{\Delta}$	$\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta}$
Tendo o cond. metálico a resist. 0,5	$R_2 = 189,86$	82,44	0,012130	
» » » » 10,5	$R_3 = 193,60$	78,70	0,012706	0,000576
» » » » 20,5	$R_4 = 197,00$	75,30	0,013280	0,000575
» » » » 30,5	$R_5 = 200,12$	72,18	0,013854	0,000575
» » » » 40,5	$R_6 = 203,03$	69,27	0,014436	0,000576
» » » » 100,5	$R_7 = 216,46$	55,84	0,017908	0,000578
» » » » 200,5	$R_8 = 230,03$	42,27	0,023657	0,000576

Como se vê, é sensivelmente constante a diferença $\frac{1}{\Delta'} - \frac{1}{\Delta}$ correspondente a um aumento de 10 ohms na resistência do condutor metálico.

Dos valores obtidos concluímos:

$$R^2 = \frac{10^7}{576} = 17361: \text{ donde } R = 131,8:$$

$$\text{de } \frac{1}{R_1 - R_2} = 0,01213: \quad \frac{R + r}{R^2}$$

tiramos:

$$r = 78,8 \text{ ohms.}$$

Foi êste o processo que nos forneceu resultados mais satisfatórios.

Tem a vantagem de anular o efeito da polarização e permite o emprêgo de solutos de grande resistência específica, o que vimos não ser prático quando se utilizam correntes contínuas.

Os valores obtidos por êste método para R e r concordam com os valores obtidos pelos métodos anteriores em que se medem as intensidades das correntes que atravessam o sistema e das que passam no condutor metálico.

As leis do fenómeno. De muito numerosas experiências, feitas pelos diversos métodos que estudámos e ficam descritos, pudemos deduzir as leis que regulam o fenómeno de que se trata. As conclusões a que chegámos podem resumir-se do modo seguinte:

- 1.^a Entre duas secções rectas do condutor electrolítico (tiradas a pequena distância das extremidades do condutor me-

- tálico, sem o cortarem), a corrente *deriva* pelos dois condutores.
- 2.^a A resistência com que na derivação figura o condutor electrolítico é pouco superior à resistência da coroa cilíndrica limitada por duas secções rectas do condutor electrolítico, que passem pelas extremidades do condutor metálico.
 - 3.^a Para dois condutores de determinados diâmetros, o excesso da resistência com que na derivação figura o condutor electrolítico sobre a resistência da coroa cilíndrica referida, é tanto maior quanto maior é a resistência específica do electrólito.
 - 4.^a A resistência com que na derivação figura o condutor metálico é sempre superior à resistência real desse condutor.
 - 5.^a O excesso da resistência com que na derivação figura o condutor metálico sobre a resistência real desse condutor, é tanto maior quanto maior é a resistência específica do electrólito (para dois condutores de determinado diâmetro).
 - 6.^a Esse excesso é independente do comprimento do condutor metálico.
 - 7.^a É também independente da resistência real do mesmo condutor.
 - 8.^a A resistência com que na derivação figura o condutor metálico (de determinado diâmetro) cresce quando aumenta o diâmetro do condutor electrolítico (de determinada resistência específica).
 - 9.^a Para dois condutores de determinados diâmetros, as cousas passam-se na derivação, como se à resistência real do condutor metálico se somassem as resistências de dois cilindros de soluto electrolítico, de diâmetro igual ao daquele condutor e que o prolongassem, para um e outro lado, de alguns milímetros, sendo a altura desses prolongamentos só dependente dos diâmetros dos dois condutores e portanto independente da resistência específica e natureza do condutor electrolítico e do comprimento e resistência real do condutor metálico.

A resistência com que na derivação figura o condutor electrolítico seria a resistência da porção de so-

luto electrolítico comprehendida entre duas secções rectas deste condutor, $a b$ e $c d$ (fig. 18), que passassem pelas extremidades dos prolongamentos líquidos do condutor metálico.

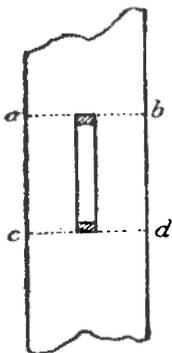


Fig. 18

10.^a Os cilindros de electrolito que imaginamos constituírem prolongamentos do condutor metálico, para o efeito de representar a sua resistênci na derivação, são tanto mais altos quanto maior é o diâmetro do condutor electrolítico (para um dado diâmetro do condutor metálico).

11.^a Para um condutor metálico de $2c$ de diâmetro, colocado no eixo de conductores electrolíticos de diâmetros: $2c,68$; $4c,74$; $7c,30$; $9c,82$; $12c,40$, achámos, como médias resultantes de muitas

experiências, os seguintes valores para a soma h das alturas dos dois cilindros que representam os prolongamentos, já indicados, do condutor metálico: $0c,130$; $0c,410$; $0c,555$; $0c,642$; $0c,675$.

Com um condutor metálico de $1c,40$ de diâmetro, os valores achados para h , correspondendo àqueles mesmos diâmetros do condutor electrolítico, foram: $0c,250$; $0c,400$; $0c,475$; $0c,521$; $0c,538$.

A variação de h em função do diâmetro D do condutor electrolítico, nos dois casos considerados, está representada pelas duas curvas da fig. 19, sendo a curva $a b c$ correspondente ao condutor metálico de $1c,4$ de diâmetro e a curva $d b e$ correspondente ao condutor metálico de $2c$ de diâmetro.

Como se comprehende que o condutor metálico figure na derivação com uma resistênci sempre superior à sua resistênci real e tanto maior quanto maior é o diâmetro do condutor electrolítico.

No aparelho montado como se indica na fig. 16, aproximem-se um do outro os electrodos de prata E , E' , até encostarem às extremidades do condutor metálico (fig. 20). Determinem-se depois, pelo modo já indicado, as resistências com que

na derivação figuram o condutor electrolítico e o condutor metálico. Acharemos para R o valor da resistência da coroa cilíndrica de electrólito compreendida entre os dois electrodos E, E' , e para r o valor da resistência real do condutor metálico.

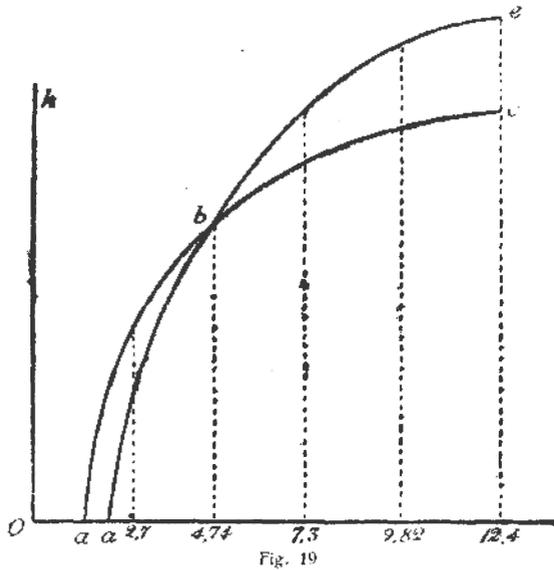


Fig. 19

Afastem-se agora muito pouco um do outro os dois electrodos de prata E, E' , por forma que cada um dêles fique, por exemplo, à distância de um milímetro da extremidade mais próxima do condutor metálico (fig. 21).

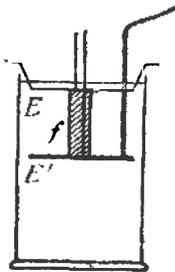


Fig. 20

Podemos admitir que a corrente, para passar desde o electrodo E até ao electrodo E' , tem dois caminhos: um através do soluto electrolítico que fica entre os dois electrodos; o outro caminho, passando pelo condutor metálico, tem a resistência real dêste condutor, aumentada da resistência que a corrente encontra para passar do electrodo

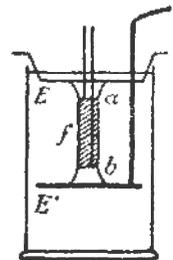


Fig. 21

E para a base a do condutor metálico e da base b do mesmo condutor para o electrodo E' .

Ora medindo directamente uma destas duas últimas resistências, a de E para a , por exemplo, reconhece-se que é maior que a do tronco de cone de soluto electrolítico, que tivesse para bases a superfície da base a do condutor metálico e a superfície E do electrodo; o valor determinado para a resistência de que se trata é pouco menor do que a resistência do cilindro de soluto electrolítico que representasse o prolongamento do condutor metálico até ao electrodo E.

Pela determinação de R e r , feita pelo modo já descrito, verifica-se que na derivação o condutor electrolítico, no caso de que nos estamos ocupando, figura com uma resistência sensivelmente igual à do soluto electrolítico compreendido entre E e E' e que o condutor metálico figura com uma resistência igual à soma da sua própria resistência com as resistências que a corrente tem que vencer para passar da superfície E para a e da superfície b para E'; estas duas resistências são sensivelmente iguais, como já dissemos, às dos dois cilindros de soluto electrolítico que representassem o prolongamento do condutor metálico até aos electrodos E e E'.

Se afastarmos mais um pouco um do outro estes electrodos, ficando cada um dêles à distância de dois milímetros, por exemplo, da extremidade mais próxima do condutor metálico, reconhece-se que os novos valores de R e r seriam as resistências que teriam os dois condutores, se fossem prolongados pelo soluto electrolítico até duas secções transversais AB e CD (fig. 22) muito próximas de E e E'.

Continuando a afastar um do outro os electrodos E e E' reconhece-se que as resistências R e r , com que os dois condutores figuram na derivação, vão aumentando, como se as secções AB e CD entre as quais se dá a derivação pelos dois condutores, se fossem também distanciando uma da outra.

Quando a distância entre os electrodos E e E' e as extremidades a e b do condutor metálico atinge um certo valor (cêrca de 1 centímetro, no caso de um condutor metálico de 2 centímetros de diâmetro no seio de um condutor electrolítico de 5 centímetros de diâmetro), reconhece-se que um novo afastamento dos electrodos E e E' já não altera os valores de R e r ; isto é, quando os electrodos E e E' já estão a certa distância (sempre pequena, de alguns milímetros) das extremidades do condutor

metálico, um novo afastamento destes electrodos não altera a posição das secções AB e CD (fig. 23), até onde imaginamos prolongados pelo soluto electrolítico os dois condutores, para o efeito de possuírem as resistências com que figuram na derivação.

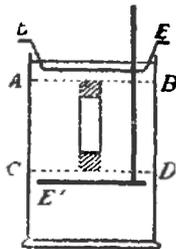


Fig. 22

As camadas AB e CD figuram agora como os electrodos E e E' figuravam, quando estavam quasi encostados aos extremos do condutor metálico.

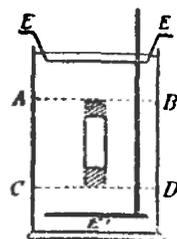


Fig. 23

É fácil reconhecer que as secções AB e CD, entre as quais se dá a derivação da corrente pelos dois condutores, estão muito próximas das extremidades do condutor metálico:

1.º Desde que os electrodos E, E' no aparelho representado na figura 23 estão distantes cêrca de 1 centímetro das extremidades do condutor metálico (cujo diâmetro é de 2^o, sendo de 5^o o diâmetro do condutor electrolítico), um novo afastamento dos electrodos E e E' já não altera as resistências com que os dois condutores figuram na derivação;

2.º No aparelho representado na fig. 9 podemos aproximar a extremidade inferior do condutor metálico até cêrca de 1 cent. de distância da extremidade inferior do ramo recto do tubo em U, sem que isso influa na intensidade da corrente que deriva pelo condutor metálico;

3.º Se no aparelho representado na fig. 14 fizermos descer um sistema de três cilindros de vidro, dispostos no prolongamento uns dos outros e suspensos por forma a que deixem entre si intervalos de cêrca de 1 centímetro de distância (fig. 24), à altura das extremidades do condutor metálico envolvido por êsses cilindros, a intensidade da corrente neste condutor

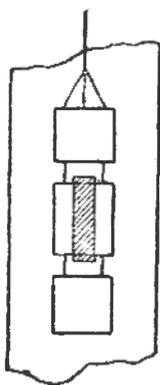


Fig. 24

não sofre alteração.

As secções transversais do condutor electrolítico, próximas das extremidades do condutor metálico não são superficies equi-

potenciais. Podemos dar ao condutor metálico, nos aparelhos representados nas fig. 9, 14, 16, uma resistência igual, inferior ou superior à do volume de electrólito que êsse condutor metálico desloca.

Se o condutor metálico tem resistência inferior à do volume de electrólito deslocado, é fácil reconhecer que na secção recta do electrólito, que passa pela extremidade b do condutor metálico (caminhando a corrente, no electrólito, no sentido indicado pela seta), o potencial é maior na periferia do que no centro dessa secção recta: é maior em a do que em b (fig. 25); por outro lado, o potencial é maior em b' do que em a' .

Êste facto é uma consequência de ser a queda de potencial ao longo do condutor metálico, inferior à queda de potencial que se daria ao longo de um cilindro de soluto electrolítico, que occupasse o lugar do condutor metálico.

A existência de correntes transversais, motivadas por tais diferenças de potencial, demonstra-se facilmente com a experiência seguinte, representada na fig. 26.

Dois pequenos círculos horizontais de cobre, ligados às extremidades de dois fios isolados f, f teem os seus centros a certa distância um do outro, no mesmo diâmetro duma secção transversal do condutor electrolítico, à altura de uma das extremidades do condutor metálico. Dois outros pequenos círculos de cobre, ligados às extremidades dos fios isolados f_1, f_1 estão, do mesmo modo, numa outra secção transversal do condutor electrolítico, à altura da outra extremidade do condutor metálico.

Os fios f, f fecham um circuito que comprehende o galvanómetro A; os fios f_1, f_1 fecham também um circuito com o galvanómetro A'.

Emquanto o condutor metálico tiver uma resistência igual à do soluto electrolítico (sulfato de cobre) que êle desloca, os galvanómetros A e A' não denunciarão a passagem de qualquer corrente, quando se faça passar no sistema dos dois condutores uma corrente eléctrica de qualquer intensidade.

Logo que, por meio do reóstato R, se dê ao condutor metálico uma resistência inferior à do volume de electrólito por êle

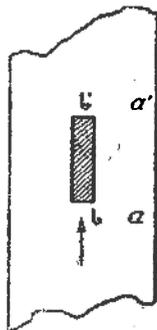


Fig. 25

deslocado, os galvanómetros A e A' indicarão a passagem de correntes, nos sentidos indicados pelas setas (fig. 26 e 27-A).

Se ao condutor metálico se der uma resistência superior à do soluto electrolítico que êle desloca, a passagem da corrente

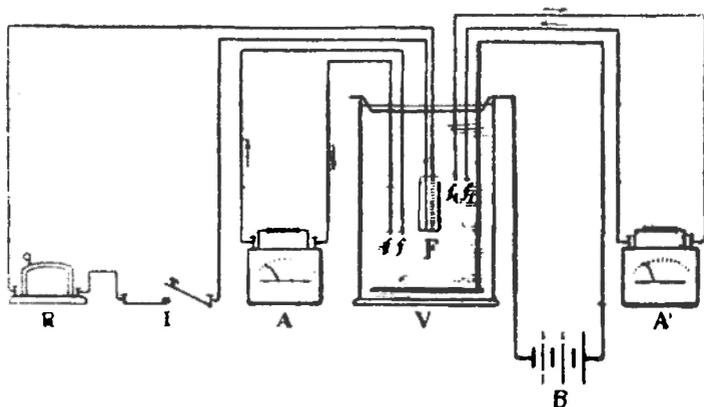


Fig. 26

longitudinal no sistema determinará a existência de correntes transversais, nos sentidos indicados na fig. 27-B.

Se substituirmos o condutor metálico por um cilindro de vidro, cheio com um soluto electrolítico e tapado nas extremidades com membrana de pergaminho, observaremos fenómenos da mesma natureza dos que acima foram indicados.

Se o líquido condutor que está dentro do cilindro tem resistência diferente da do soluto electrolítico em que o cilindro

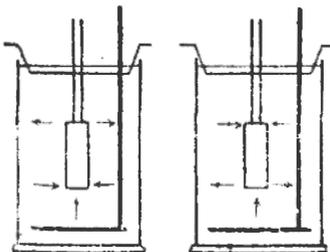


Fig. 27 A e B

mergulha, observam-se, à altura das bases do cilindro, no soluto electrolítico exterior, correntes transversais, do centro para a

periferia ou da periferia para o centro, exactamente como succede no caso de um condutor metálico.

Os factos apontados mostram que uma secção transversal do condutor electrolítico, feita à altura de uma das extremidades do condutor metálico, não é uma superfície equipotencial.

Ao passo que se consideram secções transversais do condutor electrolítico, mais afastadas de uma extremidade do condutor metálico, menos acentuadas se vão tornando as correntes transversais; a partir de certa distância (alguns milímetros) das extremidades do condutor metálico, as secções transversais do condutor electrolítico são superfícies equipotenciais.-

Se as duas secções equipotenciais mais próximas das extremidades do condutor metálico representarem o papel que na fig. 21 representavam os dois electrodos de prata, muito próximos dos extremos do condutor metálico, comprehende-se que seja entre tais secções equipotenciais que se dê a derivação da corrente pelos dois condutores.

O excesso de resistência com que na derivação figura o condutor metálico, comparada com a sua resistência real interpretar-se-ia, como se interpretou no caso em que os dois electrodos E, E' estão muito próximos dos extremos do condutor metálico (fig. 21).

Se a distância que vai de cada extremidade do condutor metálico até à mais próxima secção equipotencial do electrolito só depender dos diâmetros dos dois condutores, aumentando quando aumente o diâmetro do condutor electrolítico (para um dado diâmetro do condutor metálico), ficarão explicados os resultados a que chegámos, relativamente às leis que regulam a derivação da corrente pelos dois condutores.

Instrucções regulamentares para a determinação
do poder illuminante do gaz
adoptadas no Posto photometrico do Porto

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

(1885)

1. O apparelho photometrico usado no Porto é o de DUMAS e REGNAULT.

I. PRINCIPIO DO APPARELHO

2. Considerando duas fontes de luz, enviando separadamente os raios luminosos sobre um diafragma translucido, uma d'ellas tomada como typo ou padrão, e a outra, a do gaz, á mesma distancia do diafragma que a luz typo, — e fazendo variar a quantidade de gaz que arde n'esta lampada até que as duas partes do diafragma sejam igualmente illuminadas, — o valor do gaz variará na razão inversa do volume despendido no mesmo intervallo de tempo para igualar a luz typo.

É sobre este principio que se basêa o apparelho de verificação do poder illuminante do gaz de DUMAS e REGNAULT.

3. A *luz typo* é a de uma *lampada* CARCEL de dimensões regulamentares.

Uma lampada d'estas, ardendo normalmente, consome 42 gr. d'oleo de colza por hora, e gasta 10 g. do mesmo oleo em 14,17".

O gaz arde n'um *bico* BENGEL, tambem de dimensões regulamentares. Póde-se augmentar mais ou menos a chamma do gaz, e portanto o seu brilho, enviando mais ou menos gaz para a lampada.

4. Segundo as condições do contracto da Camara do Porto com a Companhia do gaz da mesma cidade, o gaz fornecido deve ter um poder illuminante tal que, ardendo no bico BENGEL, á pressão de 2 a 3 mm. d'agua, de modo a dar uma illuminação igual á de uma lampada CARCEL, ardendo nas condições regulamentares,

não se gastem, enquanto ardem 10 g. de óleo de colza, mais de 25 litros de gaz (§ 1.º da condição 33.ª do *Contracto para a iluminação a gaz da cidade do Porto, celebrado entre a Camara*

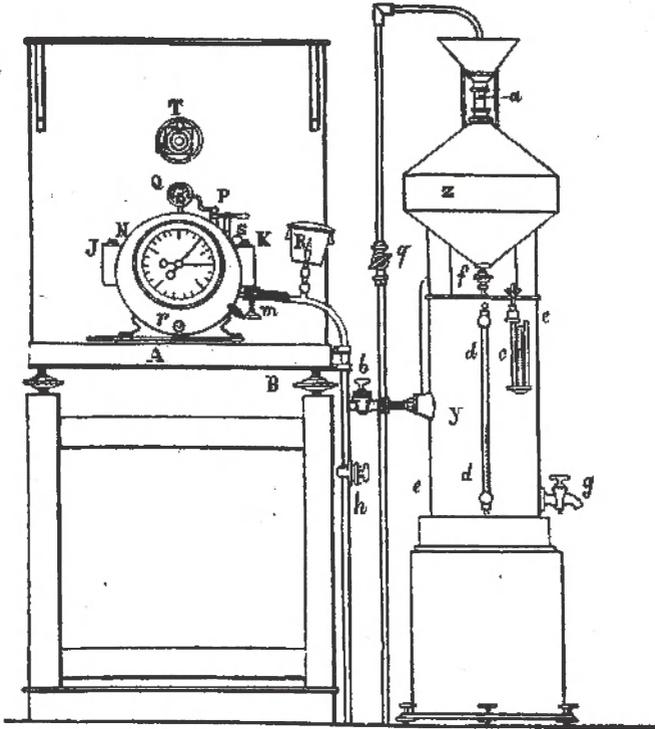


Fig. 1. — Appareho photometrico de DUMAS e REGNAULT, visto da parte anterior

A, caixilho de ferro sobre o qual se apoiam todos osapparehos; *B*, parafusos de chamada, que servem para nivelar o caixilho *A*; *S*, torneira muito sensivel, servindo para regular a despezado gaz que atravessa o contador; *K*, parafuso fechando o orificio do lado direito do contador; *m*, parafuso collocado do lado direito e inferior do contador; *P*, alavanca por meio da qual se póde deixar mover, ou suspender á vontade, o movimento das agulhas do contador e do conta-segundos; *b*, torneira que põe em communicação o gaz corrente com o gazometro; *Y*, gazometro; *d-d*, tubo de crystal indicando o nivel d'agua no gazometro; *c*, manometro; *g*, torneira de descarga da agua no gazometro; *f*, torneira permitindo despejar a agua do reservatorio *Z* para o gazometro; *a*, marca no tubo de crystal que fica na parte superior do reservatorio *Z*; *q*, torneira collocada no tubo que conduz a agua para o funil situado na parte superior do reservatorio *Z*; *h*, torneira que conduz o gaz corrente para o contador.

Municipal da mesma cidade e CHARLES GEORGI, de 18 de fevereiro de 1889).

Concede-se no gaz consumido uma tolerancia de 10/100 (2,5 litros) para mais.

II. DESCRIÇÃO DO APPARELHO

5. O aparelho compõe-se: *de uma lampada CARCEL typo, da balança photometrica, de um bico BENDEL typo, de uma luneta*

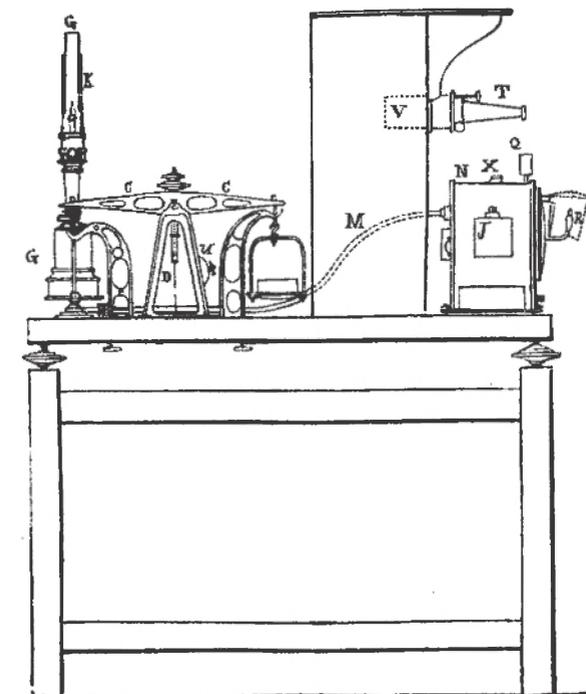


Fig. 2. — Apparelho photometrico de DUMAS e REGNAULT, visto de lado

G, lampada CARCEL, collocada n'um dos pratos da balança; *K*, bico de gaz, systema BENDEL; *D*, fiel da balança munido de martello; *C*, travessão da balança cujo braço esquerdo termina em forquilha; *U*, campainha fixa ao supporte do travessão; *M*, tubo que conduz o gaz que vem do contador; *V*, tubo metallico collocado por diante do disco photometrico do lado das chammas; *T*, luneta do photometro; é um tubo conico, na menor base do qual o observador olha para o diaphragma illuminado; *N*, contador de gaz, munido de duas agulhas, com divisões correspondentes cada uma a um decilitro; *Q*, contador chronometrico, indicando em minutos e segundos a duração da experiencia; *R*, pequeno bico, denominado *bico-vela*, collocado no tubo de conducção do gaz antes de entrar no contador, destinado á illuminação do contador, e munido d'um apagador ou capuz metallico, que se rebaixa sobre a chamma muito diminuida, enquanto se faz a observação photometrica; *J*, parafuso tapando o orificio por onde se deita agua para o enchimento do contador; *X*, parafuso tapando um orificio collocado no alto do contador. O bloco de ferro que está figurado no prato direito da balança, sem letra de referencia, é o contrapeso da lampada CARCEL, que está no prato da esquerda; tem uma parte concava, que o desenho não representa, onde se deitam os grãos de chumbo sufficientes para as taras, afim de equilibrar a balança.

objectiva, de um contador de gaz chamado contador photometrico, e de um gazometro para o verificar.

A fig. 1 mostra o aparelho visto de frente; a fig. 2 visto de lado, e a fig. 3 por detraz.

O gazometro assenta no solo do posto photometrico, e pôde ser nivelado; todas as outras partes do aparelho estão instaladas sobre uma mesa bem firme de ferro, que assenta sobre os quatro pés de uma mesa solida de madeira por meio de parafusos de chamada. A mesa pode ser bem nivelada, utilizando estes parafusos e os niveis de bolha de ar, collocados no aparelho.

A sala dos ensaios é ventilada por uma chaminé de folha de ferro collocada a 50 cm. acima das chaminés de vidro das lampadas.

Lampada CARCEL type

6. É uma lampada CARCEL, queimando 42 gr. de oleo de colza por hora. A lampada arde collocada n'um prato da balança.

7. *Dimensões da lampada.* — As dimensões essenciaes da lampada e da chaminé de vidro são as indicadas na instrucção formulada por DUMAS e REGNAULT, a saber (fig. 4):

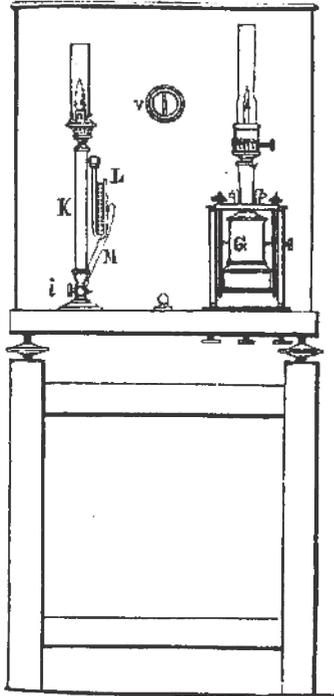


Fig. 3. — O mesmo aparelho visto pela parte posterior

L, manometro de agua, servindo para indicar a pressão a que o gaz chega ao bico BENGEL; K, tubo porta-bico; i, torneira situada na base do porta-bico. (As letras M, V e G representam o mesmo que na fig. 2).

	mm.
Diametro exterior do bico	23,5
Idem interior do bico ou da corrente d'ar interior	17,0
Diametro da corrente d'ar exterior	45,5
Altura total da chaminé de vidro	290,0
Distancia do cotovêlo á base do vidro	61,0
Diametro exterior ao nivel do cotovêlo	47,0
Diametro exterior do vidro, tomado no alto da chaminé	34,0
Espessura média do vidro	2,0
Altura da chamina	40,0

Na Inglaterra, a unidade ou padrão de luz é o *Candle* ou *Parliamentary standard* (*London Standard sperm candle*), vela de espermacete de $\frac{7}{8}$ de pollegada (22^{mm.}) de diametro, queimando 120 grãos por hora. Na Allemanha a unidade é o brilho

da chamma de uma vela de paraffina (*Kerze*) de 20^{mm.} de diametro, ardendo com uma chamma de 5 centimetros de altura:

$$1 \text{ CARCEL} = 7,60 \text{ Candles allemãs} = 7,4 \text{ Candles inglezas}$$

Estes numeros são extrahidos do *Formulaire de l'électricien de HOSPITALIER*.

8. *Torcida*. — A torcida é a chamada torcida dos pharoes. A trança da torcida compõe-se de setenta e cinco fios. Cada decimetro de comprimento deve pesar 3,6 grammas.

As torcidas deverão estar guardadas n'um local secco, ou, sendo a casa humida, n'uma caixa contendo cal viva n'um duplo fundo; esta cal deverá ser renovada antes de se hydratar completamente.

9. *Oleo*. — O oleo empregado como combustivel na lampada CARCEL é o oleo de colza depurado.

Para verificar a pureza do oleo de colza, procede-se a um ensaio densimetrico e a ensaios chimicos.

O *ensaio densimetrico* faz-se com um densimetro, ou com o pesa-oleo ou oleometro de LEFEBVRE (1).

A densidade do oleo de colza é 0,9147 a 15°, e a outras temperaturas, a indicada na tabella seguinte:

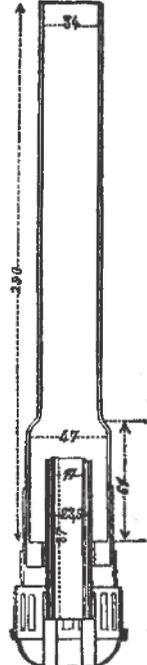


Fig. 4

Temperatura	Densidade	Temperatura	Densidade	Temperatura	Densidade
30°	0,9047	21°	0,9107	12°	0,9167
29°	0,9054	20°	0,9114	11°	0,9174
28°	0,9061	19°	0,9121	10°	0,9181
27°	0,9067	18°	0,9127	9°	0,9187
26°	0,9074	17°	0,9134	8°	0,9194
25°	0,9081	16°	0,9141	7°	0,9201
24°	0,9087	15°	0,9147	6°	0,9207
23°	0,9094	14°	0,9154	5°	congelação
22°	0,9101	13°	0,9161		

(1) Na escala do oleometro de LEFEBVRE os numeros inscriptos são o 2.º e 3.º algarismo decimal do numero que representa a densidade, e não está escripto o algarismo das decimas, que para todos os oleos vegetaes é 9. Assim, o n.º 15, representa 0,915, etc.

10. O *ensaio químico* faz-se com o ácido sulfúrico concentrado. Colloca-se uma chapa de vidro sobre uma folha de papel branco, e sobre ella se deixam cahir 5 gôttas de óleo, que formam uma mancha circular; no meio d'esta deixa-se cahir, com uma vareta de vidro, uma pequena gôttas de ácido sulfúrico concentrado. — O óleo, sendo puro, deve produzir em redor do sito em que cahiu o ácido uma auréola azul violacea pallida, persistente durante cerca de um quarto de hora, mas passando depois a incolor e ficando limpida; observar-se-hão também laivos amarello-pallidos no local em que foi depositado o ácido.

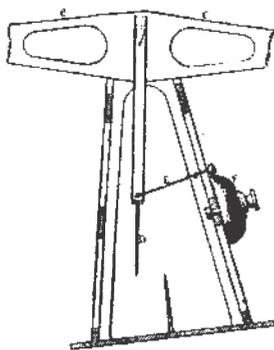


Fig. 5. — Balança photometrica

C, travessão da balança; D, fiel da balança; E, martello que faz parte do fiel (na figura não está visível a pequenina chave de violão, que mantém na parte oca do fiel o martello, ou, desanquando-se, o deixa livre para cair quando a balança passa pela posição de equilíbrio); F, campainha em que cahe o martello, quando este se solta, pelo facto de passar o fiel pela posição vertical correspondente ao equilibrio da balança. (Nos inodenos apparatus esta disposição, que é a do apparatus legal construido por DELEUIL, acha-se modificada).

Para reconhecer se o óleo de colza é falsificado com óleo de gergelim, usa-se o reagente seguinte: ácido chlorydrico puro a 22° B., em que se dissolve 2 % de assucar. Este reagente prepara-se na occasião de servir.

O óleo de colza agitado a 20 e 25°, durante alguns minutos, com metade do seu volume d'este reagente, não deve dar ao ácido a coloração rosea. O óleo toma esta cor se fôr falsificado com mais de 10 % de óleo de gergelim.

Balança photometrica

11. A balança photometrica é uma grande balança, concebida e realisada em 1861 por DELEUIL, podendo pesar 6 kg. de carga pelo menos, e sensivel a 0,01 g. (Fig. 5). O fiel tem um martello que cahe automaticamente sobre uma campainha, logo depois de ter passado pela posição correspondente ao equilibrio da balança, isto é, pela posição vertical.

— Com ella se pôde determinar a despeza ou gasto de óleo consumido por uma lampada, ou, melhor, o tempo em que se consome na lampada um determinado peso d'óleo, 10 g. por exemplo.

Bico de gaz typo

12. É um bico BENGEL, de porcellana, com trinta furos

na galeria, com cesto, mas sem peça conica, como mostra a fig. 6, e com as dimensões seguintes:

	mm.
Altura total do bico	80,0
Distancia do começo da galeria até o cimo do bico	31,0
Altura da parte cylindrica do bico	46,0
Diametro exterior do cylindro de porcellana	22,5
Diametro da corrente d'ar interior	9,0
Diametro do circulo sobre o qual são praticados os furos	16,5
Diametro médio dos furos	0,6
Altura da chaminé de vidro	200,0
Espessura do vidro	3,0
Diametro exterior do vidro	52,0
Diametro dos furos no cesto	3,0
Numero dos furos no cesto	109

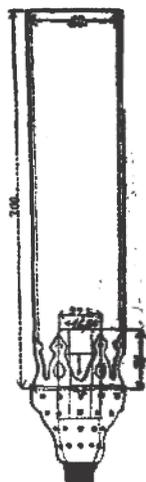


Fig. 6
Bico BENGEL
e corte horiz.

13. Este bico está no aparelho á mesma distancia do diafragma que a lampada CARCEL; o tubo vertical que o sustenta (porta-bico) tem um manometro que permite avaliar a pressão sob a qual o gaz chega ao contador.

O bico BENGEL que servir para os ensaios deve ter sido préviamente comparado com o bico typo archivado.

Luneta objectiva (*Tête photométrique*), ou caixa photometrica de FOUCAULT

14. A parte principal d'esta luneta é o diafragma de vidro amidado de L. FOUCAULT; em frente a elle, do lado da luz, acha-se um septo metallico transversal, que separa os raios luminosos emanados das duas luzes, de modo que cada metade seja illuminada por uma d'ellas com exclusão da outra. O diafragma é observado por meio da luneta que se acha acima do contador; tem ao lado um parafuso que permite alargar ou estreitar o campo luminoso do diafragma, para se poder apreciar com a maior nitidez a illuminação das duas partes; e por cima da luneta um outro que serve para afastar ou approximar o septo que separa os raios luminosos emitidos, de maneira que se não veja no diafragma nem linha sombria, nem linha luminosa entre as duas metades.

15. A armação de madeira, em que se acha firme a luneta, obsta a que o observador veja as luzes directamente, emquanto faz a sua observação.

Toda a parte da casa do lado onde se fazem as observações deve estar bem resguardada da luz das lampadas por cortinas de panno preto, afim de que o olho tenha a maior sensibilidade para apreciar diferenças de illuminação nas duas metades do disco amidado do photometro.

Contador photometrico

16. É um contador de alta precisão. Tem um mostrador unico, de grandes dimensões, dividido em vinte cinco partes iguaes, correspondentes cada uma a 1 litro. Cada litro é dividido ainda em dez partes, ou decimas de litro; e, com um pouco de habito, pôde-se apreciar consumos de $\frac{1}{4}$ de divisão, isto é, $\frac{1}{40}$ do litro = 0',025.

Por cima do contador ha um *conta-segundos*.

No mostrador do contador ha duas agulhas: uma (a mais estreita) ligada ao eixo do volante, e que, portanto, se move sempre que passa gaz pelo contador; outra, chamada *agulha indicadora* ou *louca*, é a mais larga e inferior, que não está ligada permanentemente ao eixo, mas que pôde engrenar com elle, por meio de uma alavanca, que põe ao mesmo tempo em movimento o conta-segundos.

17. Querendo proceder a uma experiencia, leva-se á mão a agulha louca do contador ao zero da escala dos litros. Coloca-se tambem a agulha do contador dos segundos no zero dos minutos e dos segundos, carregando no pequeno botão superior.

Na ocasião precisa em que se começa um ensaio, carrega-se para cima a extremidade da alavanca, e este movimento põe em marcha o contador de segundos e engrena com o eixo do volante a agulha indicadora, que indica o consumo.

Terminado o ensaio, carrega-se para baixo a extremidade da alavanca, que faz parar o contador de segundos, e que desprende do eixo a agulha dos litros.

Assim se pôde apreciar a duração exacta de uma experiencia e o volume de gaz consumido.

18. Regula-se a vasão do gaz, que do contador vae arder no bico de gaz, por meio do botão exterior S, situado na

parte superior e direita do contador; o movimento d'este botão determina o de um parafuso, terminado por um cone que limita mais ou menos o orificio de sahida do gaz. Desandando o parafuso, abre-se mais a passagem ao gaz; movendo-o em sentido contrario, faz-se penetrar o cone no orificio, e diminue-se a secção de sahida. Póde-se, por este modo, fazer variar a despeza de gaz de quantidades minimas, com a maior facilidade.

19. O contador photometrico deve ser disposto de tal modo que a base de ferro fundido, sobre a qual elle se acha aparafusado, seja perfeitamente horisontal, para o que é munida de parafusos de chamada.

Gazometro aferidor

20. Tambem é denominado *clepsidra*. É o apparelho imaginado por DUMAS e REGNAULT para verificar a exactidão do contador photometrico.

Compõe-se de duas partes:

A superior Z é um recipiente formado por dois cones reunidos por uma parte cylindrica, e contém exactamente 25 litros até á marca *a*. Póde encher-se d'agua até essa marca, abrindo a torneira de um tubo que a conduz ao alto de um funil que lhe fica na parte superior.

A inferior Y é um reservatorio cylindrico, e funciona como os gazometros d'aspiração dos laboratorios. Tem um nivel d'agua, um manometro para indicar a pressão do gaz no interior, uma torneira de descarga da agua, e um siphão disposto no eixo do cylindro.

Póde encher-se completamente de agua, abrindo-se a torneira do reservatorio superior.

21. Uma vez cheio de agua, se se pretender enchê-lo de gaz, abrem-se: a torneira *h* que conduz o gaz, e a torneira *b* que está em comunicação com o gazometro (o parafuso S está inteiramente fechado), e faz-se escoar lentamente a agua pela torneira de descarga *g*; o gaz vae, assim aspirado, occupar o logar abandonado pela agua; logo que está quasi cheio de gaz, fecha-se a torneira de descarga.

22. Estando o gazometro cheio de gaz, e o reservatorio superior Z cheio de agua até á marca, se se fechar a torneira do gaz corrente e se se abrir a torneira S do contador, de modo

que o gaz possa sahir e arder na lampada, e se depois d'isto se deixar escoar, abrindo a torneira respectiva *f*, toda a agua contida no reservatorio *Z*, esta agua fará sahir do gazometro 25 litros de gaz certos; e é isso que deve accusar o contador: a agulha deve ter feito exactamente uma volta completa.

III. PRATICA DO ENSAIO

A. Preparo do ensaio

23. *Accender a lampada.* — Colloca-se uma torcida nova na lampada CARCEL. Corta-se rente do porta-torcida. Enche-se a lampada d'oleo de colza exactamente até ao principio da galeria. Dá-se-lhe corda. Faz-se subir a torcida de 5 a 6 mm., e depois accende-se, collocando-se sobre ella dois fios d'algodao em cruz, e pegando o fogo ás extremidades d'estes fios, quando o oleo subir e escorrer pela torcida. Colloca-se a chaminé de vidro. Regula-se o consumo d'oleo, levantando a torcida 10^{mm} acima do nivel do porta-bico e a chaminé de vidro de tal fórma que o cotovêlo ou garganta fique a uma altura de 7^{mm} acima do nivel da torcida. Colloca-se a lampada com muita precaução no prato da balança, onde tem de arder meia hora antes de principiar o ensaio.

24. *Accender o bico BENGEL.* — Accende-se o bico BENGEL, tendo o cuidado de fazer assentar a parte inferior da chaminé de vidro sobre a base da galeria.

Acceso este bico, deve começar-se a contar a meia hora em antes de principiar o ensaio, e para contar esse tempo servirá uma ampulheta d'areia de meia hora.

25. *Arranjo do contador e da balança e regularisação de igualdade de intensidade das luzes.* — Dá-se corda ao contador de segundos e collocam-se as agulhas no zero (n.º 17). Colloca-se tambem no numero 25 a *agulha indicadora* do contador. Accende-se o bico-vela. Fecham-se as cortinas. Diminue-se bastante a luz do bico-vela e cobre-se este com o apagador. O observador, olhando pelo oculo, procede de fórma a igualar a intensidade luminosa do bico de gaz á da lampada CARCEL, augmentando ou diminuindo a quantidade de gaz que vae arder no bico BENGEL, mediante a torneira de parafuso *S* do contador.

26. Obtida a identidade do poder illuminante, vae-se tatar quasi exactamente a lampada, pondo no prato onde está a tara um ou dois grãos de chumbo menos do que é necessario

para que haja equilibrio, de modo que a balança incline para o lado da lampada; empurra-se levemente a agulha do travessão da esquerda para a direita (para o lado da tara); e com a mão direita anda-se de um quarto de volta com a pequena chave de viola que mantem ao alto o badalo, de modo que este possa cahir sobre a campainha, logo que o travessão passar da posição de equilibrio, e o fiel tiver ultrapassado a posição vertical, que corresponde ao perfeito equilibrio entre o peso da tara e o da lampada. Feito isto, tudo está prompto para os ensaios.

B. Ensaios

27. *1.º ensaio*—O observador vae collocar-se junto e atraz do oculo, depois de ter fechado bem as cortinas. Verifica se a illuminação é ainda igual nas duas metades do diafragma de vidro amidado, e iguala-as se o não estiverem (¹). Logo que o badalo bate na campainha, carrega-se com uma pancada secca na alavanca, para pôr em marcha a agulha indicadora do contador e os ponteiros do contador de segundos. Feito isto, o operador vem então á balança, colloca em cada uma das taças ou godés do estribo do prato da balança, onde se acha a lampada, dois pesos de 5 g. cada um, levanta com o dedo o badalo e encosta-o ao fiel de modo que elle possa cahir logo que a balança attinja a posição de equilibrio.

28. Volta então de novo para o oculo, onde observará por muitas vezes se a igualdade de intensidade das duas luzes se conserva, e, quando seja necessario, restabelecêl-a-ha, regulando o consumo do gaz por meio da torneira de parafuso. Quando se approximar o 13.º minuto, deverá estar prompto para carregar na alavanca, afim de parar os ponteiros do contador do gaz e do contador de segundos, o que fará logo que ouvir a pancada do badalo na campainha.

29. Tomará nota do consumo do gaz no mostrador do contador.

Lerá e apontará tambem a duração do ensaio no contador de segundos.

(¹) Para mais facilmente se poder apreciar a intensidade relativa das duas luzes, pôde-se vantajosamente diminuir o espaço illuminado do diafragma por meio das pequenas laminas moveis, que se deslocam pelo parafuso collocado ao lado da luneta objectiva.

Lerá e apontará a pressão no manometro adaptado ao porta-bico.

Se a experiencia fosse perfeita, o contador de segundos deveria indicar 14 minutos e 17 segundos, e o contador 25 litros. Admitte-se como aceitavel um ensaio quando os 10 g. d'oleo de colza ardem entre 13',37" e 15 minutos.

30. Desde que a despeza da lampada não se mantiver dentro d'estes limites, que correspondem a um consumo por hora entre 40 e 44 gr. d'oleo, tem de se annullar a experiencia e recommença-a.

31. 2.^o ensaio — Terminadas as notas relativas ao primeiro ensaio, tiram-se os dois pesos de 5 g. que se tinham collocado na balança, levanta-se o badalo e gira-se com a pequena chave de um quarto de volta para o não deixar cahir; e põe-se de novo em andamento a ampulheta d'areia, de meia hora.

Antes de terminar este praso de tempo, ajusta-se o contador de segundos e a balança, de modo que se possa começar a experiencia passada a meia hora de intervallo, e procede-se depois ao ensaio como no caso anterior, tomando-se pela mesma fórma nota dos resultados.

32. 3.^o ensaio — Faz-se um terceiro ensaio como anteriormente, passada a meia hora de intervallo.

N'estes tres ensaios a lampada e o bico accesos no principio da operação servem para todas as experiencias.

33. Terminadas as experiencias, tira-se a lampada do prato da balança. Fecha-se a torneira que conduz o gaz; com o que o bico BENGEL e o bico-vela se apagam.

IV. RESULTADO DOS ENSAIOS E CALCULOS

34. Deduz-se a duração de cada ensaio para 10 g. de oleo gasto a quantidade de oleo consumido por hora.

Assim, se o contador de segundos marcou 14 minutos e 30 segundos (14,5 minutos), a porção de oleo gasto por hora será dada pela proporção:

$$\frac{10}{14,5} = \frac{x}{60}; x = \frac{600}{14,5} = 41^{\text{g}},3$$

Este calculo pôde dispensar-se usando de uma tabella em que os resultados já vêem calculados para consumos comprehendidos entre 13 e 16 minutos, tabella que vae junta nos annexos. (ANNEXOS, tabella I).

35. Toma-se a média da quantidade de gaz gasto, correspondente aos tres ensaios; supponhamos que é 27^l,36.

O consumo de gaz correspondente a 42 gr. d'oleo de colza será dado pela proporção:

$$\frac{27^l,36}{10} = \frac{x}{42}; \text{ logo } x = \frac{27^l,36 \times 42}{10} = 42 \times 2^l,736 = 114^l,912$$

É este o numero que se obtem multiplicando 42 pela decima parte da média do gaz correspondente ás tres experiencias, que dá o numero de litros de gaz consumidos durante uma hora, equivalentes a 42 g. d'oleo de colza consumidas na lampada CARCEL durante o mesmo tempo.

Para o gaz estar nas condições do contracto, não deve este numero exceder a 105 litros (§ 1.º, condição 33.ª do contracto). Concede-se geralmente uma tolerancia de 10 por cento.

36. Eis-aqui um extracto de uma folha de ensaios, que indica a disposição que se póde dar aos resultados:

VERIFICAÇÃO DO GAZ (METHODO DE Dumas E Regnault)

Ensaio do poder illuminante, feitos na noite de 4 de dezembro de 1894

Numero de ensaios	Hora em que				Duração de cada ensaio por 10 g. de oleo gasto	Quantidade de oleo gasto pela lampada n.º 1, calculada para 1 hora	Quantidade de gaz gasto pelo bico durante a combustão de 10 g. de oleo	Pressão no manometro de agua	Observações			
	a lampada o bico começaram a arder		cada ensaio começou									
	H.	M.	H.	M.	M.	S.	G.	DG.	L.	DL.	MM.	
1.º	8		8	30	14	4	42	6	26	7	3	Quantidade média de gaz para 42 gr. de oleo: $2,69 \times 42 = 112,8.$
2.º			9	15	14	1	42	8	26	9	3	
3.º			10		14	2	42	7	27	1	3	
Sommas							128	1	80	7	Porto, 4 de dezembro de 1894.	
Médias							42	7	26	9	O Ensaizador de serviço F. F.	

V. VERIFICAÇÃO DO CONTADOR

37. A verificação do contador, que deve ser feita todos os quinze dias em presença de um representante da Companhia do gaz, ou pelo menos uma vez por mez, tem por fim determinar a exactidão das indicações d'elle.

I. Preparo da experiencia

38. O ensaiador, logo que chegue ao posto photometrico, deve abrir a torneira de segurança no tubo que conduz o gaz á *camara escura*. Verificará depois se o manometro *c* do gazometro contém sufficiente quantidade de agua em ambos os ramos, enchendo-o, no caso contrario. Deitará alguma agua no funil do gazometro Y, inferior á medida Z, no caso em que o syphão interno d'este reservatorio esteja vasio, sendo sufficiente que se torne sensivel o nivel da agua n'este funil.

39. Enche-se de agua o reservatorio inferior do gazometro, se elle não estiver cheio ou quasi cheio pela agua que n'uma verificação anterior desceu da medida Z.

40. Fechar-se-hão as seguintes torneiras: *h*, que traz o gaz corrente para o contador N; *b*, que estabelece a communição entre o gazometro e o contador; *f*, collocada em baixo da medida Z; *g*, collocada em baixo do gazometro inferior Y, e servindo para o seu esvaseamento; *i*, que fica na parte inferior do bico-vela R. Procede-se então ás operações seguintes:

41. *Verificação do nivel do contador.* (Suppõe-se nivelada a mesa que sustenta as peças do aparelho). — Verifica-se primeiro a horisontalidade do socco, munido de parafusos de chamada, que supporta o contador, e a do gazometro, por meio do nivel movel de bolha d'ar, e rectificar-se-ha a horisontalidade por meio dos referidos parafusos.

42. *Enchimento do contador ou renovação da agua.* — Abre-se depois a torneira *i*, em baixo do bico BENGEL K (fig. 3), e a torneira de parafuso S do contador que serve para a admisão do gaz; e desaparafusam-se: — a unica rolha de rosca J, situada do lado esquerdo do contador; — a rolha K (fig. 1), situada do lado direito; com a chave propria a pequena rolha *m*,

do mesmo lado, e por baixo, que serve de syphão; e a collocada no lado superior.

Não se aproxima luz do contador, para evitar qualquer accidente.

43. Aparafusa-se um funil de metal ao orificio J, destinado á introducção de agua no contador. (Não se deita agua no orificio situado na parte superior do contador). Colloca-se sobre um quadrado de madeira, que serve de suporte, um vaso de vidro (crystallisador) por baixo do orificio *m* (do lado direito). Lança-se agua pelo funil até ella correr pelo orificio *m* do escoamento. Cessando de correr limpida e clara a agua, desaparafusa-se o funil, e fecham-se com cuidado todos os orificios do contador, excepto a torneira S que dá accesso ao gaz corrente. Não havendo obstrucção, acaba bruscamente o escoamento da agua. Apertam-se então todas as tres rolhas da rôsca nos seus logares, duas com chave de parafuso, e a do syphão com chave propria.

44. *Verificação da perfeita vedação dos apparatus.* (Supõem-se fechadas todas as torneiras, excepto a torneira *i* do bico BENGEL). — Abre-se a torneira *b* de communicação do gazometro com o contador, a torneira de parafuso S que serve para a introdução do gaz no contador, e a torneira *i* do porta-bico; todas as mais estão fechadas.

As pressões interna e externa devem ser iguaes, e tambem igual o nivel da agua nos dois ramos dos manometros que estão fixados, um no gazometro Y, e o outro no pedal do bico BENGEL.

