



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



X Anno - n.^{os} 1-6

1914

Boletim da Sociedade Chimica Portugueza

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

**Fundada
pelos professores
A. J. Ferreira da Silva, Alberto d'Aguiar
e José Pereira Salgado**

N.os 109 a 114

ANNO X — N.os 1 A 6

Janeiro a Junho de 1914

PORTO

TYP. A VAPOR DA "ENCYCLOPEDIA PORTUGUEZA"

47, Rua Candido dos Reis, 49

1914

SUMMARIO DOS N.ºs 1 A 6 — ANNO X — 1914

SOCIEDADE CHIMICA PORTUGUEZA; relatório da Direcção da Sociedade Chimica Portuguesa 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 (Relatório annual).	21

Comunicações 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 (resumé), par M. D. TOMMANI.	132
Os tira-nodos 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
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 Commissão permanente para o estudo dos methodos de analyse dos generos alimenticios (portaria de 12 de julho de 1914)	172

Bibliographia:

<i>Historia da chimica:</i> Noticia sobre LOUIS HENRY, par M. DELACRE. — <i>Chimica geral:</i> O desenvolvimento da theoria de Avogadro, por C. GRAEBE. — Elementos de chimica inorganica, por N. WILLIAM OSTWALD, 2.ª ed. — Introducção á chimica dos complexos, por G. URBAIN et A. SENÉCHAL. — <i>Chimica industrial:</i> As novas fabricas electroliticas para os alcalis, nas quedas do Niagara. — Discurso na sessão de encerramento do VII congresso internacional de chimica applicada, em Londres, a 2 de junho de 1909, pelo Dr. L. E. MOURGUES. — Manual do chimico e do industrial, por L. GABBA. — Merceologia e instituições commerciaes, por A. BIANCHI. — Vinificação moderna, por PEDRO BRAVO e DUARTE DE OLIVEIRA. — Boletim scientifico e industrial da casa Roure-Bertrand, filhos, de Grasse (3.ª série, outubro de 1913, n.º 8). — <i>Apparelhos de chimica:</i> As novidades chimicas para 1914, por C. POULENC. — <i>Physica:</i> Curso de physica geral, por OLIVIER	174
---	-----

Litteratura scientifica:

A dissimetria molecular, segundo PASTEUR	181
--	-----

Variedades:

Os jazigos de nitro no Chili. — Os premios Nobel. — A sociedade chimica argentina. — Um curso de chimica popular, pelo Prof. ACHILLES MACHADO. — Medicamentos novos. — O texto portuguez dos actos da conferencia internacional de Madrid, para a protecção da propriedade industrial, assignados a 14 e 15 de abril de 1891. — 2.ª conferencia internacional de unificação dos methodos de analyses dos productos alimentares (7 a 14 de Outubro de 1912)	184
--	-----

REVISTA

DE

Chimica pura e applicada

10.º ANNO—1914

Sociedade Chimica Portuguesa

Relatorio da Direcção relativa ao anno de 1913

Para a vida e desenvolvimento da *Sociedade Chimica Portuguesa*, o anno de 1913 foi bastante desfavoravel. Varias cousas, que são do dominio de todos e sobre as quaes, portanto, não precisamos de insistir, contribuíram para este desagradavel resultado. E' absolutamente necessario remediar e afastar todas as difficuldades para que esta Sociedade reflecta a sério e honesto labor dos chimicos portugueses, labor sempre tão insano e sobretudo tão obscuro. Estamos esperançados em que conseguiremos remover todas aquellas difficuldades, e até nos felicitaremos talvez por as ter havido, poisque, paraphraseando o verso conhecido do Poeta: "*vencer sem difficuldades é triumphar sem gloria!*,"

Relações com Sociedades scientificas nacionaes e estrangeiras

As nossas relações com as principaes Sociedades scientificas nacionaes e as Sociedades chimicas estrangeiras augmentaram esta anno com o pedido feito por algumas d'essas Sociedades, e ao qual a direcção resolveu annuir, para permutar as suas publicações com a nossa Revista.

A lista dos nossos socios é, portanto, actualmente a seguinte:

A) Nacionaes

Academia das Sciencias de Lisboa, Academia das Sciencias de Portugal, Sociedade portuguesa de Sciencias Naturaes, Sociedade Pharmaceutica Lusitana, todas de Lisboa; e Academia Polytechnica e Associação Medica Lusitana do Porto.

B) Estrangeiras

A mesma lista da pag. 38 do anno de 1912; só o endereço da "Schweizerische Chemische Gesellschaft, é: Adr. Dr. G. von Weisse; Lausanne, Solitude 19.

Socios

O numero de socios effectivos é actualmente de 92. Pediram a demissão 2, e foram admittidos 15.

O numero de socios agregados é actualmente de 14, pois-que foram apenas apresentadas 3 propostas d'admissao que a Sociedade aprovou.

Sessões

Só as 5 primeiras sessões de Janeiro a Maio e a de Julho se realisaram nos dias marcados. A de 1 de Julho só pode ser effectuada no dia 11 d'este mez, e depois das férias de verão só houve uma sessão, em 14 de Novembro. Ainda se expediram convites para o dia 28 de Novembro e 11 de Dezembro, mas não se realisaram as sessões, por falta de numero.

Temos esperança que estes factos se não repitam e que todos os consocios se compenetrem do alto fim da nossa Sociedade, o do estimular pelo convivio e pela discussão o interesse pelas questões de chimica pura e applicada. Em Portugal trabalha-se em chimica tão bem como no estrangeiro. Não vemos razão para que a nossa Sociedade, que tem no seu seio quasi todos os portuguezes que cultivam e se interessam por esta sciencia, não prospere e progrida.

Boletim da Sociedade

A vida pouco regular da Sociedade, pelo que respeita ás sessões, estendeu-se tambem ao seu Boletim, a *Revista de chimica pura e applicada*.

N'este Boletim inseriram-se duas secções novas: uma de minas e outra de patentes, que encontraram acceitação favoravel.

Muito seria para desejar que os nossos consocios, que não

pudessem ou quizessem assistir ás sessões, collaborassem mais assiduamente na Revista. Trabalhos originaes poucos foram apresentados. Sob este ponto de vista o nosso *Boletim* fica em plano bem inferior a publicações analogas de paises com população approximadamente egual, ou até inferior á nossa.

A nosso ver, isto provem d'uma excessiva modestia e timidez. Quantas observações interessantes ficam no fundo das gavetas, sendo aliás dignas de serem publicadas! Deseja-se só publicar o que fôr perfeito e acabado; o que, sendo aliás muito louvavel, impede que da communicação d'esses trabalhos, assim mesmo imperfeitos, se trave uma discussão, sempre proveitosa, ainda que mais não fosse pelo estímulo para se proseguir no trabalho encetado.

Bibliotheca

Alem dos jornaes com que trocamos, a Bibliotheca recebeu as dadas que constam da lista apresentada pelo bibliothecario.

O nosso appello aos consocios para offerecerem á nossa Bibliotheca obras scientificas por elles publicadas ou por pessoas que se interessam pela nossa Sociedade, ficou assim em parte satisfeito.

Infelizmente dispomos só de muito poucos armarios para a arrumação dos livros e jornaes, de maneira que o aproveitamento efficaç do nosso thesouro litterario, composto de publicações de alto valor, não é tarefa facil. O nosso illustre consocio Snr. Prof. CHARLES LEPIERRE, prometteu interessar-se pela resolução d'este assumpto.

Representações officiaes

Em virtude da deliberação tomada na sessão de 30 de janeiro a Direcção dirigiu uma Representação ao Snr. Ministro dos Negocios Estrangeiros sobre a exportação dos vinhos abafados portuguezes para a Allemanha. O então Ministro d'aquella pasta, o Senhor Dr. ANTONIO MACIEIRA, interessou-se vivamente pelo assumpto, convidando varias vezes o 1.º Secretario a dar no Ministerio os precisos esclarecimentos sobre a materia.