45. Fecha-se em seguida a torneira *i* do porta-bico BENGEL, e estabelece-se uma *pressão* tal em todo o systema dos apparatus, que se obtenha um excesso de pressão de 5 ou 6 centimetros d'agua, por exemplo. Se esta não variar durante o espaço de cinco minutos, *não ha fuga de gaz até ao pedal do bico BENGEL, inclusivè.*

46. *Como se estabelece o excesso de pressão.* — Para estabelecer aquella pressão, deita-se cêrca de meio litro de agua no funil adaptado ao reservatorio superior Z do gazometro, depois de lhe ter tirado a tampa. Em seguida, faz-se correr, pouco a pouco, a agua para o reservatorio inferior Y, abrindo com precaução a torneira *f*, que está em baixo do reservatorio conico Z.

Para isto, é necessario que, no gazometro inferior Y, tenha ficado uma pequena quantidade de gaz acima do nivel da agua. É n'este estado que se deve encontrar o gazometro, tendo servido a uma verificação anterior.

O gaz comprime-se, por não ter sahida, pois estão fechadas as torneiras:-- *i* do bico BENGEL e a do bico-vela R, e o manometro indica um excesso de pressão interna.

Depois de correr agua bastante para causar o excesso de pressão interna de cerca de 5 ou 6 centímetros, fecha-se a torneira *f* do reservatorio Z, por onde se fazia correr a agua; nota-se exactamente o excesso de pressão nos tubos graduados do manometro *c* do gazometro, observando se esta pressão varia no intervallo de 5 minutos.

47. Se a pressão se não mantiver constante, é porque ha fugas de gaz. N'este caso trata-se de conhecer *em que parte do percurso se effectuam estas fugas*.

Fecha-se a torneira *b* de comunicação do gazometro com o contador, e restabelece-se de novo o excesso de pressão; se a pressão se mantem constante, é uma prova de que a fuga não existe entre o gazometro e a torneira *b*, mas sim entre esta torneira e o bico BENGEL.

48. Indaga-se em seguida se as fugas se dão entre a torneira *b* e a torneira de rósca S do contador, abrindo a primeira *b* e fechando a segunda S, estabelecendo igualmente um excesso de pressão e examinando se esse excesso se não mantem.

49. Se esta experiencia não demonstrar a existencia de fugas, verificar-se-ha, por um modo semelhante, se existem entre a torneira S e a torneira *i* do bico BENGEL.

50. Se, depois d'esta ultima experiencia, ainda subsistirem fugas, não é possivel proceder-se aos ensaios do poder luminoso do gaz, a menos que as perdas d'este deixem de se produzir, apertando bem as porcas e torneiras com chave de parafuso, e a do bico-vela e ligando bem os tubos de borracha.

Não se procurarão as fugas com a aproximação de chamma.

Assim se determinou a vedação perfeita dos apparatus até á torneira *i* do bico BENGEL.

51. Verificado isto, resta examinar se a parte comprehen-

dida entre esta torneira e os orificios do bico BENGEL dá origem ás fugas.

Procede-se para isso do modo seguinte: abre-se a torneira S; e, tendo-se notado que o excesso de pressão de 5 a 6 centímetros não varia no espaço de 5 minutos, tira-se a chaminé de vidro do bico BENGEL e a galeria que a supporta, e applica-se a palma de uma das mãos de modo a fechar todos os orificios, e, ao mesmo tempo, com a outra mão, abre-se a torneira *i* do bico BENGEL; uma pressão de alguns centímetros, marcada pelo manometro L, collocado no pedal do bico BENGEL, deverá manter-se sem variação bem apreciavel, durante um minuto; o que o ensaiador verificará, não perdendo de vista o mesmo manometro.

52. Se a pressão se não mantiver n'estas condições, haverá motivo para indagar as fugas entre a torneira *i* do bico BENGEL e a corôa de orificios d'este bico.

As fugas podem dar-se, quer na junção da rosca do bico ao seu pedal, quer nas juntas do manometro L. Na maior parte dos casos, o cheiro guiará o operador a reconhecer o ponto em que se dá a fuga, e poderá, ou apertar os parafusos, ou mesmo applicar uma leve camada de alvaiade.

53. Se as fugas persistem, é natural suppor que o bico de porcellana tenha fendas, algumas vezes visiveis a olho nú; então é necessario desaparafusar-o e substituil-o por um de sobrecellente, que deve estar guardado no armario do posto.

Para desaparafusar o bico ha uma pinça de madeira, guardada no armario do posto, que se dispõe verticalmente, de modo a abranger a virola de metal amarello que está na base do bico.

54. Se houver fugas n'um ponto qualquer entre o gazometro e o bico BENGEL, não se póde proceder á verificação do contador, a menos que se não chegue a supprimit-as, apertando as chaves das torneiras, as porcas e as ligações dos tubos de cautchú.

Averiguada a não existencia de fugas desde o gazometro até ao tôpo do bico BENGEL, abre-se então a torneira *i* d'este bico; destroe-se o excesso de pressão, e a agua retomará o mesmo nivel em ambos os ramos do manometro.

55. *Introducção do gaz no gazometro.* — É preciso operar de modo que a agua, que tem de correr pela torneira inferior *g*

do gazometro Y, seja substituída pelo gaz corrente, e não pelo ar ou mistura de ar com gaz.

Para isso, estando a torneira de parafuso S aberta de algumas voltas, de modo que a chamma do bico BENGEL não seja excepcionalmente grande, abre-se a torneira *h* que dá entrada ao gaz corrente, antes de abrir a torneira *g* de escoamento, e accende-se immediatamente o bico BENGEL, o que tornará visível a passagem do gaz; faz-se correr a agua pela torneira inferior *g* do gazometro; abre-se immediatamente a torneira *b* de communição do gazometro com o contador; abre-se toda a torneira *g*, e o gaz é aspirado, indo occupar o logar da agua no gazometro.

Deixa-se correr a agua sem esvasiar completamente o gazometro; para isso, suspende-se o escoamento fechando a torneira *g*, quando o nivel da agua chegue proximo á base do tubo de crystal *d*.

56. Enche-se de agua o reservatorio-medida Z até se exceder de muito pouco o nivel *a*, marcado, no tubo de crystal, pela tira de papel; deixam-se escapar as bolhas d'ar; depois, abre-se com precaução a torneira *f* em baixo do reservatorio superior Z, e faz-se afflorar a base do menisco com a linha branca superior *a* da marca de papel.

57. Fecha-se então a torneira *h* do gaz corrente e a torneira *i* da base do bico BENGEL; a medida Z contém então exactamente 25 litros d'agua.

II. Experiencia

58. Colloca-se a agulha *indicadora* ou *louca* do contador sobre a divisão do quadrante correspondente a 25 litros. Carrega-se na alavanca P, para que a agulha indicadora fique livre e possa pôr-se em movimento, quando o gaz, proveniente do gazometro, penetrar no contador.

Dão-se mais algumas voltas á torneira de parafuso S do contador, para tornar mais facil a passagem do gaz proveniente do gazometro.

59. Abrem-se ao mesmo tempo as torneiras: *i*, do porta-bico BENGEL (accendendo-se o gaz que ahi se escapa) e a torneira *f* por baixo da medida Z. Esta torneira *f* é geralmente disposta de tal modo que, estando completamente aberta, faz

passar o gaz sob uma pressão de 3 millímetros d'agua; no entanto, será bom verificar se assim é, fazendo girar pouco a pouco a chave da mesma torneira.

É muito importante executar-se esta prescripção, pois é indispensavel manter-se esta pressão de 3 millímetros, para que haja sempre identidade no volume de gaz que passa pelo contador.

60. Logo que a agua começa a correr do reservatorio superior Z para o inferior Y, o gaz, deslocado pela agua, passa pelo contador para escapar pelo bico BENGEL, cuja torneira está aberta. A agulha indicadora do contador põe-se em marcha de um modo continuo, durante o escoamento da agua.

A agua corre durante meia hora, pouco mais ou menos. O reservatorio superior Z é lotado de tal modo, que a totalidade da agua, esvasiada livremente, a partir da marca superior, corresponde exactamente a um volume de 25 litros.

Estes 25 litros de agua escoada vão deslocar 25 litros de gaz; e, se o contador regula bem, a agulha indicadora deverá voltar ao seu ponto de partida, que corresponde a 25 litros, isto é, terá dado uma volta completa no quadrante, quando cessar o escoamento da agua.

Quando a agua cessar de correr e a agulha ficar immovêl, fecha-se a torneira *f* e a torneira *b* de comunicação do gazo metro com o contador.

61. *Caso em que o contador não indique a passagem de 25 litros de gaz correspondente aos 25 litros de agua escoada.* — No caso em que a differença para mais ou para menos não vá além de dois decimos de litro ($25^1,2$ ou $24^1,8$), o resultado é accetavel, e procede-se ao ensaio, tendo em conta o avanço ou atraso a dar á agulha, no seu ponto de partida, conforme abaixo se vê.

Depois da primeira experiencia, se a differença para mais ou para menos exceder $0^1,2$, é indispensavel fazer duas novas experiencias. Quando a média não for nem superior nem inferior a 2,5 divisões sobre os 25 litros do contador ($25^1,25$ ou $24^1,75$), ainda o resultado poderá ser considerado como accetavel. Mas, estando então a hora muito adiantada, não se procederá aos ensaios.

No caso em que o desvio para mais ou para menos de 25

litros, exceda 2,5 divisões (25',25 ou 24',75), será o resultado considerado mau, e o ensaiador, no mais curto praso, deverá participar ao director estes resultados, para serem dadas as ordens necessarias para o concerto ou substituição do contador, não podendo realizar-se o ensaio do gaz.

62. Nos ensaios do poder luminoso do gaz, devem-se ter em conta as differenças fornecidas pela verificação do contador.

Assim, se o resultado obtido fôr 24',8, a agulha indicadora do contador, em vez de ser collocada sobre 25 litros, antes de começar o ensaio photometrico, será collocada sobre 25',2. Se ella parar em 25',2, será collocada para o ensaio em 24',8.

Finalmente, será preciso adiantar a agulha de uma quantidade igual ao seu atraso apparente, ou reciprocamente, atrasal-a de uma quantidade igual ao seu avanço sobre 25 litros.

Feito isto, a leitura directa do contador, depois do ensaio, não terá correcção a soffrer.

63. Se na occasião do ensaiador se retirar, a camada de gaz que fica acima da superficie da agua, dentro do gazometro Y, aquecesse e o manometro do gazometro accusasse um excesso de pressão de muitos centimetros, destruir-se-hia esse excesso, abrindo as communicações desde o gazometro até ao bico BENGEL.

Destruído o excesso de pressão, fecha-se a torneira *b* de communicação do gazometro com o contador. Evita-se, assim, o esvaziamento da agua do manometro, que poderia produzir-se em virtude de um novo aquecimento do gaz contido no gazometro, e que teria como resultado um excesso muito grande de pressão interna.

ANNEXOS

I. Quadro das quantidades d'oleo consumido n'uma hora pela lampada CARCEL, calculadas de segundo em segundo, de 13 m. e 37 s. a 15 minutos

Duração dos ensaios	Quantidade d'oleo consumido										
m. s.	g.										
13.37	44	13.51	43,3	14.5	42,6	14.19	41,9	14.33	41,2	14.47	40,5
13.38	44	13.52	43,2	14.6	42,5	14.20	41,8	14.34	41,2	14.48	40,5
13.39	43,9	13.53	43,2	14.7	42,5	14.21	41,8	14.35	41,1	14.49	40,5
13.40	43,9	13.54	43,1	14.8	42,4	14.22	41,7	14.36	41,1	14.50	40,4
13.41	43,8	13.55	43,1	14.9	42,4	14.23	41,7	14.37	41,0	14.51	40,4
13.42	43,7	13.56	43,0	14.10	42,3	14.24	41,6	14.38	41,0	14.52	40,3
13.43	43,7	13.57	43,0	14.11	42,3	14.25	41,6	14.39	40,9	14.53	40,3
13.44	43,6	13.58	42,9	14.12	42,2	14.26	41,5	14.40	40,9	14.54	40,2
13.45	43,6	13.59	42,9	14.13	42,2	14.27	41,5	14.41	40,8	14.55	40,2
13.46	43,5	14.0	42,8	14.14	42,1	14.28	41,4	14.42	40,8	14.56	40,1
13.47	43,5	14.1	42,8	14.15	42,1	14.29	41,4	14.43	40,7	14.57	40,1
13.48	43,4	14.2	42,7	14.16	42,0	14.30	41,3	14.44	40,7	14.58	40,0
13.49	43,4	14.3	42,7	14.17	42,0	14.31	41,3	14.45	40,6	14.59	40,0
13.50	43,3	14.4	42,6	14.18	41,9	14.32	41,2	14.46	40,6	15.0	40,0

II. Instrução para montar o aparelho photometrico

1.^o *Collocar a mesa, o tabique e as cortinas.* — A mesa deve ser collocada a 1 metro da parede que fica em frente do contador, e a 80 centímetros da parede, á direita do operador.

Calça-la logo que se tenha determinado a sua posição e pôr por cima a armação de ferro fundido.

Collocar um ligeiro tabique em forma de biombo, descendo do tecto, occupando toda a largura da peça e vindo apresentar-se a 5 centímetros acima do aparelho, ao nível do meio da parte vertical forrada de madeira, não contando o avanço que abriga a cabeça photometrica.

Este biombo serve para ter a cortina negra, bastante comprida para arrastar um pouco no chão, e separa a parte da camara que deixa o operador na mais completa obscuridade.

2.^o *Ligar o gaz.* — Fazer chegar o gaz á camara por um tubo de 27mm., o mais perto possível da parte que dá accesso a todo o aparelho. É urgente collocar uma torneira de segurança antes da entrada do tubo no posto.

3.^o *Nivelar o aparelho.* — Um nivel fixo sobre a armação e podendo occupar duas posições em ângulo recto permite assegurar o resultado d'esta operação, que deverá fazer-se sempre trabalhando sobre os dois parafusos ao mesmo tempo.

4.^o *Assentar o contador.* — A placa que o supporta é munida de quatro parafusos repousando nos cones, d'um botão e d'uma molla que vem collocar-se n'uma pequena lingueta, servindo para fixar solidamente a placa, sem impedir, entretanto, os parafusos de se mover.

5.^o *Collocar o bico BENGEL,* que é seguro por dois parafusos á armação.

6.^o *Ligar o contador com o bico BENGEL.* — Pôr o tubo de communicação do bico BENGEL com o contador, verificar se as rodellas de couro existem sempre entre as ligações e untal-as com sêbo antes de as collocar.

Por meio de um pequeno bocado de panno preto, tirar-se-ha a luz que poderia entrar pelo buraco não inteiramente fechado para a passagem do tubo.

7.^o *Ligar o tubo de chegada do gaz com o contador.* — Collocar o tubo de ferro que sustenta o bico-vela munido do apagador e ligar o dito tubo com o contador. Este tubo não é mantido senão pela pequena ligação de ferro que o segura á armação de ferro fundido.

Fazer logo a junção com o tubo que conduz o gaz e que se acha inferiormente.

8.^o *Assentar o gazometro.* — Collocar o gazometro de tal modo que os tubos de nivel se apresentem um pouco obliquamente do lado do aparelho. O gazometro deve ser nivelado por meio do nivel movel que se colloca sobre a parte de cobre que fica superiormente.

9.^o *Assentar a luneta objectiva.* — Colloca-se no seu logar a caixa photometrica.

10.^o *Assentar a balança.* — Fixa-se da mesma maneira que a placa do contador por tres parafusos que se fixam na armação. Quando se segourou com a molla nivela-se com o nivel movel, colloca-se em seguida o travessão sobre os seus coxins, tendo-os previamente limpos, bem como as arestas dos cuieles, com um bocão de panno limpo. Colloca-se á esquerda o estribo que supporta a lampada; o estribo da direita tem uma letra D, que indica a frente; suspende-se ahí o prato, pondo-se em seguida o contrapeso de ferro fundido bem ao meio d'elle.

Para pôr o aparelho em estado de funcionar, não ha mais do que deitar agua no manometro do bico BENGEL e no do gazometro.

**III. Lista dosapparelhos, instrumentos, utensilios
e mobilia que deve existir n'uma camara escura para a determinação
do poder illuminante do gaz
pelo methodo de DUMAS e REGNAULT**

I. PHOTOMETRO DE «DUMAS»
E «REGNAULT»

- I Apparelho photometrico, comprehendendo:
- Armação de carvalho pintada de negro.
 - Armação de ferro fundido com parafusos de chamada.
 - Balança automatica, com campainha, martello, contrapeso, molla e botão para a fixar.
 - Bico BENGEL typo.
 - Contador de experiencias com um contador de segundos.
 - Gazometro (clepsydra) e manometro respectivo para a verificação do contador.
 - Lampada CARCEL com a sua chave.
 - Luneta de vidros amidados (*lente photométrique*) com cylindro e diaphragmas.
 - Manometro d'agua fixo ao porta-bico BENGEL.
 - Nível de bolha d'ar, fixo á armação e podendo girar.
 - 2 pesos de 5 grammas.
- I Bico BENGEL typo, de sobreceiente.
- I Chaminé de ventilação de folha de ferro com registo e tubos, para a sahida dos productos de combustão, pintada de negro.
- I Contador de experiencias de sobreceiente.
- I Conta-segundos dito.
- I Cortina de panno preto.
- I Lampada CARCEL de sobreceiente.

II. UTENSILIOS

- I Brocha de ferro para desaparafusar o bico BENGEL.
- I Chave de madeira para a torneira da agua do gazometro.
- I Chave de parafusos (*tournevis*) para parafusos pequenos.

- I Lamina d'aço com cabo para bico de fenda.
- I Pinça grande de gazista.
- I Pinça pequena.
- I Pinça de madeira para desaparafusar o bico BENGEL.

III. ACCESSORIES

- I Almotolia para oleo (de cê.ca de 1 kilo).
- I Balde de zinco pintado de negro para a verificação do contador.
- I Caixa de lata para alvaiade.
- I Caixa de lata para o selbo, ou cê.ca molle para torneiras (*cire à centre*).
- I Caixa com rodellas para as juntas dos tubos.
- I Castiçal pintado de negro.
- 12 Chaminés de vidro para o bico BENGEL.
- 12 Chaminés de vidro para a lampada CARCEL.
- I Chave para porca de parafuso grande.
- I Dita dita pequena.
- I Copo para agua.
- I Crystallisador de vidro.
- 2 Escovas para as chaminés de vidro da lampada CARCEL e do bico BENGEL.
- I Esponja de tamanho médio.
- I Frasco de bocca larga para conter os graos de chumbo para taras.
- I Frasco de bocca larga para collocar as torcidas da lampada CARCEL; este frasco deve ter rolha esmerilada.
- I Frasco de bocca larga e rolha esmerilada para collocar as tiras de papel a acetato de chumbo.
- I Dito para essas tiras depois de terem servido aos ensaios.
- I Funil para o contador.
- I Garrafa para agua.
- I Garrafa de oleo siccativo para amollecere o alvaiade.
- I Guia-mecha de madeira.
- I Involucro ou capa de panno para a lampada CARCEL.

- 1 Dito para o contador.
- 1 Dito para a balança automatica.
- 1 Jarro de zinco pintado de negro para a verificação do contador.
- 1 Lata com oleo de colza, fresco (cêrca de 5 kilos).
- 1 Lavatorio e saboneteira.
- 1 Masso de caixas de phosphoros.
- 2 Medidas: uma para os bicos com furos, outra para os de fenda.
- 1 Novelo de algodão proprio para accender a lampada CARCEL.
- 1 Pau de cêra verde para fugas.
- 1 Pipeta curva para encher d'agua os manometros.
- 1 Prato de estanho para a almotolia.
- 2 Tampas de cartão para a lampada CARCEL e bico BENGEL.
- 2 Tesouras para aparar a mecha da lampada.
- 1 Thermometro centigrado.
- 1 Torcidas (vide acima — frasco).
- 1 Gobelé de $\frac{1}{2}$ litro.
- 1 Dito de 1 litro.

IV. SOBRE A MESA DE ESCRIPTA DO ENSAIADOR

- 1 Ampulheta de areia de 30 minutos.
- 1 Borracha.
- 1 Caneta.
- 1 Caixa de bicos.
- 1 Canivete.
- 1 Duplo decimetro.

- Impressos para resumo das observações quinzenaes.
- Lacre (1 caixa de paus de).
- 1 Livro com boletins de serviço diario e respectivos talões.
- 1 Lapis.
- 1 Limpa-pennas.
- Papel de officios e sobrescriptos (timbrados).
- Papel de cartas e sobrescriptos (timbrados).
- Papel de chupar (ou arieiro com areia).
- Papel almaço pautado ($\frac{1}{2}$ resma).
- Papel almaço liso ($\frac{1}{2}$ resma).
- 1 Raspadeira.
- 1 Regoa.
- 1 Tabella para o calculo do oleo que arde por hora.
- 1 Tinteiro e 1 frasco de tinta.

V. MOBILIA

- 1 Armario pintado de negro com tres táboas para vidros de lampadas, contadores de segundos, peças em duplicado, etc.
- 4 Cadeiras canelladas pintadas de negro.
- 1 Caixa para lixo e rebotalhos.
- 1 Espanador de pennas, grande, para a mobilia.
- 1 Dito pequeno para aparelhos.
- 1 Estradosinho de tres degraus.
- 1 Mesa para escripta.
- 1 Dita para lampadas, tendo gavetas para tesouras, etc.
- 1 Vassoura de trina.

A evolução da iluminação a gaz

PELO ENGENHEIRO

Mr. L. CROS

I

Desde a descoberta de PHILIPPE LEBON, nos fins do século XVIII, até 1878 a iluminação a gaz fez poucos progressos. Confiados sem duvida na superioridade relativa do gaz sobre os outros modos de iluminação, os engenheiros occupavam-se sobretudo de melhorar os processos do fabrico do gaz e deixavam de lado a sua utilização. E, comtudo, os bicos então em uso parecer-nos-hiam na hora actual muito insufficientes.

Citemos alguns d'elles para memoria:

1.º *O bico borboleta (bec papillon)* (fig. 1). — É um pequeno cylindro ôco de esteatite, que se atarracha sobre o apparatus de iluminação. A sua parte superior, de forma de calote espherica, tem uma fenda de 6 a 9 decimas de millimetro, pela qual sáe o gaz. A chamma tem a forma d'uma aza de borboleta (fig. 2), d'onde vem o nome do bico.



Fig. 1

Bico borboleta

O melhor rendimento d'este bico obtem-se reduzindo pela chave do apparatus a pressão de sahida de gaz a cerca de 3 mm. (em columna de agua).

Dá n'estas condições o *carrel-hora* com um consumo de 127 litros de gaz.

Quando a pressão augmenta o bico sopra, as pontas da chamma estendem-se e o poder illuminante diminue (1).

2.º *O bico Manchester* (fig. 3). — Em vez de sahir por uma fenda, o gaz escapa-se por dois furosinhos inclinados de 45°.

As condições de funcionamento d'este bico e o seu rendimento são os mesmos que os do bico borboleta.

(1) Entre nós este bico denominava-se *bico de leque*. (Nota do Red.).

Mas quando a pressão se torna mais forte, é só a altura da chamma que augmenta, ficando a largura approximadamente constante; o que faz preferir este bico para o emprego dos globos ou taças, diminuindo o perigo de quebra.

3.º *O bico com dupla corrente d'ar* (fig. 4). — Os bicos borboleta e Manchester não dão o maximo d'illuminação senão no sentido perpendicular ao plano da chamma; além d'isso a sua luz nunca é bem firme. Obviou-se a este duplo inconveniente pelo emprego d'um bico redondo, com chaminé de vidro. Mas para que a combustão do gaz fosse completa era preciso conduzir o ar ao interior d'esta chamma circular; d'ahi os bicos chamados



Fig. 2

Chamma de gaz no bico borboleta



Fig. 3

Bico Manchester

de dupla corrente d'ar (*bico ARGAND, bico BENGEL, bico americano, etc.*). Estes bicos compõem-se d'uma corôa de esteatite, com uns 40 pequenos orificios de 1 mm. de diametro, firmada n'um duplo cylindro de cobre, onde o gaz chega por dois ou tres tubos curvos. A esta corôa está fixa a galeria porta-chaminé, munida d'um cone de cobre, destinado a guiar o ar ao longo da chamma. O ar exterior segue o trajecto das flechas do desenho. Certos bicos são munidos dum parafuso de ponteira manobrado por um cabo que faz com que varie a altura da chamma, augmentando ou diminuindo a vasão do gaz.

A luz d'este bico é fixa e regular.

Estes bicos são muito sensiveis ás variações de pressão e dão o carcel-hora com o consumo de 105^l de gaz.

4.º *Lampadas de 4 de Setembro.* — Para a illuminação de grandes espaços reuniam-se n'uma lanterna seis ou oito bicos-borboleta, dispostos em circulo; a chegada do ar era assegurada por uma dupla distribuição inferior. Resultava d'ahi uma pequena melhoria de rendimento: o carcel-hora obtinha-se com cerca de 105^l de gaz.

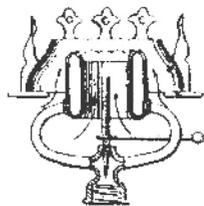


Fig. 4

Estas lampadas tinham sido collocadas primeiro na rua 4 de Setembro em Paris; d'ahi lhes veio o nome.

Assim, em 1878 os melhores bicos de gaz empregados tinham um rendimento mediocre.

O carcel-hora não era obtido com menos de 100^l de gaz (o que, a 30 centimos o metro cubico, importava em 3 centimos o carcel-hora) e os focos mais poderosos não excediam 8 a 10 carceis.

II

Foi n'este momento que appareceram as velas electricas JABLOCHKOFF; e, desde o principio, o gaz parecia occupar uma bem má posição para lutar contra o novo concorrente. Esta inferioridade accentuou-se cada vez mais até 1890. Enquanto a electricidade avançava a passos agigantados, graças ás lampadas de arco e ás lampadas de incandescencia de filamento de carvão, o gaz ficava, por assim dizer, estacionario.

E comtudo preciso notar, em 1882, a applicação aos bicos de gaz dos principios de *recuperação*. Sabe-se que o brilho de uma chamma augmenta proporcionalmente á quarta potencia de sua temperatura. WENHAM imaginou aproveitar o calor da propria chamma para aquecer antecipadamente o gaz e principalmente o ar necessario para a combustão. Augmentando assim a temperatura final d'esta combustão, augmentava como consequencia o brilho da chamma.

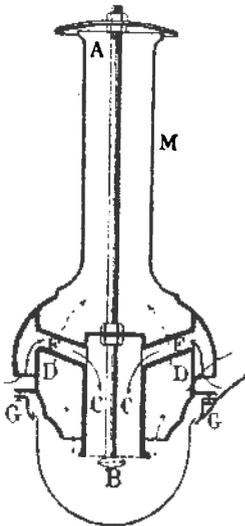


Fig. 5

Lampada WENHAM

Na lampada WENHAM (fig. 5) o gaz chega de cima para baixo por um tubo de ferro vertical AB, terminado inferiormente por uma pastilha oca de esteatite B, furada com orifícios horisontaes, onde o gaz tem de arder. O recuperador é formado por um cylindro vertical de ferro fundido C, que o tubo de gaz atravessa. Este cylindro é fechado na parte superior e tem na parte inferior uma tela metálica, mesmo por cima da pastilha do bico. Um segundo cylindro concentrico D recebe por meio de pa-

rafusos o anel porta-globo G; este cylindro é ligeiramente arqueado na parte inferior e está reunido ao primeiro cylindro por tubos de ferro fundido F, F. O conjuncto tem na parte superior uma chaminé M de evacuação. O ar exterior, chamado pela tiragem da chaminé, penetra no primeiro cylindro pelos tubos de comunicação, como indicam as flechas. Os productos da combustão escapam-se pelo intervallo dos dois cylindros (flechas pontuadas) e reaquecem o cylindro C e o tubo de chegada do gaz. A chamma, um pouco incerta ao accender, attinge no fim de alguns minutos um brilho bastante vivo e conserva-se muito fixa.

O carcel-hora é assim obtido com 80^l de gaz.

Estas lampadas, graças á sua forma invertida, davam um excellente rendimento luminoso segundo a vertical e realisavam sob este ponto de vista um progresso sensivel. Ao mesmo tempo podiam contribuir de uma maneira muito apreciavel para o arejamento dos compartimentos illuminados; bastava para isto reunir o tubo de evacuação a uma chaminé exterior.

Comtudo este melhoramento era apenas um bem fraco tributo em favor da illuminação a gaz; e só em 1890 com a descoberta do Dr. AUER VON WELSBACH, esta illuminação pôde tornar a attingir uma vantagem inesperada.

III

Descoberta do bico AUER

Descripção summaria do bico.—O Dr. AUER tinha notado que certos oxydos de terras raras, como os oxydos de thorio e de cerio, fortemente aquecidos, adquirem um poder luminoso emissivo extraordinario. Levando á chamma de um bico de BUNSEN uma manga de algodão impregnada de uma mistura de 99 % de oxydo de thorio e de 1 % de oxydo de cerio, constituiu assim o primeiro bico de incandescencia.

O bico AUER (fig. 6) compõe-se de um *injector* (ou ejetor) de bronze A, atravessado por cinco orificios por onde passa o gaz; sobre este injector aparafusa-se um tubo de cobre B, chamado *pistão* (em francez *chandelle*), com orificios C, que servem para a chegada do ar aspirado pelo escoamento do gaz, á maneira de um Giffard; a *galeria* que se encaixa sobre o pistão

comprehende uma *camara de mistura* D, terminada por uma rede metallica E, por cima da qual se vem queimar a mistura de ar e gaz; uma corôa exterior, ligada á galeria, sustenta a *chaminé* de vidro, e mantem, por meio de um parafuso F, a haste *m* da manga que tem de se collocar sobre a cabeça do bico; uma *campainha (clochette)* guia o ar aspirado para a combustão.

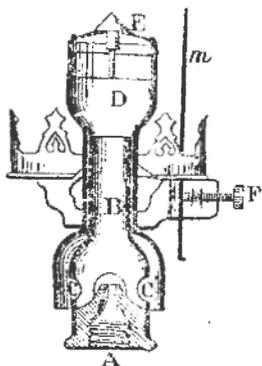


Fig. 6
BICO AGER

Se accendermos um bico bem regulado depois de termos retirado a manga, distinguem-se nitidamente duas zonas distinctas na chamma (fig. 7).

A primeira A, d'um azul esverdeado, de alguns millimetros de altura acima da rede metallica; a combustão do gaz é incompleta n'esta zona e não se effectua senão devido ao ar directamente arrastado ou ar primario.

A segunda zona B, de um azul muito pallido, contem ainda gazes combustiveis, mas não illuminantes, em vista da acção diluidora do azoto do ar arrastado; é a zona reductora.

Ha finalmente uma terceira zona C, incolor, na qual a combustão vem terminar, devido ao oxygenio do ar exterior ou ar secundario, e que é oxydante.

A parte mais quente da chamma é a que está comprehendida entre a zona reductora B e a zona oxydante C.

Fabrico da manga.—Tece-se primeiro com fio de algodão de cinco ou seis filamentos um cylindro indefinido de proximamente 5^{cm} de diametro. Corta-se depois em porções de 15^{cm} pouco mais ou menos e dobra-se ligeiramente uma das extremidades em forma de bainha, que é depois reforçada com um envolucro de gaze; ahi se enfiam dois fixos de amianto que servirão de suporte. Mergulham-se estas mangas n'um banho contendo 99 % de azotato de thorio e 1 % de azotato de cerio. A manga é, em seguida, expremida entre dois cylindros, e depois sêcca. Augmenta-se a resistencia da parte superior da manga por meio de um inducto chamado *fixina* (dissolução de azotato de aluminio e de magnesio); em



Fig. 7
Chamma do bico AGER

seguida, por meio de um molde conico de madeira, dá-se a forma á parte superior da manga. Esta manga é em seguida queimada á chamma de um forte bico BUNSEN ou de um maçarico. Por esta operação a manga contrahe-se consideravelmente; o fio d'algodão é consumido, os azotatos transformam-se em oxydos, e resta um esqueleto de oxydo de thorio e cerio, muito fragil, que geralmente se mergulha em collodio, para lhe permittir que resista aos transportes e manuseações que houver de soffrer antes do emprego.

Esta manga collocada sobre um bico dá uma luz brilhante, que para o bico ordinario attinge 7 carceis ou 70 velas por cerca de 115^l de gaz (1).

(1) O phenomeno da incandescencia não está ainda completamente explicado. É sem duvida admissivel que um corpo, levado a uma alta temperatura, adquira um brilho consideravel; são exemplos d'este facto o maçarico oxhydrico e a luz DRUMOND. No caso particular da manga, a questão é mais complexa. Com effeito, uma manga impregnada de oxydo de thorio puro e fortemente aquecida não dá, por assim dizer, nenhuma luz (um *candle* por 100^l de gaz); uma manga impregnada de oxydo de cerio puro não dá do mesmo modo senão uma illuminação minima (7 *candles* por 100^l de gaz); e se misturarmos 99 % de thorio e 1 % de cerio, obtemos 60 *candles* por 100^l de gaz!

O Dr. AUER tentou explicar este facto pela hypothese de uma série de oxydações e de reduções successivas do oxydo de cerio, ficando inerte o oxydo de thorio, que apenas serviria de diluidor; estas reacções, seguindo-se com uma extrema rapidez, augmentariam a temperatura da manga, communicando-lhe um poder luminoso superior ao produzido pela combustão do bico BUNSEN só. AUER baseava-se no facto do brilho maximo da manga ser obtido quando esta se encontra collocada exactamente entre as zonas oxydante e reductora da chamma do bico de BUNSEN; mas este limite das duas zonas é ao mesmo tempo a parte mais quente da chamma. Semelhante observação não prova nada.

O Dr. BUNTE attribue esta viva incandescencia ás propriedades catalyticas do oxydo de cerio: em presença da chamma do gaz, diz elle, o cerio exalta a combinação do oxygenio e do hydrogenio, desenvolvendo assim uma altissima temperatura, em virtude da qual é levado a uma vixissima incandescencia.

Finalmente o Sr. CHARLES FERY emittiu uma theoria que parece muito aceitavel.

Observa primeiro CHARLES FERY que, em presença de uma fonte de calor determinada, um mesmo corpo adquire uma temperatura tanto mais elevada quanto menor fôr o volume sob que se encontra. Uma bola de platina de um milimetro de diametro supportada por um fio de platina muito fino— $\frac{2}{1,100}$ milimetro—não fundirá sendo sujeita á chamma de maçarico, emquanto que o fio se volatilisa.

Por outro lado, sempre segundo o Snr. FERY, o oxydo de cerio ou cerite tem um poder emissivo calorifico consideravel: uma manga impregnada d'este oxydo puro não illuminará, porque não se chega a elevar sufficiente a sua temperatura: irradia muito calor á medida que se lh'o fornece.

O oxydo de thorio ou thorina não é illuminante por si mesmo, mas irradia muito pouco calor e é susceptivel de ser fortemente aquecido.

Pode-se, pois, admitir que juntado á thorina um pouco de cerite muito diluida, a thorina, que concentra o calor, fornece-lo-ha continuamente á cerite. Esta poder-se-ha assim manter a uma altissima temperatura, e por consequencia n'uma incandescencia tanto mais viva, quanto mais tenues forem as particulas da cerite.

O carcel-hora era, portanto, obtido com menos de 20' de gaz (ou seja a 0,6 centimos, sendo o preço do gaz 30 centimos o metro cubico). As lampadas electricas de filamento de carvão, consumindo 3^w,5 por vela ou sejam 35 watts por carcel (a 1 franco o kilowatt, a importancia era de 3,5 centimos), eram 5 vezes mais caras.

IV

De novo o gaz se encontrava em boa situação. Mas os gazistas não pararam n'um tão bello caminho. Enquanto os electricistas se esforçavam por augmentar o rendimento das suas lampadas e utilisavam para este fim estes oxydos das terras raras que tinham revolucionado a illuminação a gaz, ou simplesmente metaes raros não volateis (lampada Tantaló, lampada OSRAM, lampada Z, Sirius colloid, Canello, etc.), os fabricantes de gaz melhoravam tambem os bicos e mangas.

Passaremos rapidamente em revista alguns d'estes melhoramentos.

I. Aperfeiçoamentos das mangas

As mangas primitivas de algodão apresentavam o inconveniente muito grave de se contrahirem com o uso. Vimos que a melhor illuminação se produz quando a manga está na parte mais quente da chamma (limite das zonas oxydante e reductora); se a forma da manga se modificar, esta condição deixa de ser satisfeita e o poder illuminante diminue. Imaginou-se substituir o algodão pelo rami (Chinagrass), que conserva melhor a sua forma positiva, e os resultados foram satisfactorios.

PLAISSETTY aperfeiçoou ainda a manga, empregando a seda artificial: os filamentos são muito mais finos que os do rami e do algodão; os fios do tecido de seda chegam a conter 25 ou 30 d'estes filamentos em logar de 5 ou 6. São tambem mais flexiveis, mais resistentes e melhor impregnados de oxydos. Em vez de queimar a manga impregnados dos azotatos de thorio e de cerio, basta um banho de amonia para destruir a seda e transformar os azotatos em oxydos; evitam-se assim as intumescencias da calcinação. Finalmente, sendo mais tenues os filamentos, a incandescencia é mais viva e a duração da manga bem superior á das mangas de rami ou de algodão.

II. Aperfeiçoamentos dos bicos

A temperatura de combustão maxima de uma mistura de ar e gaz (isto é, o brilho mais vivo do gaz) corresponde a uma proporção de 1 parte de gaz e de 5 partes de ar *intimamente misturados*. Ora no bico ordinario é difficil ao gaz arrastar consigo duas vezes o seu volume de ar. Experimentou-se augmentar este volume de ar arrastado pela modificação da fórma dos bicos, do que resultaram os bicos chamados *intensivos*.

O bico BANDSEPT é d'este typo (fig. 8): n'elle o gaz escôa por um orificio conico, em lugar de cinco pequenos orificios, para evitar as perdas da carga. Um duplo cone favorece, tanto quanto possivel, a chegada do ar; todos os angulos são cuidadosamente arredondados e a altura da camara de mistura é augmentada, precisamente para permittir a mistura intima do gaz e do ar arrastado.

Estes bicos dão 60 velas por 90^l de gaz ou seja o carcel-hora por 15^l.

Os inumeraveis bicos intensivos actualmente em uso — *Kern, Visseaux, Meker, la Couronne* e tantos outros, são baseados sobre o mesmo principio: favorecer, por uma maneira ou outra, a mistura de ar e de gaz.

No bico NBI (*Nouveau bec intensif*) o segundo cone de ar é movel: permite fazer variar a fórma da chamma e collocar sempre a manga na zona limite do maximo de calor.

Dá o carcel-hora com o consumo de cêrca de 10^l de gaz; isto é, com gaz a 20 centimos, dez horas de illuminação a 5 carceis por 10 centimos.

A electricidade, mesmo com as suas melhores lampadas a 1 watt por vela, não podia luctar sob este ponto de vista.

V

Mas a electricidade conservava outras vantagens, e os fabricantes de gaz tentaram competir com ellas.

1.º *A electricidade presta-se admiravelmente, graças ás lampadas d'arco, á illuminação de grandes espaços.*

Com os meios ordinarios não se podem fazer consumir a



Fig. 8
BICO BAN-
DSEPT

um bico de gaz, por mais aperfeiçoado que seja, mais de 300 l. de gaz por hora, o que corresponderia a um maximo de 300 velas.

Um inventor teve a ideia de augmentar a chaminé de tiragem, que nos candieiros publicos está sobre a chaminé de vidro dos bicos incandescentes. Esta chaminé augmentada faz corpo com a chaminé de vidro e cria na base do bico uma depressão sufficiente para aumentar notavelmente o volume do ar aspirado e assegurar a sua mistura intima com o gaz em bicos notavelmente potentes. Juxtapõe-se até tres cones de chegada de ar

successivos e chega-se assim a elevar o consumo horario até 700 l. em bicos que dão mais de 600 velas (*lampada LUCAS, lampada intensiva AUER*) (fig. 9).

DONAYROUSE, na exposição de 1900, tinha collocado na base do bico de grosso calibre um pequeno ventilador electrico, que assegurava a mistura e a sobrepressão da mistura de gaz e ar. Obtinha assim focos bastante intensos; mas era necessario fazer intervir uma fonte exterior de electricidade, o que não é pratico.

SCOTT-SNELL tentou utilizar os gazes quentes da combustão do proprio gaz para accionar uma especie de fole, verdadeiro motorsinho de ar quente, que, collocado no alto do candieiro, comprimia o ar, enviando-o para debaixo do bico. Os couros do fole não tardavam a endurecer e o rendimento luminoso do bico, muito satisfactorio a principio, diminuia rapidamente.

A sociedade AUER substituiu o motor de ar quente por uma pilha thermoelectrica. A corrente produzida pelo aquecimento do systema é sufficiente para accionar um minuscuro dynamo de eixo vertical, collocado na base do bico e que sustenta um ventilador. O funcionamento d'esta pequena obra prima electromecanica é talvez um pouco delicado para ser generalisado; e é realmente pena, porque se obtem assim focos de mais de 1.000 velas d'uma luz quente e muito agradável.

Emfim experimentou-se comprimir o ar, o gaz ou mesmo

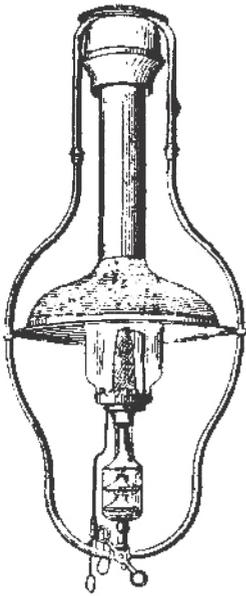


Fig. 9

Lampada intensiva AUER

os dois, em compressores especiaes e alimentar os bicos por esta mistura a alta pressão. Não ha, desde então, limites para as dimensões dos bicos. ▲ dificuldade appareceu primeiro para encontrar mangas sufficientemente resistentes; o problema foi promptamente resolvido, e chegou-se assim a gastos de 6 l. por carcel-hora e a focos de mais de 5.000 velas, capazes de eclipsar as mais poderosas lampadas de arco.

Naturalmente este genero de bicos, que necessita canalisações especiaes, aparelhos compressores e uma força motriz, não é senão empregado na illuminação das grandes vias publicas; a maior parte das capitães da Europa adoptaram-n'os e a cidade de Paris faz ensaios muito seguidos de lampadas de gaz e ar comprimido de differentes constructores.

2.º *As lampadas de incandescencia electrica permittem disposições muito mais decorativas do que as do rigido e frio bico AUER.*

Os fabricantes de gaz crearam então o bico invertido. As estreias d'este foram difficeis: parecia paradoxal forçar o gaz, sensivelmente mais leve que o ar, a arrastar consigo muitas vezes o seu volume deste ar, dirigindo-se de cima para baixo. E comtudo FARKAS e LIAIS resolveram victoriosamente este problema: os seus bicos ficaram talvez muito sensiveis ás variações de pressão. Graças ao emprego de um minusculo regulador de consumo em fórmula de torneira de ponteira, conseguiu-se assegurar de um modo perfeito o funcionamento dos bicos invertidos, cujo emprego se generalisa cada vez mais: mais graciosos que bicos direitos, permittem mais fantasia na fórmula dosapparelhos, não falando ainda no seu rendimento luminoso, segundo a vertical, que é muito maior.

3.º *Resta, finalmente, em favor da electricidade, a facilidade de accendimento.*

Tambem o gaz tentou lutar sob este ponto de vista: quer pelo emprego de pastilhas de esponja de platina, que, collocadas sobre o bico, se tornam incandescentes logo que se abre o gaz e provocam o seu accendimento; quer pelo emprego de *accendedores electricos*, dos quaes alguns, verdadeiras maravilhas de mecanica, utilisam apenas a corrente de uma pilha de campainha e são de uma regularidade perfeita.

Mas as pastilhas de esponja de platina acabam por perder

a sua porosidade, e torna-se necessario substituil-as frequentemente. Quanto aos accendedores electricos, são um pouco caros, e entre os consumidores, os que querem economisar, hesitam no seu emprego; os outros preferem muitas vezes conservar a illuminação electrica.

Seja como fôr, podem-se avaliar, por esta rapida exposição, os esforços incessantes feitos ha um quarto de seculo pelos engenheiros d'estes dois ramos de illuminação. Graças a esta lucta fecunda foram realisados progressos admiraveis. Apesar do augmento geral dos salarios, do preço dos carvões, das materias primas e das subsistencias, esta feliz concorrência permittia á illuminação seguir a lei inversa, e, pelos preços dez vezes menores que no passado, ficar ao alcance de todos.

Contribuição para o estudo hygienico do leite consumido em Lisboa (1)

POR

A. CARDOSO PEREIRA

Sr. Presidente e meus senhores:

Todos sabem da importancia que hoje se liga á analyse hygienica do leite. Sem duvida, a chimica dá sempre informações interessantes, sobretudo quando o leite é destinado a ser aproveitado para manteiga ou queijo, mas quando tem de ser consumido em natureza, seria um grave erro, como diz o Prof. PORCHER, basear simplesmente na analyse chimica a apreciação da qualidade d'esse producto. A escolher entre um leite hygienicamente perfeito, ainda que aguado ou desnatado ou mesmo falsificado, comtanto que o seja com materias inocuas e um outro leite, completo, —puro, no sentido chimico—, mas inqui-

(1) Communicação feita á *Sociedade chimica portugueza* em sessão de 25 de Julho de 1913 (Cf. esta *Revista*, t. IX, p. 261/2).

nado de bacterias, ninguem deixaria hoje de preferir o primeiro. O leite, como todas as substancias alimentares, não tem unicamente a lei escripta, mas ainda a lei moral — isto é, para os generos alimenticios, a lei technologica — a que deve obediencia. E tanto nas acções humanas, como nas qualidades dos generos alimentares, não são muitas vezes os crimes contra a lei escripta os mais prejudiciaes ou mais repugnantes. Largamente desenvolvi estas ideias n'um livro que ha 8 annos publiquei sobre *Falsificações alimentares*. E que a lei technologica para o leite seja convertida, fixada, em lei escripta pedem-n'ó dois illustres veterinarios portuguezes, os srs. ILDEFONSO BORGES e AGUEDA FERREIRA n'um magistral trabalho publicado ha annos nos *Archivos do Instituto Bacteriologico Camara Pestana*, com o titulo: *Contribuição para o estudo bacteriologico do leite consumido em Lisboa*: “Seria preciso — dizem estes auctores — que os legisladores não se limitassem a considerar como base exclusiva da importancia dos leites os dados fornecidos pela analyse chimica.” Mas a verdade é que pouco ha feito, entre nós, sobre este importante assumpto. Alem do trabalho dos srs. ILDEFONSO BORGES e AGUEDA FERREIRA, que acabo de citar, ha apenas publicado o pequeno ensaio de analyse bacteriologica quantitativa feita em 1897 pelo chimico allemão HOFMANN, no laboratorio da Estação chimico-agricola de Lisboa, em 4 amostras de leite e a importante these do sr. Dr. DIONYSIO ALVARES — O leite de Lisboa e a tuberculose —, referente á investigação do bacillo de KOCH em 40 amostras diversas.

— O sr. HOLTREMAN DO REGO, interrompendo o orador: — Não é tudo.

— O sr. dr. CARDOSO PEREIRA: — É tudo quanto conheço de publicado sobre o assumpto entre nós.

— O sr. H. do R.: — Ha ainda 1 these do Porto.

— O sr. dr. C. P.: — A these do sr. dr. PIRES DE LIMA? Conheço-a muito bem. É citada no trabalho impresso do sr. dr. MARREAS FERREIRA, que tenho a honra de offerecer á Sociedade. É um trabalho interessante, sem duvida, o do sr. dr. PIRES DE LIMA, mas é sobre leites do Porto, emquanto que eu agora queria referir-me *unicamente* a leites de Lisboa.

— O sr. H. do R.: — Mas é sobre o mesmo assumpto, a these a que me refiro.

— O sr. dr. C. P.:— É evidente que sim. Mas, repito, referia-me *exclusivamente* a trabalhos relativos ao leite consumido em Lisboa.

— O sr. dr. C. P. (continuando):— Parece-me, pois, de algum interesse tornar conhecidos d'esta *Sociedade* os resultados que eu e o sr. dr. MARREAS FERREIRA obtivemos nas analyses hygienicas feitas em 100 amostras de leite cru (á excepção d'uma amostra que era de leite pasteurizado), á venda em Lisboa, de proveniencias diversas (vaccarias, leitarias, vendedores ambulantes e vaccas ambulantes).

As analyses comprehenderam a determinação da acidez, da reductase e da catalase. A *acidez* foi determinada pelo processo de THORNER, que descrevi no vol. III, fasc. II, dos *Doc. Scientificos da Commissão technica dos methodos chimico-analyticos*. A *reductase*, servindo-nos da technica de SCHARDINGER e a *catalase* dos apparatus de LOBECK ou de LOBECK e GERBER, com os quaes obtivemos, em ensaios comparativos, resultados perfeitamente concordantes.

Para nos orientarmos sobre as qualidades dos leites estudados e ainda por outros motivos que logo darei, determinaram-se em todas as amostras a densidade, a gordura e o extracto secco. A *densidade*, por um lacto-densimetro aferido e corrigido a 15º, trabalhando-se, tanto quanto possivel, a uma temperatura proxima d'esta. A *gordura*, pelo processo de GERBER. O *extracto secco* pelo processo que descrevi no 1 vol., pag. 191, dos *Trabalhos Scient. da Comm. dos meth. chimico-analyticos* e no vol. III, 1907, p. 516, da *Revista de chimica pura e applicada*.

Dos resultados que obtivemos, o primeiro facto a notar é a independencia que existe entre a analyse chimica e a analyse hygienica, como era de prever. Assim, muitas amostras eram de leite completo e maus, sob o ponto de vista hygienico; outras, pelo contrario, eram de leites incompletos, mas resistindo á analyse hygienica.

Pelo que respeita á *acidez*, os leites analysados apresentavam:

-- em maxima --	30º	THORNER
-- " minima --	12º	"
-- " media --	18º	"

condemnado por chimicos e hygienistas e do qual parece não nos querermos libertar. Que limpeza pode haver em um leite obtido por este systema? Quantas vezes se não vê o leiteiro fazer o ordenho immediatamente depois de ter pegado em partes do corpo que andam de ordinario cobertas? Quanta porcaria nas mãos, nos uberes, nas medidas! E que leite! Em geral, por causa dos ordenhos successivos, com uma percentagem minima de gordura. E que garantia sanitaria offerecem os animaes? „ Não obstante o leite das vaccas ambulantes apresentarem ás nossas analyses uma manifesta superioridade hygienica é certo que se infectaria muito mais intensamente do que os outros, dada a maneira absolutamente anti-hygienica, por que a mungidura é feita, sem fallar dos outros inconvenientes que apontei na citação que acabo de fazer d'aquelle meu livro. É esta a opinião do sr. ILDEFONSO BORGES e AGUEDA FERREIRA, com a qual concordamos em absoluto.

Mas, naturalmente, o consumidor tem não só o direito de exigir um bom leite hygienico, mas ainda que seja chimicamente completo. Ora dentro de 88 amostras (a totalidade foi de 100, como disse já, mas temos de deixar de considerar 12, por motivos varios) apenas 21 satisfizeram a esta dupla exigencia. Por outras palavras, 77 % dos leites vendidos em Lisboa devem ser considerados como impotaveis! É a esta desoladora conclusão que chegamos, baseados nos resultados obtidos pelas nossas analyses.

DISCUSSÃO

O sr. *Presidente* (Dr. PONTE e SOUZA) agradece, em nome da *Sociedade*, a valiosa communicação do sr. Dr. CARDOSO PEREIRA, feita com muita clareza e brilho.

O sr. HOLTREMAN DO REGO acha muito interessante o trabalho dos srs. Drs. CARDOSO PEREIRA e MARRECAS FERREIRA, mas entende que n'esse trabalho ha uma lacuna inexplicavel, como tambem a ha no trabalho dos srs. BORGES e FERREIRA, citado pelo sr. CARDOSO PEREIRA e vem a ser: não se ter feito qualquer das reacções de SCHARDINGER, ARNOLD ou STORCH, para saber se o leite era crú ou fervido. Mas seja como fôr,

o trabalho que o sr. Dr. CARDOSO PEREIRA acaba de apresentar presta assignalados serviços á hygiene publica.

O sr. Dr. CARDOSO PEREIRA agradece, em seu nome e do sr. Dr. MARRECAS, as amaveis palavras do sr. Presidente e HOLTREMAN DO REGO e pede licença para retorquir a este ultimo dizendo que a reacção SCHARDINGER F. M. foi feita em algumas amostras e que a determinação da catalase (feita em *todas* as nossas amostras) é *precisamente destinada ao mesmo fim* que as reacções de SCHARDINGER, ARNOLD e STORCH, citadas pelo sr. REGO e ainda outras (a de ROTHENFUSSER, a de WILKESON e PETERS e a da lacto-albumina). O Dr. BAUER diz mesmo, no seu excellente livrinho sobre analyse hygienica do leite, que em certos casos a prova da catalase é superior ás outras, para resolver a questão.

A importação dos vinhos abafados portugueses na Alemanha

POR

HUGO MASTBAUM

I

Até ao ano de 1911 fez-se uma exportação considerável de vinhos abafados portugueses para a Alemanha, especialmente pelos portos de Hamburgo e Bremen, sem que pela parte das autoridades aduaneiras germánicas houvesse qualquer obstáculo á entrada dos produtos portugueses no Império. Naquêle ano, porém, a alfândega de Hamburgo começou a levantar dúvidas a respeito de vinhos fabricados pelo processo do abafamento de mostos por meio de aguardente, insistindo em considerá-los, em face da última lei vinícola alemã de 1909, não

como verdadeiros vinhos, mas como imitações de vinhos cuja importação na Alemanha é proibida.

Aludi a êste assunto a propósito de uma conferência pública que tive a honra de realizar, em 20 de Abril de 1911, perante a benemérita Associação Central da Agricultura Portuguesa sobre "*Vinhos de exportação sob o ponto de vista químico*", e tratei da mesma questão mais desenvolvidamente, em uma comunicação à Sociedade Química Portuguesa, em 20 de Janeiro de 1913, resolvendo-se, em virtude da discussão do assunto, representar aos poderes públicos, no sentido "de que os interesses legítimos da indústria vinícola portuguesa ficassem eficazmente garantidos.". A representação foi entregue ao então ministro dos negócios estrangeiros, sr. dr. ANTÓNIO MACIEIRA, que mostrou o mais vivo e acrisolado interesse prático pela questão, sendo brilhantemente coadjuvado pelo ministro português em Berlim, sr. dr. SIDÓNIO PAIS, e pelo cônsul comercial, sr. ALBERTO DE OLIVEIRA.

No mês de Junho do mesmo ano de 1913 a *Associação dos Químicos Analistas Alemães de substâncias alimentares*, corporação científica muito considerada, a que pertencem quasi todos os directores dos laboratórios oficiais para a fiscalização dos vives, grande número do pessoal científico dos mesmos institutos e muitos químicos occupados nas indústrias de substâncias alimentícias, occupou-se, na sua reunião de Breslau, da questão da admissibilidade dos vinhos abafados na Alemanha.

Naquella reunião, a que tive de assistir por ordem do Governo, a assembleia resolveu que os vinhos doces, que não tivessem por 100 centímetros cúbicos pelo menos 6 gramas de álcool proveniente de fermentação própria, não se podiam considerar como vinhos verdadeiros no sentido da última lei vinícola alemã, de 7 de Abril de 1909. Esta resolução, no que toca a produtos de origem portuguesa, não atinge os vinhos do Pôrto e da Madeira, que na sua grande maioria teem maior percentagem de álcool, proveniente de fermentação própria, mas tornaria impossível a importação na Alemanha dos vinhos abafados em mosto, e, por consequência, das geropigas e dos moscateis.

Sobre a minha participação nos debates desta assembleia fiz um desenvolvido relato à Sociedade Química Portuguesa na sua sessão de 11 de Julho de 1913, que os interessados podem

lêr na *Revista de Química pura e aplicada*, do mesmo ano, pág. 207.

II

Sendo a dúvida sôbre a admissibilidade dos vinhos abafados essencialmente uma questão de interpretação da última lei vinícola alemã, os círculos comerciais interessados no assunto resolveram provocar uma decisão do Supremo Tribunal do Império, em Leipzig, para pôr de vez termo a quaisquer dúvidas! Quando, pois, em uma mercearia X, de Francfort-sôbre-o-Mena, foram apreendidas, em 13 de Julho de 1913, quatro garrafas de vinho de Samos, a casa Y, representante geral da firma exportadora de Samos "*The Samos Wine Company Ltd. Vathy Samos*," apresentou *motu-próprio* à fiscalização vinte garrafas do mesmo género. As análises dêstes vinhos, effectuadas no Laboratório Municipal de Francfort, deram os resultados seguintes:

	AMOSTRA X	AMOSTRA Y
Aspecto	limpido	limpido
Côr	amarelo dourado	amarelo dourado
Densidade ¹⁵	1,0604	1,0576
Polarização no tubo de 100 m m	1,98	1,90
" depois da inversão	2,00	1,86
<i>100 c³ de vinho contem:</i>		
Alcool	10,59	11,27
Extracto	20,12	19,63
Acidez total comp. em ac. tartárico	0,442	0,420
" volátil " " acético	0,196	0,215
Acido tartárico total	0,075	0,135
" sulfuroso (SO ²)	0,0025	—
Sulfatos, comp. em K ² SO ⁴ por litro	menos de 2 gramas	menos de 2 gramas
Substâncias minerais (cinzas)	0,356	0,297
Alcalinidade das cinzas em cm. ³ de liq. normal	1,1	2,3
Acido fosfórico (P ² O ⁵)	0,0395	0,031
Glicerina	0,29	0,28
Relação Alcool: Glicerina	100:2,74	100:2,6

Em face destas análises, o director do Laboratório Municipal de Francfort, dr. VILLECKE, concluiu que se tratava de

vinhos abafados por um adição de álcool, sem terem sofrido fermentação apreciável, e que por isso não eram vinhos no sentido da definição da lei vinícola alemã, mas sim imitações de vinhos, proibidas pelo art. 9.º da mesma lei.

A audiência em que se devia resolver o pleito perante o Tribunal da 1.ª Instância de Francfort-sobre-o-Mena, realizou-se em 6 do mês de Fevereiro do ano de 1914. Em opposição ao modo de vêr do Director do Laboratório Municipal de Francfort, o perito Prof. BECKER sustentou que os vinhos em questão satisfazem as exigências da legislação vinícola do *país de origem* e que, por tal motivo, em conformidade dos regulamentos de execução da lei vinícola alemã, não se lhes podia negar a denominação de vinhos e a livre circulação dentro do Império. Um número considerável de peritos, convidados uns pela parte acusada, outros pelo delegado do Ministério Público, assistiram à sessão do tribunal. Êste, porém, dispensando o seu depoimento, concordou com a orientação do professor BECKER, lavrando uma sentença absolutória.

Como estava previsto e meditado, o delegado do Ministério Público apelou da sentença do Tribunal da 1.ª Instância e o processo subiu para o Supremo Tribunal do Império, de Leipzig, onde está ainda pendente.

O nosso ministro em Berlim, sr. dr. SIDÓNIO PAIS, conhecendo êste estado da questão e sabendo que a apreciação dos vinhos doces se achava para segunda leitura, na ordem do dia da reunião do ano de 1914, dos químicos alemães de substâncias alimentares, em Coblentz, entendeu que se devia evitar a todo o transe que a assembleia tomasse porventura uma resolução *unânime* contra os vinhos abafados. O Governo fez seu o modo de vêr do sr. dr. SIDÓNIO PAIS e encarregou-me, na qualidade de antigo chefe da secção dos vinhos do extinto Laboratório Geral de Análises Químico-Fiscais e de membro da Sociedade de Químicos Alemães de substâncias alimentares, de expôr mais uma vez perante a assembleia de Coblentz os direitos que assistem aos vinhos abafados portugueses, para serem em toda a parte reconhecidos como verdadeiros vinhos em toda a acepção da palavra.

Cheguei a Coblentz no dia 21 de Maio, à noite, dirigindo-me imediatamente à reunião preparatória que, nêsse momento,

se estava efectuando. Aí a breve trecho tive de convencer-me, pela conversa com os colegas, que o modo de vêr da grande maioria dêles era o mesmo do ano passado. Muitos tinham lido as minhas publicações sobre o assunto na *Chemiker-Zeitung* (1) e na *Deutsche Weinzeitung* (2) e não podiam deixar de encontrar bastante razão ao que eu tinha exposto, declarando, contudo, que para considerar um produto como vinho não lhes era possível prescindir da fermentação. Alguns disseram-me que na sua opinião a questão não era tanto de ordem tecnológica, como principalmente de carácter económico, sendo por isso conveniente não contrariar a attitude do Govêrno Central que, como se depreendia, era evidentemente desfavorável aos vinhos abafados. Só muito poucos colegas se declararam plenamente de acôrdo com a nossa orientação, prometendo-me o seu voto.

Os debates sobre os vinhos doces estavam marcados para o segundo dia de reunião. No primeiro dia, porém, a ordem dos trabalhos continha também um assunto vinícola, que era o aproveitamento, para o fabrico de vinhos, dos mostos excessivamente ácidos, como tão freqüentes vezes se obteem nos vinhedos alemães. O conferente era o célebre professor KULISCH, director da Estação Vinícola da Colmar, na Alsácia. O insigne œnólogo caracterizou em termos repassados de dôr a tristíssima situação dos vinhateiros do Rheno e da Mosella que nos anos de 1912 e 1913, em consequência das intempéries e da devastação pelos parasitas, especialmente pela *Tortrix ambiguella* (Sauerwurm) se tinham visto a braços com vinhos de acidez elevadíssima (até 20 ‰ expressa em ácido tartárico) e ao mesmo tempo tão pobres em açúcar que pela fermentação própria davam vinhos apenas com 3 a 4 graus alcoólicos. Para a correcção racional de mostos de tão baixa qualidade a simples açúcaragem e a diluição de 20 ‰, que a lei vinícola alemã faculta, eram evidentemente impotentes, mas também a diluição de 25 ‰, que os viticultores actualmente reclamam, não traria grande remédio. Baseando-se nas experiências levadas a efeito na Estação Vinícola de Colmar, o professor KULISCH recomendou, além da

(1) N.º 151, de 18 de Dezembro de 1913, p. 1557.

(2) N.º 30, de 20 de Abril de 1914, p. 283.

açucaragem e diluição de 20 ‰, a desacidificação pelo carbonato de cálcio precipitado e a aplicação racional da decomposição fisiológica do ácido láctico e ácido carbónico, produzindo-se desta forma uma sensível diminuição da acidez.

A discussão foi aberta pelo professor VOX DER HEIDE, chefe da secção química da Estação Enológica de Geisemheim, que discutiu a questão — se era mais conveniente desacidificar o mosto ou o vinho. Em seguida pedi eu a palavra para fazer a seguinte exposição:

“Como todos os colegas presentes, ouvi com muito interesse, quão grande soma de inteligência e trabalho tinha sido posta em campo para debelar as deficiências naturais imprimidas aos mostos pelos desfavores do tempo e pelas devastações dos parasitas. Como parece depreender-se das palavras dos oradores precedentes, preciso se torna recorrer em cada caso a uma análise minuciosa para se determinar o tratamento a aplicar aos mostos tão excessivamente ácidos e tão pobres em açúcar natural.

“Nós em Portugal sofremos frequentemente do mal contrário. Muitas vezes os nossos mostos são tão ricos em açúcar e tão pobres em ácidos que, sem serem racionalmente corrigidos, a sua fermentação não corre regularmente até ao fim. Por isso a legislação vinícola portuguesa permite adicionar, durante a vinificação, aos mostos tão desequilibrados, água e ácido tartárico, com a condição, porém, que o vinho resultante não fique com menos de 12° alcoólicos, isto é, 12 cm.³ de álcool por 100 cm.³ de vinho.

“Pelo que acabo de expôr depreende-se fácilmente, que a correcção mais simples e mais racional consiste em misturar os mostos alemães excessivamente ácidos e pobres em açúcar os mostos portugueses muito açucarados e faltos de acidez, pois que desta forma estabelecer-se há a compensação natural das qualidades e defeitos, sem se introduzirem nos mostos substâncias estranhas á uva e sem se aumentar a massa dos mostos.

“Apesar da grande distância a que os dois países se encontram, esta correcção torna-se exequível, porque em Portugal a vindima é feita nos meses de Agosto e Setembro, ao passo que na Alemanha não se vindima geralmente senão em Outubro.

“De resto esta ideia não tem nada de fantástico. No ano de 1910, que trouxe uma produção vinícola muito escassa para a Alemanha, ao passo que Portugal teve uma vindima regular, alguns milhares de pipas com uvas portuguesas esmagadas foram exportados para portos alemães.

“A exportação manteve-se ainda, embora reduzida, no ano seguinte; mas nos anos de 1912 e 1913 a nossa própria produção foi tão fraca, que não permitiu a exportação em condições económicas.

“Não desejo à viticultura alemã um ano desfavorável, muito pelo contrário; contudo, como as circunstâncias que tive a honra de expôr são de sua natureza duradouras, pois que derivam da situação geográfica dos dois países, sempre gostava de vêr que as relações comerciais mencionadas, uma vez que foram encetadas, não deixassem de continuar, em prol e para benefício das duas nações,„.

A assembleia ouviu esta exposição com agrado.

III

A discussão sôbre os vinhos doces, em segunda leitura, das propostas apresentadas no ano anterior em Breslau, constituia o último assunto do programa do segundo e último dia da reunião. Por êste motivo a assistência estava já bastante fraca, talvez nem metade da que tinha aparecido no dia anterior. O relator era o mesmo professor GRÜNHUT, sócio do célebre Laboratório Fresenius, de Wiesbaden, que tinha apresentado as propostas do directório da Associação em Breslau.

Por um pequeno incidente logo no princípio da discussão, pôde depreender-se que a maioria da assembleia era pouco favorável aos vinhos alcoolizados em geral. Segundo a classificação dos vinhos doces ou de sobremesa (Süss-oder Dessert-Weine), adoptada em Breslau, dividem-se êstes em duas classes: os que provêem de mostos concentrados ou reforçados (Concentrierte Süssweine) e os vinhos alcoolizados (Gesprittet Dessert-Weine). Com respeito a esta segunda classe o relator propoz substituir o adjectivo *gesprittet* (adicionado de espírito) pela designação *mit alkohol bereitet* (fabricado com o uso de álcool), fundamentando a proposta com a alegação de que o adjectivo *gesprittet*

simples, mas de todo o ponto insuficiente, definição alemã: “vinho” é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do sumo de uvas frescas. Tomada esta definição ao pé da letra, coaduna-se apenas com o fabrico dos vinhos brancos; nem mesmo os vinhos tintos a satisfazem.

“Os vinhos tintos, como é sabido, obteem-se pela fermentação das uvas esmagadas; ora como a lei distingue entre o sumo de uvas (*Most*) e as uvas esmagadas (*Maische*) licito é duvidar se os vinhos tintos são verdadeiros vinhos no sentido do § 1.º da lei alemã.

“Com referência aos vinhos doces de sobremesa, já na reunião de Würzburgo o sr. VON RAUMMER frisou que de maneira nenhuma satisfazem áquella definição.

“Também a *açucaragem* dos mostos encontra-se em plena contradição com a mesma. Um mosto adicionado de 20 % de água açucarada certamente não é o sumo de uvas frescas; apesar disso os vinhos assim fabricados são admitidos à circulação sem declaração qualquer.

“Na legislação de substâncias alimentares de todos os países três pontos de vista teem de ser harmonizados.

“Em primeira linha toma-se em consideração a *questão higiênica*. E um princípio universalmente seguido que para a preparação de substâncias alimentares não se devem permitir processos que possam conduzir a produtos nocivos à saúde. Contudo, mêmso a êste respeito, as opiniões dos peritos são às vezes divididas. No que toca aos vinhos basta lembrar as práticas de *sulfitagem* e de *gessagem*, que são consideradas quasi unanimemente como não isentas de perigo para a saúde do consumidor. Apesar disto as leis vinícolas de todos os países admitem aquellas práticas até uma certa extensão, e com determinadas cautelas. O que é fóra de dúvida é que ninguém ainda pretendeu que os vinhos doces, preparados pela alcoolização de mostos segundo as regras da arte, sejam mais perigosos para a saúde do consumidor que quaisquer outros vinhos doces.

“Em segunda linha encontram-se as considerações de *ordem económica*. Por causa destas admitem-se, ou preconizam-se mesmo, processos de fabrico destinados a corrigir os defeitos da matéria prima, de maneira que o produtor se possa defender contra possíveis prejuizos. Casos há mesmo em que, só por tais

processos, o produtor consegue obter um produto vendável. Sob este ponto de vista a legislação alemã permite o adicionamento de açúcar e água aos mostos, mas proíbe o do ácido tartárico, porque os mostos alemães são em geral bastante ricos em ácido tartárico, mas frequentemente faltos de açúcar natural. Exactamente o contrário se dá em Portugal. Entre nós a açucaragem é proibida; mas permite-se o uso do ácido tartárico, porque muitíssimas vezes os mostos são tão doces, e ao mesmo tempo pobres em acidez, que sem o adicionamento de água e de ácido tartárico seria impossível obter-se uma fermentação regular.

“Os vinhos assim fabricados devem, aliás, ficar com uma força alcoólica não inferior a 12 graus em volume. Seja permitido observar que o açúcar, cujo uso a lei alemã faculta, provém de beterrabas, ou quando muito de cana, portanto de matérias primas que não teem nada com a uva, ao passo que o ácido tartárico, permitido pela legislação portuguesa, é todo preparado de sarro, bôrras ou fermento, isto é, de produtos secundários da indústria vinícola.

“Considerações de ordem económica podem também conduzir a que a importação de produtos estrangeiros seja proibida ou dificultada, porque fazem uma concorrência esmagadora aos produtos congêneres nacionais.

“Este ponto de vista foi frisado na nossa reunião de Breslau pelo colega professor RUPP, sendo possível que seja efectivamente de pêso com relação aos vinhos baratos de Samos, mas certamente não com respeito aos nossos moscateis e geropigas, que são relativamente caros. De resto, tanto quanto me afirmaram nas respectivas secretarias do Estado, não havia intenção de excluir a concorrência estrangeira.

“Em terceiro logar, finalmente, as legislações de substâncias alimentares tomam em consideração a lealdade e a *boa fé no comércio*, no intuito de criar garantias para que as designações dos produtos oferecidos correspondam inteiramente à sua natureza.

“Nesta orientação estabelece-se que o vinho deve ser proveniente de uvas, e deve ser obtido pela fermentação alcoólica do seu sumo fresco. Com relação à matéria prima o postulado é posto em cheque na legislação alemã pela faculdade de açucaragem, e com respeito ao fabrico, pelo menos dos vinhos doces

estrangeiros, pela disposição que determina que tais vinhos devem ser admitidos no Império, com certas e determinadas excepções, à circulação, quando satisfaçam ás disposições em vigor no país de origem.

“Que esta condição seja satisfeita pelos vinhos abafados portugueses é absolutamente fora de dúvida. De resto, estes productos distinguem-se mesmo dos productos similares de outra proveniência pelo facto de que são inteiramente, e em todos os seus componentes, provenientes de uvas, não só no que toca ao componente doce, que é o mosto, mas também com relação ao componente alcoólico, que, como largamente expus aos colegas no ano passado, provêm também todo da distillação de vinhos ou seus productos.

“O que se póde reclamar é que a designação dos productos indique ao consumidor a sua natureza.

“Sob êste ponto de vista, a excelente e modelar legislação vinícola da Suissa póde servir-nos de exemplo. Na Suissa admitem-se os vinhos obtidos pela alcoolização de mostos — aliás em harmonia com as deliberações dos Congressos Internacionais — uma vez que sejam designados como *mistelas*, podendo juntar-se um adjectivo indicando a origem, por exemplo, *mistela espanhola*, de *Samos*, etc.

“Perfilhando esta disposição, proponho alterar o § 1.º do capítulo XI pela forma seguinte:

“Os vinhos de sobremesa doces, cujo álcool não é proveniente de fermentação sufficiente do próprio mosto, devem ser designados como *mistelas*.,”

Na discussão da minha proposta tomaram parte os srs. Drs. GRÜNHUT e JUCKENAC, êste último director do Laboratório policial de Berlim, que repetiram pouco mais ou menos os argumentos do ano anterior, insistindo nomeadamente no pretendido facto de, nem em Portugal mesmo, as geropigas serem consideradas como verdadeiros vinhos. Ao ouvir repetir esta afirmação, por todos os títulos gratuita, não pude conter-me de exprimir a minha admiração, de que aquêles colegas, que nunca estiveram em Portugal nem tinham feito qualquer tentativa para obterem informações seguras a êste respeito, insistissem em desmentir as minhas afirmações, colhidas durante a permanência de mais de vinte e cinco anos naquelle país.

Atribuí o êrro dos colegas ao propósito de não tomarem em consideração senão o texto dos artigos de uma lei de ocasião feita à pressa, fechando sistematicamente os olhos às claras disposições das basilares leis vinícolas portuguesas.

Êste desabafo valeu-me uma reprimenda do presidente da assembleia: observou-me que eu podia presumir um êrro da parte dos colegas, não devendo, porém, atribuir-lhes o propósito de não quererem vêr o que não lhes convinha.

Respondi que estava longe de querer melindrar quem quer que fôsse. Se tomei excessivo calor na defesa do que julgava justo e verdadeiro, era isso naturalmente devido à longa permanência num clima mais quente, que certamente não deixava de influir no temperamento.

Procedendo-se à votação da minha proposta foi esta regeitada por cêrca de cincoenta votos contra três, votando a favor comigo o dr. LABAND, director do Laboratório Oficial dos vinhos de importação de Bremen, e o dr. BEHREND, proprietário de um laboratório de análises em Hamburgo e perito ajuramentado dos tribunais.

Não se pôde dizer que a minoria fôsse considerável pelo número; em todo o caso conseguiu-se o objectivo principal da minha missão que, como disse a princípio, tinha sido o de evitar que uma deliberação *contra* os vinhos abafados fosse tomada por *unanimidade*.

Conseguiu-se, porém, ainda outro resultado, que não deixa de ter bastante importância. Em face das várias dúvidas apresentadas no decurso da discussão contra as propostas do relator, dúvidas entre as quais julgo poder asseverar, sem cometer o crime de lesa-modéstia, que as por mim aduzidas não foram das mais insignificantes, a assembleia deliberou sôbreestar nas resoluções definitivas, adiando-as, contra a regra geralmente adoptada, para uma terceira leitura, que se há de realizar em 1915.

Não existe, pois, ainda voto definitivo da Associação dos Químicos Alemães contra os vinhos abafados, facto êste que talvez não deixe de influenciar sôbre a opinião do Tribunal de Leipzig.

A transformação do systema de iluminação no Porto em 1908

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

A iluminação publica no Porto em 1907 e o systema de iluminação por incandescencia

Quando em 1907 a Camara Municipal do Porto deliberou substituir o systema de bicos de iluminação a gaz, que eram então pela maior parte os bicos de fenda, denominados *borboleta* ou *de leque*, de chamma livre, por bicos mais economicos e de maior rendimento, indiquei-lhe, na qualidade de director do Posto photometrico, que se deveria recorrer aos bicos munidos de mangas de incandescencia.

Informei-a igualmente ⁽¹⁾ de que os systemas de bicos de incandescencia mais em voga então, eram:

1.º Os *bicos de incandescencia* AUER, com mangas PLAISSETTY.

Os diversos typos de bicos d'este grupo eram então: o *bico* AUER propriamente dito, o *bico* BANDSEPT, o *bico* DONAYROUSE e o *bico* NBI (*Nouveau bec intensif*).

2.º Os *bicos* LACARRIÈRE (systema HOUDAILL et TRIQUET), com mangas provenientes da empreza que os explorava.

3.º Os *bicos* systema KERN, construidos pela "*Société française de chaleur et lumière*„.

Em Paris já não havia n'essa occasião bicos de chamma

(1) Em officio de 8 de Julho de 1907, que se pode ler no livro — *A administração do Laboratorio Municipal e do Posto photometrico do Porto*; Porto, 1915, pag. 66-67.

livre, intensivos ou não. Em 50.000, existentes na via publica, eram, em numeros redondos:

- 30.000 bicos dos diversos typos da Sociedade AUER;
- 10.000 bicos LACARRIERE (systema HOUDAILL e TRIQUET);
- 10.000 bicos do systema KERN.

O bico KERN é de invenção ingleza e a venda em Portugal estava reservada a uma sociedade local.

N'esse anno já no Porto havia representante da casa AUER; e o vereador do pelouro de então, o Snr. Dr. NUNES DA PONTE, encarregou-me de definir, por experiencias feitas no Posto photometrico, o consumo do gaz — nos diversos typos de bicos de chamma livre, então em uso, uns de 100 l., outros de 150 l. por hora, a diversas pressões; em alguns de incandescencia que a Companhia do Gaz já installára, em substituição dos *de leque* ou *borboleta*, nos candieiros de luz intensiva; e nos de bicos AUER NBI.

Todos os bicos de gaz de chamma livre eram munidos de reguladores de emissão, systema GIROUD (rheometros humidos de GIROUD), afim de tornar sensivelmente constante o consumo do gaz; não obstante as inevitaveis variações que se dão na rede da canalisação. Na prática assim são utilizados, para evitar desperdicios de gaz que as Camaras não pagam.

Os resultados das experiencias mostraram que o consumo do gaz nos bicos de incandescencia era muito inferior aos dos bicos de fenda, de chamma livre. Assim, d'uma das experiencias resultou que, emquanto o bico de fenda gastava 177 l., o de incandescencia consumia apenas 98. Os ensaios feitos á pressão de 40^{mm} com os bicos AUER NBI³ e NBI⁶ deram tambem, respectivamente, os consumos de 91 l. e 190 l. Este ultimo produzia um fóco de luz intensiva (1).

Não podia a Camara pagar pelo mesmo custo o gaz consumido nos dois typos de bicos (2); isto sem contar que a luz de incandescencia era melhor, por ser mais branca, e em maior quantidade.

(1) Vejam-se, sobre experiencias feitas n'esta orientação, os "*Documentos technicos*", inseridos no livro — *A administração do Laboratorio Municipal*, etc., pag. 41 e seguintes.

(2) Obra citada, pag. 50-51.

Fizeram-se, por essa occasião, diversos ensaios de pureza do gaz na zona occidental da cidade, e medidas de pressão de gaz na rede (1).

Era indispensavel dar á Camara a indicação, complementar e essencial, do gasto do gaz nos bicos de incandescencia por unidade de luz CARCEL. Como é sabido, tal consumo nos bicos BENGEL, que melhor aproveitavam até ahí o gaz, é de 105 l. a 115¹,5 por hora.

Como director do Posto photometrico informei o vereador do pelouro da illuminação de que, por experiencias realizadas no Posto dez annos antes, em 1897, os bicos AUER, que então se usavam, consumiam apenas uns 30 l. por carcel-hora; mas que, com os progressos realizados desde essa data, era natural que o gasto de gaz fosse hoje menor (2).

II

Condições de concurso para o fornecimento de bicos por incandescencia

Depois d'estes preliminares, a Camara resolveu pôr a concurso o fornecimento dos bicos de illuminação a gaz para a via publica, pelo systema de incandescencia, e formulou as seguintes condições (3), que teem a data de 3 de Dezembro de 1907:

CONDIÇÕES PARA O FORNECIMENTO DE BICOS DE ILLUMINAÇÃO PUBLICA POR INCANDESCENCIA

É posto a concurso, pelo praso de vinte dias a contar de hoje, o fornecimento de bicos de illuminação a gaz pelo systema de incandescencia, para serem montados nos candieiros de illuminação publica da cidade do Porto.

O concurso e o fornecimento regular-se-hão pelas seguintes condições:

1.^a—Os bicos serão de luz directa e de dous typos: n.º 1 — consumindo de 180 a 200 litros de gaz por hora; n.º 2 — consumindo de 90 a 110 litros de gaz por hora.

Entende-se este consumo á pressão de 40 millimetros d'agua.

As quantidades a fornecer são:

Do typo n.º 1 — 3:450 bicos; do typo n.º 2 — 750 bicos.

(1) Veja-se o já citado livro — *A administração do Laboratorio Municipal*, etc., pag. 47 e 48.

(2) Veja-se a mesma obra, pag. 48 e 49.

(3) Na organização d'estas condições não tomou parte o director do Posto photometrico, não lhe tendo sido reclamado o concurso.

2.^a — A preferencia será concedida ao typo de bico que fôr considerado de menor custo annual de exploração por carcel.

Esse custo será estabelecido pela seguinte formula :

$$0,367 \lambda + 4024 \left(10 \times m + \frac{\pi}{d} \right) + n a$$

em que

x , representa o custo que se pretende conhecer :

λ , custo do bico ;

m , consumo de gaz por hora, expresso em m.³ á pressão de 40 millimetros de agua ;

a , custo da manga :

d , custo da chaminé ;

d , duração da manga, expressa em horas :

n , numero de carceis.

Os coefficients 0,367 representa o juro e a amortisação no prazo de 3 annos ; 4:024 representa o numero de horas por anno em que os candieiros de illuminação publica se conservam accesos ; 10, representa em réis o custo adoptado do m.³ de gaz.

Os valores de d , m e n serão determinados consoante se indica na 4.^a condição.

3.^a — Cada concorrente apresentará na 3.^a Repartição Municipal, juntamente com a sua proposta, seis bicos de cada um dos typos atraz referidos, para servirem nas experiencias de que trata a seguinte condição. Feita a adjudicação, os bicos dos concorrentes cujas propostas não sejam accetes ser-lhes-hão devolvidos no estado em que estiverem, sem indemnisação de especie alguma.

4.^a — No Posto photometrico municipal será ensaiado um dos seis bicos de que trata a condição anterior, afim de se determinarem os valores de a , m e n , referidos na condição segunda. Aos ensaios poderão assistir os interessados ou seus idoneos representantes, não lhes sendo, porém, permitido discutir os methodos de ensaio que forem adoptados. Esses methodos serão rigorosamente os mesmos em todos os ensaios, e aos interessados apenas será permitido reclamar contra qualquer differença que notem na sua applicação, se entenderem que d'ella lhes pôde resultar prejuizo. As reclamações que houver serão reduzidas a auto, para serem submettidas a julgamento da Camara.

Os ensaios serão conduzidos sob a direcção da Commissão indicada na 7.^a condição.

5.^a — Para a determinação do valor de d (vid. condição 2.^a), conservar-se-hão accesos os bicos por tempo não inferior a 300 horas.

Medido o seu poder illuminate no principio e no fim d'este periodo, a differença observada servirá para determinar, por meio de proporção, a duração que se pretende conhecer, entendendo-se que uma manga se considerará fóra de serviço tão depressa o seu poder illuminate desça a metade do poder illuminate inicial. Se, por este meio, se chegar a um resultado superior a 3:000 horas, este será o algarismo maximo levado á formula como valor de d .

6.^a — Na via publica serão installados cinco bicos de cada um dos typos apresentados, e a sua distribuição far-se-ha por modo que os concorrentes fiquem em condições, tanto quanto possivel, iguaes sob o ponto de vista especial d'esta experiencia.

A montagem dos bicos será feita por operarios da Companhia do Gaz sob a direcção da Commissão, e com assistencia do delegado technico da Companhia.

Esta experiencia, que durará o tempo que a commissão atraz referida fixar, contanto que não seja inferior a 15 dias, tem por fim, principalmente, mostrar as condições de resistencia das mangas. Se das cinco mangas de cada typo assim experimentadas partirem duas ou mais, o respectivo concorrente será excluido do concurso, salvo se a fractura fôr resultado de causa anormal, bem constatada pela commissão adiante referida.

Essas mangas serão installadas em lanternas praticamente hermeticamente ao ar, e o seu accendimento será feito pelo pessoal da Companhia do Gaz na presença dos proponentes, ou seus representantes.

7.^a— Todos estes trabalhos de experiencia correrão sob a direcção de uma commissão composta de director dos serviços de gaz de Coimbra, Sr. CHARLES LEPIERRE, do engenheiro chefe da 3.^a Repartição Municipal e do director do Posto photometrico municipal.

Esta commissão elaborará um relatório circumstanciado dos seus trabalhos, apresentando os resultados d'estes e emittindo parecer acerca dos bicos que, em seu entender, devem ser preferidos. Apresentado esse relatório em sessão da Camara, esta resolverá sobre a adjudicação do fornecimento; ficando, porém, entendido que, se acaso assim o julgar conveniente para os interesses do Municipio, ella poderá regeitar todas as propostas, não fazendo a adjudicação a ninguém.

8.^a— Feita a adjudicação, lavrar-se-ha o respectivo contracto, depositando o adjudicatario a quantia de cincoenta mil réis como garantia do seu compromisso; e só poderá ser levantado nos casos previstos nas seguintes condições.

9.^a— O fornecimento irá sendo feito na medida das requisições que o Municipio fôr fazendo ao adjudicatario.

A primeira requisição considerar-se-ha feita no acto da assignatura do contracto, e será de 500 bicos do typo n.º 1 e de 500 bicos do typo n.º 2. As outras requisições seguir-se-hão a esta com intervallos de tempo não superiores a 6 mezes, nem inferiores a 3 mezes. As requisições serão entregues n'esta cidade ao proprio adjudicatario, se aqui tiver residencia, ou, na hypotese contrária, ao agente que aqui o represente. Das requisições será passado recibo, e, passados 30 dias contados da data d'este, deverá o adjudicatario fazer entrega dos bicos requisitados.

Finalmente, as requisições só poderão ser feitas por quantidades não superiores a 1.000 bicos, nem inferiores a 500 bicos, independentemente do seu typo.

10.^a— Se os bicos fornecidos não forem, no todo ou em parte, perfeitamente iguaes aos modelos approvados, ou não forem de perfeito acabamento, o adjudicatario será obrigado a substituil-os no prazo de 30 dias, sob pena de perder o deposito de garantia de que trata a condição 9.^a

Se as requisições não forem totalmente satisfeitas no prazo tambem estipulado n'essa condição, poderá o adjudicatario ser condemnado na multa de 10 réis por dia de demora e por bico que faltar.

11.^a— Os pagamentos serão feitos ao adjudicatario acto continuo á entrega dos fornecimentos, se estes forem considerados em termos de recepção.

12.^a— Os concorrentes indicarão nas suas propostas:

- a) o preço de cada typo de bico, com as respectivas manga e chaminé;
- b) o preço de cada uma das peças constituintes do bico em separado;
- c) o preço das mangas.

13.^a— O concorrente obriga-se a fornecer as mangas e quaesquer peças constituintes dos bicos por preços não superiores aos que constarem das suas propostas, ficando a Camara, todavia, com a faculdade de adquirir essas peças em outro lado, se isso convier.

14.^a— O contracto de fornecimento caducará com a recepção dos ultimos bicos requisitados, entregando-se ao adjudicatario a importancia do deposito de garantia que houver effectuado em harmonia com o disposto na 8.^a condição.

III

Plano das experiencias

Foram tres os concorrentes: a empreza bico AUER; a fabrica e deposito de artigos de illuminação por incandescencia,

que designamos pelas iniciaes A. P. A. (Porto), e a Companhia P. I. (Lisboa).

A empresa AUER apresentou os seus dois bicos NBI³ e NBI⁶ (Fig. 1), com regulador secco (Fig. 2) na base, com mangas AUER-PLAISSETTY e chaminés de vidro com orificios na base.

A firma A. P. A., enviou dois typos de bicos "correntes," (1), com quatro orificios para tiragem de ar, e anel metallico, podendo adaptar-se parcial ou completamente sobre os orificios. As chaminés eram umas de vidro, outras de mica.

A Companhia P. I. enviou tambem dois typos de bicos, e dois typos de mangas, uma com a designação: *Cerofirm Gesellschaft mit Kupfercellulose Glühkörper* D. R. P. 141.244, e outra com a marca *Ramie*; as chaminés eram de vidro e os bicos eram semelhantes aos anteriores.

Havia que determinar:

1.º O consumo horario do gaz de cada um dos bicos;

2.º A intensidade luminosa d'elles referida ao carcel;

3.º A duração das mangas.

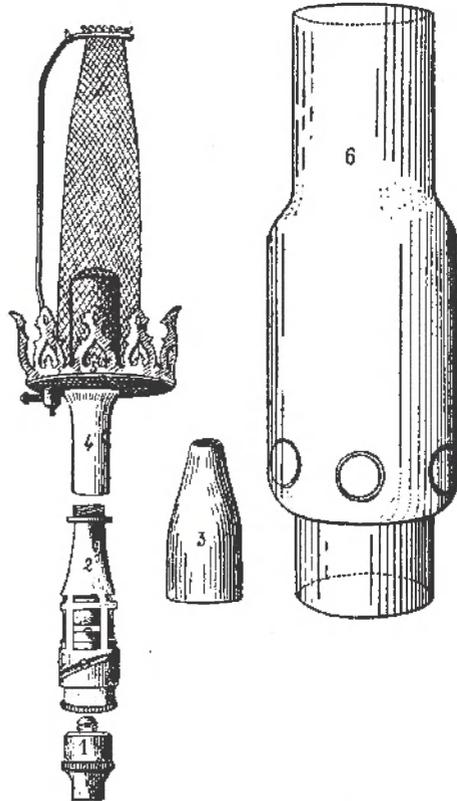


Fig. 1 — Partes de que consta o bico AUER NBI

1, regulador secco; 2, injector duplo; 3, campainha (*clochette*); 4, pistão (*chandelle*); 5, galeria; 6, chaminé de vidro. A peça 1 apparatusa-se á peça 2; sobre 2 colloca-se a campainha 3; e depois apparatusa-se 2 á peça 4; adapta-se á galeria 5 a 4; na galeria, que contém a manga, insere-se a chaminé de vidro 6.

(1) Estes bicos constam de: injector, campainha, pistão (*chandelle*) e galeria, com a camara de mistura terminada por uma rede metallica. (Veja-se o artigo do Snr. Engenheiro L. CROS, inserido n'este volume).

4.º As alterações que n'ellas se produziam depois de terem servido bastantes dias.

Para as determinações 1.ª, 3.ª e 4.ª foram os bicos collocados na ribalta de experiencias que para esse fim se installou debaixo da grande chaminé que havia no Posto photometrico para os ensaios de pureza do gaz pelo methodo inglez.

A todos os concorrentes foi concedido assentar os bicos na ribalta, regulando-os para o melhor aproveitamento do gaz.

Era tambem necessario installar na via publica os bicos e mangas a comparar, nos termos da condição 6.ª.

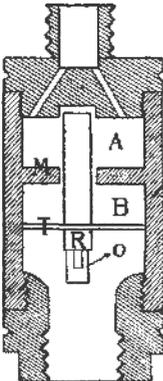


Fig. 2 — Corte do regulador secco Bablon

M, septo para guiar a placa-valvula T que faz corpo com o tubo R, e é parte movel do regulador (1); O, orificio que se regula para um consumo constante do gaz.

a). O *consumo horario* foi determinado por meio de um contador de precisão, munido de uma agulha que, pelo percurso durante um minuto, indicava no mostrador o consumo do gaz por hora. Não era um *contador de experiencias*, como o que se costuma empregar para essas determinações e que depois foi usado (Fig. 3); mas pôde servir, regulando o operador á mão, por meio de uma torneira de passagem, a pressão do gaz nos bicos, de modo que, durante cada experiencia, que durava um minuto, ella se conservasse constante e igual a 40 mm.

b). A determinação do *poder illuminante* dos bicos foi feita no *photometro de DUMAS e REGNAULT modificado* (Fig. 4 e 5), munido de uma regua graduada e com disposições proprias para fazer variar a distancia da luz a comparar ao diafragma de vidro amidado do aparelho e medir essa distancia (2).

O padrão luminoso foi a chamada lampada CARCEL, queimando 42 g. de oleo de colza depurado por hora.

As experiencias recommçavam depois de estarem a arder os bicos meia hora.

(1) O septo M não existe no modelo da Fig. 1, que é mais curto; a disposição para a sahida do gaz é tambem differente: mas o principio é o mesmo.

(2) Fizemos uso d'este photometro, o unico que tinhamos á nossa disposição para experiencias d'esta ordem.

A comparação, porém, do carcel com os bicos AUER seria difficillima, senão impossivel, por causa de ser muito diferente o tom das duas luzes.

Recorremos, para vencer essa dificuldade, á cuba photometrica de CROVA, utilisada com vantagem por diversos experimentadores (4). Esta cuba, cheia da solução verde de uma mistura de perchlorreto de ferro e chloreto de nickel, adapta-se á extremidade da luneta do photometro por meio de um tubo e, por esta interposição, as duas metades do diafragma do aparelho, uma illuminada pelo carcel, e outra pelo bico AUER, parecem esverdeadas. A perfeita uniformidade de tintas não se consegue; mas a comparação é já muito mais facil; e, com bastante exercicio, chegam-se a atingir na apreciação resultados sensivelmente concordantes. Segundo a theoria de CROVA, a razão entre as intensidades dos

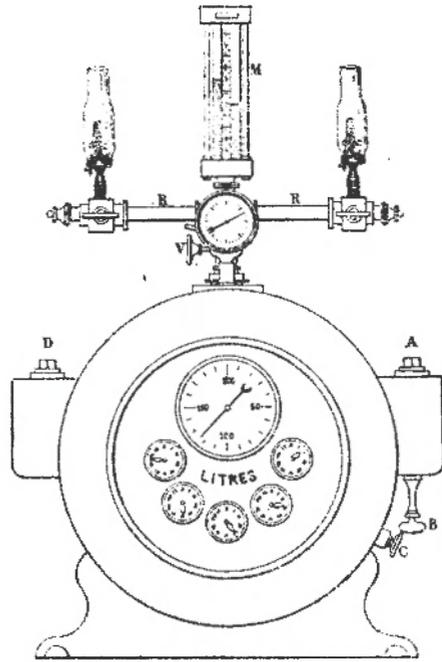


Fig. 3 — Contador de experiencia (para 2 bicos d'incandescencia)

Sobre o grande quadrante lê-se o consumo do gaz em 1 hora pela observação durante 1'. Os quadrantes pequenos indicam a despesa real de gaz em litros enquanto funciona o contador. Acima do contador ha um contador de segundos. Para levar a agulha ao 0 basta premir o pequeno botão superior; R R, ribalta de 2 ramos; M, manometro que indica a pressão a que se fazem as experiencias; V, parafuso micrometrico permitindo regular a pressão com grande precisão; A, B, C, parafusos nos orificios de entrada da agua, de nivel e de sphyão do contador.

(4) Deu-nos esta informação, por intermedio do nosso amavel collega o Dr. BELLIER, professor e chefe do Laboratorio Municipal de Lyão, o Snr. R. BUSQUET, engenheiro e chefe do serviço de illuminação da mesma cidade. Em uma carta de 16 de Julho de 1907 dizia elle ao Dr. BELLIER para no-lo communicar: «Ce petit appareil nous a donné les meilleurs resultats avec des foyers diversément colorés, et je ne puis que le recommander très vivement aux expérimentateurs.»

Indicava ao mesmo tempo que a cuba photometrica de CROVA era construida e vendida por Pu. PELLIN, 21, Rue de l'Odéon, Paris.

raios verdes d'este comprimento de onda é igual á das intensidades de luzes brancas (1).

O plano das experiencias feitas foi o seguinte: por meio d'este aparelho procurámos determinar, depois de muitas observações, a relação entre o carcel e um bico AUER NBI³ typo, que só servia para este fim. Esse bico foi depois o padrão intermedio para a determinação do poder illuminante dos bicos de incandescencia, sujeitos á nossa apreciação.

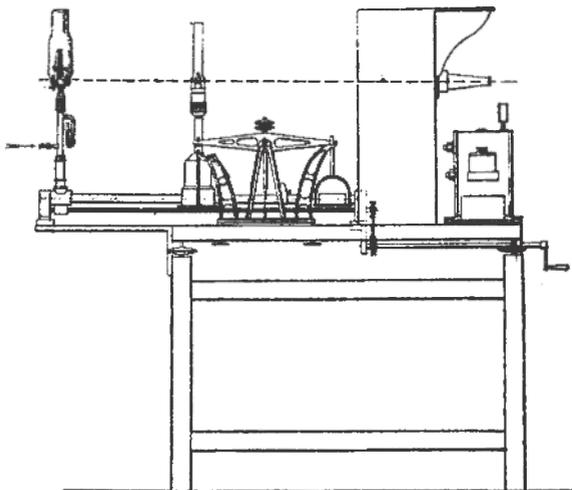


Fig. 4 — Photometro de DUMAS e REGNAULT modificado, com regua graduada (elevação)

Estando a lampada CARCEL á distancia de 50^{cm.} do diaphragma photometrico, o bico NBI³ typo dava illuminação igual á distancia de 150^{cm.}.

(1) COUDERCHON, engenheiro do serviço do gaz em Paris, já fallecido, e com quem nutrimos, durante bastantes annos, relações de estima, escreveu-nos particularmente e informava-nos (carta de 8 de Outubro de 1907):

«C'est avec le photomètre de DUMAS et REGNAULT, tel qu'il est décrit dans l'ancien traité d'éclairage au gaz de la Ville de Paris de 1870, que nous faisons tous nos essais de becs à incandescence, et toujours avec la lunette photométrique à écran de FOUCAULT (plaques de verre amidonnées).

«Nous n'avons nullement besoin dans nos essais, pour arriver à égaliser les deux lumières de teintes différentes, de nous servir de verres de couleur interposés entre les foyers et l'écran à plaques amidonnées du photomètre.

«Nous n'avons jamais fait usage de la cuve de CROVA, ou plutôt, après

D'onde se conclue que o poder illuminante do bico typo é de 9 carceis, pois que, segundo a lei conhecida de variação de intensidade com as distancias:

$$\frac{1}{x} = \frac{50^2}{150^2}$$

d'onde:

$$x = \frac{150^2}{50^2} = \frac{225}{25} = 9$$

c). Emquanto á *duração* das mangas, era preciso determinar a diminuição ou quebra do seu poder illuminante depois de servirem um periodo de 300 horas pelo menos. Fixámos esse periodo em 14 dias exactos, isto é, 336 horas.

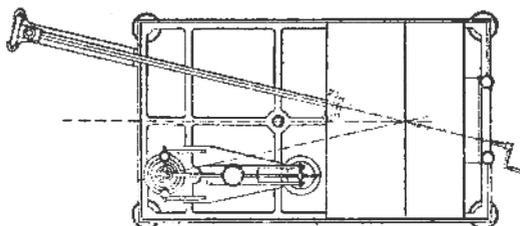


Fig. 5 — O mesmo aparelho da fig. anterior em planta

A lampada a comparar com o carcel está collocada sobre um carro movel por meio de um parafuso que se manobra com uma manivella

Decorrido este tempo, procedeu-se de novo á avaliação do poder illuminante por meio do photometro de DUMAS e REGNAULT, munido de cuba photometrica de CROVA e usando do mesmo padrão intermedio — o bico AUER NBI³.

Como nos ensaios anteriores, a comparação da iluminação

«divers essais, nous avons abandonné toute méthode autre que celle de l'emploi «primitif de DUMAS et REGNAULT. (J'entends le photomètre à règle, bien entendu).

«Le tout n'est qu'une affaire d'habitude, de grande pratique et d'exercice «de l'œil.»

Confesso que nunca cheguei a obter resultados, com a concordancia precisa, pela observação directa de luzes com tons tão diversos como a côr branca emittida pelos bicos AUER e a avermelhada do carcel. Para a minha vista, as determinações assim feitas não me mereceram confiança: assim o declarei ao vereador do Pelouro, o Snr. Dr. NUNES DA PONTE, e á commissão technica da Companhia do Gaz de Lisboa, que veio assistir a um ensaio, com dois vereadores da Camara do Porto, entrando n'ella tambem o engenheiro d'essa Companhia. Todos accordaram na dificuldade e incerteza da comparação e da medida.

do diafragma só se fazia depois de estarem a arder, durante meia hora, os bicos a ensaiar.

Notou-se que o tom da luz de incandescencia não era uniforme para os diversos bicos, e mudára um pouco, depois que a combustão se deu bastantes horas; mas estas diferenças não obstam a que se faça uma apreciação approximadamente constante das intensidades luminosas a comparar.

IV

Resultados das experiencias no Posto photometrico

Eis aqui os resultados das experiencias realizadas, cujo relatorio se acha inserto n'um livro que publicamos anteriormente (1):

I. Consumo de gaz

I	{	Bico AUER NBI ³	91 l.
		» » NBI ⁴	190 »
II	{	Bico A. P. A., chaminé de vidro	110 »
		» » » de mica	140 »
III	{	Bico menor da Companhia P. I.	100 »
		» maior » » »	209 »

II. Poder illuminante

I	{	Bico AUER NBI ¹	9 carceis
		» » NBI ⁵	18 »
II	{	Bico A. P. A., chaminé de vidro	8 »
		» » » de mica	6,5 »
III	{	Bico menor da Companhia P. I.	6,5 »
		» maior » » »	11,5 »

III. Duração das mangas

Os resultados dos ensaios do poder illuminante das mangas, depois de 336 horas de combustão, foram:

I	{	O bico AUER NBI ³ tinha a int. luminosa de	7,3 carceis
		» » » NBI ⁶ » » » » »	15 »
II	{	O bico A. P. A., chaminé de vidro, dava	6,3 »
		» » » » mica » » »	5,4 »
III	{	O bico menor da Companhia P. I. dava	5,3 »
		» » maior » » » » »	7,4 »

(1) Veja-se *A administração do Laboratorio Municipal*, etc., p. 53 a 64.

As razões entre os poderes illuminantes final e inicial, tendo servido as mangas durante 336 horas são, pois:

I	{	Para o bico ACER NBI ³	1 1,22
		" " " " NBI ⁶	1 1,28
II	{	Para o bico A. P. A., chaminé de vidro	1 1,27
		" " " " " mica	1 1,20
III	{	Para o bico menor da Companhia P. I.	1 1,25
		" " " maior " " " "	1 1,55

Se a quebra do poder illuminante fosse proporcional á duração da incandescencia, poder-se-hia calcular o tempo necessario para que o poder illuminante ficasse reduzido a metade, pela expressão:

$$\frac{i - i'}{t} = \frac{i}{2x}$$

d'onde

$$x = \frac{ti}{2(i - i')}$$

em que t é o tempo durante o qual estiveram accesos os bicos, que nas nossas experiencias foi uniformemente igual a 336 horas, i a intensidade luminosa inicial e i' a intensidade luminosa final, expressa em carceis.