Eis em traços singelos o que o anno de 1913 foi para a *Sociedade Chimica Portuguesa*. Que o anno de 1914 lhe corra mais propicio, sob todos os pontos de vista, é o voto que a Direcção formula ao entregar o seu mandato.

Lisboa, em 31 de dezembro de 1913.

A. J. Ferreira da Silva, Presidente.

Dr. *Hugo Mastbaum*, 1.º Secretario.

A. Cardoso Pereira, 2.º Secretario.

Associação Internacional das Sociedades Chímicas

Extracto official das Actas das Sessões celebradas pelo Conselho da mesma, na sua terceira Reunião, effectuada no Instituto Solvay (Physiologia) Parque Leopoldo, de Bruxellas, de 19 a 23 de Setembro de 1913

Lista completa, por ordem alphabetica dos nomes em lingua franceza dos paizes, dos Membros do Conselho da Associação Internacional das Sociedades Chímicas.

Sociedade chimica allemã

P. JACOBSON, Sigismundstrasse, 4, Berlin W., 10.

W. OSTWALD, Gross-Bothen, Kgr., Sachsen.

O. N. WITT, Ebereschenallée, 10, Westend Berlin.

Sociedade chimica de Londres

A. W. CROSSLEY, 10, Crediton Road, West Hampstead, London, N. W.

P. F. FRANKLAND, The University, Edgbaston, Birmingham.

William RAMSAY, 19, Chester Terrace, Regent's Park, London N. W.

Sociedade chimica austriaca

- G. GOLDSCHMIEDT, Währingerst., 10, Wien IX.
 C. MARCHLEWSKI, die Universität, Krakau.
 R. WEGSCHEIDER, Währingerst., 10, Wien IX.

Sociedade chimica da Belgica

- L. CRISMER, École Militaire, rue Hobéma, Bruxelles.
 H. Van LAER, 83, rue Berckmans, Bruxelles.
 J. WAUTERS, 83, rue Souveraine, Bruxelles.

Sociedade chimica dinamarqueza

- E. BILMANN, Ostervoldgade, 5, Kjøbenhavn.
 N. BJERRUM, Ostervoldgade, 5, Kjøbenhavn.
 J. PETERSEN, Sølvgade, 83, Kjøbenhavn.

Sociedade espanhola de physica e chimica

- J. CASARES GIL, Universidad de Madrid, Madrid.
 E. HAUSER, Escuela de minas, Madrid.
 J. R. MOURELO, Calle del Piamonte, 14, Madrid.

Sociedade chimica americana

- H. R. MOODY, 330, Convent Avenue, New York City,
 U. S. A.
 W. A. NOYES, The University, Urbana, Ill., U. A. S.
 J. D. PENNOCK, Solvay Process C^o, Syracuse N. Y., U. S. A.

Sociedade chimica de França

- A. BÉHAL, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris.
 A. HALLER, 10, R. Vauquelin, Paris.
 M. HANRIOT, 11, Quai Conti, Paris.

Sociedade chimica hollandeza

- E. J. COHEN, Vant' Hoff Laboratorium, Utrecht.
 A. F. HOLLEMAN, Oosterpark, 59, Amsterdam.
 S. HOOGEWERFF, Kleinhuize, Wassenaar.

Sociedade chimica italiana

- A. MENOZZI, R. Scuola Superiore Agraria, Via Marsala, 8,
 Milano.
 A. OGLIALORO, Istituto Chimico, Università, Napoli.
 E. PATERNÒ, Via Panisperna, 89, B. Roma.

Sociedade chimica de Tokio

- N. NAGAI, Imperial University, Tokyo.
 J. SAKURAI, Imperial University, Tokyo.
 T. TAKAMATSU, Imperial University, Tokyo.

Grupo chimico da Polytechnica de Christiania

- A. AUBERT, Dynamitfabrik, Engene, Sätre
 H. GOLDSCHMIDT, Drammensveien, 82, Kristiania.
 C. N. RIIBER, Technische Hochschule, Trondhjem.

Sociedade chimica russa

- N. S. KURNAKOW, Berg-Institut, S.^t Petesburg.
 L. A. TSCHUGAEFF, The University, S.^t Petesburg.
 P. J. WALDEN, The Polytechnic, Riga.

Sociedade chimica Suissa

- F. FICHTER, Neubadstr., 35, Basel.
 P. A. GUYE, 3, Chemin Bizot, Florissant, Genf.
 A. WERNER, Freiestr., 111, Zürich V.

Estiveram presentes nas sessões de Bruxellas todos os membros do Conselho, excepto os Delegados da *Verein Oesterreichischer Chemiker*, da *American Chemical Society*, da *Tokyo Chemical Society* e do *Polyteknisk Forenings Kemikergruppe Kristiania*.

Estiveram tambem presentes, com voto consultivo, C. MARIE (Société de Chimie physique), F. AUERBACH (*Deutsche Bunsen Gesellschaft*), T. M. LOWRY (*The Faraday Society*).

Compozeram a meza: Sir William RAMSAY, *Presidente*; Percy Faraday FRANKLAND, *Vice-Presidente*; e Arthur William CROSSLEY, *Secretario geral*.

O presidente dirigiu os debates em todas as sessões celebradas pelo Conselho.

Depois das ultimas sessões do Conselho, celebradas em Berlim, em Abril de 1912, uniu-se á Associação a Sociedade chimica da Belgica, e o total dos membros inscriptos até agora póde ver-se na lista que segue:

	Data da entrada	Numero de membros
Deutsche Chemische Gesellschaft	25 abril 1911 . . .	3.356
The Chemical Society (London)	25 abril 1911 . . .	3.202
Verein Oesterreichischer Chemiker	28 outubro 1911 . .	1.050
Société chimique de Belgique	6 agosto 1913 . . .	510
Kemisk Forening Kjøbenhavn	23 janeiro 1912 . .	155
Sociedad Espanola di Fisica y Quimica	10 abril 1912 . . .	353
American chemical Society	6 outubro 1911 . .	6.091
Société chimique de France	25 abril 1911 . . .	1.023
Nederlandsche Chemische Vereeniging	14 julho 1911 . . .	515
Società Chimica Italiana	11 janeiro 1912 . .	654
Tokyo Chemical Society	18 março 1912 . . .	567
Polyteknisk Forenings Kemikergruppe, Kristiania	27 outubro 1911 . .	125
Russian chemical Society	22 outubro 1911 . .	410
Schweizerisch Chemische Gesellschaft	3 agosto 1911 . . .	367

As seguintes Sociedades, não representadas no Conselho, enviaram um delegado, cada um com voto consultivo, as reuniões celebradas em Bruxellas em setembro de 1913.

Deutsche Bunsen Gesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie	19 junho 1911 . . .	777
The Faraday Society (London)	30 abril 1912 . . .	202
Société de chimie physique	15 junho 1911 . . .	225
Total		19.582

Respondendo ao convite do Presidente, o Professor HALLER deu conta das negociações levadas a cabo entre Snr. Ernest SOLVAY e alguns representantes da Associação internacional, cujo resultado foi o offerecimento por parte de Snr. Ernest SOLVAY de um donativo incondicional de 250.000 frs. em favor da Associação. Depois o Snr. SOLVAY propoz que se fundasse um *Instituto Internacional de Chimica*, com o fim de facilitar o estudo e os progressos d'esta sciencia, sem excluir, comtudo, o dos outros ramos das sciencias naturaes que tenham relação com a chimica. O Instituto será dirigido por uma "Commissão Administrativa,, assim composta: trez membros belgas (a saber: um nomeado por S. M. o Rei dos Belgas, outro pela Universidade de Bruxellas e o terceiro pelo Snr. Ernest SOLVAY), e uma Delegação do Conselho da Associação Internacional das Sociedades Chimicas, formada pelos Snrs. HALLER, OSTWALD e RAMSAY.