Estas intensidades inicial e final foram determinadas, como acima se viu, e os valores correspondentes de x são os constantes do quadro seguinte:

		i	i'	$i - i'$	x	
I. Bicos ACER.	{	NBI ³	9 c.	7,3 c.	1,7	889 horas
		NBI ⁶	18 "	15 "	3	1008 "
II. Bicos A. P. A.	{	Chaminé de vidro	8 "	6,3 "	1,7	790 "
		Chaminé de mica	6,5 "	5,4 "	1,1	993 "
III. Bicos da Comp. ^a P. I.	{	Bico pequeno.	6,5 "	5,3 "	1,2	910 "
		Bico grande	11,5 "	7,4 "	4,1	471 "

Em resumo:

Os valores de d , m e n a determinar, segundo o disposto na condição 4.^a para o fornecimento dos bicos de incandescência para a iluminação, foram, pois, os que constam do quadro seguinte:

		d	m	n
I. Bicos AUER.	{ NBI ³	889	0,091	9
	{ NBI ⁶	1008	0,190	18
II. Bicos A. P. A.	{ Chaminé de vidro.	790	0,110	0,8
	{ Chaminé de mica	993	0,140	6,5
III. Comp. ^a P. I.	{ Bico pequeno	910	0,109	6,5
	{ Bico grande	471	0,209	11,5

V

Estado das mangas depois da combustão no Posto

Depois das 336 horas de combustão na ribalta do Posto photometrico as mangas achavam-se no estado que passamos a descrever:

- I. — Bicos AUER NBI³ e NBI⁶. — Estes bicos eram munidos de mangas AUER-PLAISSETTY, as menores em dimensões e as mais firmes de todas as que concorreram. A menor não tinha ruptura alguma na parte illuminante, e apenas fendas nos pontos em que estava encostada á cabeça do bico de gaz; a maior tinha apenas uma tenue fenda de 2^{mm.} × 5^{mm.}, que não alterava sensivelmente o brilho da luz.
- II. — A manga com chaminé de vidro da firma A. P. A. não tinha fenda alguma; na da chaminé de mica via-se uma estreita fenda longitudinal de 1^{mm.} de largura por 2^{mm.},5 de comprimento.
- III. — A manga pequena da Companhia P. I. estava fendida em 7 pontos, e uma das rupturas era de 1^{mm.},5 de comprimento por 10 de largo; no bico maior havia no alto, junto á suspensão no arame metallico, uma grande fenda de 35^{mm.} por 20^{mm.}

VI

**Observações feitas nos bicos que arderam
na via publica**

As observações feitas sobre os bicos que arderam na via publica (condição 6.^a) duraram 24 dias, desde 27 de Janeiro até 20 de Fevereiro de 1908.

Deram estes resultados: durante este periodo partiram todas as mangas da Companhia P. I., tres dos bicos munidos de chaminé de vidro da firma A. P. A. e duas do outro typo, com chaminé de mica; e resistiram todas as mangas AUER-PLAISSETTY dos bicos AUER NBI³ e NBI⁶, que se conservaram sem defeito até final.

VII

**Apreciação dos bicos de iluminação
por incandescencia**

Terminadas estas experiencias, resumi nas tres conclusões seguintes o meu juizo sobre os bicos de incandescencia que se apresentaram ao concurso da Camara Municipal do Porto:

I. — Os unicos bicos e mangas que satisfazem ás condições do programma do concurso, quer quanto ao consumo do gaz quer quanto á resistencia das mangas, são os da empresa AUER, com as marcas NBI³ e NBI⁶, munidos de mangas AUER-PLAISSETTY, pois que o gasto do gaz está comprehendido nos limites marcados, e as mangas permaneceram em bom estado durante toda a duração das experiencias. Sobresahem, além d'isso, pelo maior poder illuminante, que é de um carcel-hora por cada 10 litros de gaz gasto.

II. — Os bicos A. P. A. dão o poder illuminante de um carcel-hora mediante um consumo de gaz de 14 a 21,5 litros; não satisfazem á condição primeira do concurso, porque o gasto

do gaz não é o exigido no typo de maior consumo, que é apenas de 140 litros por hora á pressão de 40^{mm}, quando devia ser de 180 ou 200 litros; as mangas são bastante resistentes, mas não tanto como as anteriores.

III. — As mangas apresentadas pela Companhia P. I. dão um carcel-hora com um consumo de 16 a 18 litros de gaz; não teem a consistencia exigida no programma do concurso, pois que se inutilizaram, não só durante o periodo de 14 dias completos em que serviram no Posto photometrico, como nas 24 noites em que arderam na via publica; devem pois ser excluidas do concurso, segundo o disposto na condição 6.^a.

A Camara Municipal do Porto tinha nomeado uma commissão de tres membros, de que fazia parte o director do Posto photometrico, para emittir o seu parecer sobre este assumpto. Os dois membros da commissão concordaram completamente com as conclusões referidas.

Aqui transcrevemos do relatorio (¹) os seus pareceres:

*O Sr. CH. LEPIERRE disse que concordava inteiramente com a exposição que acaba de ser feita pelo director do Posto photometrico e com as conclusões que deduzira das suas experiencias.

*Do mesmo sentir foi o Sr. engenheiro GAUDENCIO PACHECO.

*O Sr. LEPIERRE acrescentou parecer-lhe muito interessante consignar que a quebra do poder illuminante das mangas, depois de um serviço de 336 horas (abstrahindo do bico maior do 3.^o concorrente, que evidentemente funcionava irregularmente) regulava por 20 ^o/_o, como se vê do quadro seguinte, feitos os calculos sobre as bases numericas extrahidas no relatorio da experiencias, a saber:

I. Bicos AUER	{ NBI ³ . A quebra do poder illuminante foi de	18 ^o / _o
	{ NBI ⁶ . A quebra do poder illuminante foi de	21,9 »
II. Bicos A. P. A.	{ Chaminé de vidro. A quebra do poder illum. foi de.	21,3 »
	{ Chaminé de mica. A quebra do poder illum. foi de.	22,5 »
III. Comp. ^a P. I.	{ Bico pequeno. A quebra do poder illuminante foi de.	18 »
	{ Bico grande. A quebra do poder illuminante foi de.	35,5 »

(¹) Todo o relatorio da Commissão acha-se transcripto no livro já citado — “A administração do Laboratorio Municipal”, etc., p. 53 a 63.

«Pelo mesmo digno vogal foi dito que, pelo conhecimento que tinha da construcção, conservação e funcionamento dos dois bicos NBI³ e NBI⁶, podia affirmar que o primeiro era superior ao segundo e estava melhor estudado; por isso lhe parecia preferível adoptar como typo unico o bico NBI³, embora conjugado, nas ruas ou praças onde se pretendesse illuminação mais intensiva, em vez de fixar os dois typos.

«O Snr. GAUDENCIO PACHECO, feitos os calculos da differença de custo dos bicos NBI⁶ e dos bicos conjugados NBI¹, e reconhecendo que esse custo, embora em favor dos primeiros, não compensa a vantagem da regularidade que se tem observado no modo como funcionam os segundos, o que está em inteiro accordo com as informações do Snr. LEPIERRE,—foi de parecer que se inserisse o voto do Snr. LEPIERRE no relatorio da commissão, que é apenas consultiva.

«O director do Posto photometrico concordou tambem com este alvitre, *que já tinha apresentado ao Snr. Presidente da Camara, depois de algumas experiencias preliminares e comparativas que em 1907 fizera sobre os dois bicos, das quaes resultara para elle a convicção de que o gaz é melhor aproveitado para a incandescencia nos bicos NBI³».*

VIII

Conclusão

Por este trabalho, feito no Posto photometrico e realiado pelo auctor d'estas linhas, que foi tambem o relator da Commissão, a Camara, a quem o relatorio foi presente, pôde resolver com acerto substituir todos os bicos de illuminação publica pelos de incandescencia systema NBI³ e NBI⁶, munidos de mangas AUER-PLAISSETTY.

Com a substituição lucrou muito a cidade do Porto, que ficou sendo muito melhor illumorada que anteriormente, e com menos despeza. Melhor illumorada, porque a luz da incandescencia é muito superior á dos bicos de gaz de chamma livre, por ser muito mais branca; com menor despeza, porque o carcel-hora, produzido nos bicos antigos com mais de 125^l de gaz, é agora obtido com 10^l apenas de gaz.

A' solicitude do vereador do pelouro da illuminação de então é devido este melhoramento importante.

Interpretação das dosagens da sacarose, na análise dos vinhos doces

PELO

Dr. OTTO KLEIN

I

Em Portugal foi expressamente proibida a aplicação do açúcar de cana, no fabrico de vinho — conforme o artigo 42.º da Carta de lei de 17 de Setembro de 1908 e artigo 55.º da lei de 1 de Outubro do mesmo ano.

Nos regulamentos especiais, para o comércio dos vinhos do Pôrto e da Madeira, é também, exclusivamente, permitido o emprêgo de açúcar proveniente das uvas.

Iguais disposições constam do tratado de 30 de Novembro de 1908, celebrado entre a Alemanha e Portugal.

Mas, como estava em uso adoçar os vinhos das marcas mais baixas, tanto do Pôrto como da Madeira, com solutos de açúcar de cana, abriu-se uma excepção nas disposições proibitivas, admitindo-se como tolerância a admissão de todos os vinhos das colheitas anteriores à de 1908.

Conforme com as disposições do tratado de 30 de Novembro de 1908 houve que proceder à investigação do açúcar de cana em todos os vinhos exportados de Portugal para a Alemanha; mas, como nestas investigações se tratasse de pequenas quantidades de sacarose, — 0,1 a 0,3 por cento —, ao determinar os açúcares pelo método usual, com o líquido de FEHLING, surgiram algumas dificuldades analíticas.

A uma antiga e bem conceituada casa exportadora da ilha da Madeira apreendeu-se, num dos portos de importação da Alemanha, um lote de vinho por conter 0,12 por cento de sacarose.

A casa exportadora, a quem sucedera o caso, entregou uma amostra do mesmo vinho no laboratório do Funchal, onde se repetiu a análise, de conformidade com os processos empregados na Alemanha, encontrando-se 0,15 por cento de sacarose.

Pelo polarímetro, tanto antes como depois da inversão do açúcar, não pôde observar-se diferença de desvio da luz.

A casa exportadora provou, pelos livros do seu armazém, que o vinho exportado fôra adoçado com mosto concentrado, denominado *arrôbe*.

Casos idênticos se repetiram com bastante freqüência, averiguando-se tratar-se quasi que exclusivamente de vinhos adoçados com arrôbe.

Em consequência dêstes factos, a presença da sacarose num vinho só se deu como comprovada, quando o polarímetro indicava, no desvio da luz, uma diferença incontestável.

Esta época coincidiu com a da publicação dum método do sábio químico ROTHENFUSSER, para determinar pequenas quantidades de açúcar de cana em líquidos açucarados.

Êste processo baseava-se na eliminação do açúcar redutor pela caseína e por um soluto amoniacal de acetato de chumbo.

Na prática do processo reconheceu-se a dificuldade de destruir a glicose, logo que se encontrava em maior quantidade, por modo que foram raros os casos de se obter por tal forma um filtrado que não desse reacção, quando tratado pelo licor de FEHLING.

Certo tempo depois o próprio autor do processo modificou êste, tratando de obter a eliminação do açúcar redutor por oxidação com água oxigenada, na presença do peróxido de bário.

O processo de ROTHENFUSSER pratica-se actualmente pela seguinte forma: 10^{cm³} de vinho vasculejam-se com 50^{cm³} de acetona, a que se junta terra de infusórios e, depois de novamente vasculejar, filtra-se, aquecendo o filtrado a banho-maria para expulsar a acetona, depois do que se lhe adicionam 5 gramas de peródio de bário e água oxigenada até o líquido ficar descolorado, permanecendo por mais 20 minutos no banho-maria para expulsar o oxigénio activo.

Terminado aquele tempo filtra-se e a 5^{cm³} de filtrado juntam-se 5^{cm³} do reagente de difenilamina (1). A mistura aquece-se em banho-maria a ferver, em tubo de ensaio, durante 7 a 8

(1) *Reagente de ROTHENFUSSER*: 20 cm³ de soluto alcoólico de difenilamina a 5 por cento, 69 cm³ de ácido acético glacial, 120 cm³ de ácido clorídrico (d. = 1,1).

minutos, passados os quais se observa o tubo contra a luz directa, para verificar a coloração.

II

Antes de entrar nos detalhes das investigações a que acabámos de nos referir, torna-se necessário dizer alguma coisa sobre a forma como se adoçam os vinhos e sobre os produtos que se empregam no preparo dos vinhos doces.

As boas marcas dos vinhos doces são preparadas como mostos aguardentados, a que cabe a denominação genérica de *vinho abafado*.

O *vinho abafado* é denominado no Porto *geropiga* ⁽¹⁾ e na Madeira *surdo*.

Na Madeira também é costume empregar *mosto concentrado*, com a designação de *arrôbe*.

A preparação do *vinho abafado* é sobremodo simples, sofrendo a uva a pisa usual, concluída a qual a balsa é espremida em prensa mais ou menos aperfeiçoada, recolhendo-se em dorna o mosto escorrido, tanto da pisa como da espremedura, a que

(1) O distinto enólogo Sr. PINTO BRAVO, forneceu-nos, sobre este assunto, os detalhes que resumidamente apresentamos. Na preparação de tipos de vinho do Porto emprega-se frequentemente a *geropiga* fabricada na região dos vinhos generosos do Douro, para o que geralmente se reservam as uvas mais sacárias, atendendo a que na *geropiga*, o que principalmente se deseja é um grau elevado de doçura, para com ela se tornarem mais adomados os lotes, a que ela é adicionada.

No Douro fabricavam-se três qualidades de *geropiga*, a saber: *geropiga branca*, *geropiga loura* e *geropiga tinta*. A primeira é fabricada com o mosto de uvas brancas; a segunda com o mosto de uvas tintas, de cujas películas, durante uma curta fermentação, é retirada uma parte da substância corante, que lhe dá uma cor vinosa pouco carregada. Quanto à terceira, a *geropiga tinta*, não é já um produto natural, pois que resulta da adição de baga de sabugueiro à lagarada do mosto de uvas tintas. Essa baga, em maior ou menor quantidade, torna a *geropiga* muito carregada em cor, ficando de um vermelho muito escuro, e era secularmente empregada no Douro para corrigir vinhos mais ou menos descorados, aos quais se applicava, não com o fim de iludir os compradores, visto que estes geralmente, em virtude das exigências dos mercados, queriam vinhos com muita cor, não se opondo a que estes fossem bagueados, não constituindo verdadeiramente essa operação uma fraude quando empregada em tais condições, mas devendo antes, talvez, ser considerada como uma correcção que, não sendo prejudicial à saúde, também não aumentava, sensivelmente, o volume da massa líquida.

O fabrico destas últimas *geropigas* é hoje proibido pela última legislação vinícola, pois só podem obter-se com o auxílio da baga.

se vai juntando, pouco a pouco, a aguardente necessária de 30° Cartier.

Uma parte da produção dos vinhos abafados comuns é consumida directamente no país, exportando-se em larga escala os vinhos abafados, provenientes de uvas aromáticas, como são, por exemplo, as moscastéis.

A maior parte, porém, da produção dos vinhos abafados comuns é principalmente destinada para a preparação dos vinhos doces.

Os resultados da análise, que seguem, correspondem a uma amostra típica de *vinho surdo* da Madeira.

Análise de um vinho surdo da Madeira

Densidade do vinho a 15°	1,0739	
Alcool:		
Em volume	9,53	por cento
Em peso	7,80	gramas
Extracto	20,83	por cento
Cinzas	0,363	"
Acidez total em ácido tártrico.	0,924	"
Ácidos voláteis em ácido acético.	0,031	"
Ácidos fixos em ácido tártrico.	0,886	"
Açúcar redutor	17,820	"
Glicerina	0,141	"
Ácido fosfórico	0,085	"
Reacção ROTHEFUSSER	negativa	

O *arróbe* prepara-se concentrando em caldeiras o mosto a fogo nu.

Em tais condições uma parte do açúcar carameliza-se, o que corresponde por um lado a uma perda material assás importante, e por outro junta ao vinho com o caramelo uma substância corante.

A concentração dos mostos no vácuo era muito mais conveniente, mas encarece sobremodo o custo de produção, a ponto que a única fábrica, que existe no Pôrto, não tem podido progredir, nem prosperar.

Os resultados, que seguem, correspondem a uma amostra de mosto concentrado de uvas brancas do Douro.

Análise de um mosto concentrado do Douro

Peso específico do mosto a 15°	1,325	
Extracto	84,0	por cento
Açúcar redutor	70,05	"
Reacção ROTHENFUSSEK	negativa	

O mosto dissolveu-se em água, dando uma solução clara e límpida, que, em contraste com os *arrôbes*, não deu a reacção ROTHENFUSSEK, circunstância esta que deve ficar bem frizada.

Até 1908 adoçaram-se as marcas mais baixas dos vinhos generosos com soluções de açúcar de cana, conhecidas na Madeira por *calda de açúcar*, e no Pôrto por *licorejo*.

A *calda de açúcar* prepara-se dissolvendo o açúcar de cana em água, e concentrando a fogo nu até *ponto de fio*.

Este produto, assim preparado, mistura-se com vinho e aguardenta-se convenientemente.

Os resultados da análise de produtos assim preparados, correspondentes aos característicos das *caldas de açúcar* da Madeira, foram os seguintes:

Análises de caldas de açúcar da Madeira

	Série I	Série II	
Densidade a 15°	1,1584	1,2111	
Alcool:			
Em volume	16,04	13,91	por cento
Em peso	12,73	12,1	"
Extracto	45,49	49,42	"
Açúcar invertido	22,30	35,38	"
Açúcar de cana	21,13	7,59	"
Reacção ROTHENFUSSEK	positiva		

De tais resultados conclue-se que uma parte da sacarose é transformada em glicose pelo processo de fabrico.

Alguns exportadores menos escrupulosos juntam à solução de açúcar de cana pequenas percentagens de ácido tartárico para, durante a cozedura, a sacarose se inverter, por modo a tornar difícil, senão impossível, a determinação do açúcar de cana em vinhos assim preparados.

É de presumir que o emprêgo de tais caldas continue a usar-se, em escala mais ou menos restrita, apesar das disposições proibitivas da legislação em vigor.

III

Como já se expôs, com respeito às disposições legislativas que proíbem açucarar os vinhos, concedeu-se uma tolerância, permitindo-se, como tal e como verdadeira excepção, que todos os vinhos das colheitas dos anos anteriores ao da lei em vigor fossem açucarados.

Em vista disto tem acontecido, e está acontecendo ainda, que, encontrando-se vinhos contendo açúcar de cana, a grande maioria dos possuidores declara que os seus vinhos foram açucarados antes de 1908.

Repetindo-se estes factos, surgiu a questão de decidir quanto tempo pode subsistir a sacarose, antes de se transformar em glicose.

Sobre êste assunto, de interêsse verdadeiramente palpitante, encontrámos apenas uma referênciã nas obras de WINDSCH, segundo a qual a transformação da sacarose num vinho se realiza no prazo de dois meses.

Como nenhuma outra referênciã, nem pormenor, encontrámos nas nossas pesquisas literárias, resolvemos realizar uns ensaios directos, em condições de poderem tirar-se conclusões certas e caracteristicamente práticas.

Cultivando-se em grande escala na Madeira a casta de videira americana Jacquez, sobretudo na costa setentrional, como produtor directo, tomámos para o nosso ensaio um vinho exclusivo de tal casta.

Calcula-se em $\frac{1}{5}$, se não fôr $\frac{1}{4}$ da produção total, a produção exclusiva de Jacquez em todo o território da Madeira.

O grande desenvolvimento duma tal produção explica-se, porque no Jacquez:

- 1.º As cepas são muito produtivas;
- 2.º e 3.º As uvas são bastante ricas em açúcar, e quasi isentas do gosto particular das uvas americanas;
- 4.º Porque os mostos desta casa se prestam muito bem para o fabrico de vinhos generosos de preço baixo.

A amostra de vinho de que nos servimos, era de 1909, tendo sido colhida em Porto Moniz, correspondendo a ela os resultados da análise que segue:

Análise de um vinho da casta da videira Jacquez

Densidade a 15°	0,863	
Alcool:		
Em volume	20,6	por cento
Em peso	16,3	gramas
Extracto	2,89	por cento
Cinzas	0,346	
Acidez total em ácido tártrico.	0,658	
Ácidos voláteis em ácido acético.	0,073	
Ácidos fixos em ácido tártrico	0,567	
Açúcar redutor	0,080	
Glicerina	0,497	

A êste vinho juntaram-se 5 por cento de sacarose, em calda preparada como de uso e costume.

A amostra de vinho, assim preparada, foi analisada em períodos sucessivos mensais, conforme se pode observar e consta do quadro seguinte:

Análises de vinhos Jacquez, adicionados de 5 % de sacarose, em datas sucessivas

Datas sucessivas das análises	Percentagem de sacarose
15 Maio 1911	3,61 por cento
» Junho	3,02
» Julho	2,62
» Agosto	0,98
» Setembro	0,45
» Outubro	0

O açúcar de cana adicionado transformou-se por completo em 5 meses, o que importa dizer que 3,5 por cento de sacarose se inverteram naquele espaço de tempo, por isso que 1,5 por cento já se havia transformado durante a preparação da calda.

Idêntico ensaio repetimos no ano seguinte, em duas séries, numa com 5 por cento e noutra com 10 por cento de açúcar de cana:

Análises de vinhos Jacquez, adicionados de 5 e 10 % de sacarose, em épocas sucessivas

Datas successivas das análises	Percentagens de sacarose	
	5 por cento	10 por cento
10 Abril 1912	4,54 por cento	8,41 por cento
10 Maio >	1,15 >	3,46 >
20 Maio >	0,83 >	3,07 >
18 Junho >	0,54 >	1,58 >
9 Julho >	0,31 >	0,78 >
25 Julho >	0 >	0,49 >
18 Agosto >	—	0 >

Os resultados destes ensaios confirmam os do primeiro, de que demos conta, vendo-se por êles que uma percentagem de açúcar de cana até 8,5 por cento se transforma em glicose em 5 meses.

Assim, portanto, se hoje em dia um exportador de vinho contendo sacarose fizer a declaração de ter açucarado anteriormente a 1908, uma tal declaração é decididamente falsa e o vinho deve ser apreendido como produto falsificado, compreendido nas disposições proibitivas da legislação em vigor.

Resta ainda mencionar um produto, o *caramelo*, que não se junta comumente a todos os vinhos doces, mas tam sómente àqueles que, por qualquer circunstância, carecem de matéria corante, ou que esta tem de ser modificada, por diferirem do tipo estabelecido.

O caramelo pode conter ainda, em pequena quantidade, sacarose, ou substâncias que, tratadas pelos ácidos diluidos fermentes, reduzem o soluto de FEHLING ou dão com o reagente ROTHENFUSSER a coloração azul.

A análise duma amostra de caramelo deu os seguintes resultados:

Análise de uma amostra de caramelo para vinho

Densidade a 15°	1,159	
Alcool:		
Em volume	16,2	por cento
Em peso	12,8	gramas
Extracto	46,08	por cento
Cinzas	0,175	>
Açúcar redutor	13,10	>
Sacarose	1,82	>
Reacção ROTHENFUSSER.	positiva	

IV

Dos factos que ficam apontados pode concluir-se que nos mostos, bem como em outros líquidos açucarados, existem substâncias que, pelo aquecimento, são desidratadas e, fervidas com os ácidos diluídos, são hidrolizadas, de maneira que, em tais condições, reduzem o licor de FEHLING, e dão a reacção de ROTHENFUSSER, como se a sacarose existisse de facto.

Admitida a possibilidade de mostos, provenientes de determinadas castas e de localidades diversas, poderem também aparentar a presença da sacarose sem a conterem e, podendo dispor de grande quantidade de amostras de mostos colhidas em todas as regiões vinícolas do continente português, lançámos mão desse mostruário para proseguimento do nosso estudo.

Para a devida conservação, as amostras de mosto foram engarrafadas, bem rolhadas e esterilizadas em banho-maria.

Porque as garrafas das amostras não se conservaram deitadas, as rolhas secaram e o conteúdo de muitas garrafas alterou-se e perdeu-se.

Verificando-se que 135 garrafas se encontravam em perfeito estado de conservação, foi o mosto destas que analisámos, interessando para o nosso caso conhecer sobretudo os resultados no que se refere à reacção ROTHENFUSSER.

Das 135 amostras analisadas 82 deram nitidamente a reacção ROTHENFUSSER.

A reacção só foi julgada *positiva*, quando perfeitamente nítida e a coloração bem acentuadamente *azul-escuro*.

Colorações fracas ou de azul claro lançaram-se sempre à conta das reacções negativas.

Assim se reconheceu que 60 por cento do número total das amostras analizadas deviam ser consideradas como contendo sacarose.

No maior número das amostras, que deram a reacção ROTHENFUSSER acentuadamente positiva, antes e depois de ser feita a inversão com ácidos minerais, fez-se a determinação do açúcar com o líquido de FEHLING e em todos os casos a análise re-

velou sempre a presença da sacarose, como se de facto a contivesse.

Não nos foi possível determinar qualquer relação entre os resultados obtidos e as castas das uvas, ou a proveniência delas, porque tanto as mesmas castas, como as uvas de determinada localidade, deram tanto reacções positivas como negativas.

Infelizmente não dispusemos de meios de nos podermos assegurar se todas as amostras foram ou não submetidas a igual aquecimento e por igual período de tempo, o que seria da maior importância para poder-se saber se a resistência dos mostos aos efeitos do aquecimento é constante ou variável.

Em todo o caso, pode afirmar-se que o aquecimento dos mostos pode influir nos resultados da determinação dos açúcares pelo líquido de FEHLING e igualmente pela reacção ROTHENFUSSER.

Como os mostos, conservados pela pastorização, não deram um resultado concludente, em condições de poder averiguar-se se há ou não castas que deem um resultado positivo com respeito à determinação da sacarose pelo líquido de FEHLING e pela reacção ROTHENFUSSER, tratámos de dispor as cousas no sentido de operar com substância fresca, colhida directamente das cepas, visto poder dar-se o caso de uma ou outra casta de uvas reter restos de açúcar de cana, mesmo no estado de maturação completa.

Todas as sementes, com excepção das crucíferas, conforme as investigações de E. SCHULZE, contêm açúcar de cana, em quantidades que muito diferem de umas para outras.

A sacarose também se encontra em todos os frutos.

As bagas de todas as espécies contêm açúcar de cana até o princípio da sua maturação, época em que, aparecendo a invertina, se transforma a sacarose em glicose.

Nas investigações de OMEIS⁽¹⁾, encontram-se notadas as datas, referentes a tais factos, relativamente em bagas de *Vaccinium*, conforme no seguinte quadro se extractam:

(¹) OMEIS-JUST, *Bot. Jahresbericht*.

Análises das bagas de *Vaccinium*, em diversos períodos azotativos (OMEIS)

Data da análise	Condições vegetativas das bagas	Humida-	Substân-	Acidez	Glicose	Sacarose
		de	cia seca			
		Por cento				
9 Junho	Verdes	82,55	17,45	0,65	0,02	0,17
15 "	Principiando a pintar	76,87	23,13	1,62	0,42	0,74
25 "	Encarnadas	—	—	1,82	1,90	0
7 Julho	Passando para azues	79,47	20,53	1,58	1,90	0
12 "	Azues	83,50	16,50	1,07	5,06	0

Com relação à videira sabe-se que contêm em todos os seus componentes os dois açúcares.

Segundo os trabalhos de ROOS E THOMAS ⁽¹⁾ a *Vitis* contem, nas primeiras dez a doze semanas do seu período vegetativo, sacarose tanto nas fôlhas como no lenho, e mais dextrose.

MACAGNO ⁽²⁾ doseou açúcar nas fôlhas das pontas dos sarmentos, determinando em diferentes épocas do período vegetativo as seguintes quantidades relativamente ás datas designadas:

Dosagens do açúcar das folhas das pontas dos sarmentos, em diferentes épocas e período vegetativo (MACAGNO)

Datas	Açúcar
20 Junho	14,24 gramas
4 Agosto	15,31 "
16 Agosto	15,96 "
31 Agosto	16,62 "
15 Setembro	20,50 "
5 Outubro	23,70 "
22 Outubro	19,04 "

PETIT ⁽³⁾ determinou nas folhas da videira as percentagens de açúcar, e encontrou, em um quilograma de parras, as seguintes quantidades de sacarose e de glicose:

⁽¹⁾ *Comptes-rendus*, t. CIV, p. 593.

⁽²⁾ *Comptes-rendus*, t. LXXXV, p. 810.

⁽³⁾ *Comptes-rendus*, t. LXXVII, p. 944.

Dosagens da sacarose e glicose das folhas de videira (PETIT)

Número de amostras	Sacarose	Glicose
I	9,2 gramas	26,55 gramas
II	15,8 " "	117,48 " "

Também R. KAISER ⁽¹⁾ encontrou e determinou nas folhas da videira um e outro açúcar.

Não temos conhecimento, apesar das nossas buscas, de se encontrarem, em quaisquer obras ou tratados científicos, notícias de investigações sobre a relação, que porventura exista, entre as percentagens de glicose e de sacarose nas uvas, conforme o seu grau de maturação.

Todos os autores, porém, que trataram da análise do sumo das uvas, confirmam unânimemente que as uvas maduras não contêm sacarose, facto que MARTINAND ⁽²⁾ atribui à presença de abundante quantidade de invertina no mosto.

Tam importante lacuna procurámos nós preencher, tratando de analisar, em diversas épocas, rebentos, folhas e uvas em diferentes graus de maturação, e uvas maduras dalgumas castas.

Nas primeiras épocas, consideram-se apenas, na sua generalidade, as videiras europeias e americanas, sendo a especificação das castas, nas videiras europeias, só no período da maturação.

Os rebentos, as folhas e as uvas verdes foram preparadas numa máquina de picar carne, e a massa espremida em prensa de porcelana.

Para a separação da seiva, as folhas outonais apresentam bastante dificuldade na espremedura, por causa da sua consistência gelatinosa.

As uvas ainda sobre o verde e as maduras espremeram-se sem prévia preparação.

⁽¹⁾ *Landw. Versuchs-Stationen*, 1883. Bd. XXIX, p. 463.

⁽²⁾ *Comptes-rendus*, t. CXXXI, p. 308.

N.º 1

Quadro das análises de rebentos, de fôlhas e de uvas até o começo da maturação, com as percentagens correspondentes de glicose e de sacarose

Natureza das dosagens	Variedades Castas americanas europeias		Variedades americanas		Castas europeias			Variedades Castas americanas europeias		Castas europeias Uvas			
	Rebentos		Folhas		Folhas			Uvas verdes		Começando a pintar			Comêço de maturação
	19 de Abril	26 de Abril	17 de Maio	21 de Junho	24 de Maio	28 de Junho	15 de Outubro	5 de Julho	7 de Julho	15 de Julho	19 de Julho	22 de Julho	28 de Julho
Humidade	84,36 %	86,35 %	73,81 %	68,76 %	75,29 %	72,04 %	63,05 %	84,81 %	89,18 %	---	---	---	84,51 %
Densidade a 15º	1,0264	1,0230	1,0347	1,0427	1,0333	1,0378	1,0772	1,0268	1,0257	1,0318	1,0328	1,0349	1,0533
Grau Brix a 15º	6,60	5,92	8,80	9,87	8,35	9,78	18,65	6,93	6,76	7,62	8,48	9,03	13,54
Acidez em ácido tartárico	0,795 %	0,772 %	1,312 %	1,53 %	1,05 %	1,36 %	0,98 %	2,47 %	2,92 %	3,15 %	3,33 %	2,81 %	1,57 %
No sumo fresco:													
Glicose	1,46	1,42	2,93	2,08	2,40	2,52	4,52	1,03	1,13	2,39	2,74	4,28	10,91
Sacarose	0,44	0,34	0,56	1,19	0,20	0,77	4,92	0,18	0,66	0,37	0,33	0,20	0
Reacção ROTHEN-FUSSER	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Negativa
No sumo aquecido:													
Glicose	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Sacarose	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Reacção ROTHEN-FUSSER	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Azoto	0,119 %	---	0,056 %	0,035 %	0,094 %	0,105 %	---	0,066 %	0,070 %	0,066 %	0,056 %	0,042 %	0,044 %
Cinzas	0,971	---	0,786	1,075	0,817	1,117	2,286	0,498	0,426	0,448	0,507	0,451	0,415

**Quadro das análises de uvas de diferentes castas europeias em estado de maturação,
com as percentagens correspondentes de glicose e de sacarose**

Natureza das dosagens	Uvas maduras										
	Castas										
	Chasselat			Muscat		Petit Bouschet	Malvasia fina	Gros-lôt	Persan	Pugliano nero	Jurançon
Ciotat	Jesú	Violet	Hamburgo	Branco de Fron- tignan							
Densidade a 15º	1,0602	1,0630	1,0731	1,0645	1,0951	1,0736	1,0713	1,0709	1,0815	1,0684	1,0622
Gran Brix a 15º	14º,75	15º,37	17º,07	16º,71	22º,61	17º,81	17º,41	17º,21	19º,61	16º,63	15º,20
Acidez em ácido tár- trico	0,87 ‰	0,78 ‰	0,51 ‰	1,18 ‰	0,93 ‰	1,10 ‰	0,88 ‰	0,75 ‰	1,35 ‰	1,20 ‰	1,12 ‰
No sumo fresco:											
Glicose	12,91 ‰	13,88 ‰	15,76 ‰	15,86 ‰	20,81 ‰	15,36 ‰	16,14 ‰	15,56 ‰	18,02 ‰	14,33 ‰	12,16 ‰
Sacarose	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰	0 ‰
Reacção ROTHEN- FUSSER	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa
No sumo aquecido:											
Glicose	12,58 ‰	13,59 ‰	14,80 ‰	15,36 ‰	19,90 ‰	14,30 ‰	15,30 ‰	14,66 ‰	17,42 ‰	14,12 ‰	11,83 ‰
Sacarose	0,25 ‰	0,27 ‰	0,31 ‰	0,32 ‰	0,40 ‰	0,34 ‰	0,58 ‰	0,61 ‰	0,58 ‰	0,20 ‰	0,31 ‰
Reacção ROTHEN- FUSSER	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva
Azoto	0,044 ‰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cinzas	0,413 ‰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Todas as análises incidiram exclusivamente sôbre os sucos obtidos pela pressão mecânica.

Dos resultados consignados nos dois quadros anteriores, podem tirar-se as seguintes principais conclusões:

1.^a Os rebentos, as folhas e as uvas verdes, até quando estas começam a pintar, contêm tanto glicose como sacarose;

2.^a As próprias folhas outonais contêm ainda considerável quantidade de sacarose;

3.^a Nas uvas a quantidade de sacarose vai diminuindo sucessivamente, até desaparecer no comêço da maturação;

4.^a A quantidade de glicose aumenta constantemente nas uvas até a época da maturação, e com ela a densidade do mosto;

5.^a A acidez, pelo contrário, diminui na proporção da glicose, o que aliás é um facto bem conhecido;

6.^a A reacção ROTHENFUSSEER dá sempre resultado positivo até á época em que nas uvas desaparece o açúcar de cana;

7.^a Ao contrário a mesma reacção dá resultado negativo logo que as uvas se encontram no período de maturação.

V

Como pelos dados apresentados e que atrás referimos, se vê que os mostos concentrados a fogo nu e os mostos pastorizados, na sua maioria, dão uma reacção positiva com o reagente de ROTHENFUSSEER, — tratámos de realizar um outro ensaio análogo com mostos frescos.

Os mostos frescos, de que nos servimos, foram concentrados em cápsulas de porcelana, sôbre uma chapa de amianto, aquecidos a lume brando até a consistência xaroposa, perfazendo-se seguidamente o volume primitivo com a adição de água destilada.

No líquido assim preparado determinou-se a percentagem de açúcar pelo método de FEHLING, antes e depois de ter sido feita a inversão com o ácido clorídrico.

Em todos os ensaios, que tivemos ocasião de realizar, encontrou-se sempre uma quantidade aparente de sacarose variável, é certo, mas que se elevou até 0,64 por cento.

Em tais casos, nunca se tendo observado pelo polarímetro

qualquer diferença de desvio de luz. deve ter-se como certo que, em tais circunstâncias, não existindo a sacarose de facto, existe sem dúvida uma outra substância que deriva da glicose e que reduz o líquido de FEHLING.

Esta hipótese tem tantos maiores visos de verdade, que, depois de operada a concentração, a quantidade de glicose diminui.

Nos ensaios da concentração dos mostos frescos por nós feitos, a reacção ROTHENFUSSER deu também sempre resultados positivos.

Estas experiências põem em evidência a cautela e escrúpulo que deve ter-se na análise e na interpretação dos resultados obtidos pelo método de FEHLING, em todos os casos em que se trata de:

- a) Vinhos na preparação dos quais se empregaram mostos concentrados pelo aquecimento;
- b) Vinhos açucarados preparados com adubos, que foram aquecidos a uma elevada temperatura, como o caramelo.

Também em tais casos uma reacção positiva com o reagente ROTHENFUSSER não deve ser considerada como confirmação da presença da sacarose.

A presença da sacarose só deve ser considerada como certa, quando o vinho, depois de ser tratado devidamente por um ácido, para a inversão do açúcar, der, observado ao polímetro, diferença no desvio da luz polarizada.

Em casos que ofereçam dúvida deve proceder-se da seguinte maneira:

Evaporam-se 50^{cm³} de vinho neutralizado com 2,5 gramas de carvão animal depurado, até a consistência xaroposa.

Outros 50^{cm³} do mesmo vinho, com 50^{cm³} de ácido clorídrico normal, aquecem-se a banho-maria durante meia hora, passada a qual, e efectuada a neutralização, se lhe juntam também 2,5 gramas de carvão animal depurado e concentra-se, como o outro, até a consistência xaroposa.

Numa e noutra amostras se perfaz o volume primitivo, com água destilada, e filtram-se.

Os líquidos apurados pela filtração submetem-se à polarização em tubos de 200^{mm}, pondo-se o tubo correspondente à primeira amostra na igualdade de luz, depois do que se trocam os tubos e observa-se o tubo correspondente à segunda amostra, para se reconhecer se a igualdade de luz se mantêm ou não.

Se fôr notada qualquer diferença, faz-se a contraprova, pondo o tubo correspondente à segunda amostra em igualdade de luz e observando-se o tubo que contém a primeira amostra.

Se em tal caso o desvio de luz se confirma, pode ter-se como certa a existência da sacarose; e o vinho, a que correspondam as amostras, como compreendido nas disposições proibitivas da legislação portuguesa em vigor.

A revelação da presença da sacarose pelos métodos usuais não deve considerar-se mais do que uma simples suspeita, não podendo nem devendo afirmar-se a sua existência nos vinhos doces se não depois das devidas investigações e os resultados das observações no polarímetro serem concordes, como deixamos indicado.

Tais são, muito em resumo, os factos que motivam e as razões que justificam o escrúpulo que deve haver na interpretação das dosagens da sacarose, na análise dos vinhos doces em geral, que, pelos processos da sua preparação podem oferecer reacções que denunciem presença da sacarose, sem que de facto a contenham.

30-9-1914.

(Do *Boletim da Direcção geral da Agricultura*;
12.º anno, n.º 7; Lisboa, 1914).

O methodo de hydrogenação directa por catalyse

Conferencia feita em Stockolmo a 11 de dezembro de 1912 perante
a Academia das Sciencias da Suecia

PELO PROF.

PAUL SABATIER

Meus Senhores,

Ao tomar a palavra n'este recinto, já aureolado por tantas glorias, sinto uma viva emoção, e não conseguiria domina-la, se não soubesse a benevolencia com que a Academia Real da Suecia acolhe aquelles que julgou dignos das suas recompensas mundiaes.

Devo fallar-vos do *methodo geral de hydrogenação directa por catalyse*, que institui ha uns doze annos, com a collaboração do Snr. SENDERENS e cujo desenvolvimento e generalisação não cessei desde então de continuar com o concurso dos meus dedicados alumnos, os Snrs. MAILHE e MURAT. Descrevi já, com pormenores, por varias vezes em publicações e conferencias, o methodo posto em prática; e não vos imporei hoje a descripção technica e minuciosa dos processos, nem tão pouco a longa enumeração dos trabalhos tão variados que ella permite realizar.

Prefiro limitar-me a expôr-vos como fui levado a este novo methodo, quaes são as principaes applicações que elle comporta actualmente, e qual a theoria que permite explicar-lhe o mecanismo intimo.

I

Os antigos methodos d'hydrogenação eram quasi todos baseados sobre o emprego do que se chama o *hydrogenio nascente*, isto é, systemas chimicos, que, empregados sós, na ausencia de matéria reductivel ou hydrogenavel, desprendem hydrogenio, e ao mesmo tempo energia calorifica. Postos em presença de substancias transformaveis, taes systemas podem transmittir-lhes uma parte do hydrogenio fornecido.

Estes systemas hydrogenantes são bem conhecidos. Uns procedem em meio alcalino, taes como o sodio ou o amalgama de sodio em contacto com a agua ou um alcool (methodo classico de transformação dos *aldehydos* ou das *acetonas* em *alcooes* correspondentes; — processo de BOUVEAULT permittindo passar do ether d'um *acido formenico* ao alcool correspondente a este acido).

Outros, ainda mais empregados, procedem em meio acido; taes como o zinco, o ferro, o estanho actuando sobre os acidos diluidos, sulfurico, chlorhydrico, acetico (processo de preparação da *anilina* a partir do *nitrobenzeno*, etc.). A este mesmo grupo pertence um agente ainda mais poderoso: a solução concentrada d'acido iodhydrico, cujo emprego se deve a BERTHELOT. Aquecido em tubo fechado á lampada a temperatura elevada, dá logar a um desprendimento intenso do hydracido, cujo hydrogenio se póde fixar sobre uma materia organica. Mas o uso dos

tubos fechados com acido iodhydrico apresenta para os chimicos graves perigos; a pressão do hydrogenio desprendido no estado livre póde ahi exceder 100 atmosferas e a ruptura dos tubos tem occasionado muitas vezes terriveis accidentes. Ha, além d'isso, no seu emprego um outro inconveniente d'ordem puramente chimica: a presença d'acido iodhydrico concentrado provoca frequentemente a isomerisação da substancia hydrogenavel; foi assim que BERTHELOT, operando sobre o *benzeno*, preparou, não o cyclohexano, cuja formação tinha em vista, mas um isomero, o *methyl-cyclopentano*.

O emprego directo do hydrogenio gazoso nas acções hydrogenantes tinha sido completamente excepcional, e limitava-se a um pequeno numero de casos em que se tinham utilizado as propriedades catalyticas da platina dividida, *esponja* ou *negro*, propriedades que se tinham revelado tão preciosas nas reacções d'oxydação directa. Estas poucas applicações escalonam todo o seculo 19.º

Foi em 1838 que KUHLMANN, pelo hydrogenio em contacto com esponja de platina, transforma o *oxydo azotico* em *ammoniac*; em 1852 CORENWINDER realisa tambem a combinação do *iodo* e do *hydrogenio*; em 1863 DEBUS obtem sobre o negro de platina a transformação do *acido cyandrico* em *methylamina*; mas a reacção é fugaz e cessa em breve, porque a cyanuração do metal destroe rapidamente a sua aptidão a provocar a reacção.

Em 1874, DE WILDE, tendo posto negro de platina n'uma proveta que continha uma mistura conveniente de *hydrogenio* e de *acetyleno*, reconhece que ha combinação a frio e producção, segundo as proporções, de *ethyleno* ou de *ethano*.

Tal era o estado bem rudimentar da hydrogenação directa, quando ha uns 15 annos fui levado a este caminho.

MOND, LANGER e QUINCKE acabavam de isolar o *nickel-carbonilo* pela acção do *oxydo de carbono* sobre o *nickel* dividido, preparado pela redução do oxydo; o *ferro* tinha dado um composto analogo. Assim a molecula incompleta de *oxydo de carbono* juntava-se a outros metaes.

Pensei que se poderiam talvez realizar addições analogas dos metaes com outras moleculas gazozas incompletas, taes como o *bioxydo de azoto*. Com a collaboração do Snr. SENDERENS, tentei fazer actuar este gaz sobre diversos metaes recentemente

reduzidos dos seus oxydos, mas em todos os casos não pude observar mais que a oxydação do metal. Fomos mais felizes com o *peroxydo de azoto*, e cerca de 1894 chegamos a uma fixação regular sobre o cobre, o cobalto, o nickel, que forneceram assim verdadeiros *metaes nitratos*.

MOISSAN acabava de achar, no seu carboneto de calcio, o meio de preparar facilmente, em estado puro, o *acetyleno*, molecula muito incompleta, e pensou que este corpo poderia, á maneira do peroxydo d'azoto, fixar-se sobre os metaes e fornecer directamente productos d'addicção. Mas as tentativas que effectuou n'este sentido em 1896 com o Snr. MOUREU, levaram-n'o a um resultado totalmente differente e, no emtanto, d'um grande interesse. O acetyleno dirigido a frio sobre nickel, cobalto, ferro, recentemente reduzidos, ou então sobre negro de platina, destroe-se logo com uma viva incandescencia em contacto com estes metaes. Constata-se um deposito volumoso de carvão, ao mesmo tempo que um desprendimento de gaz, que MOISSAN julgou ser hydrogenio, e uma formação de productos liquidos, que lhe pareceram ser benzeno acompanhado d'outros carbonetos aromaticos.

Explicou esta curiosa reacção por uma condensação physica do acetyleno nos poros do metal, realizando esta condensação localmente uma temperatura elevada, sufficiente para destruir parcialmente o acetyleno em hydrogenio e carvão, e transformar o resto em benzeno e outros hydrocarbonetos, como na celebre experiencia synthetica de BERTHELOT.

Um exame mais attento modificaria esta opinião: os liquides condensados são na realidade muito differentes dos que fornece a polymerisação pura e simples do acetyleno ao rubro sombrio; o gaz desprendido não é hydrogenio, mas contém fortes proporções de *ethano*.

MOISSAN, a quem os seus trabalhos anteriores e os seus gostos tinham afastado muito da chimica organica, não pensou mais n'esta reacção, que considerou sómente como uma linda experiencia de curso.

Foi, pelo contrario, particularmente suggestiva para mim.

Eu tinha, sobre o mecanismo dos phenomenos de catalyse, ideias pessoasas muito differentes das commumente admittidas outr'ora, ideias que devia sem duvida á influencia do illustre

mestre que tinha guiado os meus primeiros passos na chimica ha perto de vinte annos antes; quero referir-me a BERTHELOT.

Pensava e penso ainda (terei a honra de voltar já a este ponto), que a causa determinante da actividade catalytica da platina porosa não é um simples phenomeno de condensação physica, produzindo uma elevação local de temperatura, mas que é uma verdadeira combinação chimica superficial do metal com o gaz ambiente.

Na experiencia de MOISSAN E MOUREU, eu attribuia a decomposição do acetyleno a uma affinidade do metal, quer para o proprio acetyleno, quer para os constituintes d'este ultimo, carvão ou hydrogenio, que seria capaz d'arrancar á molecula endothermica d'este hydrocarboneto.

Tendo adquirido a certeza de que MOISSAN não pensára em continuar o estudo d'esta reacção, pensei eu em a continuar, e immediatamente tentei, com o Snr. SENDERENS, uma experiencia analoga sobre o *ethylene*.

Quando se dirige uma corrente d'ethylene sobre nickel, cobalto ou ferro, recentemente reduzidos e mantidos nas proximidades de 300°, observa-se uma viva incandescencia do metal com um deposito consideravel de carvão, devido á destruição do ethyleno; mas o gaz que sáe do aparelho não é hydrogenio, é sobretado constituido por *ethano*.

Este ultimo não podia provir senão d'uma hydrogenação do ethyleno não destruido, e esta hydrogenação tinha sido provocada pelo metal.

Effectivamente se, sobre uma columna de nickel reduzido, se dirigir uma mistura d'ethylene e hydrogenio, o ethyleno é transformado em ethano, e o mesmo metal póde servir *indefiniadamente* para effectuar a mesma transformação (Junho de 1897).

O nickel apparecia-nos assim como que dotado, em frente do ethyleno, d'uma aptidão notavel para realisar a sua hydrogenação, sem ser elle mesmo visivelmente modificado, isto é, actuando como catalysador.

O anno de 1898 foi preenchido para mim por um lucto cruel, que me tirou, durante longos mezes, qualquer possibilidade de trabalho util.

Em 1899 podemos estabelecer que o nickel reduzido possui a mesma actividade hydrogenante para com o *acetyleno*, que

foi, em condições semelhantes, transformado em ethano; e no anno seguinte, em 1900, reconhecemos que o cobalto, o ferro, o cobre reduzidos, assim como a platina dividida, possuem uma propriedade analoga, embora menos energica.

Este poder catalytico de hydrogenação do nickel pareceu-me tão perfeito que pensei logo em o utilizar para uma reacção capital, em que os diversos hydrogenantes conhecidos se tinham mostrado impotentes, a hydrogenação do *benzeno*.

No fim de 1900 o exito foi decisivo, e, com o Snr SENDE-RENS, reconheci, que ao contacto do nickel, a cerca de 180°, o benzeno pôde ser totalmente transformado em cyclohexano. Tive, desde este momento, uma confiança absoluta na generalidade do methodo, cujo principio enunciamos nos começos de 1901:

“Sobre nickel recentemente reduzido, mantido á temperatura conveniente (geralmente comprehendida entre 150° e 200°), dirigem-se os vapores da substancia ao mesmo tempo que um excesso d’hydrogenio,„.

Este processo muito simples, que apenas reclama um material minimo, não apresenta perigo algum, e não exige geralmente mais que uma ligeira vigilancia, pareceu logo applicar-se a uma serie inteira de casos importantes: transformação dos carbonetos incompletos *ethylenicos* ou *acetylenicos* em carbonetos saturados, transformação dos *derivados nitrados* em *aminas*.

Foi com uma fé completa no exito que eu emprehendi a generalisação d’este methodo, do qual uma outra vantagem parecia ser não dar a maior parte das vezes senão o producto principal desejado, sem formações accessorias nem isomerisações, e, por consequencia, realizar rendimentos extremamente elevados.

De 1901 a 1905, com a collaboração do Snr. SENDERENS, mostrei que o nickel serve muito bem para realizar a hydrogenação directa dos *nitrilos* em *aminas* e a não menos importante dos *aldehydes* e das *acetonas* em *alcooes* correspondentes.

O *oxydo de carbono* e o *anhidrido carbonico* são um e outro transformados immediatamente em *methano*, cuja synthese é assim realisada com a maior facilidade.

Como o benzeno, os carbonetos aromaticos homologos, *tolueno*, *xyleneo*, etc., fixam directamente 6 atomos d’hydrogenio para gerar os carbonetos cycloformenicos correspondentes; o

phenol passa ao estado de *cyclohexanol*; a *anilina*, ao estado de *cyclohexylamina*. O *naphtaleno*, o *acenefteno*, podem igualmente supportar utilmente a hydrogenação sobre o nickel.

Os *terpenos* tetravalentes, taes como o *limoneno*, fixam quatro atomos d'hydrogenio, enquanto que os *terpenos* divalentes (*pineno*, *campheno*) só pôdem fixar dois, conforme as previsões que os bellos trabalhos de WALLACH tinham fornecido sobre esta questão.

De 1904 a 1911, com o meu discipulo o Snr. MAILHE, proseguimos o desenvolvimento do methodo, applicando-o com exito á hydrogenação directa dos derivados *halogenados aromaticos*, que se transformam no respectivo hydrocarboneto, e dos productos *allylicos* e dos *acidos incompletos*, que completam as suas moleculas sem modificar as suas funcções; á das *oximas*, das *amidaz*, dos *etheres isocyanicos*, das *carbonylaminas*, das *dicarbonas*, das *quinonas*, assim como á dos *cresoes*, dos *xylenoes*, etc.