O Instituto terá uma renda annual de 55.000 a 56.000 francos, que é o juro de 1 milhão de francos, que devem ser distribuidos durante os 28 annos seguintes ao actual pelo modo seguinte: os dois terços da renda (37.500 frs.) ficarão á disposição da Associação Internacional das Sociedades Chimicas, e o terço restante empregar-se-ha em bolsas d'estudo para estudantes belgas.

O Conselho aceitou muito agradecido os offerecimentos do Snr. SOLVAY, e principiou a discutir os Estatutos do "*Instituto Internacional de Chimica Solvay*,, nos quaes se propuzeram e foram adoptadas ligeiras modificações.

O Conselho accedeu gostosamente ao desejo do Snr. SOLVAY, de que se permittisse nomear duas pessoas, para assistir a todas as communicações feitas no "*Instituto Internacional de Chimica*,, e depois approvou a seguinte resolução: "*As sessões do Conselho celebrar-se-hão, sempre que seja possivel, em Bruxellas.*,,

O Snr. SOLVAY proporcionou tambem logar para os archivos do Instituto na "*Association Internationale des bureaux en Bruxelles*,, e nomear-se-ha, a seu tempo, um Secretario permanente, que estará encarregado da sua conservação, e conduzirá os assumptos geraes da Associação.

O Conselho occupou-se dos Estatutos da Associação Internacional, nos quaes se precisava fazer algumas alterações,

por causa de ter accedido os donativos do Snr. SOLVAY; porque, desde logo possuidor de fundos, tinha que cumprir certos requisitos exigidos pelas leis da Belgica. Por isso resolveu-se entregar a uma Commissão pouco numerosa os referidos Estatutos, para que os revisse, e os submetesse modificados ás deliberações do Conselho na sua proxima reunião.

Os membros da Delegação do Conselho da Associação e da Commissão do governo do Instituto Internacional de Chimica SOLVAY (Snrs. HALLER, OSTWALD e RAMSAY), juntamente com os Snrs. GUYE, PATERNÒ, VAN LAER e WALDEN, foram nomeados em Commissão para informar na seguinte sessão do Conselho acerca do emprego dos recursos financeiros da Associação e tambem para aconselhar a meza: *a)* quanto á collocação dos fundos pertencentes á Associação; *b)* sobre o emprego dos juros que os mesmos produzirem; *c)* sobre o emprego da renda do "Instituto Internacional de Chimica SOLVAY".

O Prof. HALLER foi nomeado Presidente da Associação para o anno vindouro, e decidiu-se celebrar a proxima reunião em Paris durante a primeira quinzena de setembro de 1914.

Os cargos da Associação são n'este momento:

Presidente: ALBIN HALLER, 10, rue Vauquelin, Paris.

Vice-presidente: M. HANRIOT, 11, Quai Conti, Paris.

Secretario geral: A. BÉHAL, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris.

Todas as communicações devem ser dirigidas ao Prof. A. BÉHAL.

Discutiram-se depois as bases para a incorporação da "Commissão Internacional dos Pesos Atomicos.. na Associação Internacional das Sociedades, e o Conselho accitou-as com leves alterações, desde que aquella Commissão se conforme com ellas.

O Prof. GUYE apresentou um relatorio acerca das abreviaturas dos titulos dos periodicos scientificos empregados nas memorias de chimica, e explicou o seu fim. Como resultado da discussão d'este thema, o Conselho decidiu pôr-se em communicação com todos os editores de Revistas que publicam trabalhos de chimica. Se houvesse maioria sufficiente em prol d'elle, conseguir-se-hia o intento de unificar as abreviaturas dos titulos dos periodicos scientificos, pondo-se o Conselho em communicação

com o conselho do Catalogo Internacional da Litteratura Scientifica, e lhe pediria que regulasse as condições para publicar em separado uma lista das abreviaturas usadas para o mesmo fim nos periodicos que publicam trabalhos de Chimica. O Conselho pedirá que a dita lista seja revista antes por uma commissão pouco numerosa (composta de certas pessoas designadas pelo Conselho da Associação Internacional de Sociedades Chemicas) que lhe assegurem ser completa, e propondrá simplificações compatíveis com as regras do Catalogo Internacional.

Logo que se chegue a um accordo, a lista circulará entre as Sociedades filiadas, juntamente com um convite para adoptar definitivamente as abreviaturas nas futuras publicações.

O Prof. WERNER leu e explicou o Relatorio da Commissão encarregada de "suavizar as difficuldades inherentes ao emprego de diversas linguas na litteratura scientifica,, e suggeriu a possibilidade da formação de um periodico internacional de *Extractos (Extracts, Referata, Abstracts)* em trez idiomas, nos quaes deviam escrever-se todos os trabalhos de chimica.

Depois de ampla discussão, resolveu-se que a Commissão informe particularmente, na proxima reunião do Conselho, acerca d'estes trez pontos:

a) Publicação d'um periodico internacional de *Extractos* em trez idiomas;

b) Publicação de trez edições d'um periodico internacional de *extractos* em inglez, francez, allemão;

c) Publicação d'um periodico internacional, contendo traducções em inglez, francez ou allemão de memorias originaes que hajam apparecido em idiomas scientificamente menos conhecidos.

O assumpto da cooperação da publicação dos *Extractos* tal qual o apresenta n'uma carta o Prof. W. A. NOYES, tambem foi submettido ao estudo da propria Commissão, para que informe acerca d'este particular.

Leu-se um documento acerca das respostas recebidas ás cartas enviadas aos membros do Conselho, com referencia a estes assumptos:

a) Adopção de tamanho "Weltformat., (16 × 22^{cm}) para todas as publicações;

b) Adopção universal do systema metrico, para os termos que exprimam peso e massa;

c) Termos novos de nomenclatura.

As respostas recebidas foram unanimemente desfavoraveis a respeito da adopção do tamanho das publicações; favoraveis ao uso do systema metrico; e, em regra geral, d'accordo com as idéas do Conselho de que a introducção de novos termos na nomenclatura, em lugar dos existentes, se deve evitar o mais possivel, até que semelhante problema haja sido formulado pela Associação. Isto não quer dizer que não hajam de publicar-se novos nomes, quando d'elles haja necessidade, por exemplo, ao descobrirem-se novos typos de compostos. As observações dos autores a respeito da nomenclatura devem ser submittidos aos Comités existentes para n'elles serem discutidas.

O Conselho recebeu e adoptou o seguinte relatorio da Commissão para a unificação dos symbolos Physico-Chimicos.

Em 22 de setembro de 1913 celebrou uma reunião no Instituto Solvay de Bruxellas a Commissão Internacional para a Unificação dos Symbolos Physico-Chimicos, na qual foi estabelecida pelo Conselho, e recommendada para adopção provisoria, uma lista de symbolos, até á sua proxima reunião em 1914.

Ao traçar a dita lista, a Commissão decidiu adoptar o mais possivel, como base de notação, os dois seguintes principios:

- 1.º Cada symbolo deverá ter uma só significação definida.
- 2.º Quando seja impossivel evitar o emprego de uma mesma letra para representar differentes quantidades, os symbolos distinguir-se-hão por outra letra acrescentada á primeira.

Tambem se adoptou este segundo principio para o caso d'unidades pertencentes ao mesmo grupo, por exemplo: volume, volume especifico, volume molecular, volume critico, etc. A Commissão reconheceu, sem embargo, as difficuldades praticas da estricta applicação dos principios estabelecidos. Por isto, ainda que na lista recommendada qualquer dos symbolos possa ter mais que um significado, pozeram-se em alternativa os duvidosos, sendo facultativo o seu emprego nos casos de con-

fusão. Assim, se recommenda o uso de R, quer para a constante dos gases, quer para a resistencia electrica: mas, nos casos de provavel confusão, poder-se-ha empregar o symbolo Rw , para a ultima quantidade. A addição da letra *w* recorda aqui o frequente emprego que d'elle se faz na Allemanha para representar as resistencias electricas.