Mais delicada foi a hydrogenação do nucleo aromatico nos *diphenoes*, no *pyrogallol*, emtim na *benzylamina*, onde comtudo chegamos a attingir os compostos cyclohexanicos correspondentes.

Algumas lacunas ficavam ainda, e esforcei-me, este anno mesmo, de as preencher, com a collaboração do meu preparador o Snr. MURAT. Por varias vezes, apesar dos cuidados attentos, tinha-me sahido mal na hydrogenação directa do *acido benzoico* e dos seus *etheres*. Não podia resignar-me a acceitar esta impotencia do methodo, e, dirigindo minuciosamente a sua applicação, chegamos, ha alguns mezes, a obter muito vantagosamente, por este caminho, os *etheres hexahydrobenzoicos*.

Recentemente tambem, retomámos com successo a hydrogenação do *diphenylo*, em que o Snr. EYKMANN apenas tinha podido attingir o *phenylcyclohexano*, e que nos forneceu, pelo contrario, uma producção normal de *dicyclohexylo*.

Apenas descripto. o nosso methodo sollicitava em França e no estrangeiro os esforços de numerosos investigadores, que assim contribuíram para dilatar o seu emprego. Faltar-me-hia tempo para enumerar esses trabalhos; mas é um dever para mim citar, pelo menos, os nomes dos Snrs. DARZENS, BRUNEL, GODCHOT, LEROUX, BRETEAU, WILLSTOETTER, PADOA. etc., assim como os dos meus alumnos Snrs. GAUDION e MIGNONAC.

II

Duas condições fundamentaes são indispensaveis para o exito do methodo: são a pureza dos productos e a escolha conveniente de temperatura.

O nickel dividido, que é, como catalysador, o agente capital da reacção, é exactamente comparavel a um fermento, e, como para os seres vivos que constituem os fermentos, doses infinitesimales de certas substancias bastam para lhes attenuar, e mesmo supprimir totalmente, a actividade funcional. Vestigios de enxofre, de bromo, d'iodo, são verdadeiros venenos para o *metal-fermento*, que é o nickel reduzido, e é preciso prestar toda a attenção em os evitar, quer no proprio metal, quer no hydrogenio mal purificado, quer emfim, na substancia submettida á hydrogenação.

O benzeno que não estiver completamente desembaraçado de *thiopheno* não pode ser transformado em cyclohexano.

Alguns vapores de bromo dispendidos n'um grande laboratorio em que se encontrava phenol n'um frasco desarrolhado, bastaram para tornar este phenol inapto para qualquer hydrogenação.

Convém tambem regular com cuidado a temperatura do metal, realizando-se utilmente cada hydrogenação apenas n'um intervallo definido de temperaturas.

Além d'isso constata-se enormes differenças na facilidade com a qual são realizadas as diversas hydrogenações, sendo umas faceis, outras muito delicadas.

Como typo de hydrogenações faceis, posso indicar a dos *carbonetos ethylenicos* ou dos *derivados nitrados*; podem ser realizados por um nickel qualquer, mesmo um pouco intoxicado, e tem logar em limites muito largos de temperatura.

As hydrogenações são bem mais difficeis no nucleo aromatico, no *phenol*, ainda mais no *benzeno*; e esta difficuldade é a maior possivel nos casos dos *diphenoos*, do *pyrogalhol* e sobretudo dos *etheres benzoicos*. É então indispensavel empregar um nickel são, preparado a temperatura não muito elevada, e manter a temperatura da reacção entre limites estrictamente

regulados. O emprego d'estufas munidas de reguladores é então muito recommendavel.

III

Entre os resultados extremamente numerosos que já forneceu o methodo de hydrogenação directa por catalyse, limitarme-hei a citar-vos alguns casos particularmente dignos de interesse.

1.º A hydrogenação directa do *acetyleno* sobre o nickel, conduziu-nos, ao Snr. SENDERENS e a mim, a resultados bem curiosos, que differem muito, segundo as condições em que se realiza.

A frio, em presença d'um excesso d'hydrogenio, o *acetyleno* transforma-se exclusivamente em *ethano*. Mas se se elevar acima de 200° a temperatura do metal, este provoca a scisão da molecula em grupos CH, cuja hydrogenação fornece logo, a par do methano livre, grupos *methylenos* e *methylo*, que se unem de diversas maneiras, dando uma certa quantidade d'um liquido cuja fluorescencia, cheiro, densidade e composição chimica são as do *petroleo de Pensylvania*.

Fazendo chegar o *acetyleno* só sobre o nickel, obtem-se a incandescencia, observada por MOISSAN, que o destroe parcialmente em carvão e hydrogenio e muda o resto em hydrocarbonetos aromaticos, benzeno e homologos; estes ultimos podem por sua vez, sob a acção do nickel collocado mais longe, ser completados pelo hydrogenio sahido do desdobraimento e transformados em carbonetos cycloformenicos, e esta transformação pôde ser total, se além do ponto d'incandescencia se fizer intervir um excesso d'hydrogenio. Condensa-se então um liquido, que, pelas suas propriedades e sua composição, é completamente semelhante ao *petroleo de Bakou*.

Operando da mesma maneira, mas com o *acetyleno*, misturado com uma certa proporção d'hydrogenio, recolhe-se um producto intermediario, ao mesmo tempo formenico e cycloformenico, que se assemelha ao *petroleo da Romania*.

Aquecendo acima de 300° a columna de metal destinada a realizar a hydrogenação dos productos de incandescencia, man-

tém-se uma parte dos carbonetos aromaticos, e o liquido obtido é analogo ao *petroleo de Galicia*.

Deduzi d'estas syntheses uma theoria geral da producção natural dos petroleos no seio da terra, que confirma as opiniões que tenham formulado MENDELEEF e BERTHELOT, e tem, sobre as outras theorias, a vantagem de explicar facilmente a diversidade dos productos, attribuindo-lhes ao mesmo tempo uma origem approximadamente semelhante.

2.º A hydrogenação directa permite transformar os vapores dos acidos gordos liquidos (*acido oleico*) em acidos solidos (*acido estearico*); e reconheceu-se que esta reacção, muito facil de realizar, pôde ser praticada vantajosamente sobre os proprios *oleos*, tendo em suspensão o metal catalysador em presença de hydrogenio gazozo, que os transforma em *gorduras* concretas.

E actualmente o objecto d'uma industria de importancia na Inglaterra e na Allemanha.

3.º A passagem do *nitrobenzeno* a *anilina* pôde ser commodamente realizada d'um modo continuo por catalyse, devendo o cobre ser preferido ao nickel, porque nunca produz a hydrogenação da anilina formada, e porque é pouco sensivel ás alterações accidentaes.

4.º A hydrogenação directa da *acetona* ordinaria fornece, com um rendimento muito elevado e sem nenhuma perturbação accessoria, o *alcool isopropylico*, cujo preço liquido se acha assim abaixado em enormes proporções. A hydrogenação classica pelo amalgama de sodio e agua só conduzia a um rendimento muito mediocre.

5.º A acção hydrogenante exercida pelo nickel sobre o *oxydo de carbono* pôde ser utilizada em grande parte para a preparação do *methano* ou de misturas gazozas ricas em *methano*. Operando sobre o *gaz da agua*, preparado a temperatura conveniente, e com eliminação do anhydrido carbonico, pôde-se obter a preço muito baixo um gaz dotado d'um poder calorifico elevado, e desprovido de toxicidade, porque já não contém vestigios d'oxydo de carbono.

6.º A conquista mais preciosa do methodo de hydrogenação é incontestavelmente a hydrogenação do nucleo aromatico, porque assim se pôde preparar muito facilmente toda a série dos compostos *cyclohexanicos*, que antes só muito difficilmente po-

diam ser obtidos por vias custosas e complicadas. É o ponto de partida d'uma infinidade de syntheses d'um grande interesse theorico, e mesmo pratico, porque permitem obter numerosos perfumes artificiaes.

O *cycloheranol* e o *paramethylcycloheranol*, que são produzidos tão facilmente por hydrogenação directa do *phenol* e do *paracresol*, parecem destinados a exercer um papel vantajoso na synthese do cauchú, este problema que tantos investigadores estudam actualmente.

IV

Que explicação se póde dar da hydrogenação por catalyse?

Admitto que o hydrogenio actúa sobre o metal, produzindo muito rapidamente á sua superficie uma combinação. O hydreto assim gerado é facil e rapidamente dissociavel, e, se fôr posto em presença de materias capazes de utilizar o hydrogenio, cede-lh'o, regenerando o metal, que recomeça indefinidamente o mesmo effeito.

A distincção que fiz entre varias especies d'actividade do nickel conduziria a admittir que existem varios estadios de combinação. Por exemplo, o nickel bem preparado e não alterado poderia dar o perhydreto NiH^2 , capaz de hydrogenar o benzeno. Pelo contrario o nickel, preparado a temperatura muito alta, ou um pouco intoxicado, daria apenas um hydreto mais pobre, que seria



incapaz d'actuar sobre o benzeno, mas activo para com os carbonetos ethylenicos ou derivados nitrados.

Se esta theoria fôr exacta, póde-se deduzir que o nickel e os outros metaes activos (cobre, cobalto, ferro, platina) devem poder, não só fixar o hydrogenio livre, mas tambem fixar hydrogenio das materias capazes de o ceder, e que, por consequencia, devem ser *catalysadores de deshydrogenação*.

É realmente assim: o cobre dividido realisa muito commo-

ramente, entre 250 e 300°, a deshydrogenação dos alcooes primarios em *aldehydos*, dos alcooes secundarios em *acetonas*, e o seu emprego constitue um methodo pratico muito vantajoso para effectuar esta transformação.

Foi, pois, pela concepção d'uma combinação temporaria que fui levado a empregar os metaes divididos, successivamente como catalysadores de hydrogenação, e como catalysadores de deshydrogenação.

Ha muitos annos que prosigo, com o Snr. MAILHE, investigações inspiradas pela mesma ideia.

Ha cerca de dez annos, IPATIEF tinha indicado que a alumina scinde facilmente por catalyse os alcooes em carbonetos ethylenicos e agua. Demonstrei que esta propriedade pertence tambem a outros oxydos, sobretudo ao *oxydo azul de tungsteno* e ao *oxydo de thorio*. Este ultimo póde servir indefinidamente para deshydratar um alcool; quando um longo uso o maculou, diminuindo a sua actividade, basta calcinal-o para lhe restituir todo o seu poder catalytico primitivo.

Ainda aqui, pedi a explicação a uma formação temporaria. Assimilho o papel da *thorina* em presença dos alcooes com o do *acido sulfurico* no mecanismo classico de WILLIAMSON para a preparação do oxydo de ethylo ou do ethyleno. Admitto que se produz na superficie do oxydo uma especie de *thorinato* alcoolico, ether-sal comparavel ao sulfato acido alcoolico, e d'ahi deduzi que este thorinato deverá, á maneira d'este ultimo, reagir sobre diversas materias, e provocar assim, como catalysador, reacções variadas sobre os alcooes.

As minhas previsões realizaram-se. Ao contacto de thorina, e sem modificação apparente d'esta ultima, os vapores d'alcool reagem directamente sobre o *acido sulphydrico* dando *thioes*, —sobre o ammoniaco fornecendo *aminas primarias*, —sobre estas ultimas gerando *aminas secundarias*, —sobre os *phenoes* produzindo *oxydos mixtos*; —sobre *acidos formenicos* dando os *etheres-saes* d'estes acidos; d'estas acções podem resultar importantes applicações industriaes.

Quanto mais prosigo, mais a minha confiança se affirma na fecundidade d'esta hypothese d'uma combinação temporaria formada pelo catalysador com um dos elementos gazozos do systema, e, pelo contrario, não vejo nenhuma outra explicação

plausível do character específico tão bem definido de catalysadores diferentes com constituições physicas semelhantes.

Á mesma temperatura de 350°, os vapores de *alcool amylico* fornecem, sobre o cobre, *aldchydo valerico* e hydrogenio. — sobre a thorina, *amyleno* e agua. A orientação da catalyse poderia, é verdade, n'estes casos, estar ligada á natureza metallica ou não metallica do catalysador, determinando a intervenção de forças electromotrices de contacto; mas uma tal differenciação não poderia ser invocada em muitos casos. Assim descobri recentemente com o Sr. MAILHE que os vapores de *acido formico* se destroem a 250°, — em presença de *oxydo de zinco*, exclusivamente em anhydrido carbonico e hydrogenio, — em presença de *oxydo titanico*, exclusivamente em agua e oxydo de carbono. Aqui os dois oxydos catalysadores não teem nenhuma differença physica, e só a intervenção de affinidades chimicas especiaes, exercendo-se á superficie d'estes catalysadores, é capaz de explicar uma inversão tão completa do phenomeno.

Ha quinze annos que esta ideia que tenho do mecanismo da catalyse nunca me abandonou, e é ás suas indicações que devo todos os meus resultados uteis. Conserva-a-hei até o dia em que a achar inconciliavel com factos observados e bem estabelecidos.

As theorias não podem ter a pretensão de ser indestructiveis. São apenas a charrua que serve ao lavrador para traçar o seu sulco e que lhe será permittido substituir por uma mais perfeita, no dia seguinte ao da colheita. Ser este lavrador, cujo esforço pôde fazer germinar uma colheita util ao progresso scientifico, nunca tive mais alta ambição: e eis que a Academia das Sciencias da Suecia vem juntar, a esta colheita, a mais brilhante das corôas. Permitti-me que lhe exprima ainda mais uma vez toda a minha gratidão.

A polvora B e as polvoras balísticas modernas sem fumo (1)

POR

DANIEL BERTHELOT

I

Superioridade balística e instabilidade chimica da polvora B

Ha poucas questões que tanto tenham preocupado a opinião publica, no decorrer d'estes ultimos annos, como a da estabilidade da polvora B, e que tenham dado margem a discussões tão apaixonadas, tanto na imprensa, como no parlamento.

Não é, para fallar verdade, a primeira vez que o nome da polvora B se achou repercutido até ao infinito pelos mil eccos da imprensa quotidiana, e os homens da minha geração lembram-se de já ter ouvido fallar d'ella em tempos, tanto como hoje.

Era em 1887, sob a presidencia de JULES GREVY. De repente, rebentou como um trovão um dos incidentes que, no decurso dos ultimos quarenta annos, mais violentamente abalou o paiz e fez pairar sobre todos a grande ameaça de guerra: quero fallar do incidente SCHNAEBELÉ.

MARCELIN BERTHELOT era n'essa occasião ministro d'estado, ao lado d'um collega, cujo nome, já famoso, estava destinado a ser repetido ainda muitas vezes pela voz dos homens:— o general BOULANGER.

Vivemos algumas semanas agitadas. Por toda a parte resoava a mesma questão: "Estamos promptos. Servir-nos-hiam as tragicas lições do passado?," E quasi sempre a resposta era a mesma: depois de ter fallado do valor dos chefes, do entusiasmo e do moral das tropas, da excellencia da nossa artilharia, concluia-se: "E, depois, acabamos de adoptar para as nossas espingardas, modelo 1886, uma polvora que é muito superior a

(1) Das *Mémoires et Compte rendu des travaux de la Société des ingénieurs civils de France*, Bulletin de Septembre 1912, p. 394-452.

todas as polvoras estrangeiras, é a polvora B, (1). Tal foi a primeira circumstancia em que este nome, até ali desconhecido, chegou aos ouvidos do grande publico.

Depois a tempestade que se tinha formado foi para longe; o ceu serenou; o incidente SCHNAEBELE entrou nos limbos da historia; fez-se silencio sobre a polvora B.

Passaram-se uns dez annos; começaram a circular boatos surdos; a nova polvora dava signaes de fraqueza, manifestava vestigios de decomposição espontanea; depois, successivamente davam-se as terriveis catastrophes do *Iena* e do *Liberté*.

A 12 de Março de 1907 o *Iena* era destruido em Toulon por uma explosão; havia 117 mortos e 33 feridos; d'este esplendido navio, orgulho da nossa armada, restavam apenas umas ferragens sem nome.

Quatro annos mais tarde, a 25 de Setembro de 1911, o *Liberté* explodia em Toulon; o ancoradouro estava coberto de uma multidão de destroços de ferro, e de restos humanos; tinham sido victimas 225 pessoas.

De novo, em todos os labios resoaram as mesmas palavras fatidicas: "A polvora B! a polvora B!", Mas, d'esta vez, já não era com o accento da confiança e do enthusiasmo, era com o de desconfiança, de tristeza e de colera. Quasi unanimemente, os marinheiros incriminavam a polvora B, viam n'ella a causa inicial da catastrophe. Foi então um periodo d'alarmes repetidos; desembarcavam-se precipitadamente as munições, incendiavam-n'as, deitavam-n'as á agua; o temor e a suspeita reinavam em toda a parte.

Se evoquei, para principiar, este duplo quadro, é que, no meu modo de ver, elle define sob uma forma visivel e concreta, os dois aspectos da questão, os dois termos do problema que me proponho estudar aqui.

Porque este enthusiasmo? Porque esta reviravolta?

(1) A *Note sur les poudres et explosifs en service* de 14 de Novembro de 1904 explica assim esta designação: «As polvoras B, designadas no principio do seu estudo pela letra V, inicial do nome do inventor VIEILLE, receberam a denominação de polvora B, no momento da sua adopção durante o ministerio do general BOULANGER». Segundo outros, esta polvora teria devido a sua côr clara o ser chamada «polvora branca», ou por abreviação «polvora B», por opposição á antiga polvora negra.

Quaes são, em primeiro logar, as vantagens da polvora B e das polvoras balísticas modernas sem fumo d'ella derivadas, vantagens que lhes asseguraram uma superioridade esmagadora sobre a velha polvora negra?

Em segundo logar, quaes os seus inconvenientes, sob o ponto de vista da estabilidade, inconvenientes que tornam, pelo contrario, o seu emprego mais delicado e mais perigoso?

As vantagens eram tão evidentes, que saltaram aos olhos desde o dia seguinte da invenção; eram ellas que inspiravam a confiança que reinava em 1887.

Os inconvenientes, pelo contrario, appareceram lentamente; manifestaram-se pouco a pouco; produziram a onda de desconfiança em 1911.

Superioridade balística, inferioridade de estabilidade chimica: — eis os dois termos do problema.

O que torna delicada a solução d'este problema, é que ha ligação entre os dois termos. Quererá dizer isto que sejam inseparaveis como as raizes d'uma equação? Os defeitos da polvora B serão o contrapeso inevitavel das suas qualidades?

Eis o que importa vêr. É um problema de chimica; mas os problemas de chimica tornam-se singularmente angustiosos quando teem de se estudar ao clarão dos incendios, ao estrondo das explosões, diante dos cadaveres retalhados das victimas.

As qualidades balísticas da polvora B são tão relevantes, que appareceram aos primeiros tiros; desde 1885, constatou-se que dava nos canhões os mesmos effeitos balísticos que a polvora negra com cargas reduzidas á terça parte; cargas mais fortes permittiam produzir effeitos muito mais consideraveis, sem exceder as pressões usuaes, isto é, sem modificar os canhões em serviço, ponto muito importante para a prática. No principio de 1885, o modelo de polvora para espingarda de pequeno calibre (espingarda LEBEL, modelo 1886) estava estabelecido; d'então para cá, não tem, por assim dizer, mudado. Esta polvora dava velocidades iniciaes, que excediam em 100 m. as que se obtinham com a polvora negra, o que determina trajectorias mais extensas e um tiro mais justo; assim ficou assegurado o triumpho das espingardas de pequeno calibre, ha muito reclamadas pelos militares.

Estas vantagens são taes que n'um pequeno numero

d'annos todas as nações adoptaram successivamente este typo de polvora, tanto para o exercito, como para a marinha, sem recuar diante das despezas enormes da transformação das espingardas e das munições.

No dia seguinte áquelle em que se pôz em serviço a polvora B, um especialista, o general DE LA ROCQUE dizia: "A polvora B tornou 10 vezes maior o valor da nossa artilharia de marinha.,.

II

A velha polvora negra. Suas qualidades e defeitos

Para ter uma ideia das vantagens que offerecem as polvoras balísticas modernas, importa estabelecer uma breve comparação com a polvora negra.

As materias explosivas eram desconhecidas dos antigos. No seculo III inventou-se o fogo greguez; era uma composição incendiaria, constituida por uma mistura de materias combustiveis: resina, pez e betume. Um pouco mais tarde ajuntou-se-lhe salitre (nitrato de potassa). Esta addição tornava o fogo greguez explosivo. Deu-lhe propriedades balísticas que se utilisaram primeiro para os foguetes, e propriedades brisantes que se utilisaram a principio para os petardos. Emfim houve a ideia de o empregar nas bombardas, nos primeiros canhões para o lançamento dos projecteis. Foi assim que, cerca do XIV seculo, o fogo greguez deu origem á polvora de canhão ou polvora negra.

O fogo greguez tinha reinado cerca de dez seculos; a polvora negra ficou sem rival durante cinco seculos. A sua composição subsistiu, com muito poucas mudanças, até á Revolução.

A polvora negra é constituida pela mistura de trez ingredientes: carvão, enxofre e salitre; o seu doseamento é resumido n'uma formula celebre: *As, as e sir*; isto é: uma parte de carvão, uma parte de enxofre e seis de salitre. As polvoras de canhão, as polvoras de mina e as polvoras d'espingarda só differiam por ligeiras variações n'este doseamento.

N'esta mistura, o papel preponderante é o do salitre (chamado ainda nitro ou nitrato de potassa ou azotato de potassa); este papel só foi comprehendido claramente depois das descobertas de LAVOISIER. Este corpo actua como um condensador ou armazem d'oxygenio, que permite aos corpos combusti-

veis, aos quaes está associado, arder rapidamente sem o concurso do oxygenio do ar. Esta combustão desenvolve um grande calor e gera bruscamente um volume de gaz enorme, e, por consequencia, uma pressão muito forte, que produz uma grande força expansiva; tal é o caracter geral das substancias explosivas.

Em consequencia da importancia do salitre na polvora, deu-se ao serviço das polvoras, quando se constituiu no anno v, o nome de "*Serviço das Polvoras e Salitres*," que conservou desde então.

É importante notar que, nos explosivos modernos, como na antiga polvora negra, é sempre a energia chimica dos nitratos e do acido nitrico que é utilizada; a *dynamite* é a nitroglycerina; a *melinite* é um trinitrophenol; a *polvora B* é a nitrocellulose.

A polvora negra era ainda quasi universalmente empregada, ha vinte e cinco annos, para as espingardas e os canhões.

Tinha a vantagem de se conservar bem; existe nos Invalidos polvora negra que data do grande CONDÉ, e que está ainda em bom estado.

Em compensação apresenta inconvenientes sérios. Em primeiro lugar dá fumo; é um facto bem conhecido de quem quer que maneje uma espingarda, e que consiste em que a combustão desta polvora gera productos solidos muito divididos, que formam uma nuvem; é um simples inconveniente na caça, mas é grave contratempo na guerra.

Pelo contrario, as polvoras novas dão apenas productos gazozos, isto é, desprovidos de fumo. Foi este facto que mais admirou o publico, e que lhes fez dar o nome de *polvoras sem fumo*.

Ha n'isso incontestavelmente uma vantagem, mas para os technicos não é a principal. A qualidade primordial d'estas polvoras, a sua superioridade essencial sobre a polvora negra, é serem polvoras progressivas.

III

Explosivos brisantes e explosivos balísticos

Chegamos ao ponto capital do nosso estudo, ao nó vital da questão: a differença que existe entre os explosivos "brisantes," por um lado, os explosivos progressivos por outro. Collo-

quemos um explosivo progressivo sobre um cylindro de chumbo e façamol-o detonar; o cylindro fica simplesmente achatado em fôrma de cogumelo. Repitamos a mesma experiencia com um explosivo “brisante,;” o cylindro fica profundamente retalhado. O explosivo “brisante,,” actua com uma tal rapidez que a elasticidade dos corpos solidos não tem tempo de entrar em jogo. Esta rapidez é quasi inacreditavel para certos explosivos muito “brisantes,;” vi um d’elles, o oxydo de dimercuriammonio, collocado n’um tubo d’uns 20 centimetros de comprido, fechado em cima por uma rolha de cortiça e assente sobre uma tabua de madeira de 1 cm. d’espessura, desfazer o fundo do tubo e furar a tabua. em vez de fazer saltar a rolha: era tal a violencia do explosivo que a resistencia da madeira ou do metal era para elle como a resistencia do ar.

Esta propriedade é muito preciosa quando se trata de fazer saltar rochedos n’uma mina ou n’uma pedreira. Uma das vantagens da dynamite é precisamente o poder obter com orificios de mina muito menos profundos o mesmo effeito do que com a polvora negra. A economia que d’ahi resulta é consideravel, porque, nos trabalhos d’este genero, os custos da perfuração excedem geralmente o custo das materias explosivas. Assim, para fazer saltar um muro com dynamite, põe-se a carga no chão, e cobre-se com alguns sacos de terra.

Em compensação, para os usos balisticos, principalmente para as espingardas e canhões, os explosivos mais “brisantes,,” são inutilisaveis, pois que fazem voar em estilhaços a alma das armas.

Os explosivos moderadamente “brisantes,,” não deixam de offerecer perigos; a polvora negra pertence a esta categoria; os grãos que a constituem dão nos primeiros momentos um grande desprendimento de gazes; depois, diminuindo a sua superficie, afrouxa o desenvolvimento gazozo. N’outros termos: a polvora arde muita depressa e desenvolve a maior parte da sua força expansiva emquanto a baía ou o projectil estão em descanso; usa a sua força em lhe vencer a inercia, exercendo uma enorme compressão, que não só é inutil, mas prejudicial, sobre as paredes da arma; depois a combustão afrouxa, emquanto o projectil se põe em movimento, isto é, no momento em que seria conveniente o contrario, que ella fosse o mais intensa possivel.

Em summa, a maior parte da energia do explosivo é completamente desperdiçada.

Pelo contrario, a polvora B e as outras polvoras balisticas modernas são progressivas. Ardem primeiro lentamente, produzindo uma quantidade moderada de gaz, enquanto a bala se põe em movimento; depois a sua combustão accelera-se, assim como o desprendimento de gaz, e a rapidez do projectil augmenta.

Finalmente, quando a bala deixa o canhão, a sua rapidez é muito superior á que adquiriria com uma dose de polvora negra possuindo uma energia egual, e entretanto as paredes da arma tiveram de supportar pressões menos fortes; é uma dupla vantagem.

Em duas palavras podemos dizer: a polvora negra e as polvoras antigas são explosivos "*brisantes*,"; a polvora B e as polvoras balisticas modernas são explosivos *progressivos*.

Não está n'isso, porém, a unica vantagem das polvoras modernas. São muito menos sensiveis ao choque ou á inflammãõ, muito menos perigosas de manejar do que a polvora negra. Amostras de polvora B ou de polvoras analogas (cordites, balistites, etc.) podem ser serradas, limadas, aplainadas, e mesmo marteladas, sem receio de explosão, o que seria impossivel com a polvora negra. Podem-se fazer arder pequenas quantidades d'estas polvoras ao ar livre sem perigo algum; ardem como um bocado de papel, e nada mais; é uma experiencia que surprehende a maior parte dos espectadores, que ainda estão na ideia de que uma polvora inflammada faz explosão como a polvora negra. N'estas condições, as polvoras modernas ardem sem detonação.

Sob o ponto de vista da ausencia de perigo no fabrico e no manejo, as polvoras modernas offerecem, pois, preciosas vantagens sobre a polvora negra. Chegou-se mesmo a dizer que esta segurança de fabrico não deixava de ter inconvenientes, porque produzia nos operarios, insufficientemente vigiados, das manufacturas do Estado, uma falta de cuidado prejudicial.

O aspecto d'estas polvoras é muito differente do dos antigos typos. Tomemos, por exemplo, a polvora B. Apresenta-se sob a fórma de laminazinhas duras, mais ou menos rugosas, de côr cinzenta. É preciso confessar que ha n'isto alguma coisa de desnorteador para os que estão habituados a chamar as coisas pelo nome. Uma polvora, no sentido originario da palavra, é um corpo em pó, é uma materia pulverulenta; tal era a polvora negra; as nossas polvoras actuaes, pelo contrario, são duras como madeira.

Quanto ás polvoras mixtas de nitroglycerina e nitrocellulose, tem côr amarello-parda, aspecto liso, e uma resistencia pela qual lembram, por vezes chegando a enganar, a vulgar colla de bocca (1).

Uma pessoa não prevenida confundiria facilmente um quadrado de balistite com um fragmento de colla de bocca. Outras vezes, a sua fórmula alongada e cylindrica lembra o assucar de cevada. Estas polvoras parecem-se com tudo o que se quizer, menos com a polvora antiga.

O mundo social não é o unico em que se põe vinho novo em odres velhos, e em que se continua a designar por nomes antigos coisas muito novas. É assim que acontece, como disse CLAUDE BERNARD, "ser a linguagem da sciencia algumas vezes mais difficil que a propria sciencia".

Mas, afinal de contas, não somos nós muitas vezes testemunhas d'esta sobrevivencia das antigas denominações e dos antigos moldes? Será mais para admirar ouvir designar os nossos explosivos pelo nome de polvora do que vêr classificar administrativamente os aeroplanos no serviço das minas e das pedreiras?

A experiencia muito simples que consiste em fazer arder ao ar uma prancheta de polvora B á maneira d'um pau de lacre deixa vêr que esta polvora é mais um combustivel do que um explosivo. Se é assim, como se explica que esta polvora fizesse saltar navios como o *Iena* e a *Liberté* á maneira de explosivo brisante?

A resposta é muito simples: a polvora B não fez saltar coisa nenhuma; os proprios que a incriminam mais vivamente não a accusam d'isso. Dizem: "A polvora B decompôz-se espontaneamente e ardeu. Tendo-se incendiado, e causado um incendio nos paioes, este incendio propagou-se, e pouco a pouco chegou até aos armazens, onde se achavam as polvoras negras, os obuzes de melinite, n'uma palavra os explosivos "brisantes"; e, no momento em que a temperatura foi bastante para os fazer detonar, o navio foi destruido".

Eis ahi o papel da polvora B.

As coisas passaram-se assim a bordo do *Iena*; o acci-

(1) É a colla solida de que usam os desenhadores para segurar o papel do desenho ás pranchetas. (Nota da Red.).

dente começou por um incendio, que durou vinte minutos; no fim de vinte minutos produziu-se a explosão.

Assim tambem, a bordo do *Liberté*, o incendio durou muito sensivelmente este mesmo tempo, depois do que teve logar a explosão. Emfim no polygono de Gâvres, em que se procurou reproduzir artificialmente estes accidentes, tudo se passou da mesma maneira: o incendio durou vinte minutos e, no fim d'este lapso de tempo, produziu-se a explosão.

Ha, pois, duas séries d'accidentes, independentes uma da outra, o que é uma circumstancia importante; porque se, durante estes vinte minutos, se tivesse conseguido dominar o incendio ou alagar os porões, o accidente teria sido limitado. Ora, em vinte minutos podem-se fazer muitas coisas, sobretudo se se tiver estudado antes o modo de proceder.

Que respondem os defensores e os partidarios da polvora B?

Dizem: tudo o que está demonstrado é que houve incendio. Agora, como é que este incendio se produziu? Pretendeis que foi pela decomposição espontanea da polvora B; mas nós não sabemos nada sobre isso. Ha muitas outras causas d'incendio: por exemplo, uma negligencia ou uma imprudencia; pôde ainda ter havido curto-circuito, ou ainda a percussão accidental d'um obuz, que tenha incendiado os feixes de polvora B.

Taes são as duas theses em presença. Veremos mais adiante as razões de molde a fazer inclinar a balança para um ou outro lado.

IV

Tentativas feitas para tornar progressiva a polvora negra

A que razões d'ordem physico-chimica pertencem as propriedades "brisantes" da polvora negra e as propriedades progressivas da polvora B?

A polvora negra é formada de corpos mineraes em parte crystallisados; a polvora B, é, pelo contrario, formada de corpos organicos não crystallisadas, de corpos amorphos, agglomerados de maneira a formar uma especie de colla. Referia-me ha pouco á colla de bocca; a comparação não é tão superficial como se pôde julgar, tem uma significação profunda e a semelhança

do aspecto exterior é o indício d'uma semelhança de constituição. As polvoras modernas são uma especie de geleas solidificadas, são colloides, como dizem os chimicos; e é precisamente d'esta estrutura colloidal que depende a sua progressividade balistica.

Embora as polvoras negras sejam, pela sua essencia, "brilliantes", imaginaram-se no decorrer do ultimo seculo processos variados para as tornar até um certo ponto progressivas.

Em 1839 um dos mais famosos balisticos francezes, o general PIOBERT, auctor de tratados d'artilharia que foram muito tempo classicos, tinha procurado fazer defender a apreciação das qualidades balisticas das polvoras d'uma qualidade fundamental: a rapidez de combustão.

Constatou elle que as polvoras negras ardem ao ar livre por camadas parallelas e concentricas. Admittiu que succedia o mesmo sob pressão, isto é, nas armas de fogo; esta opinião foi geralmente adoptada, e só 40 annos mais tarde SARRAU demonstrou definitivamente a sua inexactidão.

Seja como fôr, comprehendeu-se sem demora que para tornar as polvoras progressivas, o ponto essencial era retardar a sua rapidez inicial de combustão, que desempenha um papel preponderante na sua acção.

Conseguiu-se esse resultado por diversos processos.

O primeiro consistiu em fabricar *polvoras de grossos grãos*. Já, na época da Revolução, os grãos da polvora de mosquete eram mais pequenos que os da polvora de canhão. Mas a differença não era muito grande. Os grãos grandes da polvora de canhão passavam no crivo de 2,5 mm.; os mais pequenos não tinham mais que 1,4 mm., que era a dimensão dos grãos grandes da polvora de mosquete. Em 1859, o general RODMAN, nos Estados-Unidos, viu que se podiam conservar as velocidades por augmento de cargas, reduzindo as pressões pelo augmento de grossura dos grãos. As polvoras de grossos grãos fabricados em Wetteren (Belgica), em 1870, foram utilizadas pela marinha franceza depois de 1871.

As seguintes pertencem a dois typos: polvoras parallelepipedicas, polvoras prismaticas.

Entre as primeiras, podem-se citar as *polvoras parallelepipedicas* achatadas de base quadrada de CASTAN; a espessura é inferior ao lado da base. A este typo pertencem as polvoras

C₁ para canhões de campanha, de 6,5 mm. d'espessura; SP₂ para canhões de sitio, de 10 mm. e 13 mm. d'espessura; depois os typos de marinha, de 26 mm. d'espessura (34 mm. de lado de base) e de 30 mm. d'espessura (40 mm. de lado de base).

O fabrico d'estas polvoras comportava as seguintes operações: pulverisação, mistura e agglomeração dos componentes por meio de galgas, etc.; peneiração; compressão na prensa hydraulica, para pôr a polvora em fôrmas de densidade e espessura bem reguladas (*encasque*); corte das fôrmas (*granação*); seccagem.

As grossas polvoras parallelepipedicas de $\frac{39}{40}$ mm. deram bons resultados até ao calibre de 32 cm.; mas, quando se experimentaram em França as polvoras de grãos de 50 mm. para os calibres superiores, constatou-se que eram muito "brisantes".

Recorreu-se então ás *polvoras prismaticas perfuradas*. Estas polvoras foram imaginadas em 1860, nos Estados-Unidos. Fabricavam-nas por meio de molde em apparatus analogos aos que a industria emprega para os "briquettes", agglomerados. Tinham a fôrma de prismas hexagonaes, perfurados, ora com um só canal central, ora com sete canaes parallelos. Estes canaes facilitam a inflammiação das cargas e asseguram uma certa progressividade.

Mencionemos ainda o processo de *lustração (lissage)*, que consiste em polir e endurecer a superficie dos grãos, agitando-os durante um tempo variavel (no princípio, um quarto d'hora; muitas vezes, na actualidade, 24 horas) em presença de materias diversas, e principalmente de plumbagina. A lustração tem por effeito, retardando os começos da combustão, tornar esta mais progressiva.

Citaremos somente para memoria as polvoras progressivas de camadas concentricas e de velocidade de combustão variavel, formadas d'um nucleo de algodão-polvora revestido de polvora negra, á maneira de uma amendoa coberta; sob esta fôrma não obtiveram grande exito; mas este artificio foi modernamente aproveitado nas polvoras modernas de espingarda.

Mais interessantes são as *polvoras pardas*, ou *polvoras chocolate*, primeiro fabricadas na Allemanha por 1881, e que depressa se espalharam em todos os paizes. Por dois signaes differiam da polvora negra. Em primeiro lugar, a proporção d' enxofre era abaixada a $3 \frac{0}{3}$ (a composição da polvora allemã

era de 77 partes de salitre, 20 de carvão, e 3 d'enxofre). Em segundo lugar, empregava-se uma variedade de carvão muito duro (obtido com madeira, palha de centeio, etc.) representando cellulose mal carbonizada. Dava-se a estas polvoras a fôrma de prismas hexagonaes, moldados, de canal central.

Estas polvoras pardas tinham uma densidade de 1,800 a 1,815. Eram difficeis de inflamar, de maneira que o fabrico d'ellas era menos perigoso que o das antigas polvoras. Ardiam lentamente e davam aos projecteis uma velocidade regularmente crescente, sem exercer fortes pressões sobre as paredes do canhão. Em França, abastecem-se todas as peças da marinha, desde o calibre de 14 cm. até ao de 42 cm., com este typo de polvora, chamado P. B.

Na Austria, a marinha adoptou em 1885 as polvoras P. B. para os canhões de marinha de 120 mm. a 305 mm. de calibre.

O mesmo aconteceu na Inglaterra (*Slow burning cocoa powder*).

Accrescentemos que, em vista da fraca proporção d'enxofre, estas polvoras davam pouco fumo.

Emfim, pouco mais ou menos na mesma época, experimentava-se em França um typo de polvora muito differente como composição da antiga polvora negra e offerecendo vantagens analogas ás polvoras chocolate, a *polvora BRUGÈRE de picrato d'ammoniaco*.

Esta polvora, inventada em 1869 pelo general BRUGÈRE (então tenente em Grenoble), era formada de partes sensivelmente iguaes de picrato d'amoniaco e de salitre. O inventor tinha reconhecido que, ao contrario dos outros picratos (picrato de potassa, e sobretudo picrato de ferro e picrato de chumbo), o picrato d'ammoniaco é pouco sensivel ao choque. Por outro lado, a sua energia é muito consideravel, de maneira que esta polvora dava velocidades balisticas muito superiores á polvora negra. Ao mesmo tempo produzia pouco fumo, deixava apenas fracos residuos, e não sujava de escorias as armas.

Sob todos os pontos de vista representava, pois, um progresso dos mais notaveis, não deixando de se classificar na categoria dos explosivos "brisantes,.. Apenas offerecia o inconveniente de ser bastante hygrometrica. Por mais animadoras que tivessem sido as experiencias, foram suspensas depois da descoberta da polvora B.

Em summa, tinha-se chegado assim, pouco e pouco, em busca da progressividade a resultados muito apreciaveis; mas no emtanto muito inferiores aos que se deviam realizar, alguns annos mais tarde, com as polvoras colloidaes progressivas.

Os diversos artificios imaginados tinham permittido retardar á vontade a rapidez inicial de combustão; mas não, como falsamente se pretendia, realisar a combustão por camadas parallelas.

Isto explica-se porque este modo de combustão não poderia ser realizado senão com materias compactas, em que não existissem póros. Chegar-se-hia, pois, a esse resultado com a condição de empregar uma compressão bastante. Mas, para assegurar a combustão n'um tempo sufficientemente curto, seria preciso comprimir a polvora em placas d'alguns millimetros d'espessura.

Ora, se é facil faze-lo com as substancias colloidaes, que se podem laminar á maneira de massas alimenticias ou de pasta de papel, não é isso possivel com as substancias amorphas ou crystallisadas que entram na composição das antigas polvoras negras; laminas d'este genero seriam muito frageis e muito friaveis.

Não deixa de resultar do que foi exposto que o fim a attingir e os processos theoreticos a empregar para tornar as polvoras progressivas tivessem sido notados pelos balisticos; apenas os meios d'execução tinham falhado.

Deviam ser achados só mais tarde, quando os antigos explosivos mineraes fossem substituidos pelos modernos explosivos organicos.

V

Os explosivos organicos nitrados; a sua invenção, os seus primeiros desenvolvimentos

Foi só quando se introduziram na prática os explosivos organicos que se conseguiu resolver o problema da progressividade: a chimica organica, que é uma conquista do seculo XIX, offereceu, com effeito, aos investigadores uma escala de compostos mais rica e mais variada que a chimica mineral.

Até ao seculo XIX houve, por assim dizer, apenas um

explosivo: a polvora negra. No decorrer dos ultimos cincoenta annos, preconisaram-se e experimentaram-se centenas de explosivos organicos.

Entre estes diversos typos de explosivos, dois apenas alcançaram uma grande extensão prática para as polvoras de tiro (as unicas de que me occupo aqui): os compostos de *nitrocellulose* e os compostos de *nitroglycerina*. Apareceram quasi ao mesmo tempo, cerca do anno de 1846.

O estudo d'estes explosivos organicos foi especialmente aprofundado n'esta época no laboratorio do chimico francez PELOUZE, graças ás suas proprias investigações e ás dos seus discipulos. PELOUZE, que veiu a ser mais tarde director da Casa da Moeda de Paris, e que cedo se tinha revelado por bellos trabalhos sobre os acidos pyrogenados, adquiriu na qualidade de chimico consultor da poderosa Sociedade de Saint-Gobain uma grande experiencia industrial. Tinha installado, n'uma rua do velho Paris que conduz a Pont-Neuf, rue Dauphine, na esquina da rua de Nesles, um laboratorio particular, onde se formaram alguns chimicos que haviam de tornar-se notaveis no mundo scientifico.

Foi lá que trabalharam SOBRERO, FLORÈS DOMONTE, LOUIS MÉNARD.

Foi ahi que MARCELIN BERTHELOT fez as suas primeiras investigações pessoaes ao lado de AIMÉ GIRARD e de DAVANNE. Os homens d'esta geração desapareceram uns apoz outros no tumulo. Da phalange, que se comprimia cheia d'ardor em torno de PELOUZE, resta hoje apenas um unico sobrevivente: é o veneravel presidente honorario da Sociedade Franceza de Photographia, DAVANNE. Elle mesmo, ha poucos annos, evocava estas recordações de juventude em algumas linhas, que peço licença para citar aqui: "Oh! este pequeno laboratorio da rua Dauphine! Lembro-me d'elle como se fosse hontem. Trabalhávamos, AIMÉ GIRARD e eu, n'um quarto de primeiro andar. Por cima de nós estava MARCELIN BERTHELOT. Os nossos quartos communicavam por meio d'uma escada em caracol, no centro do qual passava o tubo de folha de ferro do fogão que nos aquecia. Se desejavamos alguma explicação, batiamos no tecto. BERTHELOT descia com giz na mão; sabiamos que tinha sempre resposta para tudo. Escrevia com giz as formulas no tubo da escada, que fazia o pa-

pel da louza; quando a formula era comprida, enrolava-se em espiral e nós subiamos atraz d'ella até ao andar superior,,.

Foi n'este laboratorio que se descobriram, em 1846, dois factos fundamentaes: a *gelatinisação da cellulose nitrada* na mistura alcool-ether, que é a base das polvoras sem fumo modernas; e a *nitroglycerina*, que é o elemento activo da dynamite.

A nitrocellulose tinha sido descoberta em 1833 por BRACONNOT. Este chimico tinha constatado que, atacando pelo acido nitrico o amido ou as fibras lenhosas, isto é, a cellulose da madeira, obtinha um producto muito inflammavel, ardendo sem residuo, a que elle chamava *xylويدina*. Não lhe reconheceu a natureza, e julgou que era um corpo muito oxydado.

Em 1838, PELOUZE recommençou o seu estudo e reconheceu que se tratava d'etheres nitricos de cellulose, que se podem obter igualmente a partir do algodão; mas não pensou em utilizal-os como explosivos. Pela mesma occasião, DUMAS via que o papel humedecido no acido nitrico (papel bengala dos fogueteiros) ardia com grande chamma n'uma fracção de segundo, e propunha-o para a confecção dos cartuchos d'artilharia.

Foi em 1846 que o chimico suiso SCHÖNBEIN teve a ideia de propor o algodão-polvora, que não é mais do que cellulose nitrada quasi pura, para substituir a antiga polvora negra. Estudou com cuidado a sua preparação pela immersão do algodão em misturas d'acidos nitrico e sulfurico. Mas, commettendo o mesmo erro que BRACONNOT, SCHÖNBEIN julgava primeiro tratar simplesmente de corpos muito oxydados; provou, porém, por multiplos ensaios, a efficacia do algodão-polvora para a propulsão dos projecteis.

Estas descobertas tiveram echo enorme. Chegou-se a asseverar que se poderia substituir, quasi immediatamente, a antiga polvora negra pelo novo explosivo. Este parecia tão facil de preparar! Com fragmentos de papel molhados no acido nitrico e seccos, obtinham-se resultados excellentes nas pistolas e nas espingardas. Basta lêr os *Comptes rendus* da Academia das Sciencias de 1846 para ahi encontrar quasi todos os mezes a descripção d'experiencias d'este genero. O fabrico dos explosivos parecia estar ao alcance de todos. Em breve foi preciso moderar o entusiasmo. O emprego balistico da nitrocellulose

devia exigir muito mais tempo, pois foi apenas realizado em 1887, isto é, mais de quarenta annos depois.

PELOUZE, retomando o estudo chimico da xyloidina, descobriu um facto importante: é que o ataque das fibras de madeira ou d'algodão pelo acido nitrico não dá um producto unico, mas que existem differentes celluloses mais ou menos fortemente nitradas.

Em razão da sua origem, estes explosivos receberam então o nome de *pyroxylos*, sob o qual são muitas vezes designados ainda hoje.

No laboratorio de PELOUZE trabalhava n'esta occasião um joven chimico, LOUIS MÉNARD, um dos espiritos mais variados do seculo XIX. Pintor, philosopho, poeta, erudito, amigo de BAUDELAIRE, de LECONTE de LISLE, de BERTHELOT, de REXAN. LOUIS MÉNARD teve successivamente as mais diversas occupações, e em todas ellas deu provas d'uma alta originalidade. N'uma nota publicada em collaboração com FLORES DOMONTE e apresentada no dia 7 de Dezembro de 1846 á Academia das Sciencias, constatou que o algodão-polvora era insolúvel no ether ou no alcool, mas solúvel n'uma mistura d'ether e d'alcool, sob a fórma d'uma mucilagem espessa, de aspecto gommoso. Este producto recebeu em seguida, sob o nome de *collodio*, numerosas applicações, principalmente em cirurgia e photographia.

Assim foi achado o processo de *gelatinisação* do algodão-polvora, que havia de permittir mais tarde o fabrico das polvoras sem fumo.

Alguns mezes depois, em 8 de Março de 1847, MÉNARD fazia conhecer a constituição do collodio e designava-lhe a formula d'um algodão medianamente nitrado, ao mesmo tempo que indicava que os algodões fortemente nitrados eram insolúveis na mistura alcool-ether. N'esta mesma nota, descrevia a nitromannite crystallizada, um dos mais poderosos explosivos que se conhece. Segundo VIEILLE, a nitromannite, fortemente comprimida, forneceria uma polvora sem fumo superior mesmo ás nossas polvoras actuaes; mas a sua sensibilidade ao choque e o seu preço elevado impediram até aqui o seu emprego.

Na mesma época, isto é, durante o anno de 1846, o chimico italiano ASCANIO SOBRERO, que trabalhava no laboratorio de PELOUZE, descobriu a nitroglycerina. De regresso a Turim,

dava a ultima mão á sua descoberta, e fazia-a conhecer por uma carta dirigida a PELOUZE, que este communicou ao mundo scientifico.

Assim, em 1846, os corpos fundamentaes das duas grandes séries d'explosivos modernos — nitrocellulose e nitroglycerina — eram conhecidos.

O que mostra a differença entre a descoberta scientifica e a realisação prática é o tempo que foi preciso para pôr em prática definitivamente as duas invenções.

Para a nitroglycerina, foram precisos 21 annos; pois que foi só em 1867 que NOBEL tirou a patente da *dynamite*. Para os algodões-polvoras, tornaram-se precisos cerca de 42 annos; foi em 1885 que VIEILLE inventou a *polvora B*.

As difficuldades que se oppozeram primeiro á utilização prática da nitroglycerina e do algodão-polvora foram da mesma ordem; dependiam da instabilidade dos productos, que produziu umas apoz outras successiveis e terriveis catastrophes.

Sem se deixar desanimar por estas explosões, NOBEL soube triumphar, com uma energia indomavel, de todos os obstaculos que encontrou.

Embora SOBRERO tivesse reconhecido o extraordinario poder explosivo da nitroglycerina pelo choque, este corpo ficou a principio sem applicação n'este dominio, porque não detona por meio do processo classico sómente empregado até ali para a polvora negra (inflamação por meio de uma mecha accesa). Coube a NOBEL achar o meio de fazer detonar a nitroglycerina por meio de uma capsula de fulminato: primeira descoberta essencial, applicavel egualmente a outros explosivos. NOBEL descobriu em seguida a maneira de attenuar a sensibilidade ao choque da nitroglycerina pela mistura com substancias inertes e principalmente com areia siliciosa: creou assim a *dynamite*; foi a sua segunda descoberta fundamental.

Um pouco mais tarde, substituiu este primeiro modelo de dynamite pelas dynamites-gommas, que são quasi só empregadas hoje; nas *dynamites-gommas* ou *gelatinas explosivas*, a nitroglycerina é gelatinizada pela addição de algumas centesimas de algodão-collodio; mas a nitroglycerina e a dynamite, que prestam serviços inapreciaveis nas minas e pedreiras, são explosivos "brisantes", que não conveem para as armas de fogo.

Os chimicos dedicados á investigação d'uma polvora balística, susceptivel de substituir a polvora negra, voltaram-se então para o algodão-polvora; mas as experiencias feitas n'este sentido fracassaram muitas vezes; o algodão-polvora causou, pela sua instabilidade, accidentes terriveis. Successivamente, se viram saltar as polvorarias de Faversham (1847), na Inglaterra; do Bouchet e de Vincennes, na França (1848); de Siemering (1862) e de Wiener-Neustadt (1865), na Austria.

O fabrico do explosivo foi então abandonado, mesmo na Austria, onde, sob a direcção de VAN LENCK, tinha continuado até mais tarde do que nos outros paizes.

O novo producto ia ser abandonado, quando ABEL conseguiu na Inglaterra obter um corpo estavel, aperfeiçoando a technica do fabrico (pulpagem e divisão extrema do algodão, de maneira a supprimir as "pelotes," susceptiveis de se tornarem ulteriormente centros de decomposição chimica, limpeza minuciosa, compressão á prensa hydraulica, etc.). Desde então, o algodão-polvora ficou sendo o explosivo "brisante," por excellencia: serve para a carga dos torpedos; presta os mesmos serviços que a dynamite, mas não pôde fazer concorrência a esta na industria, por causa do seu preço mais elevado. A nitroglycerina, effectivamente, prepara-se muito facilmente por meio da glycerina, que a industria fornece em grande quantidade, como sub-producto da industria dos sabões.