Recommendando estas modificações ou representações tomou em conta a Commissão os symbolos que propuzeram os Comitês Nacionaes das Sociedades Chemicas americana, franceza e de Londres, a Sociedade Bunsen, a Commissão para unidades e symbolos de formulas e a Commissão Electrotechnica Internacional. Entre estas Commissões existia accordo em respeito de varios pontos, e, nos casos de desharmonia, as razões tomadas em linha de conta quanto á adopção dos symbolos recommendados estão consignadas na columna de *observações*.

A Commissão decidiu recommendar o emprego exclusivo de caracteres gregos e romanos, devendo escrever-se os ultimos com a letra chamada *italica* ou *gripho*. Optou tambem que não devem usar-se as maiusculas dos pequenos caracteres romanos, por causa da difficuldade de os distinguir dos caracteres ordinarios.

NOME DA QUANTIDADE	SYMBOLOS RECOMMENDADOS		OBSERVAÇÕES
	USUAES	CASOS DUVIDOSOS	
I. — <i>Physica geral e mathematicas</i>			
Acceleração devida à gravidade.	g		
Unidade Angström (1 metro $\times 10^{-10}$).	Å		
Superfícies	q		Tem-se recommendado os symbolos a, F, s. A commissão julga mais commodo e internacional q .
Bases dos logarithmos naturais.	e		
Coordenadas variaveis.	x, y, z		
Quantidades criticas: pressão, volume, temperatura (centigrada), temperatura absoluta, densidade.	p_c, v_c, T_c, T_c, d_c		Recommendados em lugar dos caracteres gregos, d'accordo com os principios geraes adoptados pela Commissão.
Densidade (massa da unidade de volume).	d	D	D poderá empregar-se, por exemplo, nas differenciaes $\frac{dD}{di}$.
Diametro	d		Proposto, mas sem recommendação definitiva.
Signal de differencial total . . .	d		
Signal de differencial parcial. . .	δ		
Fluidez.	Φ		Proposto, mas sem recommendação definitiva.
Força	f		
Constante molecular dos gazes.	R		
Altura.	h		Proposto, mas sem recommendação definitiva.
Incremento.	Δ		
Comprimento.	l		

NOME DA QUANTIDADE	SYMBOLOS RECOMMENDADOS		OBSERVAÇÕES
	USUARS	CASOS DUVIDOSOS	
Massa	m		
Percurso livre minimo	λ	λ_f	Empregar-se ha λ_f para evitar a confusão com λ , comprimento da onda luminosa.
Micron (1 m. $\times 10^{-6}$)	μ		A Comissão reconhece que o symbolo $\mu\mu$ ($=\mu \times 10^{-3}$) não é estricitamente logico; mas recommenda-o por causa do seu uso universal.
Millimicron (1 m. $\times 10^{-9}$)	$\mu\mu$		
Numeros (de termos, de revoluções, etc.), de moleculas.	n		
Numero de moles	N		
Pressão	p		
Pressão osmotica	P		
Raio	r		
Razão da circumferencia ao diametro	π		
Quantidades reduzidas; pressão, volume, temperatura e densidade.	p_r, v_r, T_r, d_r		
Signal de somma	Σ		
Tensão superficial	γ	σ	γ é recommendavel como symbolo principal, por causa do seu emprego em trabalhos classicos.
Tempo	t		
Constantes de Van de Waals	a, b		
Signal de variação	δ		
Velocidade	u		
Velocidade angular	ω		
Velocidade, componentes em trez direcções.	u, v, w		
Viscosidade	η		Este symbolo é recommendado por ser constantemente usado pelos phisicos.
Volume (em geral)	v		
Volume especifico	v_s		
Volume atomico	v_a		

NOME DA QUALIDADE	SYMBOLOS RECOMMENDADOS		OBSERVAÇÕES
	USUAES	SYMBOLOS DUVIDOSOS	
Volume molecular	v_m		
Peso como força de gravitação	w		
Trabalho	W^*		

II. — *Chimica geral*

Peso atomico e peso atomico-gramma	A
Concentração (sem especificar a unidade)	c
Constante d'equilibrio	K
Fracção molecular	x
Peso molecular e peso molecular-gramma	M
Coefficiente de Van't Hoff	i
Coefficiente de velocidade	k

III. — *Calor e thermodynamica*

Energia em geral	E	Proposto, mas sem recommendação definitiva.
Entropia	Φ	Este symbolo, empregado por Willard Gibbs e outros, é recommendavel depois que se adoptou S para o calor molecular.
Energia intrinseca	U	
Calor latente, por gr.	l	
Calor latente por molecula	L	
Equivalente mecanico do calor	J	
Calor molecular	S	
Calor molecular a pressão constante	S_p	
Calor molecular com volume constante	S_v	
Quantidade de calor	Q	
Quociente dos calores especificos ($= S_p/S_v$)	γ	Este symbolo é recommendavel de preferencia a k , empregando-o os physicos cada vez mais.

* A letra A foi adoptada como symbolo do «trabalho» pela «Ausschuss für Einheiten und Formelzeichen» e a Comissão Electrotechnica Internacional. Esta ultima adoptou W como symbolo de substituição.

NOME DA QUANTIDADE	SYMBOLOS RECOMMENDADOS		OBSERVAÇÕES
	CASUAES	CASOS DUVIDOSOS	
Conductibilidade equivalente (a diferentes diluições, volumes em litros, contendo um equivalente-gramma).	A_{20} , A_t A_{∞}		
Conductibilidade equivalente de um catião e de um anião	A_c , A_a		
Conductibilidade equivalente de iões determinados.	A_K , A_{Cr}		
Intensidade de corrente	I		
Constante dielectrica	K		Como abreviatura recommendam-se as iniciaes D. C.
Grau de dissociação electrica (grau de iontização).	α		Recommendedo de preferencia a γ , por causa do uso d'este symbolo para a tensão superficial e o quociente de calores especificos.
Força electromotriz	E		
Constante de Faraday	F	μ_p	
Permeabilidade magnetica	μ		
Potencial n'um electrodo ou tensão de decomposição d'um ião.	ϵ		Recommendedo em lugar de E. adoptado para a força electromotriz.
Potencial medido por comparação com o electrodo de H ou de calomelanos tomado por unidade.	ϵ_H , ϵ_c		
Quantidade d'electricidade	Q		
Resistencia	R	R_{re}	O symbolo R foi adoptado pela Comissão Electro-technica Internacional.
Susceptibilidade magnetica	X		
Numero de transporte do catião ou do anião.	n_C , n_A		
Velocidade do catião e do anião em cm. sec. quando o grau de potencial é de 1 volt/cm.	U_c , U_a		
Velocidade do iões determinados debaixo da unidade de grau do potencial.	U_K , U_{Cr}		

A Comissão reservou as suas decisões a respeito dos seguintes symbolos: coefficiente de self-inducção; concentração expressa em diversas unidades; densidade de corrente; coefficientes de difusão; energia livre; mobilidade dos iões; solubilidade; temperatura critica de dissolução.

O Conselho recebeu e tomou conhecimento do seguinte relatório da Comissão de Nomenclatura da Chimica Mineral, e adoptou as recommendações do seu conteúdo, a saber:

“Depois de ter examinado as propostas e os relatorios dos Comités Nacionaes, esta Comissão decidiu por unanimidade que se adoptassem estes symbolos:

I para o iodo;
 Xe para o xeno;
 W para o wolframio (tungsteno);
 Nb para o niobio.

e emite o parecer de que a questão de adoptar o symbolo Be para o berilio, em lugar de Gl (glucinio), seja submettida á Comissão Internacional de Nomenclatura mineral, que ha de ser nomeada, insistindo e aprovando a adopção do symbolo Be. O Comité recommenda que nas tabuas de compostos mineraes os atomos constituintes, comprehendido o carbonio, se colloquem segundo a ordem alphabetica.

“E’ de desejar que não se colloque o carbonio no principio de formula, como se faz nas tabuas de Chimica organica. Sem embargo, será bom exceptuar d’esta ordem alfabetica o oxygenio e o hydrogenio, que deverão ser sempre collocados no fim da formula.