Quanto ás tentativas de applicação do algodão-polvora nas armas, a despeito das esperanças concebidas em 1846, foram a principio pouco felizes; não se conseguiu tornar o algodão-polvora progressivo, apesar dos variados processos preconizados por VAN LENCK (adição de carbonatos alcalinos, silicatisação do algodão, entrelaçamento dos fios em tranças, etc.); o explosivo ficava "brisante," e, de tempos a tempos, fazia voar em estilhaços as espingardas ou os canhões. Assim o emprego balístico do algodão-polvora foi abandonado pouco e pouco.

VI

A commissão das substancias explosivas; invenção da polvora B

Só devia ser retomado muito mais tarde, depois de 1870, este estudo balístico do algodão-polvora. Ahí onde o empirismo,

mesmo dos mais habéis especialistas, tinha fracassado, uma série de experiencias, conduzidas com uma constancia e methodo impeccaveis, ia, enfim, trazer a solução tão procurada.

Em consequencia da guerra franco-allema, fez-se um grande esforço em França para melhorar as nossas polvoras. Foi o papel da *Commissão de substancias explosivas*, em que, sob a presidencia de MARCELIN BERTHELOT, trabalharam balisticos, chimicos, theoreticos e experimentadores de primeira ordem, taes como, sem duvida, nunca em parte alguma se viram reunidos. Os seus trabalhos, publicados em grande parte no *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, formam um dos mais bellos monumentos de que se pôde orgulhar a sciencia franceza (¹). Balisticos, como o general SÉBERT, aprofundavam o estudo das trajetorias dos projecteis e inventavam apparatus de medida, obras primas de precisão mecanica; physico-mathematicos, como SARRAU, acharam as formulas que permitem, dados o calibre da arma e o peso do projectil, determinar as disposições interiores e os typos de polvoras a adoptar para obter uma velocidade inicial e uma pressão maxima fixadas antecipadamente. MARCELIN BERTHELOT estabelecia as bases do calculo da energia das materias explosivas, segundo os seus calores de formação e os dos seus productos de decomposição. O conjuncto das determinações contidas na sua grande obra *Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie*, transformava em sciencia racional um ramo do saber até ahi empirico e fornecia as formulas e os dados experimentaes necessarios para calcular *à priori* o poder dos explosivos novos, segundo a sua formula de constituição chimica. Ao mesmo tempo descobria e aprofundava, em collaboração com VIEILLE, o phenomeno da onda explosiva.

Os calculos de BERTHELOT demonstraram duma maneira decisiva a superioridade energetica dos explosivos nitro-organi-

(¹) Acha-se um resumo muito claro dos resultados essenciaes d'estas pesquisas, assim como da technica empregada no fabrico das polvoras actuaes sem fumo, em diversos artigos da *Grande Encyclopédie*, e principalmente nos artigos *Balistique*, *Cellulose*, *Explosif* e *Poudre*. Este ultimo artigo é devido ao Sr. BARBAL, inspector geral das polvoras e salitres. Consultar-se-ha igualmente com fructo sobre este assumpto o artigo: *Explosifs*, de M. G. DE BECHI, no segundo Supplemento do Diccionario de Chimica de WURTZ. Enfim, entre os tratados geraes, convem citar particularmente: M. BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie*; O. GUTTMANN, *Die Industrie der Explosivstoffe*; e DANIEL, *Dictionnaire des matières explosives*.

cos sobre as antigas polvoras negras, e provavam que a energia do acido nitrico, que é a base do poder d'uns como das outras, é conservada nos explosivos organicos n'uma proporção dupla da que subsiste na polvora negra. Assim, cerca de 1875, BERTHELOT não hesitava em annunciar que a polvora negra estava destinada a desaparecer em breve espaço, e a ter a sorte do fogo greguez. Esta asserção podia parecer audaciosa, em presença dos insuccessos repetidos das tentativas anteriores; foi contestada, com uma extrema vivacidade, n'uma discussão publica, por um dos mais celebres representantes da antiga escola balística, o general MORIN.

Entretanto, esta prophécia não tardou a verificar-se.

Em busca d'uma polvora progressiva, a Commissão propoz-se primeiro verificar se, conforme ás ideias de PIOBERT, a combustão sob pressão tinha logar como ao ar livre, isto é, por camadas concentricas parallelas á superficie dos grãos. Esta theoria não deixava de levantar sérias difficuldades, e parecia surprehendente que a combustão podesse ser completa durante o tempo muito curto empregado pela bala ou o obus em percorrer a alma da espingarda ou do canhão. Para responder a esta objecção, tinha-se admittido que a rapidez de combustão augmentava com a pressão; mas, segundo uns, este augmento tinha logar em razão da potencia $\frac{1}{2}$ da pressão, segundo outros em razão da potencia 1.

Estes resultados eram, como se vê, assaz discordantes. Alguns dos mais habéis experimentadores da Commissão dedicaram-se a elucidar estas divergencias. Successivamente CASTAN, SÉBERT e HUGONOT, SARRAU, ROUX, VIEILLE, retomaram o estudo da influencia da pressão sobre a velocidade da combustão. O resultado das suas investigações foi mostrar claramente que as polvoras negras sob pressão não ardem por camadas parallelas. Em realidade, comportam-se como massas porosas que se desagregam desde os primeiros momentos da combustão em grãos mais pequenos. Quando os grãos grandes são constituídos pela agglomeração de pequenos grãos quasi seccos, sob pressão moderada, e é o que se dá nas polvoras chocolate, é a velocidade d'estes grãos elementares que regula o phenomeno.

A combustão por camadas parallelas só se encontra nas materias compactas, não porosas. Quando, por meio de pressões

de 3.600 kg. por centimetro quadrado, se chega a transformar a polvora negra em agglomeradas de densidade visinha de 1,9 (a densidade maxima das variedades habituaes não ultrapassa 1,78) a combustão, como reconheceu VIEILLE, faz-se por camadas concentricas; comtudo, a sua velocidade augmenta sómente com a potencia $\frac{1}{3}$ da pressão para as polvoras negras, $\frac{1}{4}$ para as polvoras pardas, isto é, menos depressa do que se julgava. Portanto, para permittir á polvora arder inteiramente antes da expulsão do projectil pela arma, seria preciso fabricar, ou grãos muito pequenos, cuja inflamação seria muito difficil, ou laminas delgadas, irrealisaveis com os constituintes da polvora negra; mas, pelo contrario, possiveis com as materias organicas colloidaes, cuja estructura compacta e desprovida de poros o assegura bem a combustão por camadas parallelas.

As investigações de VIEILLE, continuadas com uma sagacidade e um espirito inventivo muito notaveis, chegaram finalmente á descoberta d'um processo pratico de gelatinisação de nitrocellulose, e á invenção da polvora B, isto é, da primeira polvora progressiva moderna sem fumo, que foi o prototypo de todas as que posteriormente se imaginaram.

VII

As nitroceliuloses; o algodão-polvora

A materia prima da polvora B, como das outras polvoras balisticas modernas sem fumo, é a cellulose nitrada ou nitrocellulose.

A cellulose é um dos mais importantes hydratos de carbono naturaes. Designam-se sob o nome de *hydratos de carbono* principios ternarios muito espalhados no mundo vegetal, e na constituição dos quaes o hydrogenio e o oxygenio se acham associados nas mesmas relações que na agua. A sua formula geral póde, pois, escrever-se $C^p(H^2O)^q$. N'um grande numero de hydratos de carbono é $p=q$. Tal é o caso do mais simples d'entre elles: o aldehydo formico CH^2O , que se pode considerar como a origem

de todos os outros, que d'elle derivam por condensação e des-hydratação. Tal é ainda o caso de certos assucares importantes, como a glucose (assucar d'uva) e a levulose (assucar de fructos) $C^6(H^2O)^6$.

Em outros compostos o numero de atomos de carbono é superior ao das moleculas d'agua; é o que se dá com o assucar de canna ou *saccharose* $C^{12}(H^2O)^{11}$, formado pela união d'uma molecula de glucose com uma molecula de levulose com eliminação d'uma molecula d'agua. Tal é ainda o caso do *amido*, que tem por formula $[C^6(H^2O)^5]^n$. O expoente n indica o grau de polymerisação, que é mal conhecido, mas parece elevado.

Tal é ainda o caso da *cellulose* $[C^6(H^2O)^5]^n$ ou $(C^6H^{10}O^5)^n$. Aqui tambem é provavelmente elevado o grão de polymerisação n . Entretanto podem-se representar d'uma maneira satisfactoria a maior parte dos factos da historia chimica das celluloses admit-tindo $n=4$; e, sem ligar muito valor a esta formula, é muitas vezes commodo escrever, para mais precisão, a formula de cel-lulose $C^{24}H^{40}O^{20}$.

A cellulose fórma a maior parte dos tecidos das plantas. Constitue as paredes das cellulas novas e das fibras de todos os vegetaes. Quando as plantas crescem, vem-se-lhe ajuntar peque-nas quantidades de materias incrustantes, azotadas, pecticas, assim como substancias mineraes que lhes dão mais rigidez; o seu conjuncto constitue a *madeira* ou *lenhoso*. O esqueleto das plantas é, pois, formado principalmente de cellulose, o que indica desde logo que este corpo tem uma estabilidade e uma resisten-cia assaz grandes aos agentes d'alteração, quer d'ordem biolo-gica, quer d'ordem chimica.

A cellulose—ou antes as celluloses, porque não parece que ella seja uma especie chimica definida, mas antes constitua uma familia de corpos—teem este character commum de ser inatacaveis pelos acidos e pelos alcalis diluidos e quentes.

Entretanto, em presença d'agua, os acidos transformam a cellulose em *hydrocellulose*, substancia mais oxydavel e altera-vel pelo calor que o producto primitivo. Os oxydantes podem-na transformar parcialmente em *oxycellulose*.

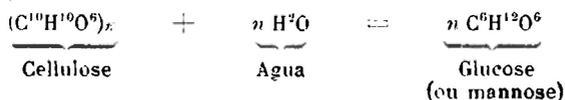
E' com a cellulose vegetal em fibras que se fabricam os tecidos de linho, de canhamo, de algodão, assim como o papel. A sua importancia industrial é, pois, enorme.

Na maior parte das plantas, e principalmente no linho, no canhamo e sobretudo na madeira das arvores, a cellulose está misturada com diversas materias, que é preciso começar por separar para se obter a cellulose pura.

A fibra de algodão offerece esta particularidade notavel: a cellulose acha-se ahi no estado quasi puro, sem addição de materias incrustantes estranhas; existe no fructo no momento da maturação, sob a fórmula d'uma massa filamentosa que circunda a semente.

A medula de sabugueiro é igualmente cellulose quasi pura; assim o são tambem o trapo e a roupa velha de linho, que foi muitas vezes lavada.

A cellulose é classificada chimicamente na categoria dos *polysaccharides*. Tem laços estreitos com os assucares; e por hydrolyse é susceptivel de se transformar em glucose. Uma molecula de cellulose, fixando n moleculas d'agua, dá n moleculas de glucose ou de mannose, assucar isomero da glucose:

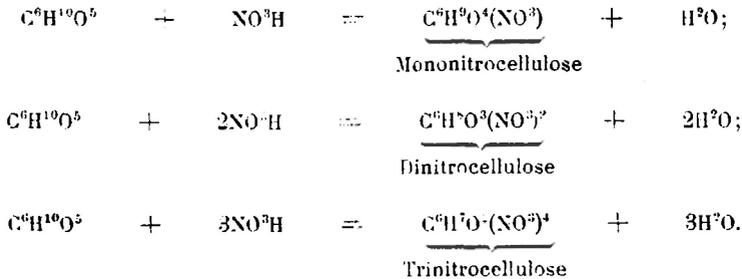


A cellulose possui, como a glucose, um certo numero de funcções alcoolicas, susceptiveis de serem etherificadas. A etherificação é o processo chimico pelo qual um alcool se une a um acido, dando um ether com eliminção d'agua:



Conhecem-se assim os ethers aceticos, estearicos, etc., da cellulose. Mas os mais importantes são os ethers formados com o acido nitrico NO^3H .

A formula da cellulose $C^6H^{10}O^5$, escripta suppondo o grau de polymerisação igual a 1, contem 3 funcções alcoolicas susceptiveis d'etherificação. Sendo assim, existiriam sómente trez nitrocelluloses:

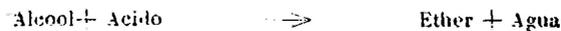


Na realidade existe um numero muito maior de nitrocelluloses, e BERTHELOT demonstrou que, para representar com alguma precisão os factos, era necessario quadruplicar a formula da cellulose, o que se reduz a admittir que o grau de polymerisação é igual a 4. Conclue-se, então, que haverá 12 nitrocelluloses, entre as quaes se acham principalmente os trez compostos seguintes:



O primeiro d'estes compostos corresponde á antiga mononitrocellulose: é o typo das celluloses fracamente nitradas (*algodões friaveis*, que não teem applicações industriaes). O segundo corresponde á antiga dinitrocellulose: é o typo das celluloses regularmente nitradas (*algodões-collodios*, empregados na photographia, na medicina, na industria da seda artificial, etc.). O ultimo corresponde á antiga trinitrocellulose, e representaria a cellulose no seu maximo de nitração.

As celluloses nitradas foram obtidas primeiro, mergulhando o algodão no acido azotico. Mas assim, só se obteem os graus inferiores de nitração. Isto resulta de ser a reacção da *etherificação*, que se póde exprimir pelo processo:



balançada com a reacção antagonista, á qual se dá o nome de *saponificação* (porque é realisada na preparação dos sabões á custa dos corpos gordos, que são ethers da glicerina):

Ether + Agua



Alcool + Acido

Ora, na realidade, como mostrou MARCELIN BERTHELOT nas suas investigações classicas sobre os equilibrios chimicos e sobre a etherificação, as duas reacções inversas tendem a produzir-se simultaneamente, e estabelecem-se entre ellas equilibrios variaveis com a temperatura e a concentração. Em especial, quanto mais se augmenta a quantidade d'agua, mais se tende a favorecer a saponificação. Assim se explica que, originando a acção do alcool sobre o acido, como resulta das formulas escriptas mais acima, um ether e agua, — a agua produzida tenda a limitar automaticamente a reacção e a impedir que a etherificação continue. Portanto, favorecer-se-ha esta, como se reconheceu ha muito tempo, ajuntando ao acido inicial um deshydratante, que retirará a agua do campo da reacção. Tal é o papel essencial do acido sulfurico.

Podem-se diminuir as irregularidades produzidas pela variação do teôr em agua no decorrer da operação mergulhando o algodão n'um grande excesso de mistura nitrante; não é tanto, com effeito, a concentração inicial que importa para a obtenção do producto final, como a que se estabelece durante a operação.

Sobre este assumpto devem-se investigações methodicas a VIEILLE, que poz em prática dois methodos de nitração. O primeiro consiste em empregar o acido nitrico puro, em diversos graus de concentração e á temperatura de 11 graus, e a immergir 3 g. de algodão em 100 a 150 vezes o seu peso de acido, de maneira que o titulo do banho fique constante durante a immersão. O segundo methodo de nitração consiste no emprego de misturas formadas de acido sulfurico ordinario (de densidade 1,832) e de acido azotico ordinario (de densidade 1,316), dos quaes se fazem variar as proporções desde 3 volumes de acido sulfurico para 1 volume de acido nitrico até volumes eguaes dos dois acidos.

O grau de nitração do algodão era determinado pelo teôr em azoto, deduzido do desprendimento d'oxydo azotico (bioxydo de azoto NO), obtido pelo methodo de SCHLOESING para o doseamento do acido azotico nos nitratos, e modificado pelo auctor em vista da sua applicação nos explosivos. VIEILLE reconheceu assim que se produzem saltos bruscos de nitração, correspondendo a com-

postos chimicos definidos, cuja formula resulta da comparação dos desprendimentos d'azoto observados com os desprendimentos theoricos. Eis a tabella dos resultados obtidos:

	Desprendimento de bioxydo d'azoto em centimetros cubicos para 1 gr. de materia	
	Theoria	Experiencia
<i>Algodão-polvora</i>		
Cellulose endecanitrica	214	215
Cellulose decanitrica	208	—
<i>Algodão-collodio</i>		
Cellulose enneanitrica	190	192
Cellulose octonitrica	177	182
<i>Algodão-friavel</i>		
Cellulose heptanitrica	162	164
Cellulose hexanitrica	146	143
Cellulose pentanitrica	128	132
Cellulose tetranitrica	108	109

Comtudo, na prática, consegue-se difficilmente isolar graus de nitração definidos: a cellulose é um corpo tão complexo que não se obtem senão misturas das diversas especies chimicas indicadas mais acima, misturas que correspondem a uma variação continua da cifra d'azoto. É o que demonstraram, desde 1895, as investigações publicadas por BRULEY no *Mémorial des Poudres et Salpêtres*.

É tambem para notar que nunca se pôde attingir o maximum de nitração previsto pela theoria. A nitração do algodão pela mistura — acido nitrico-acido sulfurico — não permite ultrapassar a cellulose endecanitrica $C^{24}H^{29}O^9(NO^3)^{11}$. Entretanto, substituindo o acido sulfurico pelo acido phosphorico, que é um deshydratante ainda mais energico, chega-se mais perto da cellulose dodecanitrica, sem comtudo lá chegar.

D'uma maneira geral, os algodões-collodios são soluveis na mistura ether-alcool, emquanto que os algodões-polvoras são insolueis n'essa mistura. Comtudo esta distincção não é tão absoluta como se julgou durante muito tempo. A solubilidade não depende sómente da cifra de azoto, mas tambem do modo de fabrico. No decorrer d'estes ultimos annos, chegaram-se a fabricar, em diversas partes, collodios soluveis com alto teor d'azoto (muitas vezes designados sob o nome de *pyrocollodios*).

Na mesma ordem d'ideias, é mister assignalar que se o papel essencial do acido sulfurico é d'um deshydratante, que permite obter um grau de nitração determinado, a sua acção é mais complexa, e influe egualmente sobre as propriedades do producto final e principalmente sobre a sua solubilidade e viscosidade.

Concebe-se a complexidade do problema, se pensarmos que no fabrico das polvoras não só se procura realizar o grau de nitração mais elevado, que corresponde á maior força explosiva, mas que importa ainda terem os productos certas qualidades physico-chimicas determinadas: solubilidade no dissolvente empregado, permittindo uma boa gelatinisação; viscosidade sufficiente para permittir a laminação em camadas delgadas ou a passagem pela fieira, e o fabrico de fios ou de tubos de diametros determinados, etc.

A experiencia ensinou pouco e pouco a constituir as misturas de acido nitrico e sulfurico em proporções determinadas, a regular a sua quantidade com relação á do algodão, a temperatura e a duração da reacção, etc., de maneira a obter finalmente os diversos algodões nitrados.

É assim que, para realizar o *algodão-collodio* empregado em pharmacia ou em photographia, cuja composição é pouco mais ou menos a da *cellulose octonitrica*, mergulham-se por pequenas porções 55 g. d'algodão cardado secco n'uma mistura, resfriada a cerca de 20 graus, de 100 g. de acido sulfurico monohidratado e 400 g. de acido nitrico de densidade 1,38. Passadas vinte e quatro horas, espreme-se entre varetas de vidro, lava-se em agua abundante, e secca-se ao ar livre. Este composto é insolúvel no alcool assim como no ether, mas solúvel no ether addicionado d'um terço do seu peso d'alcool; obtem-se assim uma solução viscosa, que é o *collodio* de LOUIS MÉNARD. Deitada em camada delgada sobre uma superficie plana, evapora-se, deixando uma delgada pellicula, á qual se dá elasticidade pela addição d'um pouco de glycerina ou de oleo de ricino; sob esta fórma, o collodio é empregado na cirurgia para cobrir os golpes e as feridas com uma especie de epiderme artificial. Addicionada de saes de prata, a pellicula de collodio foi muito tempo empregada na photographia. O collodio póde egualmente servir para constituir filtros muito perfeitos e muito bem estudados n'estes ultimos tempos por GRENET,

director da Sociedade dos filtros CHAMBERLAND. Emfim, o colloidio espesso, passado sob pressão atravez d'uma fieira estreita, fornece um fio fino, que tem o aspecto brilhante e algumas das propriedades da seda; os fios são em seguida desnitrados em banhos reductores mornos, por meio do acido nitrico diluido ou do sulfureto d'ammonio; tornam-se assim não explosivos; emfim, podem-se tornar incombustiveis por immersão n'um banho de phosphato d'ammonio e tingir com os corantes habituaes; — é n'isto que consiste a *seda artificial*, imaginada em 1887 por DE CHARDONNET e cujo fabrico tomou uma grandissima extensão.

Para preparar o *algodão-polvora (fulmi-algodão)*, empregado como explosivo, prepara-se uma mistura de 1 volume de acido nitrico fumante e 3 volumes de acido sulfurico concentrado; deixa-se resfriar; mergulha-se ahi o algodão cardado durante tempo relativamente longo, podendo attingir trez horas, tendo o cuidado de operar com um grande excesso de liquido; enxuga-se, lava-se com agua, secca-se. O producto obtido é sobretudo formado de *cellulose endecanitrica*:



O algodão-polvora tem o aspecto d'algodão, mas é mais aspero ao tacto; incendeia-se a cerca de 120 graus e arde muito rapidamente sem deixar residuo, dando os gazes — acido carbonico, oxydo de carbono, azoto e vapor d'agua; a combustão é ainda mais rapida e adquire caracter explosivo, sobretudo com o algodão-polvora comprimido, quando se faz detonar pelo fulminato de mercurio.

Com misturas de acido nitrico e de acido sulfurico em proporções differentes, obter-se-hiam os outros algodões nitrados. A nitração do algodão é uma operação delicada e regulada nos seus menores detalhes nas fabricas de polvora, quanto á escolha das materias e á marcha das operações.

A experiencia dos fabricantes das polvoras levou-os a constatar que, na preparação do algodão-polvora, o teôr em agua da mistura desempenha um papel capital, e mais importante mesmo do que o teôr em acido nitrico ou sulfurico. Variações de 2 % mudam completamente a qualidade do algodão-polvora; assim, por exemplo, uma nitração que se fazia bem n'uma dorna

inicial a 16 % d'agua tornava-se defeituosa desde que se chegava a 14 % d'agua.

Indiquemos, a titulo d'exemplo, pelo que respeita ás materias primas, que o Serviço das Polvoras e Salitres emprega o acido sulfurico a 66° B., contendo pelo menos 92,75 % de acido monohidratado; o residuo secco não deve exceder 0,0005 e o teor em ferro 0,0003. Além d'este acido, faz-se uso, para regenerar os banhos de nitração, do *oleum* a 20 % e do *oleum* a 70 % de anhydrido sulfurico (SO³).

O acido nitrico é fabricado nas polvorarias do Estado por meio de nitrato de soda contendo pelo menos 94 % de nitrato puro; ha, aliás, vantagem em exceder este teor; a maior parte das Sociedades d'explosivos exigem 95 % e vão até 97 %; este acido nitrico deve ser isento de acido sulfurico e não conter vapores nitrosos, que poderiam oxydar a cellulose.

Emfim o Serviço das Polvoras e Salitres utiliza dois typos principaes dos desperdicios d'algodão: o typo 1, constituido por desperdicios de fição, desengordurados pelo sulfureto de carbono, depois branqueados; o typo 2, constituido por desperdicios de algodão novo, não engordurados, e não branqueados. Emprega igualmente algodões novos (*Linters*); designam-se assim as fibras curtas do algodoeiro que ficaram sobre a semente, depois de se lhes tirarem as grandes fibras destinadas á industria da fição; estas pequenas fibras devem ser desengorduradas e branqueadas. Tem sido particularmente chamada a attenção, n'estes ultimos tempos, para a necessidade de proceder com precaução á desengorduração e ao branqueamento: operando brutalmente por meio dos oxydantes habituaes (hypochloritos ou permanganatos, etc.) corre-se effectivamente o risco de transformar parcialmente as celluloses em *oxycelluloses*, menos estaveis, e criar pontos fracos, que poderiam tornar-se ulteriormente origem de avarias nas polvoras. Qualquer que seja o cuidado com que se façam as lavagens superiores, mais valeria banir completamente os hypochloritos, porque os menores vestigios de chloro obstam a uma boa estabilisação.

Contentar-nos-hemos com estas breves indicações, e volta-remos, pelo que diz respeito á parte prática do fabrico do algodão-polvora (ensaios physicos e chimicos dos algodões, escolha, cardadura, córte, seccagem, ensaios dos acidos novos, regene-

ração dos ácidos usados, nitrificação, enxugo, lavagem, ebullicão, polpagem, lavagem e neutralisação, compressão, seccagem, etc.) ás obras technicas, e principalmente ás de DANIEL e de G. DE BÉCHI, citadas precedentemente, assim como aos trabalhos publicados no *Mémorial des Poudres et Salpêtres*. Achar-se-ha a descripção dos processos actualmente seguidos em França para o fabrico do algodão-polvora e da polvora B em dois artigos publicados em 1912, na *Technique moderne*, pelo Sr. FLORENTIN, ex-chimico do Laboratorio Central das Polvoras.

VII

Fabrico da polvora B

A polvora B differre essencialmente do algodão-polvora, que é o seu elemento activo, pelo seu estado physico-chimico, que é o estado colloidal; foi esta estrutura, como indicamos mais acima, que permittiu fazer desaparecer as propriedades "brisantes" do algodão-polvora, disciplinar-lhe, por assim dizer, a força temivel, e obter um explosivo progressivo sob o ponto de vista balistico. A descoberta de VIEILLE consistiu principalmente em achar um processo práctico de gelatinisação do algodão-polvora.

Indicámos que existe um grande numero de nitrocelluloses. Na prática, as fabricas de pólvora francezas preparam só dois typos de algodão-polvora, que se designam pelas iniciaes CP₁ e CP₂.

O CP₁ deve dar 205 a 215 cm.³ de bioxydo de azoto (oxydo azotico) por gramma. É, pois, intermedio, segundo a tabella apresentada mais acima, entre a cellulose decanitrica e a cellulose endecanitrica; contem cerca de 13 % de azoto.

O CP₂ deve dar 180 a 195 cm.³ de oxydo azotico por gramma; aproxima-se sensivelmente da cellulose enneanitrica; contem cerca de 12 % de azoto.

O CP₁ é insolúvel no ether-alcool a 56° B. (9 volumes de ether e 5 volumes d'alcool a 95 graus); o CP₂ é solúvel. Na prática uma pequena fracção do CP₁ é solúvel, e importa tomar isto em conta; porque no fabrico das polvoras é a proporção solúvel que serve de norma.

A polvora d'espingarda (BF) contem apenas 20 % de solúvel; as polvoras espessas de marinha (BM) conteem até 55 %; os typos medios conteem cerca de 33 % de solúvel.

Os algodões-polvoras são fabricados em França nas duas fabricas nacionaes d'Angoulême e de Moulin-Blanc, perto de Brest, que os entregam ás fabricas de polvora: Sevran-Livry, perto de Paris; le Ripault, perto de Tours; Saint-Médard, perto de Bordeus; le Pont-de-Buis, perto de Brest; e le Bouchet, perto de Paris. Esta ultima fabrica de polvora pertence ao serviço da artilharia. Em consequencia dos ultimos debates parlamentares, propõe-se tambem affectar especialmente uma polvoraria para a marinha.

Os algodões-polvora seccos seriam muito perigosos de transportar; porisso viajam no estado humido; conteem até 30 % d'agua; é n'este estado que são entregues ás fabricas de polvora, cujo primeiro cuidado é seccal-as. Consegue-se isto, quer deslocando a agua por meio d'alcool a 95 graus, em turbinas enxugadoras, quer por compressão na prensa hydraulica.

Em seguida começa a fabricação propriamente dita da polvora B, que comprehende trez operações successivas: amassamento, laminagem, seccagem.

1.º *Amassamento (Gelatinisação ou formação da massa)*. — Mistura-se o CP₁ e o CP₂ de maneira a ter a proporção de solúvel correspondente ao typo de polvora desejada. Ajunta-se a quantidade precisa d'ether a 75 graus e d'alcool a 95 graus; seja para 100 kg. de CP₂, cerca de 60 kg. d'alcool e 85 kg. d'ether. A quantidade de mistura ethero-alcoolica varia entre 130 e 160 kg., segundo a proporção de CP₂. Agita-se n'uma masseira durante um tempo variavel entre meia hora e hora e meia. Grande numero de fabricantes de polvora acham que esta duração é insufficiente e ganharia em ser muito mais prolongada. Chega-se assim a dissolver o CP₂ e a introduzir na solução o CP₁ insolúvel, de maneira que finalmente se obtem uma pasta emulsionada homogenea.

A parte mecanica do fabrico das polvoras colloidaes é copiada da das massas alimentares. Empregam-se os mesmos processos geraes e, por vezes, os mesmos aparelhos.

Foi assim, que no principio do fabrico da polvora B, em

França, se tinha adoptado pura e simplesmente para amassar o amassador CHAUDEL-PAGE, que tinha dado as suas provas para a massa do pão. E' um tambor no qual gira uma pá animada d'um duplo movimento de rotação e de translação.

Na Allemanha empregam-se os amassadores WERNER-PFLEIDERER. Amassam melhor, são mais poderosos, mais bem estudados e munidos de disposições para refrigeração e aquecimento que permitem fazer circular nos envolveros correntes de agua fria, de agua quente, ou de vapor. Empregam-se hoje igualmente em França apparatus d'este genero (1).

2.º *Laminação*. — A segunda operação consiste na laminação. Aqui, ainda, recorre-se a apparatus analogos aos que se usam no fabrico das massas ou do macarrão, que servem para cortar as massas quer em fitas, quer em cylindros cheios ou ôcos.

Na França e na Allemanha, em que se dá ás polvoras a fôrma de fitas chatas, servem prensas hydraulicas ou com parafuso, do typo vertical.

A espessura das laminas é variavel: proxima de 0,5 mm. para as polvoras d'espingarda, eleva-se a 3 mm., e mesmo mais, para as polvoras destinadas aos canhões de marinha.

A espessura do estiramento é, além d'isso, mais consideravel do que a espessura do producto final, porque estas polvoras com forte cifra de dissolvente (até 160 kg. de dissolvente por 100 kg. d'algodão, como se disse) contraem-se d'uma maneira variavel e por vezes de mais de 50 % durante a secagem. D'ahi resulta ser necessario estudar cuidadosamente o valor dos coefficients de contracção, para evitar as difficuldades ulteriores d'uma normalisação balistica, longa e delicada.

Cortam-se em seguida nas dimensões pretendidas, por meio de facas ou de cutelos, os productos obtidos.

Mencionemos aqui o facto, que, no decurso das observações sobre as alterações espontaneas das polvoras sobre as quaes foi particularmente attrahida a attenção no decorrer dos ultimos annos, se notou que a avaria começava frequentemente por aureolas no centro das quaes se acharam particulas de ferro.

(1) Vejam-se estes apparatus no *Curso elementar sobre substancias explosivas*, de J. M. OLIVEIRA SIMÕES: Lisboa, 1911. t. II, p. 356 e seguintes. — (*Nota da R.*)

Tambem se liga agora uma importancia especial, não só a afastar dos lotes de polvora os fios, arames de ferro, etc., sobretudo se estão enferrujados ou oxydados, mas ainda a eliminar o ferro do fabrico. É porisso que as sociedades particulares, taes como as sociedades NOBEL, que fabricam as polvoras de guerra de diversos governos estrangeiros, tendem a substituir as facas de bronze ás facas d'aço, empregadas ainda em França na polpagem dos algodões.

Na Inglaterra, em que se dá á polvora a fôrma de pequenas cordas (d'ahi o nome de *cordite*), usam-se apparatus analogos ás prensas d'estiramento e ás fieiras, empregadas para os metaes, taes como o chumbo. Accrescentemos que diversos paizes, ao lado da fôrma chata, adoptam para certas polvoras a fôrma de tubos ou cylindros ôcos, que apresenta certas vantagens balisticas, porque o augmento de superficie interna durante a combustão comprensa até certo ponto a diminuição de superficie externa.

As dimensões, a espessura e a fôrma das polvoras foram determinadas pelo calculo e pela experiencia, de maneira a obter uma rapidez de combustão desejada, e a attingir os effeitos balisticos desejados, segundo o comprimento e o calibre da arma. As polvoras d'espingarda teem geralmente, em França, a fôrma de laminas rectangulares, quadradas, de 0,5 mm. d'espessura e de 1 a 2 mm. de lado. Obteem-se por meio das machinas que servem para fazer as massas (fitas); as fitas que sahem das prensas são cortadas em tiras de 1,5 ou 2 mm. de largura, as tiras postas em feixes, depois cortadas.

As polvoras de canhão francezas apresentam-se sob a fôrma de tiras de 3 a 6 cm. de largura, de 1 a 3 dcm. de comprimento, e d'espessura crescente com o calibre. As polvoras espessas BM, para grandes canhões de marinha, teem 7 mm. d'espessura. Reunem-se estas tiras ou laminas em feixes que se collocam em "sachets," de tecidos combustiveis sem residuos, é que se reúnem em cartuchos.

As polvoras russas, analogas ás nossas, teem a fôrma de tubos ou tiras. É egualmente essa a fôrma das polvoras allemãs de nitroglycerina para canhões de grosso calibre.

As grossas polvoras americanas, que são, como as nossas, de typo de nitrocellulose pura, teem a fôrma de cylindros per-

furados com sete canaes parallellos ao eixo. Viu-se mais acima que os Estados-Unidos tinham adoptado, desde 1860, disposições d'este genero, para as suas polvoras prismaticas.

Emprehendeu-se ha alguns annos, na fabrica de Cologne-Rottweil, na Allemanha, o fabrico das polvoras d'espingarda com impregnação superficial, que se referem ao typo das antigas polvoras de nucleo, que indicámos a respeito da polvora negra.

O nucleo representa cerca de 95 % do peso do grão; a sua superficie é endurecida pela lustragem, com uma materia que a impregna. Empregou-se primeiro a camphora; substituiram-n'a pela centralite ou dimethyldiphenylurêa, que não é volatil. A combustão é retardada nos primeiros instantes, e conseguiu-se imprimir ás balas das espingardas de pequeno calibre (8 mm.) augmentos de velocidade de 100 m. O fabrico d'este typo de polvora d'espingarda faz-se hoje egualmente em França. N'esta mesma ordem d'ideias, convém assignalar trabalhos muito recentes, e extremamente interessantes, relativos ás polvoras de canhão analogas, devidas ao engenheiro em chefe BORGUIN: resulta d'aqui que o retardamento inicial da combustão bastaria para evitar as erosões das polvoras de nitroglycerina, conservando-lhes mais a vantagem do seu poder balistico.

3.º *Seccagem.* — A ultima operação consiste na seccagem, destinada a eliminar o excesso do solvente. É uma das operações mais delicadas, por causa do perigo de seccagem muito rapida da superficie exterior, determinando ahi a formação d'uma crosta e tornando quasi impossivel a eliminação do dissolvente nas partes centraes.

Na Allemanha faz-se a seccagem lenta ao ar livre, a uma temperatura moderada, que não altera a nitrocellulose. A seccagem póde levar, para as polvoras espessas, 2 a 3 mezes. Durante muito tempo usou-se o processo de mergulhar tambem em agua quente, mas elevando a temperatura com uma extrema lentidão; hoje renunciou-se a isso.

Nos Estados-Unidos, recorre-se igualmente a immersões, mas muito lentas e prolongadas.

Em França, para accelerar a operação, sobretudo nas polvoras de marinha espessas, depois d'uma estada na estufa a

50°, temperatura que parece já um pouco alta, procede-se a uma imersão brusca na agua quente a 80° e mesmo a 90°. Este processo foi objecto de criticas muito vivas, e que parecem justificadas, porque o que se ganha em tempo, perde-se em estabilidade. Depois da imersão a 80 ou 90°, prolongada algumas vezes durante 50 horas, uma polvora não é certamente a mesma que antes. A rapidez da imersão parece especialmente perigosa. Segundo o que se disse mais acima, está-se arriscado, procedendo assim, a saponificar a nitrocellulose, isto é, destruir o explosivo, realisando a operação inversa da etherificação que deu origem ao algodão-polvora. Porisso, desde 1897, segundo o relatório do general GAUDIN, director das Polvoras e Salitres (*Journal Officiel* de 14 de Novembro de 1911), a artilharia de terra reclamou a interdicção da molhagem a quente para as suas polvoras. É particularmente de lamentar que seja para as polvoras de marinha, isto é, para as que estão expostas a viagens nos paizes quentes, sob os tropicos, e a serem submettidas a causas d'alteração excepçionaes, que se tenha continuado a recorrer a este processo, perigoso para a estabilidade chimica. Embora haja n'isso algum inconveniente pratico, mais vale uma perda de tempo, do que uma perda de estabilidade.

Na opinião de especialistas competentes, o principal defeito das polvoras francezas — particularmente das polvoras espessas — é serem insufficientemente seccas. Segundo elles, uma polvora só está verdadeiramente acabada, quando já não contém mais que 2 a 3 % de productos volateis; as grossas polvoras de marinha franceza tem um teôr 2 a 3 vezes mais forte.

Taes são as phases do fabrico da polvora B, que é uma polvora de nitrocellulose pura. Indiquei que se empregava como solvente a mistura alcool-ether, que é um dissolvente incompleto, visto que o algodão-polvora não se dissolve n'elle, limitando-se o fabrico a incorporal-o ao algodão-collodio dissolvido. Esta mistura mecanica dos algodões soluveis e insoluveis traduz-se pelo aspecto rugoso das polvoras B.

Em certas variedades de polvoras de nitrocellulose fabricadas no estrangeiro, prefere-se empregar dissolventes completos, taes como o ether acetico e sobretudo a acetona. Estas polvoras distinguem-se das precedentes pelo seu aspecto liso. A quantidade de solvente necessario para o amassamento é bem

menor e pôde descer, com a acetona, ao terço sómente do peso do algodão, o que facilita a seccagem.

VIII

As polvoras balísticas de nitrocellulose e nitroglycerina

A segunda grande categoria de polvoras sem fumo é constituída pelas polvoras mixtas, com base de nitrocellulose e nitroglycerina: taes são as polvoras inglezas e italianas (*cordite, balistite, etc.*).

Foram inventadas por NOBEL, que teve a ideia de substituir os *solventes volateis inertes* (alcohol-ether, acetona, etc.), empregados até então para dissolver a nitrocellulose, por um solvente activo não volátil, a nitroglycerina, que fica incorporado no producto final, ao qual junta a sua propria actividade.

No processo primitivo de NOBEL para a obtenção da balistite, misturava-se uma parte de algodão-collodio com um excesso (6 a 8 partes) de nitroglycerina, mantendo uma temperatura de 6 a 8 graus. Para estabelecer melhor o contacto, fazia-se o vacuo; expulsava-se o excesso de nitroglycerina por meio d'uma prensa ou d'uma turbina. Triturava-se a massa e aquecia-se entre 60 e 80 graus, de fórmula a dissolver o algodão na nitroglycerina.

Este processo offerencia perigos, por causa do grande excesso de nitroglycerina a eliminar.

Opera-se muitas vezes hoje pelo processo LUNDHOLM e SAYERS, que consiste em incorporar o algodão-collodio e a nitroglycerina em presença d'um liquido não dissolvendo nem um nem outro; introduz-se o algodão, a 30 % d'agua, n'um recipiente contendo uma grande massa d'agua quente a 60°, mantém-se a massa no estado d'agitação por uma corrente d'ar comprimido e introduz-se ahi a nitroglycerina, no estado muito dividido, por meio d'um injector de ar comprimido.

Este processo deriva do que foi inventado em segundo logar por NOBEL e igualmente empregado hoje; é analogo em principio, mas com certas variantes d'execução, tanto no

que diz respeito á temperatura como á pulverisação da glycerina.

O fabrico da cordite é um pouco differente. Toma-se nitrocellulose que não contenha mais de 10 a 21 % de materia solúvel na mistura alcool-ether; incorpora-se-lhe a nitroglycerina por meio de um solvente commum aos dois corpos; fórma-se um colloide, que subsiste depois da evaporação do dissolvente.

As polvoras mixtas de nitrocellulose e nitroglycerina offercem uma grande homogeneidade e uma grande regularidade de fabrico. Vendo-as, fica-se admirado, á primeira vista, do seu aspecto exterior bem liso, da regularidade do seu calibre, que lembra o das peças metallicas trabalhadas ao torno. Esta regularidade de fabrico e a ausencia, no processo de gelatinisação, de productos volateis, sujeitos a evaporar-se pouco e pouco, uma vez terminada a polvora, assegura a estes explosivos uma notavel estabilidade balistica.

A estabilidade chimica é sensivelmente a mesma que a das polvoras de nitrocellulose, porque é este corpo que representa o elemento instavel, sendo a nitroglycerina estavel por si mesma. Além d'isso, a estabilidade chimica é, antes de tudo, uma questão de bom fabrico.

Além d'isso, estas polvoras são menos caras que as polvoras nitrocellulosicas puras, porque a nitroglycerina é um producto mais barato que o algodão-polvora.

Emfim, são mais poderosas, em razão da sua temperatura de combustão mais elevada.

Em compensação, e em consequencia d'esta ultima causa, as polvoras de nitroglycerina apresentam um grave inconveniente: são muito mais corrosivas e deterioram as armas.

Produzem-se sempre, effectivamente, entre a inflammação da carga e a evacuação do projectil, fugas de gaz quentes entre a cintura do obuz e as paredes do canhão. Este intervallo de tempo augmenta com o calibre, e acontece o mesmo com as erosões que d'ahi resultam. Além d'isso, a base das estrias é fortemente atacada. Os antigos canhões de 100 t. mal podiam dar cem tiros, com a polvora negra, sem ficarem deteriorados. As erosões diminuíram com as polvoras B, o que permite fazer os exercicios de tiro a plena carga. Pelo contrario, as primeiras polvoras mixtas, que continham até 50 % de nitroglycerina,

deterioravam os canhões no fim d'um pequeno numero de tiros: porisso diminuiu-se a quantidade de nitroglycerina e reduziu-se a cerca de 30 %, depois a 20 % e mesmo a menos. Assim se iam approximando pouco a pouco estas polvoras das polvoras de nitrocellulose.

As polvoras mixtas tem ainda o inconveniente de deixar exsudar, em certos casos, sob a influencia do frio, a nitroglycerina, que detona facilmente pelo choque.

A rapidez de combustão das polvoras colloidaes augmenta com a pressão, como a das polvoras negras, mas muito mais rapidamente; quanto ás polvoras de nitrocellulose, é proporcional á potencia $\frac{2}{3}$ de pressão; nas polvoras mixtas de nitroglycerina, á potencia $\frac{5}{6}$. Emquanto durante muito tempo a espessura das polvoras nitrocellulosicas não excedia 4 mm., a das polvoras a nitroglycerina era superior. Hoje sabe-se que se attingem 7 mm. para os grandes canhões de marinha com as primeiras; as segundas tem augmentado tambem.

A sua combustão desprende grandes quantidades de calor: 1.050 calorías para as polvoras de nitrocellulose; 1.300 calorías para as polvoras a 50 % de nitroglycerina. Esta maior quantidade de calor determina n'estas ultimas uma mais forte elevação de temperatura (o excesso póde attingir 800 graus) e tem como consequencia a erosão do metal.

Os exercitos e as marinhas das diversas grandes nações usam, umas as polvoras balisticas de nitrocellulose pura, como a França, a Russia, os Estados-Unidos; outras, como a Italia, a Inglaterra e o Japão, as polvoras a 22,50 % de nitroglycerina. Na Allemanha empregam-se as polvoras de nitrocellulose do genero da polvora B para os calibres pequenos e médios; mas para os grandes calibres da marinha, que necessitam polvoras espessas, julga-se que é muito difficil evaporar o excesso do dissolvente sem recorrer á perigosa prática da molhagem a quente. Empregam-se polvoras mixtas a 22,50 % de nitroglycerina. Estas polvoras deterioram muito menos a alma dos canhões do que as antigas balistites a 50 %. Nas polvoras mais recentes, allemã, ingleza e italiana, ajunta-se bicarbonato de soda (1 a 2 %), que abaixa a temperatura de combustão e augmenta á estabilidade.

IX

**Instabilidade chimica da polvora B e das polvoras
colloides modernas**

Até agora examinamos sobretudo o primeiro aspecto da questão, que nos propuzemos no começo d'este estudo: expuzemos as vantagens balísticas que apresentavam as polvoras novas sobre a antiga polvora negra. Examinemos agora os seus inconvenientes.

O seu primeiro e mais terrivel defeito é a instabilidade (1).

A polvora negra é um composto mineral muito estavel, enquanto que a polvora B é um composto colloidal em via de evolução lenta. Disse-se que os corpos colloides eram, de certa maneira, vivos; é um exaggero, é ir muito longe pretender, a não ser por imagem, que elles tenham uma juventude, uma idade madura e uma velhice; mas são corpos em transformação. Foi só no fim de alguns annos, cerca de 1896, que se observou isso, ao inspecionar as munições, notando que certas amostras estavam sementeas de manchas de mau agouro. O general DELAGE deixou então escapar estas palavras, muitas vezes citadas desde então nos debates parlamentares: "E' assustador, as nossas polvoras passam-nos o pé." A sua alteração traduzia-se pela presença de vapores vermelhos nitrosos, d'um cheiro suffocante, que tem origem quando os oxydos de azoto, que resultam da desnitração, se acham em contacto com o oxygenio do ar.

Mas isto já era o indício de uma decomposição muito adiantada. Por que phenomenos principia a alteração espontanea da polvora B?

A sua origem chimica parece dever encontrar-se n'um phenomeno de saponificação. O fabrico dos explosivos por ni-

(1) Esta questão foi objecto de debates e inqueritos parlamentares profundos no decorrer d'estes ultimos annos. Consultar-se-ha especialmente sobre este assumpto: MONIS, *La poudre B et la Marine nationale*, trabalho em que se acham reproduzidos ou resumidos uma grande parte d'estes inqueritos. Leiam-se igualmente os debates na Camara dos Deputados em Novembro e Dezembro de 1911, assim como no Senado, em Maio e Junho de 1912. Enfim, encontrar-se-ha na *Revue Scientifique*, de 20 de Julho de 1912, a conferencia feita, em 16 de Março de 1912, na Sociedade Chimica de Paris, sobre a *decomposição e a estabilidade da polvora B*; por M. BERGER, chimico adjunto ao Laboratorio da Commissão das Polvoras de guerra de Versailles.

tração de cellulose, sendo effectivamente um phenomeno d'etherificação, a sua alteração, que se traduz sempre por uma desnitração, corresponde ao phenomeno inverso, á saponificação. Esta, já se viu, tem tendencia a produzir-se sob a influencia da agua. Ora, a polvora nitrocellulosica contém sempre uma dose de humidade de 1 a 2 $\frac{1}{10}$, da qual se não pôde desembaraçar, e que é, além d'isso, variavel com o estado hygrometrico do ar.

Demais, a experiencia mostrou que, como outras muitas reacções chimicas, esta começa nos pontos onde o meio é heterogeneo; os pontos fracos são, pois, aquelles em que se encontram materias extranhas, e, particularmente, particulas de ferro, metal tão espalhado em toda a parte; podem ser igualmente os pontos onde a cellulose, em consequencia de tratamentos um pouco grosseiros durante o fabrico do algodão-polvora, foi atacada e transformada em oxycellulose.

A decomposição da polvora B dá-se em trez phases.

Na phase inicial, os primeiros productos nitrados formados são absorvidos pela propria polvora. Se n'um frasco cheio de vapores nitrosos vermelhos se lançar um bocado d'algodao, vê-se a coloração attenuar-se e desaparecer em algumas horas: os vapores nitrosos foram reabsorvidos pelo algodão. A alteração é invisivel exteriormente e é ainda pouco perigosa.

A segunda phase é a phase critica: — libertação de vapores nitrosos. Os vapores deixam de ser absorvidos e desprendem-se. Transformam-se parcialmente em acido nitrico sob a influencia da humidade atmospherica. O acido assim formado ataca e corroe a polvora, e a reacção accelera.

Emquanto que o primeiro periodo durava annos, o segundo é muito mais curto e conta-se por mezes.

Esta phase termina na avaria da polvora, que representa o terceiro estadio, estadio no qual a polvora deixou de ser perigosa. As polvoras avariadas são reconheciveis á primeira vista; são quebradiças, friaveis, sarapintadas de manchas, ou riscadas de traços esbranquiçados. Por vezes são muito molles e desprendem um forte cheiro nitroso; as polvoras que estiveram sob os tropicos, offerecem muitas vezes este aspecto.

Descreveram-se estas apparencias na Camara dos Deputados, dizendo que se encontravam vermes brancos na polvora; mas, mesmo para um verme branco, a polvora não seria um meio

nem muito hygienico, nem muito nutritivo. Foi talvez este debate que inspirou recentemente ás repartições a ideia inesperada de prescrever um inquerito para investigar se a avaria das polvoras seria devida a um microbio especial; não me consta que se tenha ainda descoberto o seu *Spirochæte* específico . . .

Na immensa maioria dos casos, a polvora avaria-se sem accidentes; mas, em alguns casos, póde inflammarse.

Estas inflamações podem produzir-se quando se dão successivamente varios tiros com um canhão, e se introduzem os cartuchos de polvora na alma da peça ainda quente. N'estas condições, as polvoras novas não pegam fogo; mas as polvoras alteradas contem ethers volateis, facilmente inflammaveis, formados pela reacção do acido nitrico sobre os alcooes. Se a elevação de temperatura fosse lenta, estes ethers nitricos evaporar-se-hiam pouco a pouco sem accidente. Succede differentemente se a elevação de temperatura fôr brusca, como no caso precedente.

Além d'este caso particular, podem-se produzir inflamações espontaneas das polvoras em armazem. Exigem a simultaneidade de certas condições especiaes: condições d'isolamento calorifico, e condições de calor e de humidade, que podem parecer, e que são, effectivamente, excepcionaes, mas que nem por isso deixam de relizar-se entre a multiplicidade dos casos possiveis.

A Commissão das Polvoras de guerra de Versailles, que estudou com cuidado estes phenomenos, conseguiu reproduzir artificialmente inflamações da polvora B, collocando polvoras avariadas debaixo de caixilhos de vidro ao sol, de fórma a accumular o calor. Viu produzirem-se inflamações nas condições seguintes: na tarde de dias quentes, ao pôr do sol, isto é, no instante em que se dá a precipitação de orvalho, que transforma em acido nitrico os vapores vermelhos, formados durante as horas seccas do dia, e que ficaram retidos na polvora.

Estas condições encontram-se raramente reunidas em terra, o que explica que a artilharia de terra nunca tinha tido a registrar accidentes muito graves com a polvora B. Em compensação, podem-se mais frequentemente realizar-se nos vapores. Um vapor é uma fabrica que comporta enormes machinas; é uma caserna que contém um grande numero de homens; e é uma verdadeira polvoraria.

Separar estes diversos elementos n'um navio, como se pretende fazer em terra, é impossivel; os paioes da polvora acham-se muitas vezes aquecidos d'uma maneira excessiva, e o calor e a humidade podem succeder-se alli. Emfim, as polvoras acham-se contidas por massas relativamente consideraveis nos cartuchos, e em caixas fechadas onde não circula o ar. Ora, a polvora B é muito má conductora do calor; n'estas condições, o calor despreendido pela reacção chimica, que se produz nas fibras avariadas, fica concentrado e eleva a temperatura. Attingindo esta 180 graus, a massa arde toda.

Acham-se, pois, reunidas nos vapores as condições mais perigosas, e isto explica a opinião dos marinheiros que não duvidam que tenha havido a bordo casos d'inflammação espontanea de polvora, quando os artilheiros de terra discutem ainda esta questão.

Além d'isso, estes accidentes tem-se produzido tanto no estrangeiro como em França; e a marinha ingleza, americana e japoneza não tem sido livres d'accidentes analogos aos nossos. O mais conhecido é o do couraçado *Maine* em Cuba, que, attribuido pelos Estados-Unidos a uma pretensa mina submarina collocada pelos hespanhoes, foi a origem da guerra hispano-americana.

X

Estabilisantes das polvoras: alcool amylico e diphenylamina

Tem-se procurado prolongar a vida das polvoras modernas, incorporando-lhes compostos chamados *estabilisantes* ou *estabilisadores*. São corpos de tendencias basicas, capazes de neutralisar os productos acidos, e especialmente de absorver os vapores nitrosos, por onde começa a alteração.

Quando se emprega um estabilisante, ha um duplo escolho a evitar, e navega-se verdadeiramente entre Charybdes e Scylla. Ou o estabilisante é lento, fraco, e não estabilisa bastante; ou actua energicamente, mas então accelera a decomposição e é, por assim dizer, introduzir o lobo no redil.

Os primeiros estabilisantes propostos foram corpos de função alcalina, como o bicarbonato de sodio, que, supposto muito activo, foi em seguida abandonado, mas que hoje é de

novo preconizado, ou productos organicos, como a camphora, que era empregada ha muito tempo com exito na industria do celluloido. Mas a camphora, ensaiada primeiro por NOBEL, não deu bons resultados, porque se evapora e dá uma excessiva instabilidade balistica ás polvoras, ao mesmo tempo que diminue a sua potencia. Teve, pois, de se renunciar ao seu emprego. Ensaia-ram-se successivamente no laboratorio saes mineraes, como os phosphatos, os boratos, depois a urêa, o alcool amylico, depois a monophenylamina (ou anilina), a diphenylamina, a triphenylamina. D'estes diversos corpos, os unicos empregados hoje na pratica, são a *urêa*, a *anilina* e a *diphenylamina*.

A anilina é especialmente empregada em Italia; mas, mesmo n'este paiz, tende a ceder o passo á diphenylamina.

Em França, foi sobretudo entre o alcool amylico e a diphenylamina que se hesitou muito tempo.

O alcool amylico foi o primeiro ensaiado nas circumstancias seguintes.

Por maior cuidado que haja na seccagem das polvoras, não se chega a eliminar completamente o dissolvente ethereo-alcoolico. Fica sempre uma quantidade variavel, que, proxima de 1 $\frac{0}{10}$, nas polvoras delgadas, se eleva a 6 $\frac{0}{10}$, e mesmo mais, nas polvoras espessas; este residuo é sobretudo alcool, sendo este corpo menos volatil que o ether. Os fabricantes de polvora ficaram contrariados a principio; porque, evaporando-se pouco a pouco este dissolvente, resulta d'ahi uma diminuição de *estabilidade balistica*; isto é, que com uma carga dada de polvora antiga, já não se encontram a mesma rapidez e pressão iniciaes que com a polvora nova; a *vivacidade* da polvora, isto é, a velocidade com que ella attinge a sua pressão maxima, foi augmentada: dá, pois, mais pressão e menos velocidade.

Pelo contrario, a experiencia levou a reconhecer que o *dissolvente residual* tem uma influencia favoravel sobre a *estabilidade chimica*, e que retarda a avaria, absorvendo os vapores nitrosos que tendem a formar-se. Portanto, com o tempo, uma parte do dissolvente evapora-se, uma outra parte satura-se, e a partir d'este instante a alteração da polvora sã pelos productos nitrados accelera-se muito rapidamente.

N'este momento foi feita uma observação fortuita, que de-

via conduzir a uma technica interessante. Entre os lotes de polvora B, conservados como testemunhas, e cuja estabilidade se estudava, no Laboratorio Central, por meio da prova de resistencia a 110 graus, notou-se que havia um que dava resultados muito superiores a todos os outros. Consultando os registos, viu-se que tinha sido fabricado n'um momento em que faltava accidentalmente alcool ethylico (alcool vinico) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e que se tinha substituido este pelo seu homologo superior, o alcool amylico (alcool de batatas) $\text{C}^4\text{H}^9\text{.CH}_2\text{OH}$. Ora o alcool amylico é notavelmente menos volatil que o alcool ethylico; o phenomeno observado explicava-se, pois, por uma menor evaporação do dissolvente residual. Desde então, começou a introduzir-se systematicamente um pouco d'alcool amylico no dissolvente. Esta prática tinha a vantagem de não exigir nenhuma nova despeza de aparelhos e de evitar um salto no desconhecido, modificando muito pouco a technica, que a experiencia tinha levado a fixar. Adicionando o alcool ordinario d'um dos seus homologos, cujas propriedades chemicas apresentam estreitas analogias com as suas, havia todas as probabilidades de apenas fazer variar muito pouco as qualidades das polvoras. Introduziu-se primeiro no solvente, no momento da gelatinisação, 2 % d'alcool amylico; depois, reconhecidos os seus bons effeitos, elevou-se, em 1905, a dose a 8 % nas polvoras espessas de marinha. As polvoras assim modificadas foram designadas pelas iniciaes AM.2 e AM.8.

As diversas experiencias de estabilidade indicadas mais adiante foram concordes em provar que se retardava assim muito o ponto de avaria, e que quasi se triplicava a vida das polvoras.

Em que momento cessa o effeito estabilizador do alcool amylico? Este corpo, absorvendo os vapores nitrosos, começa por se etherificar; mas, quando está saturado, os vapores nitrosos em presença do ar e da agua dão acido nitrico, que ataca a polvora, e que, em particular, oxyda o alcool amylico, produzindo o acido valerico $\text{C}^4\text{H}^9\text{.CO}_2\text{H}$, o qual começa por se etherificar em presença do excesso d'alcool.

O olfato permite seguir successivamente as diversas phases d'esta transformação, e distinguir os cheiros seguintes, caracteristicos das polvoras a alcool amylico: sente-se primeiro o cheiro ethereo agradavel do valerato de amylo (congenere

do que se encontra na valeriana e que exerce uma tão poderosa attracção sobre os gatos); mas pouco a pouco é substituído pelo cheiro infecto do ácido valerico, característico dos lotes de pólvora avariada.

Perguntou-se então se não haveria um estabilisante mais eficaz que o álcool amylico. Entre os que tinham sido ensaiados no estrangeiro desde 1899 e haviam dado os melhores resultados achavam-se principalmente as aminas aromaticas, taes como a phenylamina (anilina) $\text{NH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ e a diphenylamina $\text{NH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$. O capitão LEPIDE, da fabrica da pólvora de Bouchet, hoje coronel, fez submeter desde 1896 a diphenylamina a experiencias aprofundadas, continuadas com muito methodo durante muitos annos, no Bouchet e na Commissão das Polvoras de Versailles do serviço da artilharia, e que demonstraram a sua superioridade sobre o álcool amylico. O Serviço das Polvoras não adoptou a principio esta opinião. Pareceu-lhe que as propriedades basicas da diphenylamina eram muito accentuadas, e que o estabilisador era capaz de saponificar os ethers nitro-cellulosicos, e, por consequencia, accelerar a decomposição, sobretudo se a sua repartição na massa não fosse homogenea. Mas estas conclusões eram fundadas sobre o estudo das polvoras a 5 % de diphenylamina, levadas a temperaturas superiores ás da prática.

Nas polvoras a 2 %, ás temperaturas ordinarias, estas alterações não são sensiveis, e foi provado que a distribuição podia ser feita d'uma maneira muito uniforme, como a d'uma tintura.

Um engenheiro do Laboratorio central das Polvoras e Salitres, M. MARQUEYROL, levado pelos seus estudos ás mesmas conclusões, conseguiu fazê-las adoptar pela marinha.

Emfim, em Outubro de 1910, a Commissão mixta de fabrico, na qual tomavam assento os representantes do Serviço productor das Polvoras e Salitres, e dos serviços consumidores da artilharia e da marinha, propoz por unanimidade a substituição do álcool amylico pela diphenylamina, para a estabilisação de todas as polvoras.

Convém ajuntar que o emprego da diphenylamina a 2 % como estabilisante é muito adoptado no estrangeiro.

Quaes são as qualidades que lhe valeram esta preferencia entre o grandissimo numero de estabilisadores experimentados?

São d'uma natureza dupla: a diphenylamina funciona ao mesmo tempo como estabilisante e como indicador.

Como estabilisante, fixa os vapores nitrosos, com a condição que estes se desprendam lentamente, o que é na realidade o caso.

Os ensaios multiplos comprehendidos por meio das diversas experiencias de estabilidade, que mais adiante se acharão indicadas, levam a pensar que a vida das polvoras D₂ contendo 2 % de diphenylamina é approximadamente cinco vezes tão longa como as das polvoras AM.8, a 8 % d'alcool amylico. Isto é um progresso consideravel.

Em segundo lugar, a diphenylamina, fixando os productos nitrados, dá nitrosodiphenylaminas, d'uma bella côr amarella. Uma materia tintorial, conhecida sob o nome de *amarello Aurantia*, não é mais que a hexanitrosodiphenylamina. Os pontos fracos são, pois, accusados por manchas amarello-claras arredondadas, muito apparentes sobre o fundo mais escuro da polvora. Mas estas manchas são o signal de uma alteração já adiantada.

Tentou-se ir mais longe, e vigiar os prodromos e os primeiros symptomas da alteração começada, determinando o grau de nitração do estabilisante. O enfraquecimento d'este manifesta-se pela produção successiva de derivados mononitrados, binitrados e trinitrados, que dão certas reacções coloridas caracteristicas; em particular, os derivados dinitrados coram de vermelho a soda alcoolica; notou-se que apparecem a cerca dos dois terços da vida da polvora. Os derivados trinitrados coram de vermelho um soluto alcoolico de cyaneto de potassio. Quando se observa esta ultima reacção, a reserva de estabilisante está prestes a esgotar-se; a polvora não está ainda avariada, mas chegou aos nove decimos da sua vida e deve ser rejeitada.

São, como se vê, estas reacções preciosas, mas bastante delicadas, e que não podem ser correctamente executadas e interpretadas senão por chimicos exercitados.

Pretendera-se, nos primeiros ensaios com a diphenylamina, achar n'ella um revelador da avaria muito mais simples, e que permittia a qualquer pessoa reconhecer as polvoras suspeitas.

As polvoras de diphenylamina, oxydando-se, mudam effectivamente de côr: de amarello-castanho passam para verde,

depois para negro. Produzem-se rapidamente estas variações de côr, aquecendo-as á estufa, o que é o processo classico empregado para accelerar a avaria. Como se tinha visto produzirem-se espontaneamente estas mesmas mudanças nas polvoras conservadas em armazem, julgava-se poder deduzir d'ahi indicações sobre o estado de conservação das polvoras. Teve de se reconhecer que não era nada assim, e que, em razão da excessiva sensibilidade d'estas reacções coradas, a polvora podia passar para o verde-escuro, sem estar nada alterada. Tambem, para evitar que estas mudanças de côr inspirassem apprehensões injustificadas ao pessoal chamado a manipular as polvoras, propôz-se na Allemanha tingir estas de negro d'anilina.

XI

Experiencias de estabilidade das polvoras. — Provas pelo calor e pela luz ultra-violete

Visto que os explosivos colloidaes modernos são corpos em via de evolução lenta, e fatalmente votados a uma degenerescencia mais ou menos rapida, será possivel prevêr, no momento do seu fabrico, se são destinados a durar muito, e determinar, n'um momento qualquer da sua existencia, se estão mais ou menos perto da avaria?

Este problema parece singularmente difficil; os accidentes que se teem dado no decorrer dos ultimos annos nas marinhas franceza e estrangeiras, teem tido por ponto de partida alterações locais apreciadas sobre quantidades infimas de productos armazenados; e, por outro lado, só se tem produzido em intervallos de tempo affastados. A probabilidade de que as experiencias de laboratorio, mesmo executadas em condições semelhantes ás que se dão a bordo, possam permittir conclusões exactas, é, pois, bastante fraca.

Por outro lado, tem-se procurado em França comparar o valor estabilisante do alcool amylico e o da diphenylamina, sem o recurso a aquecimentos em estufas artificiaes, feitos a temperaturas que nunca se realisam, e que, por isso mesmo, dão margem á duvida. Collocaram-se os lotes em estações escolhidas em França e em Argelia, em Versailles, Biskra, Constantina, etc.,

e abandonaram-se nas condições naturaes. Ora, apesar de se continuarem as experiencias desde 1903, nenhum dos dois typos de polvora se avariou ainda.

Mas pôde-se perguntar se as condições realisadas a bordo dos navios se podem reproduzir em terra, tanto mais que estas experiencias não se produzem senão sobre polvoras finas de guerra, e deixam de parte as polvoras grossas de marinha. Sabe-se, por outro lado, que allemães tiveram muito tempo como regra inutilizar todas as polvoras da marinha de mais de seis ou sete annos.

Seja como fôr, tem-se procurado prever a sorte futura das polvoras, e ajuizar do grau da sua conservação por *experiencias* chamadas de *estabilidade*.

A ideia dirigente de todas as experiencias de estabilidade é a mesma: consiste em accelerar a degradação espontanea das polvoras, de maneira a produzir em alguns mezes, alguns dias ou algumas horas, reacções que, abandonadas a si mesmas, teriam durado annos.

Conhecem-se em chimica um grande numero de casos d'este genero, em que se propõe simplesmente accelerar reacções que tem tendencia a produzir-se por si mesmas, mas que são suspensas ou retardadas pelas resistencias passivas. Para supprimir estas resistencias passivas, lançou-se mão de corpos que se designam sob o nome de *catalysadores*. Os fermentos desempenham, em particular, este papel nos séres animados: em geral, cada reacção exige o seu fermento ou o seu catalysador especial. E' possivel que se cheguem a achar corpos d'esta ordem para as polvoras e que se possa obter com elles indicações uteis e precisas. Mas, além do estado solido se prestar mal á acção dos catalysadores, a extrema complexidade chimica das polvoras daria reacções d'este genero muito aleatorias e bem difficéis de interpretar.

Felizmente, a suppressão das resistencias passivas, a ruptura dos laços moleculares que impedem a degradação dos systemas chimicos, não é sómente realisavel por via chimica; é-o igualmente pela acção dos agentes physicos, e particularmente do calor e da luz.

Este papel de calor é, por assim dizer, universal; quando se eleva a temperatura, attenuam-se pouco a pouco todas as re-

sistencias passivas; póde-se dizer que são praticamente suprimidas a cêrca de 600°. o que, ainda antes, são muito atenuadas.

O papel da luz é comparavel ao do calor; as radiações visiveis, isto é, relativamente lentas, actuam de maneira análoga ás elevações de temperatura moderadas; as radiações de curto comprimento d'onda e, particularmente, as radiações ultra-violetes, isto é, as vibrações rapidas, actuam á maneira das fortes elevações de temperatura.

Vamos examinar successivamente as experiencias de estabilidade fundadas sobre o emprego do calor e da luz.

As primeiras, são em quantidade mais numerosas; as segundas acabam apenas de ser inauguradas pelas investigações que prosigo ha alguns annos sobre os raios ultra-violetes, e que já tive a honra de expôr perante a Sociedade dos Engenheiros civis de França (1).

Emprega-se ha muito tempo para o ensaio dos algodões nitrados uma prova imaginada pelo chimico inglez ABEL, e denominada *prova thermica*. E' uma prova pelo calor. Consiste em aquecer a uma temperatura conhecida (geralmente 65°), 1,3 gr. de algodão-polvora secco n'um tubo de ensaio e em medir o tempo necessario para que a decomposição comece, para que os vapores nitrosos se desprendam e façam apparecer um leve traço castanho entre a parte secca e a parte molhada d'um papel reagente com iodeto de potassio amidado. O minimo com que se contentam em França é 20 minutos; mas com um algodão bem estabilisado póde-se attingir entre 35 e 40 minutos.

Esta experiencia tornou-se regulamentar em Inglaterra em 1875. Applicam-n'a igualmente aos outros explosivos nitrados: nitroglycerina, dynamites e dynamites-gommas. Applicam-n'a igualmente á cordite, mas á temperatura de 82°.

Este ensaio foi objecto de numerosas investigações; tem-se assinalado casos em que dá resultados incertos ou pouco concordantes. Sem ligar uma importancia absoluta a esta experiencia, deve dizer-se que ella presta, no emtanto, serviços, como

(1) Vêr «Os raios ultra-violetes e as suas applicações praticas». *Bulletin de la Société des Ingénieurs Civils de France*, de Dezembro de 1912, pag. 859-952.

prova o facto de se continuar a recorrer a ella nas manufacturas de algodão-polvora de todos os paizes.

Em outros methodos, empregados particularmente na Hollanda, procura-se avaliar o tempo necessario não á avaria começada, mas a uma avaria já adiantada: aquecem-se as polvoras de nitroglycerina a 94°-96° durante quatro dias, e as polvoras de nitrocellulose sem nitroglycerina a 99°-101° durante trez dias, e examina-se se ellas resistem durante este tempo, sem que se vejam apparecer vapores vermelhos sobre um papel branco collocado atraz d'um tubo de ensaio.

Em França, além da prova de ABEL, emprega-se ainda a *prova* chamada a 110°. Aquece-se a 108°·5 n'uma estufa de ARSONVAL, 2,25 gr. de algodão, n'um tubo de ensaio fechado, até avermelhar um papel secco de tornesol azul. O algodão deve resistir sete horas, pelo menos, a esta prova.

A experiencia regulamentar das polvoras B é a *prova* chamada a 110° de *duações totalisadas*. Aquecem-se, como precedentemente, 10 gr. de polvora na estufa a 108°·5 até se tornar vermelho o papel de tornesol. Se, ao cabo de dez horas, o papel não ficou vermelho, retira-se o tubo da estufa, abre-se, deixa-se a polvora exposta ao ar e recomeça-se no dia seguinte. Nota-se o numero de horas necessarias para elle ficar vermelho. Recomeça-se em seguida a experiencia varios dias a seguir, notando de cada vez os numeros n , n' , n'' de horas necessarias para a appareção da côr vermelha, até o momento em que a duração da prova fôr inferior a uma hora. A somma $n + n' + n''$ chama-se a *resistencia da polvora a 110°*. Graças a este systema de totalisação, se uma das experiencias foi accidentalmente falseada para mais, a seguinte é para menos, o que estabelece uma compensação.

Tendo diversos ensaios mostrado ao Snr. VIEILLE que uma resistencia d'uma hora a 110° corresponde a uma resistencia d'um dia a 75° e d'um mez a 40°, avaliou-se durante muito tempo, segundo esta regra, durante quantos mezes uma polvora podia ainda ser empregada em serviço.

Applicada com reserva, esta prova pôde ser util; mas applicada sem discernimento, é susceptivel de fornecer uma segurança illusoria; numerosos factores podem-n'a falsear; existem, principalmente, muitos productos que podem reter os

vapores nitrosos e impedir o seu desprendimento; tal é, em particular, o caso dos alcooes que se reincorporavam outr'ora nas polvoras seccas (*radoubage*) (').

Porisso admitte-se actualmente que uma má prova a 110° indica seguramente que a polvora está avariada; mas que uma prova satisfactoria não basta para affirmar que ella está sã.

Preconisaram-se ainda outras provas, entre as quaes citaremos a *prova de inflamação*, que consiste em aquecer a polvora n'um banho a temperaturas regularmente crescentes de 5° por minuto e em verificar que não arde antes de 170°-180°.

Na Inglaterra, recorre-se ao *Silvered Test*: colloca-se a polvora n'um d'estes vasos calorificamente isoladores (vaso de vidro prateado de ARSONVAL-DEWAR, de duplo envolucro e de vácuo intermediario), que se divulgaram até na economia domestica, sob o nome de "*vasos Thermos*," para a conservação das bebidas quentes ou frias em viagem. Põe-se o vaso n'uma estufa a 80°; mede-se o tempo necessario para que a polvora comece a avariar e se torne a séde de reacções internas que elevam a sua temperatura de 2° acima da do envolucro. Este tempo varia, em geral, de 600 a 1:200 horas, para as polvoras novas, segundo o seu typo.

Emfim, pôde-se fazer uso dos methodos da analyse chimica; proceder a uma série de ensaios a temperaturas crescentes, varrendo os gazes nitrados desenvolvidos pela polvora por uma corrente de anhydrido carbonico, e medindo o tempo necessario, em cada caso, para que o desprendimento de gazes nitrados, primeiro regular e proporcional ao tempo, se exagere bruscamente — o que marca o ponto de avaria. Este methodo é igualmente applicado aos algodões-polvoras.

Mencionamos ainda a utilidade que pôde haver em titular, pelos processos volumetricos, a quantidade de diphenylamina residual que conserva uma polvora.

Todas estas reacções, como se vê, consistem em accelerar a avaria por elevação de temperatura e em admittir que se obtem uma imagem em ponto pequeno do que se teria passado á temperatura ordinaria.

(') Entre nós nacionalisou-se este termo *radoubage* (OLIVEIRA SIMÕES, *Curso elementar sobre substancias explosivas*, t. II, pag. 485). (Nota da Red.).

Ora, isto não é nem evidente, nem mesmo provavel. As reacções a temperatura elevada podem differir notavelmente das que se realisam a baixa temperatura. Em dois minutos faz-se cozer um ovo a 100°; não se attingiria o mesmo resultado em duas horas a 50°. Quanto mais baixa fôr a temperatura da experiencia, mais probabilidades ha de nos approximarmos das condições da realidade.

Um grande numero de chimicos são de opinião que a temperatura de uma prova não deveria exceder 80°. No emtanto obtem-se assim indicações geraes que não são para desdenhar, e se houver cuidado de multiplicar os processos de contraprova e de combinar as experiencias umas com outras, póde-se chegar pelo menos a um certo grau de probabilidade. Mas importa, para isso, recorrer a ordens de symptomas tão differentes quanto possivel; convém, n'uma palavra, proceder como um medico que não fixa a sua opinião sobre um doente por meio d'um só symptoma, mas que successivamente o ausculta, lhe toma o pulso, examina a lingua, mede a temperatura, analysa as urinas, etc.

Foi n'esta ordem de ideias que nos collocámos, notando que sendo todas as experiencias precedentes fundadas sobre o emprego d'um mesmo agente, o calor, havia um interesse real em usar um agente catalytico differente, a luz.

Desde muito tempo tem-se observado que o algodão-polvora é sensivel á acção da luz, que tende a accelerar a sua decomposição espontanea. Mas não se poderia fundar um methodo de exame sobre o emprego da luz ordinaria, que actuaria muito lentamente. Pelo contrario, a coisa é facil com os raios ultra-violetes, que, embora invisiveis a nossos olhos, não deixam de representar, como já mostrei, a luz no seu maximo de actividade. Fiz vêr por numerosos exemplos, na conferencia que tive a honra de fazer perante a Sociedade dos Engenheiros civis de França, em Novembro de 1911, que em muitos casos os raios ultra-violetes constituem um agente muito delicado de acceleração das reacções chemicas, menos brutal que o calor. Isto não tem nada de extraordinario quando se pensa no papel da luz na natureza, particularmente no que diz respeito á vida das plantas. Todas as vezes que se estuda a chimica das plantas ou dos animaes, constata-se que é uma chimica de affinidades fracas;

essa chimica ignora os acidos corrosivos, as altas temperaturas, e as poderosas correntes electricas dos nossos laboratorios; apenas põe em jogo fracas variações de temperatura e differenças insignificantes de potencial. Muitas vezes tenho admirado a segurança com que a luz se limitava nas reacções a certos estadios intermedios, aos quaes é bem difficil chegar de outra maneira, sem exceder a meta.

A technica, que empreguei nos meus ensaios com o Snr. GAUDECHON, consistiu em pôr fragmentos das diversas polvoras sem fumo em tubos d'ensaio cheios de gazes inertes e collocados na tina de mercurio e expô-los á irradiação dos raios ultra-violetes, produzidos em lampadas de quartzo a vapor de mercurio e depois analysar os gazes produzidos. Os tubos de ensaio não devem ser de vidro, materia opaca para os raios ultra-violetes, mas sim de quartzo. N'estas condições, vê-se no fim de alguns minutos desprenderem-se gazes que são os mesmos que se formam na decomposição lenta das nitrocelluloses e da polvora. Além d'isso, constata-se sempre a ausencia dos gazes combustiveis (hydrogenio e methano), cuja presença é constante nas explosões propriamente ditas, isto é, nas decomposições a temperatura elevada e sob fortes pressões. A decomposição faz-se, pois, da mesma maneira que sob a influencia dos agentes naturaes d'alteração, taes como o calor e a humidade; sómente é mais rapida.

Póde-se, n'estas experiencias, resfriar os tubos de quartzo e mantê-los á temperatura ordinaria, cobrindo a sua face exterior de mechas, sobre as quaes se faz passar uma corrente de agua. N'estas condições, todas as experiencias podem ser feitas a temperaturas uniformes, ou, pelos menos, pouco variaveis. Póde-se, pelo contrario, deixar elevar a temperatura sob a influencia da irradiação da lampada até 40 ou 75°, por exemplo, conforme a proximidade. N'este ultimo caso cumpre averiguar se esta elevação de temperatura tem alguma influencia sobre a reacção: a experiencia responde negativamente, e mostra que se obteem os mesmos gazes, em proporções pouco differentes, quer se resfriem os tubos a 25°, quer se deixem aquecer até 60 ou 75°. Não é isto, afinal, mais do que uma confirmação do facto bem conhecido, e muitas vezes observado, que a maior parte das reacções photochimicas são muito pouco sensiveis á temperatura.

Constatado isto, torna-se superfluo realisar a technica complicada que seria necessaria para manter a temperatura invariavel. Mas tivemos o cuidado de verificar, collocando na estufa a 40°, 75° e mesmo acima, amostras testemunhas durante tempo triplo e quadruplo do das nossas experiencias, que ellas não desprendiam n'estas condições gaz algum, emquanto que o desprendimento era immediato sob a influencia da irradiação luminosa. Esta constatação está em conformidade com as medidas bem conhecidas do Snr. VIEILLE, as quaes mostram que seria preciso manter muitas semanas, e mesmo muitos mezes, as polvoras na estufa ás temperaturas em que nós operavamos antes de nada obter, emquanto que as nossas experiencias duravam apenas algumas horas. E', pois, o factor *irradiação* que desempenha um papel n'estas experiencias, e não o factor *temperatura*. Trata-se d'uma *decomposição pela luz*, e não d'uma *decomposição pelo calor*.

E' essencial notar bem esta phase fundamental das nossas experiencias, sem o que não se comprehenderiam. E' o que aconteceu recentemente a um especialista distincto, o Snr. FLORENTIN, que, familiarisado com as experiencias classicas das polvoras pelo calor, mas estranho á technica photochemica, comparou a funcção da lampada de mercurio á d'um aparelho d'aquecimento, e admirou-se da differença dos resultados comparados d'algumas das nossas experiencias a 40° e a 75°; sem notar que o que variava d'uma experiencia para a outra não era sómente a temperatura, mas sobretudo a irradiação. Na realidade, nós teriamos podido, sem modificar notavelmente os resultados, em lugar de deixar subir a temperatura dos segundos tubos a 75°, resfriá-los a 40°, isto é, á mesma temperatura que os primeiros, e mesmo abaixo, o que teria invertido a relação das temperaturas. Vê-se o erro que se commette procurando no nosso methodo uma acção de temperatura e equiparando-o a uma prova pelo calor. E' commetter um erro do mesmo genero que o d'um physico que, lendo o relatorio de duas experiencias d'electrolyse da agua, da qual uma tentada a 75° com uma força electromotriz de 1 volt não produziria decomposição, emquanto que a outra, tentada a 15° com uma força electromotriz de 2 volts, determinaria a electrolyse, — não notasse que a voltagem variára d'uma experiencia para a outra, e se admirasse

que uma temperatura de 15° tivesse uma acção decomponente maior que uma temperatura de 75°.

A technica photochimica é delicada; mas convenientemente manejada dá esclarecimentos extremamente preciosos e que em vão se pediriam ao calor, que é um agente menos matizado que a luz sobre as propriedades dos corpos e sobre as suas funcções. Citarei o exemplo seguinte, relativo á glucose, porque este corpo apresenta laços estreitos de parentesco com a cellulose. Embora só possua uma vez a funcção aldehydica, a par de cinco funcções alcoolicas, sob a influencia do ultra-violete inicial e do começo do ultra-violete médio, tal como se obtém filtrando a luz da lampada do mercurio atravez d'um diafragma de vidro muito delgado de 0,14 mm. d'espessura, a funcção aldehydica CHO é atacada sósinha, e observa-se um desprendimento gazozo que corresponde exactamente a dois volumes d'oxydo de carbono para um volume de hydrogenio. O mesmo facto se observa nos assucares-aldehydos isomeros da glucose, taes como a mannose e a galactose, assim como nas polyoses que elles geram. Pelo contrario, quando se faz actuar o ultra-violete extremo, o ataque vai mais longe, as funcções alcoolicas, que desprendem sobretudo hydrogenio, são tambem atacadas, e a mistura gazosa contém seis vezes mais hydrogenio do que oxydo de carbono. Observam-se em todos os assucares e hydratos de carbono factos analogos, que permittem a determinação, muitas vezes tão delicada e difficil pelas vias chemicas ordinarias, das funcções acetona, aldehydo ou alcool.

Applicados ao exame das polvoras B, os raios ultra-violetes fizeram conhecer immediatamente differenças profundas entre as amostras sãs e as amostras avariadas.

As amostras avariadas deram desprendimentos gazozos triplos e quadruplos das amostras sãs; e—facto ainda mais caracteristico— emquanto que estas eram totalmente isentas de bioxydo d'azoto, as primeiras continham uma proporção d'este gaz que se elevava até 25 $\frac{0}{10}$.

No que diz respeito á acção dos estabilisantes, para que esta seja effizaz, não é necessario que a irradiação seja muito intensa, e, por consequencia, o desprendimento gazozo muito rapido; n'estas condições, a sua acção, que é relativamente lenta, não teria tempo de se exercer; o caso é particularmente

notavel com a diphenylamina, que é um corpo solido, e que não está incorporada á massa da polvora senão graças á sua dissolução prévia no solvente, á maneira d'uma tintura e em pequena dóse (2 ‰). Comprehende-se mesmo que n'estas condições intensivas o seu poder fixador seja menor que o do alcool amylico, que é um liquido, cujas faculdades d'absorção rapida são maiores e a proporção mais forte (8 ‰).

Mas se d'estas condições extremas se passar a uma irradiação moderada, mais proxima das condições da prática, em que a desnitração é lenta, vê-se que a diphenylamina tem uma effcacia cinco vezes maior que a do alcool amylico; o que concorda com os resultados obtidos pelos outros methods.

Taes constatações são conformes ao que a experiencia nos ensinou.

Os estabilisantes — a diphenylamina mais que os outros — não representam de fôrma alguma panacêas. Os chimicos que recorreram primeiramente a estes corpos, e que tem uma experiencia maior d'elles, não ignoram que a questão do estabilisante só vem em segunda linha, apóz a questão do bom fabrico, e que mais vale uma polvora bem fabricada, sem estabilisante, do que uma polvora mediocremente feita com um bom estabilisante.

Um estabilisante não passa de um expediente, que póde retardar a decomposição, mas que é impotente para a suspender. Só é effcaz em pequena dóse, com a condição de ser perigoso em alta dóse.

O problema da estabilisação é um problema de "justo meio". Só a experiencia póde fixar a melhor proporção. Foi assim que, depois de se ter experimentado em França uma dóse de 5 ‰ de diphenylamina, se reconheceu que esta proporção era exaggerada e perigosa, e se limitou a 2 ‰. Aconteceu o contrario com o alcool amylico; depois de se ter começado por uma dóse de 2 ‰, adoptou-se finalmente 8 ‰. Assim mesmo, o papel dos estabilisantes não é para desprezar. Afinal, os medicos não exigem mais dos remedios que usam: não teem a pretensão de conferir a immortalidade, e só são activos em pequena quantidade se actuarem como venenos em alta dóse; exigem igualmente uma regulamentação minuciosa.

Uma das grandes vantagens da prova pelos raios ul-

tra-violetes é dar em algumas horas esclarecimentos precisos sobre questões taes como o valor comparado dos estabilisantes, quando a maior parte dos methodos anteriores exigem semanas e mezes, necessitando, além d'isso, o emprego de estufas a 75° e acima, que se afastam notavelmente das condições da prática.

Emfim, citarei igualmente entre os resultados a que chegamos o seguinte: emquanto os compostos lineares, nos quaes se classificam as celluloses, são alterados pela luz ultra-violete, os compostos de cadeia fechada são estaveis.

Foi assim que verificámos que amostras de polvora BRUGÈRE, cuja base é o picrato d'ammoniacó, conservadas sem precaução alguma ao ar ha mais d'um quarto de seculo estavam absolutamente inalteradas e estaveis. Ha n'isto a indicação d'uma resistencia aos agentes d'alteração que torna as polvoras d'este typo preciosas nos casos em que se procura evitar as alterações lentas, que é tão difficil impedir com as polvoras de nitrocellulose.

Em resumo: as experiencias de estabilidade pela luz ultra-violete, ao mesmo tempo que se baseiam sobre os mesmos principios scientificos geraes que as experiencias d'estabilidade pelo calor, não fazem duplo emprego com ellas e são chamadas a contraprovar-las e a completá-las muito utilmente.

XII

Medidas a tomar para melhorar o fabrico das polvoras

Tive entre mãos as amostras mais variadas e pude fazer ensaios sobre a maior parte das polvoras modernas; tanto sobre as polvoras de nitrocellulose pura como sobre as de nitroglycerina dos mais differentes teores (a 50 % de nitroglycerina, a 30 %, a 25 %, a 20 %). Examinei polvoras de fabrico estrangeiro e de fabrico francez, contendo estabilisantes variados, ou corpos destinados a abaixar a temperatura de combustão (anilina, diphenylamina, bicarbonato de soda, nitroguanidina, alcool amylico, etc). Estudei polvoras de dissolvente completo, ou incompleto, tanto de algodão-polvora insolavel, como de algodão-

polvora solúvel com grandes teóres d'azoto. Pude, emfim, examinar grande numero de amostras avariadas naturalmente, e avariei artificialmente outras, quer pelo calor, quer pela luz.

A impressão geral que se colhe d'um exame d'esta ordem é que a avaria d'uma polvora começa quasi sempre por um ponto fraco, como a d'um fructo picado que se estraga. N'este ponto fraco reconhece-se, ou um vestigio de materia extranha (sobretudo uma parcella de ferro, porque o bronze não parece ter effeito nocivo), ou uma alteração local da substancia organica, que provém da falta de pureza das materias primas, ou d'um defeito de fabrico.

Em si mesmo, as nossas polvoras não são inferiores ás polvoras estrangeiras. Parece que se poderão dar á technica regulamentar actual certos aperfeiçoamentos destinados a garantir mais homogeneidade e melhor acabamento, por uma duração mais longa do amassamento e sobretudo por uma eliminação mais completa do dissolvente.

E' um erro querer fabricar as polvoras muito rapidamente; uma polvora que contém ainda notavel proporção de solvente volatil, é uma polvora por acabar.

Não parece, por outro lado, que haja vantagem em lhes modificar a formula, a não ser para certos objectivos especiaes; é assim que as polvoras de nitroglycerina parecem preferiveis para os grandes canhões de marinha, porque são mais faceis de seccar, e para os obuzes, porque são mais vivas.

Mas, em compensação, as averiguações que se fizeram, ha alguns mezes, mostraram até á evidencia que não se tem dado até aqui a importancia devida, nem á escolha das materias primas, nem á vigilancia do fabrico.

A nitração é uma operação delicada que exige grandes cuidados para se conseguir a homogeneidade final. As fibras mal nitradas estão sempre sujeitas a decompôr-se. Ora, com um fim d'economia mal entendido, empregaram-se muitas vezes restos d'algodoes sujos ou gordurosos de todas as procedencias, já alterados em parte. Não se julgue que a industria de sophisticação se exerce só sobre as materias alimenticias; lavando bem o trapo velho, communica-se-lhe o aspecto de novo, mas não as suas qualidades. Esta questão da escolha de materias primas, muito descurada entre nós, é uma d'aquellas a que os

inglezes, que tem conseguido fazer tão grandes progressos no fabrico do algodão-polvora, ligam a maior importancia.

E' preciso banir para o futuro — e eu supponho que todos estão hoje de accôrdo sobre este ponto — certos processos por demais usados, sempre com este mesmo fim de economia mal entendida, como o processo do reamassamento, que consiste, quando uma polvora é má, em lugar de a deitar fóra, misturá-la de novo a polvora nova, com a ideia de que a polvora nova melhorará a polvora defeituosa!

Dizia ha pouco que o fabrico da polvora lembra, por alguns lados, o dos alimentos. Ora, se se dêssem a uma cozinheira, para fazer uma omeleta, dois ovos estragados e dez ovos sãos, ella faria um mau prato, se em vez de deitar fóra os dois ovos pôdres, os juntasse aos outros, com a ideia de que os dez ovos sãos melhorariam os dois ovos estragados. E', no entanto, exactamente o que fazem os nossos fabricantes de polvora.

Será igualmente prudente banir a pratica da "*radonbage*," (reintrodução do dissolvente evaporado). Esperar restituir por esse meio á polvora as suas virtudes antigas, é ser victima da mesma illusão — para continuarmos no dominio culinario — que consistiria em julgar que se póde dar a um bife, desastradamente secco, as suas qualidades primitivas por uma immersão prolongada no mólho.

Emfim, seria preciso proscrever completamente a molhagem em quente que se emprega, para ganhar tempo, no fabrico das polvoras espessas destinadas aos grandes canhões de marinha, que podem ter de fazer carreiras nos paizes quentes. De sorte que, ahi, onde se accumulam os riscos e perigos naturaes, accumulam-se igualmente as imperfeições de fabrico.

Será util tambem recorrer a inspecções mais regulares e mais demoradas do que as que eram de regra. Até agora tratavam-se os marinheiros como creanças, a quem se prohibia inspeccionar as suas polvoras. Davam-lhes um frasco testemunha que lhes recommendavam de vêr de vez em quando; é absolutamente como se se quizesse julgar do vestuario dos soldados que se encontram n'um quartel pelo da sentinella que se acha na guarita.

Emfim, devem-se approvar os projectos de lei actualmente em preparação, que attenuam o monopolio das polvoras, per-

mittindo á industria particular fabricar polvoras para exportação, e, sendo necessario, para o Estado: o que só póde ter bons effeitos, sacudindo a rotina e organisando a emulação. Pela propria força das coisas, a organização d'um monopolio tem por effeito, qualquer que seja o alto valor dos engenheiros, formar entre elles e o resto da marinha separações vedadas. Muitas vezes pude constatar, falando com os nossos fabricantes de polvora, mesmo os mais instruidos e os mais curiosos, quão pouco andavam ao corrente do que se faz no estrangeiro, onde se trabalha como em França. As experiencias feitas em outros paizes não são contraprovadas nem repetidas entre nós. Os homens nada podem contra isso: qualquer que seja a sua iniciativa, são paralyzados pelo systema administrativo. Além d'isso o numero de engenheiros que hoje cuidam de polvoras é muito pequeno, e a maior parte do seu tempo é tomado por exigencias burocraticas. Ajuntamos ainda que a experiencia adquirida pelos technicos de certas industrias particulares, que adquiriram grande importancia, como a do celluloides, e mais ainda a da seda artificial, poderia ser de uma utilidade real.

São outras tantas razões que tornam desejavel uma atenuação do monopolio. Não ignoro ter-se dito que o Estado fabricava mais barato que a industria particular. Para quem sabe como o Estado fabrica o seu tabaco ou os seus phosphoros e por que preço, ha aqui alguma coisa de bem surpreendente. Na realidade, esta asserção baseia-se sobre um equívoco. Aventa-se sobre o facto de ter a administração comprado algumas toneladas de polvora de nitroglycerina a uma fabrica ingleza, que as vendeu a 10 frs. o kilo, e a uma fabrica suéca, que as vendeu a 8 frs. Mas isto é apenas preço a retalho, e não por junto, porque este ultimo é abaixo de 7 frs. o kilo.

As mesmas polvoras foram vendidas ao governo francez por uma fabrica italiana por menos de 7 frs., isto é, por um preço de venda inferior ao preço de custo accusado pelos documentos officiaes referentes ás polvoras francezas, preço que, de resto, augmentou sensivelmente desde então, em consequencia do maior cuidado com o fabrico.

Qualquer que seja a opinião que se faça d'este aspecto da questão, não parece que haja razão para a opinião publica se inquietar e de se enervar, como teve muita tendencia a faze-lo,

no decorrer dos incessantes alarmes que a agitaram durante estes ultimos dois mezes.

As formulas das nossas polvoras são boas. Durante alguns annos, foram muito superiores ás das polvoras estrangeiras; não ousarei affirmar que ainda o sejam hoje, porque, com a emulação incessante que reina nos nossos dias entre os diversos Estados, uma superioridade d'este genero só tem uma época; pelo menos podemos affirmar que valem tanto como as outras. O que deixava a desejar até aqui era o fabrico. No dia em que elle fôr reorganizado, — e já se tem tomado medidas efficazes n'este sentido — os perigos que tão vivamente, e com tanta razão, preoccuparam o publico serão, não supprimidos — porque será sempre mais perigoso manipular polvora do que macarrão, — mas pelo menos reduzidos tanto quanto o permite a previdencia humana.

XIII

Futuro das polvoras balísticas

Pode-se fazer ainda uma ultima pergunta: o fogo greguez durou dez seculos, a polvora negra cinco seculos. Quanto durarão as polvoras de nitrocellulose?

Estaremos envolvidos n'este dilemma: ou disporemos de explosivos mineraes estaveis, mas pouco progressivos e brutaes, ou então de explosivos organicos colloidaes, progressivos, mas instaveis?

Não o creio, porque estudando os diversos corpos organicos, tomando-lhes o pulso, se assim posso dizer, com os raios ultra-violetes, reconheci entre elles duas categorias differentes: a primeira categoria é a dos corpos de estructura linear, aos quaes pertence a cellulose, e que são corpos instaveis. A segunda categoria é a dos corpos de estructura cyclica, que são estaveis apesar de organicos. Os primeiros podem ser comparados a vigas, os segundos a abobadas. A abobada é mais solida que a viga, porque as diversas partes que a compõem prestam-se um apoio mutuo.

Virá um dia, sem duvida, em que se achará um corpo nitrado de cadeia fechada, que satisfará ás condições multiplas que a prática exige. N'esse dia obter-se-ha uma polvora que ha de ser ao mesmo tempo estavel como as antigas polvoras mineraes, e progressiva como as polvoras organicas modernas.

BIBLIOGRAPHIA

C. Matignon et J. Lamirand, *Nouveau Cours de Chimie élémentaire*, Paris, 1914.—Um dos auctores d'esta série de livrinhos, o Snr. MATIGNON, foi professor na Faculdade de Sciencias de Lille e no Instituto Industrial do Norte de França, depois «Maitre de conférences» na Sorbonna de Paris e, desde 1907, Professor no Collegio de França, onde, ha 9 annos, professava já a chimica, quer como Professor «remplaçant», quer como Professor «suppléant». O Snr. LAMIRAND é Inspector da Academia de Paris e antigo Professor do Lyceu de S. Luiz. Estavam um e outro, portanto, em excellentes condições para escreverem um livro elementar, pois que, como já accentuei n'esta mesma *Revista* (vol. VIII, 1912, pag. 375-376), a proposito d'um livro do Snr. Prof. BENTO CARQUEJA, «ao contrário do que vulgarmente se pensa, não basta conhecer os rudimentos de uma sciencia para a poder ensinar.»

O Snr. MATIGNON, especialmente, de ha largos annos ministrando o alto ensino da chimica, com uma larga e importante obra de investigador (em parte associado a BERTHELOT), reunia os predicados para se sahir bem de uma tarefa d'esta ordem, logo que tivesse a ideia de lhe pôr as mãos.

Se accrescentarmos que os professores francezes são tidos, aliás muito justificadamente, como modelos incomparaveis, pela «clareza, sobriedade e leveza» (1) das suas lições, era de prever que este *Novo Curso de chimica elementar* deveria ser uma obra prima no genero, a juntar a tantas outras, se não excedendo-as, que existem em França.

Mas além d'outras qualidades que poderemos appellar de *geraes* n'um livro d'esta natureza, os A. A. teem uma *maneira* muito sua de expor a materia.

Partem sempre, não d'um facto, mas sim de uma experiencia, tirando d'esta experiencia todas as consequencias immediatas. As ex-

(1) Palavras do interessante Relatorio dos Snrs. Prof. Drs. MARNOCO E SOUZA e ALBERTO DOS REIS, sobre o *Ensino juridico na França e na Italia*; Coimbra, 1910, pag. 214.

plicações são, por vezes, longas, mas, como dizem os A. A., é preciso ensinar a observar — tarefa capital no ensino das sciencias physico-naturaes. Mas mesmo na enunciação dos factos, as figuras, os eschemas, muito originaes e perfectos do *Nouveau Cours*, materializam, por assim dizer, os factos, de maneira que, folheando o livro, depois de o ter lido e meditado, o leitor recorda facilmente a doutrina préviamente aprendida.

Na exposição das diferentes propriedades de 'cada corpo não é menos original a obra dos Snrs. MATIGNON e LAMIRAND. Insistem sobre a propriedade chimica *dominante* e d'essa propriedade *deduzem* uma série de reacções. D'esta fôrma a exposição tem o feitio que, a meu vêr, deve ter a exposição dos factos da chimica, não se precisando de contar unicamente com a memoria do alumno, mas sobretudo com a ordem severamente methodica e racional que se ponha n'essa exposição. Sem methodo, sem ordem é que é impossivel aprender-se nada de chimica. Não haveria memoria capaz de resistir.

Outra innovação, muito interessante, introduzida nos seus livrinhos pelos A. A.: em vez de indicarem, summariamente e no fim dos capitulos, as applicações práticas, como se faz ordinariamente, elles insistem no decurso da exposição sobre estas applicações. Não só, como os A. A. dizem, o uso illustra a propriedade, ajudando a que esta seja fixada mais facilmente na memoria, mas ainda porque não é superfluo o levar-se ao espirito do alumno a convicção de que a sciencia é util. De resto, grandes descobertas nasceram de preoccupações práticas.

Os volumes são acompanhados de problemas, com os resultados finaes.

N'uma palavra, é, a meu vêr, uma obra perfeita, muito original, e confesso ter sentido verdadeiro prazer ao lê-la.

Cardoso Pereira.

Vitali (Prof. Dioscoride). — *Note di chimica tossicologica sui nuovi remedi organici*; Milano, 1914; 1 vol. in-8.º, de 114 pag. — Em 1893 publicou o Sur. Prof. VITALI o seu *Manuale di chimica tossicologica*, obra repleta de noções uteis a todos que se dedicam á pesquisa dos venenos. Desde essa data foram introduzidos na therapeutica novos remedios organicos, alguns dos quaes teem dado origem a envenenamentos mais ou menos graves, algumas vezes mortaes. Para pôr em dia aquelle *Manuale*, o infatigavel professor deu-se á tarefa

de passar em revista os principaes remedios perigosos, descobertos depois, como são: os compostos arsenicaes organicos (atoxyl, acido cacodylico e cacodylatos; arrhenal; salvarsan), os succedaneos da cocaína (estovaina, eucainas, etc.), os antisepticos (formol, aspirina, salol, naphtoes, etc.), os hypnoticos e calmantes (urethano, hedonal), os derivados chlorados dos alcooes (methylal, veronal, etc.), os hypnoticos do grupo das sulfonas (sulfonal, trional, etc.), os antithermicos (pyamido, hypnal, etc.), os succedaneos da quinina (euquinina, saloquinina, etc.), os derivados de alcaloides e alguns novos alcaloides toxicos (dionina, peronina, heroína, adrenalina).

O livro é terminado por um capitulo que se occupa das passagens que soffrem os principaes remedios organicos na prática do methodo de STAS-OTTO.

Os que se occupam de assumptos toxicologicos tem no livro do mestre eminente um excellento guia e um precioso auxiliar.

F. S.

Orlando Rangel. — *As kolas e os kolateiros na Africa e no Brasil* (Conferencias feitas na Academia Nacional de Medicina), com a versão franceza sob o titulo — *Les kolas et les kolatiers en Afrique et au Brésil*. 1 vol. in-8.º de vi-113 pag. e 1 estampa; Rio de Janeiro, 1913. — E' um lucido e interessante estudo, onde se trata: «das raças dos kolateiros (ou arvores de cola ⁽¹⁾, que se denominam *coleiras*), e das suas relações; da sua ecologia e biologia e da historia do seu plantio e cultura no Brasil e sua geographia botanica; da cultura das kolas e da idade provavel em que ellas poderão fructificar utilmente no Brasil; da cultura dos kolateiros pelos indigenas da Africa Occidental (Liberia, Serra Leôa, Costa do Marfim, etc.); da composição chimica da kola e da sua acção pharmacodynamica».

Todos estes assumptos são expostos com larga erudição, apoiando-se o auctor nos dados das mais modernas acquisições da sciencia, taes como: a fixação do azoto pelas leguminosas, que pôde obstar ao esgotamento de terrenos destinados a cultura de plantas exigentes de azoto para a sua nutrição; o papel importante dos infinitamente pequenos chimicos na fertilidade dos solos, taes como o manganesio, revelado pelos trabalhos de BERTRAND, que expoz no ultimo congresso

(¹) O Sr. Dr. JULIO HENRIQUES na sua *Agricultura colonial*, Lisboa, p. 166, escreve — *coleira, cola, noz de cola*.

internacional de chimica em Nova York (1912); as interessantes syntheses realizadas com os raios ultra-violetes por DANIEL BERTHELOT e GAUDECHON; a existencia de uma laccase ou fermento oxydante encontrado por CARLES na noz de cola e que se approxima da enzima estudada pelo Dr. MASTBAUM, que desdobra as materias gordas, etc.

No Brasil são cultivadas as colas nas propriedades do BARÃO DO PARANÁ. O auctor julga que ellas poderão fructificar no Amazonas, no Pará e na Bahia, nos locaes onde tambem produzem bem os cacoeiros. Acha, porém, que não está ainda provado que as colas do Brasil sejam as melhores, como pretende um seu patricio — o pharmaceutico Snr. SILVA ARAUJO: «As nozes mais apreciadas e mais desenvolvidas são as do Samo, na Mellacoracea, e as do Kaloum; são as kolas por mim empregadas e preparadas, por que são da melhor procedencia africana.»

O ultimo capitulo, que diz respeito á comparação da noz de cola e á sua acção pharmacodynamica, insere a bibliographia completa sobre o assumpto e resume o estado dos nossos conhecimentos actuaes a esse proposito.

A obra do Snr. ORLANDO RANGEL recommenda-se pelo seu valor real.

F. S.

Ilidio Alves. — A *Quimica nos cursos secundarios*. Porto, 1914; 1 op. de 87 paginas. — Depois de demonstrar a importancia que actualmente tem a chimica, o auctor demonstra quanto é deficiente e «desastroso» o ensino da chimica nos nossos lyceus; quaes são as causas e as consequencias que d'ahi resultam; e, para ser completo, depois de ter revelado o mal, dá sensatas indicações para o remediar.

Tem sobeja razão o auctor para affirmar que «com um material reduzido — alguns tubos de ensaio, rolhas, tubos de vidro, e umas pequenas quantidades de reagentes — se podem fazer um sem-numero de bellas experiencias»; mas, para que isso seja uma realidade, «não basta que as cousas se digam; é necessario que se saibam.»