“Para facilitar a busca dos compostos que conteem agua de crystalisação, propõe-se, como singularmente vantajoso, escrever depois da formula do composto anhydro, as das suas variedades hydratadas, quer sob a forma $F + x H^2O$, quer sob a formula empirica, dando em conjuncto a totalidade do oxygenio e do hydrogenio.

“Os compostos binarios deverão ser considerados como campostos d’addição e não de substituição, formando a sua terminação e indicando a classe o componente negativo e dando o nome ao individuo o componente positivo.

“Segundo as conclusões dos Comités Nacionaes russo e austriaco, ha de se indicar o numero relativo de atomos de cada elemento na molecula; e assim o composto $N^2 O^5$ deve ser chamado “pentoxydo de diazoto,, e nunca pentoxydo de azoto.

“Com o fim de tornar mais curtos os nomes das substancias, propõe-se indicar a valencia do componente positivo por meio d’um suffixo; as valencias de um a oito são representadas pelos suffixos o, a, i, e, on, an, in, en, seguindo esta mesma ordem. Assim, os dois chloretos de mercurio são, respectivamente, chamados mercurio, e mercura chloretos.

“Recommenda-se a ulterior nomeação d’uma Commissão Internacional, composta d’um membro por cada um dos paizes inscriptos na Associação, o mais tardar no 1.º de Novembro de 1913, debaixo da presidencia do prof. WERNER. Esta Commissão Internacional formará por sua vez um Comité restricto a sete membros, cujas despesas correrão a cargo dos fundos da Associação Internacional das Sociedades Chemicas.,

O relatorio da Commissão de nomenclatura organica não continha nenhum pormenor referente á mesma. Recommendava ao ao Conselho os seguintes pontos:

a) Nomear uma Commissão Internacional de Nomenclatura organica, composta d’um delegado por cada uma das nações representadas na Associação; esta Commissão formaria por sua vez um Comité restricto a cinco membros — que não seriam forçosamente membros do Conselho —, para receber e examinar os relatorios dos Comités nacionaes, e tambem propor os methodos para a organização e boa marcha dos trabalhos futuros;

b) Custear, á custa dos fundos da Associação, as despesas d’este pequeno Comité;

Depois de haver discutido as propostas d’este relatorio o Conselho resolveu:

1.º A formação de comissões internacionaes de Nomenclatura Organica e Mineral e a unificação de symbolos physico-chimicos, comprehendendo um delegado por cada paiz representado na Associação. Estas comissões deverão, por sua vez, formar um Comité restricto a cinco membros (sete no caso da

Commissão de Nomenclatura Mineral), que podem deixar de ser membros do Conselho, encarregada de receber e tomar em consideração os relatorios dos Comitês nacionaes, e tambem propor os methodos para a organização e boa marcha dos trabalhos futuros;

2.º As despesas d'estes pequenos Comitês, comprehendendo as pessoas dos seus membros, ficarão a cargo dos fundos da Associação.

Foram designadas as seguintes pessoas como membros das Comissões Internacionaes mencionadas na primeira resolução.

Commissão de nomenclatura mineral	Commissão de nomenclatura organica	Commissão d'unificação dos symbolos physico-chimicos
W. Ostwald.	O. N. Witt.	W. Ostwald.
W. Ramsay.	P. F. Frankland (Presid.).	W. Ramsay (Presidente).
R. Wegscheider.	G. Goldschmidt.	R. Wegscheider.
L. Crismer.	H. Van Laer.	L. Crismer.
J. Petersen.	E. Billmann.	N. Bjerrum.
J. Casares.	J. R. Mourelle.	E. Hauser.
H. R. Moody.	W. A. Noyes.	J. D. Pennock.
M. Henriot.	A. Béhal.	M. Henriot.
S. Hoogewerff.	A. F. Holleman.	E. J. Cohen.
A. Menozzi.	E. Paternò.	E. Paternò.
T. Takamatsu.	J. Sakuri.	N. Nagai.
H. Goldschmidt.	C. N. Riiber.	H. Goldschmidt.
N. S. Kurnakow.	L. A. Tschugaeff.	P. J. Walden.
A. Werner (Presidente).	F. Fichter.	P. A. Guye.

De accordo com a proposta do prof. COHEN resolve-se o seguinte:

O Conselho da Associação Internacional das sociedades chimicas, tendo considerado as propostas de cooperação formuladas pelo Comité Internacional das "Tabuas annuaes de constantes e dados numericos de Chimica, de Physica e de Technologia,, nomeia uma Commissão formada pelos Snrs. GUYE, OSTWALD e RAMSAY, encarregada de determinar, depois de haver consultado os membros da Commissão permanente do Comité Internacional, a maneira de realizar esta cooperação e apresentar um relatorio acerca de tal assumpto nas proximas reuniões do Conselho da Associação Internacional de Sociedades Chimicas.

Apresentaram-se ao Conselho, as contas e foram approvadas.

Para o futuro, como a Associação tem actualmente fundos, as Sociedades filiadas não serão convidadas a contribuir para as despezas.

Relatorio annual do Comité Internacional dos pesos atomicos para 1914

No 8.º Congresso internacional de Chimica applicada celebrado em New York, em setembro de 1912, os congressistas emittiram o voto de se introduzirem mudanças menos frequentes na tabella official dos pesos atomicos.

Taes mudanças são, por vezes, um transtorno para os technicos; e o voto preconiza a conservação, sob o ponto de vista legal e commercial, da tabella de 1913 até ao proximo Congresso, que se devia realizar em 1915.

O Comité pôde facilmente tomar em consideração este voto, emquanto as mudanças, molestas para os chimicos industriaes, forem sem importancia, contendo o texto de cada relatorio annual todas as modificações de algarismos que possam apresentar interesse para as discussões theoreticas. Não se introduziriam mudanças na tabella durante os dois annos proximos, a não ser absolutamente necessario. Mas é muito improvavel que possam affectar seriamente os valores commumente empregados.

Desde a preparação do Relatorio annual para 1913, varias memorias importantes sobre os pesos atomicos foram publicadas.

Podem ser resumidas da maneira seguinte:

Azoto. — Por analyses do trioxydo e de tetroxydo d'azoto, e por medidas das relações relativas aos oxydos d'azoto, SCHEUER (1) achou: $N = 14,008$, como media de cinco series de determinações. Determinou igualmente as densidades do ammoniaco e do anhydrido sulfuroso. Os resultados obtidos concordam com as pesquizas anteriores. O valor achado para o azoto dif-

(1) Anzeiger Wien. Akad, t. 49, p. 36: 1912.

fere do numero redondo dado na tabella d'um sete-millessimo apenas.

Chloro.—Pela synthese do chloreto de nitrosilo NOCl, resultante da união directa do oxydo d'azoto com o chloro, WOURTZEL (1) achou: Cl = 35,4596, para N = 14,008.

Determinou igualmente a densidade do chloreto de nitrosylo (2), e achou que o litro normal d'este gaz peza 2,^{gr}.9919. D'ahi deduz um pezo molecular 65,456, que é provavelmente muito baixo.

Da relação entre o ammoniaco e o acido chlorydrico, medida de novo por BAUME e PERROT (3), os autores deduzem Cl = 35,463, valor excepcionalmente elevado.

Nenhuma d'estas novas determinações trazem mudança alguma no numero adoptado para o chloro.

Bromo.—Pela synthese directa do acido bromydrico, a partir de quantidades pezadas d'hydrogenio e de bromo, WEBER (4) achou: Br = 79,3066, para H = 1.

Para O = 16 este valor torna-se 79,924. O valor adoptado para o bromo differe apenas d'este de $\frac{1}{20.000}$.

Phosphoro.—BAXTER e MOORE (5) deduziram d'analyses do trichloreto de phosphoro: P = 31,018, valor que concorda bem com determinações anteriores. E' muito ligeiramente inferior ao que figura na tabella.

Ferro.—Pela reduccão do oxydo ferrico no hydrogenio, BAXTER e HOOVER (6) acharam: Fe = 55,847.