Na sua apreciação critica, o auctor aponta os nobres exemplos de alguns professores que nos lyceus teem lançado a semente do bom ensino, como são: o Snr. Dr. JOSÉ PEREIRA SALGADO, durante o tempo que ensinou no Lyceu Rodrigues de Freitas; o Snr. Dr. CAMBEZES, actualmente no Lyceu Camões, de Lisboa; o Snr. FREDERICO BETTI, no mesmo Lyceu; e o Snr. JOSÉ AUGUSTO DOS SANTOS, em Angra do

Heroismo; e, sem melindrar ninguém, «colloca as coisas no seu verdadeiro pé.»

No 2.º capitulo o auctor exemplifica as vantagens da demonstração prática da preparação do hydrogenio, por onde o alumno pôde colher um conjuncto de conhecimentos que d'outra fôrma não se fixariam no seu espirito, e aproveita o ensejo para illucidar a noção de acções catalyticas.

O trabalho do Snr. ILIDIO ALVES, escripto em estylo elegante e revelando espirito progressivo e entusiasta pelo progresso das sciencias chemicas, com uma sobria e apropriada erudição, lê-se com agrado e proveito. É com confiança que recommendamos o seu estudo.

F. S.

REVISTA DOS JORNAES

Holtremán do Rego (João).— *A fraude praticada com o leite de ovelha sob os pontos de vista chimico e hygienico.* (Arquivos do Instituto Central de Hygiene, 1, secção de hygiene, fasc. 3.º, 1914).— Este artigo constitue o desenvolvimento d'uma communicação feita em 31 de Março de 1913 á Sociedade Chimica Portugueza ⁽¹⁾, acerca d'uma questão levantada pela Associação de classe dos donos de vacas, proprietarios de vacarias, agricultores e horticultores do districto de Lisboa, contra o Laboratorio do Instituto Central de Hygiene, onde o auctor é digno chefe dos serviços de chimica sanitaria.

N'este trabalho, o snr. HOLTREMAN DO REGO occupa-se primeiramente da hygiene do leite, fazendo referencias aos trabalhos dos snrs. ILDEFONSO BORGES e AGUEDA FERREIRA ⁽²⁾, MARRECCAS FERREIRA ⁽³⁾ sobre o leite de Lisboa e do snr. dr. AMERICO PIRES DE LIMA ⁽⁴⁾ sobre o leite do Porto. Sob este ponto de vista, o auctor considera entre nós o leite d'ovelha como um dos mais perigosos, em attenção á falta de cuidados hygienicos tidos para com os animaes, ao contrario do que

⁽¹⁾ HOLTREMAN DO REGO (JOÃO), Sobre a analyse chimica e refractometrica dos leites de vaca e de ovelha — *Revista de Chimica pura e applicada*, 1913, n.º 3.

⁽²⁾ Contribution à l'étude bacteriologique du lait de la ville de Lisbonne; Arquivos do Instituto Bacteriologico Camara Pestana, T. III, fasc. I. 1910.

⁽³⁾ A análise higiênica do leite. Lisboa, 1913.

⁽⁴⁾ O valor higiênico do leite do Porto. Porto, 1911. O Snr. HOLTREMAN DO REGO chama por equivoco ao auctor AUGUSTO PIRES DE LIMA.

succede especialmente no sul da França e na Italia, onde as ovelhas se apresentam perfeitamente limpas e tratadas.

Referindo-se ás intoxicações provocadas pelo queijo, considera-as como derivadas das bacterias existentes no leite, que no queijo revestem em geral a forma de toxinas, em virtude d'uma grande parte das bacterias patogeneas succumbirem sob a acção das transformações provocadas pela maturação do queijo. Muitos dos nossos queijos teem sido condemnados pela abundancia de *Coli* e pela presença do bacilo *enteriditis* de KLEIN; mas como o numero dos queijos proscriptos por esta fórma não corresponde á raridade relativa das intoxicações, conclue o auctor que a destruição dos germes pela maturação do queijo é levada a ponto de não se produzirem perturbações sensiveis no organismo dos consumidores.

O Snr. H. DO REGO transcreve seguidamente a communicação acima mencionada, accrescentando-a com novas considerações sobre a doutrina que n'ella expoz.

A. Almeida.

Baptista Ramires (Prof. A.). — *Questões de lactiologia*; 1. Noção moderna de leite «puro». (Rev. Agronomica, 1914, p. 311). — O Snr. B. RAMIRES, n'este seu proveitoso artigo, ventila uma questão, sobre a qual teem corrido varias noções que, na sua maior parte, estão bem longe de satisfazer a todos os preceitos exigidos pelos actuaes conhecimentos sobre hygiene.

São muitas e variadas as causas, que podem alterar a composição normal do leite, modificando-lhe bastante as suas propriedades. O regime alimentar dos animaes, o seu modo de alojamento, tratamento, etc., são factores que exercem grande influencia sobre as qualidades dos leites. De todos estes casos se occupa largamente o auctor, n'este seu bello trabalho, considerando como leite *normal* todo aquelle que representar a média da composição do producto, obtido em mungidura completa, de um grupo numerozo de animaes de diferentes raças, em condições de vida e alimentação perfeitamente regulares, — entendendo-se por condições de vida tudo o que para cada animal pôde fazer variar a composição do leite (o meio physico, o regime, a idade, o periodo lactal, etc.). Foi tambem, segundo um criterio semelhante, que se estabeleceu a definição de leite dada pelos Congressos de Genebra em 1908 e de Paris em 1909.

Os factores que foram mencionados acima podem n'alguns casos

provocar alterações taes no leite, que a analyse chimica é impotente para as reconhecer, sendo apenas reveladas pelo aparelho digestivo das creanças alimentadas com leites d'essa natureza, segundo as conclusões do Dr. TOUSSAINT e do Prof. PORCHER.

A proposito das causas que influem nas variações da cifra bacteriana do leite, o auctor apresenta um quadro, que transcrevemos, por onde se pôde formar uma ideia das condições de inferioridade, sob o ponto de vista bacteriologico, em que se encontra o leite vendido em Lisboa, pois que chimicamente, este leite é superior ao consumido em Madrid, Paris e n'algumas cidades allemãs, inglezas e italianas. Eis o quadro:

	Germes por cm. ³ de leite
Varsovia	4.000.000
Boston	4.500.000
New-York	5.000.000
Halle	30.000.000
S. Petersburgo	115.000.000
Giessen	169.000.000
Lisboa	271.000.000

Convém accrescentar que, na opinião do Snr. BAPTISTA RAMIRES, estes numeros estão ainda abaixo da verdadeira cifra maxima.

A. Almeida.

Cunha Coutinho.— *Rectificação do alcool e envelhecimento dos vinhos.* (Rev. Agronomica, 1914, p. 85). -- O auctor occupa-se exclusivamente dos processos de NAUDIN e PILSOUDSKY.

O primeiro d'estes processos consiste em submeter os liquidos antes da sua destillação, á electrolise, que determina por hydrogenação a transformação rapida dos aldehydos em alcool. O proprio NAUDIN, aperfeiçoou mais tarde o seu methodo, fazendo juntar ao liquido, antes de o submeter á electrolise, $\frac{1}{1000}$ de H^2SO^4 . O liquido depois da operação é posto em contacto com limalha de zinco, indo em seguida ao rectificador. Este processo é industrialmente seguido em varios paizes, e pôde dar um alcool quasi 15 % mais barato do que o obtido pela destillação completa.

O processo de PILSOUDSKY, muito seguido na Russia, baseia-se no emprego do ozono para determinar o envelhecimento artificial do vinho. O ozono accelera este envelhecimento, destruindo os germes

que poderiam dar origem a fermentações nocivas á boa qualidade do producto.

O auctor d'este processo faz notar que no começo da operação, o vinho parece perder todo o seu aroma, readquirindo-o depois gradualmente. Não se deve tambem prolongar muito o tratamento, que dá em resultado a destruição parcial dos principios uteis ao vinho.

A. Almeida.

Lepierre (Prof. Charles). — *A não especificidade do zinco como catalisador biologico na cultura do «Aspergillus niger».* A sua substituição por outros elementos. (Arquivos do Inst. Bacteriologico Camara Pestana, 1913-1914, fasc. I e II). — O Snr. LEPIERRE, n'este seu valioso estudo, demonstra não ser o zinco o unico elemento que activa o desenvolvimento do *Aspergillus niger*, como concluíram RAULIN, BERTRAND, e até recentemente (1912) JAVILLIER.

Esta acção catalitica biologica obteve-a o Snr. LEPIERRE nas experiencias que realisou, substituindo o zinco pelo cadmio, pelo glucinio, pelo cobre e pelo uranio, nas culturas do *Aspergillus niger* sobre o mesmo liquido de que se utilisou RAULIN para as suas experiencias com o zinco em 1870. Esta substituição foi feita em harmonia com a classificação de MENDELEIEFF, attendendo ás analogias que aquelles elementos apresentam com o zinco, vindo este facto realisar uma especie de demonstração biologica da lei periodica que deu origem a essa classificação.

A causa da acceleração da nutrição do *Aspergillus niger*, em presença d'estes corpos, parece ao auctor ser a consequencia d'um processo de defeza da planta contra esses elementos que lhe são toxicos. A planta defende-se d'elles, absorvendo-os e abreviando o mais possivel a sua reproducção, de maneira a obedecer á lei da conservação da especie.

A. Almeida.

Costa Ferreira (Dr. Aurelio da). — *A Casa Pia e o ensino da farmacia em Portugal.* (Jorn. da Soc. Farmaceutica Lusitana, 1914, p. 82). — O Snr. Dr. AURELIO DA COSTA FERREIRA mostra, n'este seu interessante trabalho, o papel importante que a antiga botica da Casa Pia de Lisboa deveria ter tido na arte farmaceutica dos fins do seculo XVIII.

No livro *Ensino da Farmacia* (Lisboa, 1866), o seu auctor, PEDRO JOSÉ DA SILVA, faz referencias a um curso de farmacia instituido

na Casa Pia por PINA MANIQUE em 1794, e onde se formou o farmacêutico ANTONIO DE CARVALHO, o «chimico», como lhe chama P. J. DA SILVA. Esta data, segundo as investigações do Snr. Dr. COSTA FERREIRA, não é, porém, a da fundação, mas sim, a d'uma reforma pela qual esse curso passou, sendo desde então, em conformidade com os Estatutos da Universidade de Coimbra, ministrados os conhecimentos de botânica e de chimica necesarios ao bom exercicio da arte farmaceutica. Nos livros antigos da Casa Pia encontrou o Snr. Dr. COSTA FERREIRA, com data de 1792, referencias a um professor da botica, de nome JOAQUIM DUARTE DA COSTA, que ainda aparece nos livros correspondentes a 1793.

Quanto ao professor que ensinou farmacia depois da reforma mencionada, afirma o Snr. Dr. COSTA FERREIRA ter sido o Dr. MANOEL JOAQUIM HENRIQUES DE PAIVA, que foi lente de filosofia na Universidade de Coimbra, e que tambem ensinou na Casa Pia a chimica applicada á metalurgia, á agricultura, á tinturaria e á farmacia, como escreveu LATINO COELHO na sua *Historia politica e Militar* (T. 1, p. 333).

No laboratorio chimico da Casa Pia, que era dirigido pelo professor de Farmacia e de Chimica, eram aviadas as receitas medicas para os pobres de Lisboa, para as náos de guerra e para o Hospital de Marinha, segundo o que se lê no Liv. IV do *Archivo da Intendencia*, com data de 6 de Maio de 1795.

A. Almeida.

Rasteiro (Joaquim). — *Elementos para uma memoria sobre a cultura do arroz em Portugal.* (Revista agronomica, 1914, n.ºs 5 a 8, p. 129). — N'este importante trabalho o Snr. J. RASTEIRO começa por estudar o papel que o arroz pode ter na alimentação do povo portuguez, que sendo bastante imperfeita e insufficiente, poderia ser consideravelmente melhorada se fosse feito um maior consumo de arroz na preparação das refeições.

Passando em seguida a fazer um estudo historico da orizicultura portugueza, o auctor, apesar da opinião corrente fazer remontar a introdução da cultura do arroz em Portugal aos meados do seculo XVIII, considera-a como muito mais antiga, não só pelo facto de haver noticias das culturas feitas pelos arabes quando estiveram na Hespanha, mas tambem pelas referencias feitas por FR. FRANCISCO BRANDÃO na *Monarchia Lusitana* (1650), quando se occupa do desenvolvimento que a nossa agricultura tomou no reinado de D. Diniz.

O primeiro protesto contra a cultura do arroz no nosso paiz, partiu do Seixal em 1843, e o primeiro regulamento para a mesma cultura foi publicado pelo governador do districto de Santarem em abril de 1849, que se tornou extensivo a todo o paiz pela portaria de 11 de março de 1851, depois d'um inquerito ordenado pelo Conselho de Saude Publica. N'esta situação se conservaram as coisas até 1857, quando foi feito novo inquerito por MORAES SOARES e pelo Dr. SILVA BEIRÃO, que afirmaram ser possível estabelecer os arrozaes, desde que fossem seguidos todos os preceitos recomendados pela agricultura e pela hygiene para tal fim. Mas em 1860 sae novo inquerito d'esta vez conflado a MANOEL J. RIBEIRO, ANDRADE CORVO e SEBASTIÃO D'ALMEIDA, que condemnam os arrozaes, concluindo que a producção de *16 Hl. de arroz custa uma vida*. Foi sobre esta afirmação que se levantou o juizo, pelo qual até ha bem pouco tempo, se condemnou a cultura do arroz em Portugal.

A primeira tentativa, que não chegou a ser posta em execução, para o estabelecimento dos arrozaes, data de 1909, quando era ministro das obras publicas o Sur. D. LUIZ DE CASTRO. O mesmo succedeu, um anno depois, a uma identica tentativa feita pelo ministro d'então, Snr. MOREIRA JUNIOR.

O Snr. RASTEIRO estuda tambem n'este artigo a influencia que os arrozaes podem exercer sobre o desenvolvimento das sezões em Portugal, pois foi por esta causa, que os legisladores condemnaram sempre a cultura do arroz no nosso paiz.

Occupando-se do desenvolvimento que o commercio do arroz tem tomado entre nós, o auctor, escreve que Portugal importa cerca de $\frac{3}{4}$ da quantidade de arroz que consome, sendo esta importação feita sobretudo de Bremen, posto que seja comprado algum na Belgica e na Holanda e nos seja enviada uma pequena porção de Angola, Moçambique e India.

O Snr. RASTEIRO termina o seu trabalho, pedindo a promulgação d'uma lei que regule e permita a cultura do arroz em Portugal.

A. Almeida.

S. Tavares (Prof. J.).— *A producção do assucar brasileiro.* (Brotéria, 1914, p. 282).— A média da producção do assucar no Brasil, orça por cerca de 309.000 toneladas anuaes, sendo quasi todo este assucar consumido no proprio paiz.

A quantidade de assucar exportada tem sido bastante variavel, sendo nos annos de 1912 e 1913 bastante diminuta: apenas 4.771 e 5.367 toneladas, respectivamente.

O Estado brasileiro mais productor de assucar é o de Pernambuco, que produz cerca de 150.000 toneladas annuaes; quasi metade da producção total do Brasil! Cerca de 10 % d'este assucar é gasto mesmo em Pernambuco, sendo o restante vendido aos outros Estados e ao estrangeiro.

Os principaes paizes importadores do assucar brasileiro, são os Estados Unidos e a Inglaterra.

A. Almeida.

Ramos de Deus (J. B.). — *As plantas texteis.* (Brotéria, 1914, p. 32). — As plantas texteis agrupam-se em duas classes; a primeira, comprehendendo as plantas, como o algodão, cujos fios provêem dos pêlos que crescem nas partes livres dos seus órgãos; e a segunda, abrangendo as plantas cujos fios são formados por fibras contidas na massa dos tecidos (linho, juta, etc.).

As fibras texteis são no commercio, vendidas a peso, variando porém, este peso bastante, com o grau de humidade das fibras.

O Congresso de Turim fixou os limites da agua que as diversas substancias texteis podem atingir. Para as fibras vegetaes mais vulgares, esses limites são: algodão: 8,5 %; linho: 12 %; canhamo: 12 %; estopas: 12,5 %; e juta: 13,75 %.

A reducção do estado higroscopico das fibras a estes limites constitue o chamado *condicionamento* das fibras.

A. Almeida.

Ramos de Deus (J. B.). — *Notas sobre a cultura do linho em Portugal.* (Brotéria, 1914, p. 145). — São quatro, as variedades de linhos cultivados em Portugal: o gallego, o mourisco, o colmbrão e os chamados linhos de fóra. A semente d'estes últimos é mandada vir de Riga, não tendo dado entre nós a sua cultura, resultados muito satisfactorios.

O linho gallego é o de melhor qualidade, servindo por isso, para o fabrico dos afamados linhos de Guimarães.

O linho mourisco, mais inferior, comprehende duas variedades: o abestiço e o serrano, sendo este inferior ao primeiro.

O colmbrão, mais fino que o mourisco, é também inferior ao gallego.

A. Almeida.

Ulpiani (C.) — Trad. pelo Dr. PERES DURÃO. — *Química Agrícola*: — *A Química Física e a Agricultura*. (Revista agronómica, 1914, p. 60 e 257). — Lêr êste precioso trabalho do Prof. C. ULPANI, é compulsar os admiráveis benefícios que a Química-física tem prestado já à Agricultura e o que esta, dos progressos daquela, tem a esperar ainda.

Partindo dos curiosos trabalhos que se iniciaram, na América, sob os bons auspícios de ROGERS, CLARK e CUSHMANN e que, depois, se multiplicaram, graças à colaboração doutros nomes ilustres como DÖLTER, WOHLER, WINOGRADSCHI, DELAGE, LEGATU, BRIGGS, MACHANE e outros mais, mostra como as suas conclusões, acentuadamente revolucionárias, estão em perfeito desacôrdo com as doutrinas expendidas, há pouco mais de meio século, pelo grande pensador que foi LIEBIG.

LIEBIG asseverava que era necessário *restituir* à terra o que as culturas dela tiravam. WHITHNEY e CAMECON, do *Bureau of Soils* do Ministério da Agricultura dos Estados-Unidos, afirmam *que a solução circulante do terreno apresenta sempre a mesma composição, seja qual for o terreno donde se extraia, mesmo variando no seu tipo químico, a sua estrutura mineralógica, a sua situação, as condições de cultura, a sua fertilidade, etc.*

LIEBIG receava que a terra se esgotasse. WHITHNEY considera a terra irrigada por uma inexgotável solução saturada de elementos nutritivos. A adubação do terreno não modifica a qualidade da solução circulante, sendo a sua acção benéfica apenas quando as condições climatéricas forem más. No caso contrário, a adubação pode ser inútil e, por vezes, prejudicial. LIEBIG preconizava a necessidade de variar as culturas, visto que, repetindo-as num dado terreno, êste se enfraquece, perdendo os respectivos elementos fertilizantes. WHITHNEY preconisa, do mesmo modo, a *rotação* das culturas, não porque o terreno se enfraqueça, pois a solução circulante apresenta sempre a mesma composição qualquer que seja a cultura, mas porque se intoxica, em consequência de produtos venenosos segregados pelas raízes das plantas, os quais não tem acção sôbre as que os não produziram.

O Prof. ULPANI, notando uma lacuna nos trabalhos químico-físicos do *Bureau of Soils*, preenche-a fazendo o estudo da aplicação da química coloidal à agricultura. Enuncia, após largas e interessantes considerações, o principio de que «a fertilidade num terreno está na razão directa da sua riqueza em substâncias coloidais», mostra como

o conhecimento da estrutura dos terrenos pode contribuir grandemente para a resolução do problema agrícola, e termina fazendo considerações que, dizendo respeito à Italia, em tudo se podem aplicar ao nosso País.

Bem haja o sr. Dr. PERES DURÃO em ter feito inserir tam notável trabalho na *Revista Agronómica*, e em tornar inteligente a sua leitura, fazendo-o preceder das «Duas palavras acerca das substâncias coloidais», porque é, desta forma, que se contribue eficazmente para o resurgimento da nossa depauperada agricultura.

Illydio.

Nogueira Lobo — *Contribuição para o estudo do metabolismo azotado nas bacterias.* (Revista da Univ. de Coimbra, tomo III, 1914, p. 152 e 838). — Em duas pequenas, mas interessantes, memorias, o conhecido assistente do Laboratório de Microbiologia e Quimica Biológica da Universidade de Coimbra, estuda pelos novos e práticos processos de determinação analítica do azoto amidado fixável ao formol (SÖRENSEN-ROUCHÈSE) as variantes impostas ao meio de cultura líquido — *água peptonada* — pelo desenvolvimento de duas espécies de *coli bacilo*, duma de *bacilo tífico* (LACERDA) e outra de *bacilo proteu*. Independentemente desta determinação faz ainda o estudo nos mesmos meios das variantes da acidez do azoto total, do azoto amoniacal e das suas respectivas relações e da formação do indol. E a seguinte a súmula dos processos técnicos empregados:

Água peptonada — Solução a 10 % de peptona WITTE com 5 % de NaCl, esterilizada e filtrada.

Azoto total — Operou a destruição dos compostos azotados pelo método de KJELDAHL (H^2SO^4 e $C^2O^4K^2$) e a titulação do amoniaco $[SO^4(NH^4)^2]$ pelo método de ROUCHÈSE, em vez da distilação.

Azoto total hidrogenado (amidado e amoniacal). — Operou pelo método de SÖRENSEN-ROUCHÈSE (formol do comércio diluído com igual volume de água e neutralizado), determinando a acidez provocada pela adição do reagente ROUCHÈSE (15-20^{cc}) sôbre uma porção (5^{cc}) do meio de cultura préviamente neutralizado á fenoltaleina. Cada 1^{cc} de NaOH $N/_{10}$ corresponde a 0,0014 de N.

Azoto amidado — Operou segundo as indicações de BOURSINGAULT e BRITO, precipitando o amoniaco sob a forma de PO^4MgNH^4 em 10-20 cc. de liquido cultural pela adição de fosfato monocálcico (10 cc. do sol. a 10 %) e hidrato de magnésio até alcalinisação intensa. No

líquido filtrado (sem o PO^4MgNH^4) neutralizado por HCl doseou o azoto amidado pelo reagente de ROUCHÈSE.

Azoto amoniacal — É a diferença entre estas duas últimas determinações.

Acidez — Doseada em presença da fenolftaleína e expressa em NaOH $\frac{\text{N}}{10}$.

Indol — Reacção clássica de SALKOWSKI pelo nitrito de sodio e ácido sulfúrico.

Estes trabalhos, seqüência doutros, iniciados no mesmo Laboratório pelo Prof. CHARLES LEPIERRE, a quem o autor rende a devida homenagem, prestam-se, dada a sua relativa facilidade teórica, a ser multiplicados, reverificados e variados por forma a esclarecer os curiosos factos do metabolismo azotado das bacterias ou de todos os seres.

É sob este aspecto que o autor encara o assunto e se bem que alguns desacórdos inexplicaveis não permitam estabelecer a evolução metabolica pormenorizada do desenvolvimento cultural das espécies apontadas, nem por isso deixa de sobressair: a conclusão dominante da acção hidrolisante das bacterias sobre os agrupamentos albuminoides (peptonicos), a função desamidante do *coli* e sobretudo do *proteu*, a transformação notável do azoto amidado em amoniacal nas culturas de *coli* em opposição ao que succede com o *b. tífico* (que não opera a transformação amoniacal do azoto) e ainda sob o ponto de vista técnico a applicação do método de ROUCHÈSE á dosagem do azoto total.

É crível que o autor, votado a esclarecer estes pontos interessantes da bio-química microbiana, continue com as suas interessantes experiências, seguindo a esteira já notavelmente aberta no Laboratório da Universidade de Coimbra pelo sábio Prof. LEPIERRE.

A. Aguiar.

Leclère (A.). — *Causas d'erro em iodometria.* (Journal de Pharmacie et de Chimie. 1914, T. 1, p. 341). — O doseamento do iodo pelo hyposulfito de sodio não é exacto, senão em soluções neutras ou muito ligeiramente acidas. A presença de carbonatos ou de bicarbonatos, segundo fez notar MOHR, e até, segundo o auctor, de todos os corpos de reacção alcalina, perturba sensivelmente os ensaios iodometricos. Estas perturbações podem ser devidas á temperatura a que se faz o ensaio, á rapidez das efusões, isto é á rapidez com que o soluto de iodo cae sobre o do hyposulfito, e até á diluição das soluções.

Para obviar a este inconveniente, o auctor recomenda neutrali-

sar o liquido antes de proceder á operação. Para isso, por meio d'um ensaio alcalimetrico, determina-se a porção de H^2SO^4 a juntar a um certo volume de liquido para produzir a neutralisação; junta-se essa quantidade de H^2SO^4 a um volume do soluto a ensaiar igual ao empregado no ensaio anterior e procede-se ao doseamento pelo modo habitual.

A. Almeida.

Roques (Ferdinand). — *Regeneração da tintura de iodo alterada.* (Journal de Pharmacie et de Chimie, 1914, t. I, p. 277). — O auctor aconselha o emprego do acido iodico na proporção de 10 gr. por cada litro de tintura a regenerar. Agita-se bem a mistura durante 5 minutos e deixa-se ficar no fundo do frasco o acido iodico que se deposita. A acção do acido iodico é mais immediata se estiver finamente dividido, o que se consegue deitando a sua solução aquosa, saturada a frio, n'um grande excesso d'alcool forte e secando o pó que se precipita.

O acido iodico vai actuar sobre o acido iodhydrico que se fôrma nas tinturas alteradas, segundo a reacção: $IO^1H + 5HI = 6I + 3H^2O$.

Um trabalho identico foi publicado pelo Prof. GAGLIO no fasc. XLIX da revista italiana *Il Policlinico* de Dezembro de 1913.

A. Almeida.

LITTERATURA SCIENTIFICA

Do que padece o assucar desde o seu nascimento da canna até sahir do Brasil (1)

É reparo singular dos que contemplam as cousas naturaes, ver que as que são de maior proveito ao genero humano não se reduzem á sua perfeição sem passarem primeiro por notaveis apertos: e isto se

(1) É o capitulo XII da obra: *Cultura e Opulencia do Brazil*, por suas drogas e minas, com varias noticias curiosas do modo de fazer o assucar; plantar e beneficiar o tabaco; tirar ouro das minas, e descobrir as da prata; e dos grandes emolumentos que esta conquista da America meridional dá ao reino de Portugal com estes e outros generos e contractos reaes, por ANDRÉ JOÃO ANTONII. — Lisboa, 1711.

vê bem na Europa no panno de linho, no pão, no azeite e no vinho, fructos da terra tão necessarios; enterrados, arrastados, pizadcs, espremidos, e moidos antes de chegarem a ser perfeitamente o que são. E nós muito mais o vemos na fabrica do assucar, o qual desde o primeiro instante de se plantar, até chegar ás mezas, e passar entre os dentes a sepultar-se no estomago dos que o comem, leva uma vida cheia de taes e tantos martyrios, que os que inventaram os tyrannos lhes não ganham vantagem. Porque se a terra, obedecendo ao imperio do Creador, deu liberalmente canna, para regalar com a sua doçura aos paladares dos homens; estes, desejosos de multiplicar em si delectes e gostos, inventaram contra a mesma canna, com seus artificios, mais de cem instrumentos, para lhe multiplicarem tormentos e penas.

Por isso primeiramente fazem em pedaços as que plantam, e as sepultam assim cortadas na terra. Mas ellas, tornando logo quasi milagrosamente a resuscitar, o que não padecem dos que as vêem sahir com novo alento, e vigor? Já abocanhadas de varios animaes; já pizadas das bestas; já derrubadas do vento; e enfim descabeçadas e cortadas com foces. Saheem do cannaveal amarradas: e oh quantas vezes antes de sahirem d'ahi, são vendidas! Levam-se assim presas, ou nos carros, ou nos barcos á vista das outras, filhas da mesma terra, como os réus que vão algemados para a cadeia, ou para o logar do supplicio padecendo em si confusão, e dando a muitos terror. Chegadas á moenda, com que força e aperto, postas entre os eixos, são obrigadas a dar quanto tem de substancia? Com que desprezo se lançam seus corpos esmagados, e despedaçados ao mar? Com que impiedade se queimam sem compaixão no bagaço? Arrasta-se pelas bicas quanto humor sahiu de suas veias, e quanta substancia tinham nos ossos; tratease, e suspende-se na guinda; vai a ferver nas caldeiras, borrifado para maior pena dos negros com decoada; feito quasi lama no cocho, para fartar ás bestas e aos porcos; sahe do parol escumando, e se lhe imputa a bebedice dos borrachos. Quantas vezes o vão virando, e agitando com escumadeiras medonhas? Quantas, depois de passado por assadores, o batem com batedeiras, experimentando elle de taxa em taxa o fogo mais vehemente; ás vezes quasi queimado; e ás vezes desafogueado algum tanto, só para que chegue a padecer mais tormentos? Crescem as bateduras nas temperas; multiplica-se a agitação com as spatulas; deixa-se esfriar como morto nas fórmãs; leva-se para a casa de purgar sem terem contra elle um minimo indicio de crime; e n'ella chora furado, e ferido, a sua tão malograda doçura. Aqui

dão-lhe com barro na cara; e, para maior ludibrio, até as escravas lhe botam sobre o barro sujo as lavagens. Correm suas lagrimas por tantos rios, quantas são as bicas que as recebem: e tantas são ellas, que bastam para eucher tanques profundos. Oh crueldade nunca vista! As mesmas lagrimas do innocente se põem a ferver, e a bater de novos taxos; as mesmas lagrimas se destillam á força do fogo em alambique; e quando mais chora sua sorte, então tornam a dar-lhe na cara com barro, e tornam as escravas a lançar-lhe em rosto as lavagens. Sahe d'esta sorte do purgatorio, e do carcere, tão alvo, como innocente; e sobre um baixo balcão se entrega a outras mulheres, para que lhes cortem os pés com facões; e estas, não contentes de lh'os cortarem, em companhia de outras escravas, armadas de toletes, folgam de lhes fazer os mesmos pés em migalhas. D'ahi passa ao ultimo theatro de seus tormentos, que é outro balcão maior e mais alto; aonde exposto a quem o queira maltratar, experimenta o furor de toda a gente sentida, e enfadada do muito que trabalhou andando atraz d'elle; e, por isso, partido com quebradores, cortado com facões, despedaçado com toletes, arrastado com rodos, pisado dos pés dos negros sem compaixão, farta a crueldade de tantos algozes, quantos são os que querem subir ao balcão. Examina-se por remate na balança do maior rigor o que pesa, depois de feito em migalhas; mas os seus tormentos gravissimos, assim como não tem conta, assim não ha quem possa bastantemente pondera-los, ou descrevé-los. Cuidava eu, que, depois de reduzido elle a este estado tão lastimoso, o deixassem; mas vejo que, sepultado em uma caixa, não se fartam de o pizarem com pilões, nem de lhe darem na cara, já feita, com um páu. Pregam-no finalmente, e marcam com fogo o sepulchro, em que jaz: e assim pregado, e sepultado, torna por muitas vezes a ser vendido, e revendido, preso, confiscado e arrastado; se se livrar das prisões do porto, não se livra das tormentas do mar, nem do degredo, com imposições, e tributos, tão seguro de ser comprado e vendido entre christãos, como arriscado a ser levado para Argel entre mouros. E, ainda assim, sempre doce, e vencedor de amarguras, vai a dar gosto ao paladar dos seus inimigos nos banquetes, saude nas mesinhas aos enfermos, e grandes lucros ao senhor do engenho e aos lavradores, que o perseguiram, e aos mercadores que o compraram, e o levaram degradado, nos portos; e muito maiores emolumentos á fazenda real nas alfandegas.

Indice alphabetico dos auctores (1)

NO 10.º VOL. (1914)

DA

Revista de Chimica pura e applicada

A

Aguiar (Prof. Alberto de) — 413.
Albino Giraldes (Dr.) — 91.
Almeida (Alberto de) — 184, 405, 406, 407,
408, 409, 410, 414.
Alves (Dr. Ilidio) — 403, 412.
Antonil (André João) — 414.
Avogadro e Gaudin — 58.

B

Baekeland (Dr. L. H.) — 115.
Becquerel (Henri) — 153.
Berthelot (Daniel) — 339, 399.
Berthollet — 34.
Berzelius e Gaudin — 56, 57.
Bianchi (A.) — 179.
Bineau, Cannizzaro e Kekulé — 75, 77.
Bravo (Pedro) — 180.

C

Cannizzaro — 72, 73.
Cardoso Pereira (Dr. A.) — 4, 26,
188, 276, 401.
Clarke (F. W.) — 24.
Costa Ferreira (Antonio Aurelio) — 169, 407.
Coutinho (Cunha) — 406.
Cros (L.) — 266.
Curie (M.m^o) — 155.

D

Delacre (Maurice) — 174.
Durão (Dr. Peres) — 411.

F

Fabre e Silbermann — 67, 68.
Fages y Vergili (D. Juan) — 205.

Ferreira da Silva (Prof. A. J.) — 4,
176, 177, 242, 402, 403, 404.

G

Gabba (L.) — 179.
Gay-Lussac e Humboldt — 34, 35.
Graebe (Dr. C.) — 34-91, 176.
Guareschi — 42.

H

Henry (Louis) — 174.
Holtreman do Rego (J.) — 404.

J

J. P. S. — 127.

K

Kekulé — 72, 73, 80, 81.
Klein (Otto) — 310.
Kopp (Hermann) — 61, 62, 76.

L

Lacroix (A.) — 160.
Lamirand (J.) — 400.
Leclère (A.) — 413.
Lepierre (Prof. Charles) — 309, 407.
Lobo (Nogueira) — 412.

M

Machado (Cons. Achilles) — 187, 209.
Maquenne (Prof.) — 162.
Mastbaum (Dr. Hugo) — 4, 189, 281.
Marcuse (Dr. Arthur) — 109.
Marignac — 80.
Matignon (C.) — 400.

(1) Os nomes escriptos em **egyptcio** são os dos auctores de artigos originaes.

Ménard (Louis) — 354.
 Mendeljeff — 73.
Moissan — 157.
 Mourgues (Dr. L. E.) — 177, 184.

N

Nunes da Ponte — 303.

O

Oliveira (J. Duarte de) — 180.
Oliveira Pimentel — 145.
Oliveira Pinto (Prof.) — 125.
 Olivier (B.) — 179.
 Ostwald (W.) — 24, 178.

P

Pasteur — 181.
 Pébal — 77.
 Poulenc (C.) — 177.
 Proust — 205.

R

Ramires (Prof. A. B.) — 405.
 Ramos de Deus (J. B.) — 410.
 Rangel (Orlando) — 402.
 Rasteiro (Joaquim) — 408.

Regnault — 64.
 Roques (Ferdinand) — 414.

S

Sabatier (Paul) — 326-338.
 Sainte-Claire Deville — 75.
 Sénéchal (A.) — 178.
Sonsa Brandão (V.) — 113.

T

Tavares (Prof. J. S.) — 409.
 Thorpe (T. E.) — 24.
Tommasi (M. D.) — 132.

U

Ulpiani (C.) — 411.
 Urbain (G.) — 24, 178.

V

Veres (Manuel) — 130.
Visconde de Villa-Maior — Veja-se
Oliveira Pimentel.
 Vitali (Prof. D.) — 401.

W

Williamson — 68.

INDICE ALPHABETICO DAS MATERIAS DO 10.º VOLUME

DA

REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA

A

Accendalhas pyrophoricas (As)	127
Acétates (Action de l'iodure plombique sur quelques solutions d')	139
Actas da Conferencia Internacional de Madrid sobre propriedade industrial, assignadas a 14 e 15 de Abril de 1891 (O texto portuguez das)	189
Algodão collodio (Fabrico do)	365
Algodões nitrados (Variedades e analyses dos)	363 e 364
Algodão-polvora (Fabrico do)	367
Ampère (A theoria molecular de)	44 e 47
Arròbe	313
Arroz em Portugal (Elementos para uma memoria sobre a cultura do)	408
Associação Internacional das Sociedades Chemicas	4
Assucar brasileiro (A producção do)	409
Assucar desde o seu nascimento da canna até sahir do Brasil (Do que padece o)	414
Atomo e molecula	46 e 54
Ausy	189
Azeite (Sobre a apreciação hygienica do)	26
Azotite de potassium (Phenômènes lumineux produits par l')	138

B

Balança photometrica	247
Banhas (Methodos officias para a analyse das)	169
Barreiras (As) dos concelhos da Feira e Ovar	113
Bibliographia	174
Bichromate kali-chromique	134
Bico Auer	269
» NBI	299
» Bengel	247
» borboleta	266
» a gaz e dupla corrente de ar	267
» Manchester	266
» Wenham	268
Bineau e as densidades anormaes	69 e 70
Boranio (Bagas de)	188
Botano	188

C

CP ₁	368
CP ₂	368
Cadmio (Investigações sobre o)	130
Cellule Townsend	115
Celluloses nitricas	362
<i>Veja-se</i> Algodões nitrados.	
Chimica popular (Um curso de)	187
Chimicos de Vergara e nomeadamente Proust (Os)	205
Chlorate de potassium (Electrolyse du)	139
Chlorure d'argent (Action de la lumière sur le)	142
Cleminit	189
Clepsydra — <i>Veja-se</i> Gazometro aferidor.	
Colas — <i>Veja-se</i> Kolas.	
Conferencia internacional de unificação dos methodos d'analyses dos productos alimentares (2. ^a)	198
Conferencias chimicas n'uma notavel sessão historica no Museu d'istoria natural de Paris	152
Congresso dos chimicos de 1860 (Karlsruhe), Cannizzaro e a hypothese de Avogadro	82
Contador de experiencias	301
» photometrico	249
Cuba photometrica de Crova	301

D

Densidades de vapor (Methodos diversos para as)	49
Densidades de vapor anormaes (chloreto de ammonio, acido sulfurico, pentachloreto de phosphoro, chlorhydrato e bromhydrato de amyleno, hydrato de chloral)	83 a 90
Densidades de vapor anormaes e os trabalhos de Bineau.	69
Depositos de kaolino — <i>Veja-se</i> Barreiras.	
Derivação de uma corrente electrica por um conductor electrolytico e um conductor metálico.	209
Dissociação e theoria molecular.	75
Dissocioscopia de D. Tommasi.	133
Documentos officiaes	168

E

Eau ammoniacale (Constitution chimique de l').	138
» oxygénée (Sur les relations qui existent entre les solutions et les preparations solides de l')	109
Electropseudolyse	140
Equilibre thermique dans les actions chimiques.	143
Erupção — <i>Veja-se</i> Montanha Pellada.	
Estado nascente.	66
Ether methylico chlorado.	61 e 65

F

Farmacia em Portugal (A Casa Pia e o ensino da).	407
Forno electrico (O).	157
Fraude praticada com o leite de ovelha sob os pontos de vista chimico e hygienico (A).	404

G

Gazometro aferidor.	250
Gneros alimenticios (Nova comissão permanente para o estudo de methodos de analyse de).	172
Geropiga	312

H

Hydrate cuivrique humide (Influence de diverses solutions sur la température de deshydration de l')	133
Hydratos de carbono	359
Hydrogenação por catalyse (O methodo de).	326
Hydrogène naissant	137
Hyperol	111
Hypothese d'Avogadro (Desenvolvimento da)	34
» (A) de Avogadro desde 1857	74

I

Iluminação a gaz (A evolução da)	266
Incandescencia (A theoria da) nos bicos Auer	271
Iodometria (Causas d'erro em)	413

K

Kolas e kolateiros na Africa e no Brasil (As)	402
---	-----

L

Laboratorio particular de Pelouze	352
Lacticologia (Questões de)	405
Lampada Carcel.	245
Lei (A) dos volumes	35
Linho em Portugal (Notas sobre a cultura do)	410
Litteratura scientifica	181
Luz ultra-violete e explosivos modernos	390

M

Mangas Auer-Plaissetty	272 e	309
» de incandescencia (Fabrico das)		270
» » (Aperfeiçoamento das)		288
Medicamentos novos		188
Metabolismo azotado nas bacterias (Contribuição para o estudo do)		412
Molecular (Dissimetria)		181
Montanha Pellada (A erupção da)		160

N

Nitro no Chili (Os jazigos de)	184
Nobel (Premios).	186
Nuvens ardentes	160

O

Onadal	188
Ozone (Dosage de l')	141
Ortizon	111

P

Patentes d'invenção	163
Pelouze — <i>Vêja-se</i> Laboratorio particular de).	
Perhydrit.	111
Pesos atomicos de Cannizzaro	79
» » de Gerhardt	71
» » Internacionaes para 1914	25
Photometro de Dumas e Regnault.	243
» » » modificado com regua graduada	302 e 303
Plantas texteis (As)	410
Plombs argentifères (Désargentation électrolytique des)	135
Poder illuminante do gaz (Instrucções regulamentares para a determinação do) adoptadas no posto photometrico do Porto em 1885	242
Polvora B (A) e as polvoras balisticas modernas sem fumo	339
» » (Materias primas do fabrico da)	367
» » (Fabrico da).	368

Q

Química física (A) e a agricultura	411
Química nos cursos secundarios (A)	403

R

Radio (As propriedades do)	175
Radioactivas (Algumas experiencias sobre as substancias)	153
Radioactividade (A) nas aguas medicinaes de fraca mineralisação	125
Raios ultra-violetas — <i>Vide</i> Luz ultra-violeta.	
Rectificação do alcool	406
Regulador secco Bablon	300
Relatorio annual do Comité Internacional dos pesos atomicos para 1914.	21

S

Sabão (O) — <i>Vêja-se</i> Tira-nodoas.	
Série C_nH_{2n+2} (Sur la loi des isomères de la)	91
Sociedade Chimica Argentina	187
Sociedade Chimica Portugueza. — Relatorio da Direcção relativa ao anno de 1913	1
Sous-chlorure d'argent (Action de la lumière sur le)	143
Stomoscogen.	189

T

Tintura de iodo alterada (Regeneração da)	414
Thermochimie (Principe de)	134 e 135
Theoria molecular — <i>Vêja-se</i> AVOGADRO, AMPERE.	

Theoria molecular e GAUDIN.			35
» » e CLAUDIUS e VERDET	74 e		75
» » e CANNIZZARO	77 e		79
» » e BERZELIUS.	53 e		56
» » e DUMAS			47
» » e GERHARDT e LAURENT			63
» » e GMELIN			61
» » e PERSOZ			59
Travaux (Quelques) de chimie et de thermochimie.			132
Tira-nodoas (Os) e o sabão			145

U

Usines électrolytiques (Les nouvelles) pour alcalis à Niagara Falls.			115
--	--	--	-----

V

Vinho surdo.			313
Vinhos (Envelhecimento dos)			406
Vinhos abafados (A importação dos) na Allemanha			281

Z

Zinco como catalisador biologico na cultura do <i>Aspergillus niger</i> (A não especificidade do)			407
---	--	--	-----

Errata

Pag.	Linha	Erro	Emenda
45	18	he	ha
70	4	sulfata	sulfato
80	30	Laruent	Laurent
109	7	l'eau d'oxygénée	l'eau oxygénée
112	As duas ultimas linhas substituíam-se por: Este artigo foi publicado no <i>Pharmazeutische Zeitung</i> , 58 Jahrgang, n.º 94, 22-XI-1913, p. 938.		
127	13	ammoniacado	denominado
175	12	que elle teria	que teria
»	26	sob	sobre
»	28	ensaiava	ensinava
286	4	lactico e acido carbonico	malico, o qual, como é sabido, se transforma em acido lactico e acido carbonico
315	35	casa	casta
316	2.ª tabela	Eutubro	Outubro
320	2	azotativos	vegetativos

Revista de Chimica Pura e Applicada

Boletim da Sociedade Chimica Portugueza

ANNO X

1914

SUMMARIO

SOCIEDADE CHIMICA PORTUGUEZA; relatorio da Direcção da Sociedade Chimica Portugueza relativamente ao anno de 1913.	1
ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DAS SOCIEDADES CHIMICAS; reunião de 19 a 23 de setembro de 1913.	4
COMITÉ INTERNACIONAL DOS PESOS ATOMICOS PARA 1914 (Relatorio annual)	21

Communicações e memorias scientificas:

Sobre a apreciação chimico-hygienica do azeite, por A. CARDOSO PEREIRA	26
O desenvolvimento da hypothese de AVOGADRO, pelo prof. Dr. C. GRAEBE.	34
Sur la loi des isomères de la série C_nH_{2n+2} , par le prof. Dr. ALBINO GIRALDES	91
Sur les relations qui existent entre les solutions et les préparations solides de l'eau oxygénée, par le dr. ARTHUR MARCUSE	109
As barreiras dos concelhos da Feira e de Ovar, pelo engenheiro V. SOUSA-BRANDÃO.	113
Les nouvelles usines électrolytiques pour alcalis à Niagara Falls (cellule TOWNSEND).	115
A radioactividade nas aguas medicinaes de fraca mineralisação, pelo prof. OLIVEIRA PINTO	125
As accendalhas pyrophoricas, por J. P. S.	127
Investigações sobre o cadmio, por MANUEL VERES.	130
Quelques travaux de chimie et de thermochimie (<i>resumé</i>), par M. D. TOMMASI	132
Os tira-nodoas e o sabão, por JULIO MAXIMO D'OLIVEIRA PIMENTEL (<i>Visconde de Villa Maior</i>)	145
As conferencias chimicas numa notavel sessão historica no Museu de historia natural de Paris (24 de novembro de 1915)	152

Derivação de uma corrente electrica por um conductor electrolitico e um conductor metallico, pelo prof. ACHILLES MACHADO	210
Instrucções regulamentares para a determinação do poder illuminante do gaz adoptadas no Posto photometrico do Porto (1885), pelo prof. A. J. FERREIRA DA SILVA.	242
À evolução da illuminação a gaz, pelo engenheiro Mr. L. CROS	266
Contribuição para o estudo hygienico do leite consumido em Lisboa (communicaçãõ feita á <i>Sociedade Chimica Portugueza</i> em sessão de 25 de julho de 1913), por A. CARDOSO PEREIRA	276
A importação dos vinhos abafados portuguezes na Allemanha, pelo Dr. HUGO MASTBAUM	281
A transformação do systema de illuminação no Porto em 1908, pelo prof. A. J. FERREIRA DA SILVA	294
Interpretação das dosagens da sacarose, na analyse dos vinhos doces, pelo Dr. OTTO KLEIN	310
O methodo de hydrogenação directa por catalyse, conferencia feita em Stockolmo a 11 de dezembro de 1912 perante a <i>Academia das Sciencias da Suecia</i> , pelo prof. PAUL SABATIER	326
A polvora B e as polvoras balisticas modernas sem fumo, por DANIEL BERTHELOT	339

PATENTES de invenção concedidas em Portugal desde fevereiro a maio de 1914, referentes a industrias chimicas.	163
---	-----

Documentos officiaes :

Methodos para a analyse das banhas (portaria de 31 de julho de 1912)	168
Nova Comissão permanente para o estudo dos methodos de analyse dos generos alimenticios (portaria de 12 de julho de 1914)	172

Bibliographia:

DELACRE (MAURICE). — Notice sur LOUIS HENRY	174
GRAEBE (C.). — Der Entewicklungsgang der Avogadroschen Theorie	176
The new electrolytic Alkali-Works att Niagara Falls	177
MOURGUES (Dr. L. E.). — Discours à la séance de cloture, 2 juin 1909, du VII international Congress of applied chemistry	177
POULENC (C.). — Les Nouveautés chimiques pour 1914	177
OSTWALD (W.). — Éléments de chimie inorganique (Trad. de L. LAZARD)	178
URBAIN (G.) e A. SÉNÉCHAL. — Introduction à la chimie des complexes.	178
OLLIVIER (B.). — Cours de physique générale, T. I.	179
GABBA (L.). — Manuale del chimico e dell'industriall	179
BIANCHI (A.). — Merceologia e istituzione commerciali	179
PEDRO BRAVO e DUARTE D'OLIVEIRA. — Vinificação Moderna.	180
Bulletin scientifique et industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils, de Grasse, 3. ^e série, n.º 8	180
C. MATIGNON e J. LAMIRAND. — Nouveau Cours de Chimie élémentaire	400
VITALI (PROF. DIOSCORIDE). — Note di chimica tossicologica sui nuovi remedi organici.	401

ORLANDO RANGEL. — As kolas e os kolateiros na Africa e no Brazil	402
ILIDIO ALVES. — A Quimica nos cursos secundarios	403

Revista dos jornaes:

HOLTREMAN DO REGO (JOÃO). — A fraude praticada com o leite de ovelha sob os pontos de vista chimico e hygienico (<i>Arg. do Inst. Cent. de Hyg., 1914</i>) . . .	404
BAPTISTA RAMIRES (PROF. A.). — Questões de lacticologia (<i>Rev. Agron., 1914</i>) . .	405
CUNHA COUTINHO. — Rectificação do alcool e envelhecimento dos vinhos (<i>Rev. Agron., 1914</i>)	406
LEPIERRE (PROF. CHARLES). — A não especificidade do zinco como catalisador biologico na cultura do <i>Aspergillus niger</i> . A sua substituição por outros elementos (<i>Arg. do Inst. Bacter. Cam. Pestana, 1913-1914</i>).	407
COSTA FERREIRA (DR. AURELIO DA). — A Casa Pia e o ensino de farmacia em Portugal (<i>Jorn. da Soc. Farm. Lusitana, 1914</i>)	407
RASTEIRO (JOAQUIM). — Elementos para uma memoria sobre a cultura do arroz em Portugal (<i>Rev. Agron., 1914</i>)	408
S. TAVARES (PROF. J.). — A produção do assucar brasileiro (<i>Brot., 1914</i>)	409
RAMOS DE DEUS (J. B.). — As plantas texteis (<i>Brot., 1914</i>).	410
RAMOS DE DEUS (J. B.). — Notas sobre a cultura do linho em Portugal (<i>Brot., 1914</i>).	410
ULPIANI (C.). — (Trad. pelo DR. PERES DURÃO). — Chimica Agricola: — A Chimica physica e a Agricultura (<i>Rev. Agron., 1914</i>)	411
NOGUEIRA LOBO. — Contribuição para o estudo do metabolismo azotado nas bacterias (<i>Rev. da Univ. de Coimbra, 1914</i>)	412
LECLERE (A.). — Causas d'erro em iodometria (<i>Journ. de Pharm. et Chim., 1914</i>)	413
ROQUES (FERDINAND). — Regeneração da tintura de iodo alterada (<i>Journ. de Pharm. et Chim., 1914</i>).	414

Litteratura scientifica:

A dissimetria molecular, segundo PASTEUR	181
Do que padece o assucar desde o seu nascimento da canna até sahir do Brasil, por A. JOÃO ANTONII. (Lisboa, 1711).	414

Variedades:

Os jazigos de nitro no Chili	184
Premios Nobel	186
Sociedade chimica argentina	187
Um curso de chimica popular.	187
Medicamentos novos (<i>Bagas de Boranio; Onadal; Botano; Ausy; Cleminit; Stomoscogen</i>)	188
O texto portuguez das Actas da Conferencia Internacional de Madrid sobre propriedade industrial, assignadas a 14 e 15 de abril de 1891	189
2. ^a Conferencia internacional de unificação dos methodos d'analyses dos productos alimentares (7 a 14 d'Outubro de 1912)	198
Os chimicos de <i>Vergara</i> , e nomeadamente PROUST	205