Cadmio.—O equivalente electrochimico do cadmio foi determinado de novo por LAIRD e HULETT (7), que precipitaram simultaneamente o cadmio e a prata pela corrente electrica.

(1) C. R., t. 115. p. 345.

(2) C. R., t. 155, p. 152.

(3) C. R., t. 155, p. 461.

(4) Journ. Amer. chem. Soc., t. 34. p. 1294.

(5) Journ. Amer. chem. Soc., t. 34. p. 1644.

(6) Journ. Amer. chem. Soc., t. 34. p. 1657.

(7) Trans. Amer. Electrochem. Soc., t. 22, p. 385.

D'estes dados resulta para o cadmio o pezo atomico 112,31. Este valor é baixo; mas concorda com o que HULETT e PERDUE obtiveram no seu trabalho sobre o sulfato de cadmio.

Estas pesquisas serão continuadas com o chloreto.

Tellurio.— A complexidade presumida do tellurio foi objecto de investigações novas de DUDLEY e BOWERS (1), que obtiveram resultados negativos. Ensaaiaram o methodo do nitrato basico para a determinação do pezo atomico do tellurio, e acharam-no insufficiente. Uma serie de syntheses do tetrabrometo deu: $Te = 127,479$.

Úranio.— A transformação do nitrato d'uranylo em bioxydo d'urano, por calcinação, conduziu LEBEAU (2) ao valor $U = 238,54$.

OESCHNER DE CONNICK (3), pela calcinação do oxalato uranico, obteve resultados assaz variaveis, admittindo em media: $U = 238,44$.

Escandio.— O pezo atomico do escandio foi determinado de novo por MEYER e GOLDENBERG (4), que empregaram o methodo do sulfato. A media: $Sc = 44,14$ concorda com o valor adoptado. O numero mais elevado dado por MEYER e WINTER era devido á presença do thorio na materia empregada.

Yttrio.— Duas determinações d'este pezo atomico por MEYER e WOURINEN (5) deram: $Y = 88,6$. O methodo do sulfato foi empregado.

EGAN e BALKE (6), n'um estudo preliminar da relação entre o chloreto d'yttrio e a yttria, acharam: $Y = 90,12$. Como estas investigações não-de ser continuadas, seria prematuro tomar para base uma d'ellas para modificar actualmente o numero admittido na tabella.

(1) Journ. Amer. chem. Soc., t. 35, p. 875.

(2) C. R., t. 155, p. 161.

(3) C. R., t. 155, p. 1511.

(4) Chem. News, t. 106, p. 12.

(5) Zeit. anorg. Chem., t. 80, p. 7.

(6) Journ. Amer. chem. Soc., t. 35, p. 365.

O mais baixo d'estes dois valores parece ser o provavel.

Ruthenio.—VOGT ⁽¹⁾ achou: Ru = 101,63 pela redução do bioxydo de ruthenio.

Palladio.—SCHINN ⁽²⁾ determinou este pezo atomico por analyses do chloreto de palladammonio. O valor medio obtido foi: Pd = 106,709. Mas as differentes determinações variam mais entre si do que se podia desejar. SCHINN suppõe que o chloreto é menos bem definido do que se suppõe.

Radio.—Por analyses de brometo de radio, HÖNIGSCHMID ⁽³⁾ achou: Ra = 225,97, o que é conforme ás analyses precedentes do chloreto.

O desvio entre este valor, e o valor mais alto obtido pelos outros experimentadores fica inexplicado.

As presumpções são em favor das determinações de HÖNIGSCHMID; mas pode-se reservar uma mudança na tabella até mais ampla informação.

A tabella seguinte é, sem modificações, a de 1913.

Assignados: *F. W. Clarke, W. Ostwald,*
T. E. Thorpe, G. Urbain.

⁽¹⁾ Sitzungsber. phys. med. Soz. Erlangen., t. 43, p. 263.

⁽²⁾ Journ. Amer. chem. Soc., t. 34, p. 1448.

⁽³⁾ Monats. Chem., t. 34, p. 283.

Pesos atomicos internacionaes

Para 1914

Symbolos	Nomes dos Corpos simples	Peso atomico	Symbolos	Nomes dos Corpos simples	Peso atomico
Ag	Prata	107,88	N	Azoto (Nitrogenio)	14,01
Al	Aluminio	27,1	Na	Sodio	23,00
Ar	Argo	39,88	Nb	Niobio	93,5
As	Arsenio	74,96	Nd	Neodymio	144,3
Au	Ouro	197,2	Ne	Neo	20,2
B	Boro	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Bario	137,37	Nt	Nito	222,4
Be	Berylio	9,1	O	Oxygenio	16,00
Bi	Bismutho	208,0	Os	Osmio	190,9
Br	Bromo	79,92	P	Phosphoro	31,04
C	Carbono	12,00	Pb	Chumbo	207,10
Ca	Calcio	40,07	Pd	Palladio	106,7
Cd	Cadmio	112,40	Pr	Praseodymio	140,6
Ce	Cerio	140,25	Pt	Platina	195,2
Cl	Chloro	35,46	Ra	Radio	226,4
Co	Cobalto	58,97	Rb	Rubidio	85,45
Cr	Chromio	52,0	Rh	Rhodio	102,9
Cs	Cesio	132,81	Ru	Ruthenio	101,7
Cu	Cobre	63,57	S	Enxofre	32,07
Dy	Dysprosio	162,5	Sa	Samario	150,4
Er	Erbio	167,7	Sb	Antimonio	120,2
Eu	Europio	152,0	Sc	Escandio	44,1
F	Fluer	19,0	Se	Selenio	79,2
Fe	Ferro	55,84	Si	Silicio	28,3
Ga	Gallio	69,9	Sn	Estanho	119,0
Gd	Gadolinio	157,3	Sr	Estroncio	87,63
Ge	Germanio	72,5	Ta	Tantalo	181,5
H	Hydrogenio	1,008	Tb	Terbio	159,2
He	Helio	3,99	Te	Tellurio	127,5
Hg	Mercurio	200,6	Th	Thorio	232,4
Ho	Holmio	163,5	Ti	Titanio	48,1
In	Indio	114,8	Tl	Thallio	204,0
Ir	Iridio	193,1	Tu	Thulio	168,5
I	Iodo	126,92	U	Uranio	238,5
K	Potassio	39,10	V	Vanadio	51,0
Kr	Krypto	82,92	W	Tungsteno	184,0
La	Lanthano	139,0	X	Xeno	130,2
Li	Lithio	6,94	Y	Yttrio	89,0
Lu	Lutecio	174,0	Yb	Ytterbio (Neoytter- bio)	172,0
Mg	Magnesio	24,32	Zn	Zinco	65,37
Mn	Manganesio	54,93			

Sobre a apreciação chimico-hygienica do azeite (1)

POR

A. CARDOSO PEREIRA

Ha uns 2 annos a Fiscalisação dos generos alimenticios apprehendeu e condemnou em Lisboa 1:340 kilos de azeite, por ter uma acidez ligeiramente superior a 5 %₀, como tal devendo ser considerado como alterado, no sentido do art. 1.º do R. G. A. e, portanto, incurso na pênna do § 1.º do art. 2.º do mesmo R. G. A. (2).

O interessado interpoz recurso e nomeou-me seu perito.

Em seguida vão especificadas as quantidades e os resultados da 1.ª e 2.ª analyse.

Quantidades (4 lotes) em kilos	Acidez livre em $C_{18}H_{34}O_2$	
	1.ª analyse	Analyse de recurso
I — 400	5,1	5,2
II — 300	5,2	5,0
III — 40	5,2	5,3
IV — 600	5,6	5,7
Total . . . 1:340		

(1) A parte essencial d'este trabalho fez objecto d'uma communicação á *Sociedade chimica portugueza*, na sessão de 14 de novembro de 1913 (Vej. esta REVISTA, IX anno, 1913, n.º 11, pag. 364. — Cf. FERREIRA DA SILVA, *Fiscalisação sanitaria, recursos e peritos*, mesma REVISTA, I anno, 1905, pag. 164 e sobretudo, do mesmo auctor, *A fiscalisação dos azeites in Documentos sobre os trabalhos de chimica applicada á hygiene*, 2.ª edição, Coimbra-1910, pag. 215 e seg.).

(2) R. G. A. — *Regulamento dos serviços de inspecção e fiscalisação dos generos alimenticios*, approved por Decreto de 23 d'Agosto de 1902 (Boletim dos Serviços Sanitarios, anno 1902, n.º 2, Lisboa, 1903, pag. 24 e seg.).

Segundo o R. G. A., *Genero alterado* (obr. cit., pag. 30), é «o genero improprio para consumo, por alteração das suas qualidades, composição ou natureza, qualquer que seja a causa d'essa alteração, quer por defeito na produção, fabrico ou conservação do genero, quer por falsificação, avariação ou corrupção.»

O § 1.º do art. 20.º do mesmo R. G. A. (obr. cit., pag. 35), diz: «Os generos alterados, salvos os efeitos do recurso immediato para a delegação respectiva, *devem ser destruidos ou inutilizados; se, porem, hower possibilidade de aproveitá-los para qualquer fim agricola ou industrial, serão desnaturados*, por conta do interessado, de modo a poderem servir para esse fim. Se a boa fé do dono do genero fór provada, o genero, depois de desnaturado, é-lhe restituído. Do contrario, será vendido, arrecadando-se o producto.»

O Tribunal tecnico superior, que apreciou a questão em ultima instancia, levantou a condemnação para o lote II, conservando-a para os outros tres.

Não foram, portanto, julgadas como boas as razões que expuz na minha declaração de voto, que ao deante se poderá ler. Devéras o senti, pelo desgosto que todos nós temos em não vêr compartilhadas as proprias convicções, subretudo quando nos dirigimos a pessoas que são, a todos os respeitos, da mais alta cathegoria. Mas seja como fôr, continuo a crér que é boa a doutrina que sustentei. Por isso faço esta publicação.

Declaração de voto n'um processo de recurso de 3 lotes de azeite, n'um total de 1:040 kilos (1)

O perito CARDOSO PEREIRA declara, convictamente, que não pôde classificar o azeite analysado como alterado, no sentido do art. 1.º do R. G. A. E confessa que esta sua convicção é baseada, principalmente, na leitura attenta das *Instrucções* (2) para a execução do mesmo R. G. A.

Ao fallar das perturbações crasicas dos generos alimenticios, aconselham essas *Instrucções*:

“Fugir de extremos é, aqui como sempre, de bom conselho; tenha sempre presente o analysta esse dictame da pratica e da consciencia. Nem tolerancias tão largas que n'ellas se possa abrigar á vontade a fraude, *nem rigores de hyperanalysismo tão melindroso que engeite tudo quanto não quadra a uma taxa de crase e qualidade de rara excellencia*,” (3).

Por mais de um motivo seria precisamente um caso de hyperanalysismo, este, de contar apenas, na classificação chimico-hygienica do genero em questão, com uns decigrammas de acidez, acima do limite legal.

Na apreciação de generos alterados ha a attender, não a

(1) Como cada lote tinha o seu processo, é claro que esta declaração teve de ser repetida, ainda que com ligeirissimas differenças, nos tres processos. Para o lote II é evidente que todos os tres peritos assignaram o relatorio de perfeito accordo.

(2) *Instrucções para o regulamento dos serviços de inspecção e fiscalisação dos generos alimenticios*. (Boletim dos serviços sanitarios, n.º cit., pag. 64 e seg.).

(3) *Instrucções*, etc., loco cit., pag. 75. — O grifo é meu.

um, mas a varios elementos. Um azeite turvo desobedece ás normas organolepticas impostas nos Regulamentos e no emtanto ninguem o condemnará, a não ser que seja rançoso ou com acidez exagerada (1). Pelo Decreto de 30 de Setembro de 1892 que roorganizou o extincto Mercado Central de Productos Agrícolas (art. 175.º) taes azeites eram cotados como “azeites communs ordinarios”. E vice-versa, um azeite rançoso deve ser retirado do consumo, ainda que tenha baixa acidez. Um vinho para ser considerado como azêdo, não basta dar á analyse uma elevada percentagem de acidos volateis (fixada em 0,2 na nossa Lei), mas precisa ainda da azedia ser confirmada pela prova e pelo exame microscopico.

Sem duvida que a determinação da acidez livre do azeite é não só de grande valor para ajuizar da sua conservação ou alteração, como se diz nos *Methodos Officiaes* (2), mas ainda, como frizei nas minhas *Falsificações alimentares* (3), para avaliar da perfeição do fabrico. E' pela acidez, como direi mais adiante, que os azeites são classificados entre nós commercialmente.

O que pretendo contestar é que a acidez baste para se condemnar um azeite e que a cifra legal de 5 não seja passivel da menor tolerancia. E isto, evidentemente, sem querer arvorar-me em arbitro e muito menos sentar-me na cadeira curul. Para honrar o mandato que me foi conferido, a minha tarefa, porem, não póde ser de simples *chimico*, mas sim de *perito chimico* e, nessa qualidade, como aconselha justamente FORCRAND (4), preciso de esclarecer, tão completamente quanto puder, toda a parte technica do assumpto.

Lembro que a percentagem da acidez não é determinada directamente, mas sim multiplicando por 20 a cifra obtida em

(1) Não deixa de ser um tanto curioso o notar que dos 4 lotes, os pobres condemnados, o I, III e IV, eram perfeitamente limpidos, enquanto que o II, o restituído á liberdade, era turvo. Pelas razões que expuz no meu livro sobre *Falsificações alimentares*, Farnalhão, 1907 (pag. 103 e seg.), preferiria, para meu uso, os azeites justicados... Nenhum, porem, era rançoso, nem mesmo o do lote II.

(2) *Methodos officiaes para as analyses dos vinhos, vinagres e azeites*. (Publicação da Direcção Geral de Agricultura), Porto, 1910, pag. 89.

(3) Obr. cit., pag. 29.

(4) R. DE FORCRAND, *Chimie léqule*, Paris, 1912, pag. 3 e seg.

5 gr. Essa percentagem, portanto, é obra tanto ou mais do lapis sobre o papel, do que propriamente da analyse directa.

O que esta indica, repito, é a acidez de 5 gr. Ora sendo assim, um decigr. de acidez por 100 gr. é obtido, pelo calculo, da cifra obtida na determinação directa da acidez de 5 gr., isto é, n'uma cifra 20 vezes menor que um decigr., ou sejam 5 mgr. E como o soluto alcalino empregado estava de forma a corresponder cada 1 c. c. a 72 mgr. d'acido oleico ⁽¹⁾, para revelar 5 mgr. bastariam 0,06 de c. c., muitissimo pouco mais, como se vê, de $\frac{1}{2}$ decimo de c. c. do soluto alcalino ou ainda a 2 gottas do mesmo soluto, pois que cada 4 gottas correspondiam, na galleta empregada, a 1 decimo de c. c., como tive occasião de verificar.

Por outras palavras, trabalhando-se, como se trabalhou, com 5 gr. (assim o preceituam, de resto, os *Methodos Officiaes* do Ministerio do Fomento), bastariam 2 gottas, *ao maximo*, do soluto alcalino empregado, para se obter um decigr., no calculo para 100! E ninguem — e muito menos um analysta — poderá asseverar que essas duas gottas tivessem sido exigidas, não pelos acidos livres do genero analysado, mas pelo acido carbonico da athmosphera, que foi saturar uma parte da solução, no decurso das manipulações. Que o analysta ande um pouco de vagar, que a athmosphera seja fortemente inquinada d'acido carbonico, que a agitação final demore mais tempo do que deve ser, ahí teremos o phenol a pedir mais mais 1 gotta ou mesmo algumas gottas de alcali. E' por isso — para convencionar o tempo que deve deixar-se actuar o acido carbonico do ar, para que os resultados sejam o mais possível concordantes — que a ultima edição dos *Methodos Officiaes* manda agitar durante 1 minuto e de parar, quando se obtiver a coloração rosea persistente, mas é sabido que se não conta este tempo pelo relógio ⁽²⁾.

(1) Os *Methodos officiales* (pag. 74), atraz citados, mandam expressamente empregar um soluto alcalino $\frac{2}{100}$, correspondendo, portanto, cada 1 c. c. a 28,23 mgr. d'acido oleico. E' claro que os erros commettidos com um soluto mais concentrado (quasi 3 vezes mais, no nosso caso) serão maiores. Não entendi dever oppor-me a que fosse empregado um tal soluto, mas esta circumstancia torna ainda mais convincentes, no caso sujeito, os meus argumentos.

(2) A anterior edição (1901) dos mesmos *Methodos* não menciona o tempo do vascojeio, dizendo apenas: "... côr rosea persistente mesmo vascojeando fortemente." (*Trabalhos da commissão encarregada do estudo e unificação dos methodos de analyse dos vinhos, azeites e vinagres*. Lisboa, 1901, pag. 68).

Na analyse quantitativa do CO_2 livre das aguas, os tratadistas mandam fazer 2 determinações: uma para avaliar, approximadamente, do numero de c. c. de alcali $\frac{n}{10}$ necessarios, e a outra, deitando, *d'uma vez*, o soluto alcalino, até perto da neutralisação e acertando depois esta ⁽¹⁾. Mesmo trabalhando-se nas mesmas condições ou, pelo menos, em condições muito semelhantes, isto é, sendo a analyse feita pelo mesmo *analysta*, com os mesmos reagentes e apparatus, etc., nem assim, se podem obter resultados absolutamente concordantes ⁽²⁾. Assim se explica que na analyse agora feita se obtivesse mais 1 decimo que da 1.^a vez (Cf. o quadro do principio d'este artigo). E não se avenge a hypothese, mórmente gratuita, que a differença era devida aos progressos da acidificação, porque na amostra do lote II, analysado no mesmo dia, nas mesmas condições e com o mesmo intervallo de tempo entre a 1.^a e a 2.^a analyses, houve uma differença. *para menos*, não de 1, mas de 2 decimos. Finalmente, é preciso não esquecer que os numeros obtidos, nas condições habituaes de trabalho, não tem um valor absoluto, não se fazendo, como na realidade se não fazem, correcções de temperatura (em geral bem superior á normal) e outras.

Em grande parte, por motivos identicos aos que acabo de indicar, é que, por exemplo, no commercio de adubos e mesmo de productos de composição chimica definida, as garantias de factura oscilham entre limites que se distanciam por vezes de unidades por 100. O peroxydo de baryo (para me limitar a um só exemplo) é facturado geralmente com a garantia de 84 a 86 $\frac{0}{100}$. E emquanto aos adubos: se se trata de adubos phosphatados, o limite de tolerancia póde ir de 0,3 até 1,2 $\frac{0}{100}$, segundo a percentagem em P_2O_5 fôr de 6 a 22 $\frac{0}{100}$, respectivamente ⁽³⁾. O azeite é classificado entre nós, commercialmente, como já disse, pela acidez em 3 classes: a de 1.^a qualidade, com 1 a 1,5 graus; a de 2.^a, com 1,5 a 3,5 e a de 3.^a, com 3,6 a 5,

(1) OHLMÜLLER U. SPITTA, *Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers*, 3.^a edição, Berlin, 1910, pag. 43 e BUJARD U. BAIER, *Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker*, 3.^a edição, 1911, pag. 471.

(2) Na analyse de recurso, todas as manipulações foram feitas pelo *analysta* da 1.^a analyse.

(3) *Methodos officiaes para analyse de adubos*, etc. (approvedos por Portaria de 16 de Dezembro de 1910), pag. 21 (limite de tolerancia na percentagem dos elementos nobres dos adubos).

valendo, respectivamente, por 10 kilos, actualmente, pouco mais ou menos, 3\$60; 3\$40 e 3\$10, havendo, portanto, uma tolerancia de $\frac{1}{2}$, 2 e 4 graus, em cada uma das classes.

A taxa de 5 ‰ é simplesmente um d'esses *termos de orientação* de que fallam as *Instrucções* (1) já citadas, devendo ser conjugada com outros elementos de apreciação.

Proposta em 1896 pelo Director da Estação chimico-agricola de Lisboa, o Sr. Larcher Marçal, foi introduzida 3 annos depois nos Diplomas relativos ás Fiscalisações dos generos alimenticios, emanados da Direcção Geral de Agricultura e ahi se conservava no ultimo d'esses Diplomas (2), sempre com a promessa que nunca foi cumprida, que se iria diminuindo, á medida que o fabrico fosse melhorando.

Sem duvida que é uma cifra alta e de ha muito que poderia ter sido abaixada. Já ha uns 8 annos, em 1907, no meu livro já citado, mostrei que os azeites de Lisboa apresentavam de acidez, em media, 3,2 (3). A não ser a inevitavel consequencia do consumidor, fatalmente, ter de pagar o genero mais caro, logo que esse limite baixe, não ha, evidentemente, inconveniencia em fazê-lo.

Mas permittir que a acidez seja de 5, admittir tacitamente que essa acidez é inocua e fazer caso d'uns decimos por ‰ para condemnar sanitariamente o genero, não havendo outro motivo analytico para o fazer, isso é que, pelas razões expostas, repugna, immensamente, á minha sciencia.

E não só á minha sciencia, como ainda á minha consciencia. *Summum jus, summa injuria*. E entendo ser grande a *injuria* feita pela chimica analytica, de esta pretender contribuir para que se applique ao genero em questão o § 1.º do art. 2.º do R. G. A., isto é, que seja destruido ou desnaturado.

Já o disse e repito-o: se se admitte que um azeite, com a percentagem acida de 5, é proprio para o consumo, é evidente que não deixará de o ser com mais uns decimos de acidez, suppondo mesmo que a existencia d'esses decimos fosse irrefragavelmente demonstrada.

(1) *Instrucções*, etc., pag. 75.

(2) *Organisação dos serviços do fomento commercial dos productos agricolas*, approvada por Decreto de 22 de Julho de 1905.

(3) *Falsificações alimentares*, pag. 69.

A Hygiene não teria motivos para reclamar.

Protestará a Agricultura? Mas os proprios Diplomas emanados da Direcção Geral Agricola nunca comminaram, exclusivamente, penas tão severas! D'um modo geral, o art. 40.º do mais recente d'esses Diplomas (1905) estatue: “os productos avariados ou deteriorados poderão ser convenientemente *beneficiados*, transformados ou desnaturados, conforme o seu estado, por conta dos seus donos, aos quaes ficarão pertencendo, n'esse caso.,” E mais particularmente, sobre azeites, diz o art. 69.º do mesmo Diploma: “Quando os azeites tenham mais de 5 % de acidez deverão as respectivas vasilhas ter, em caracteres bem visiveis, a seguinte indicação:—azeite para luzes ou usos industriaes.,” Mais nada. E isto no caso do proprietario querer vender a mercadoria tal qual, porque a lotação com azeites menos acidos é uma pratica sanccionada no mesmo Diploma, quando diz, no seu art. 67.º, § 2.º: “Quando por condições especiaes da colheita seja necessario alterar o limite estabelecido [refere-se ao limite de 5 %], a Direcção da Fiscalisação, de accordo com o Parecer favoravel do Conselho do Fomento Commercial dos Productos Agricolas, poderá fazê-lo, promovendo, comtudo, a **lotação dos azeites** de forma que a percentagem de acidos livres não seja superior á que esteja determinada.,” [Entende-se, é claro, a percentagem superior a 5, fixada quando se apresentem as condições especiaes de colheita, a que se refere o artigo]. De mais, a lotação era correntemente admittida — admittida! que digo eu? imposta! — pela extincta Fiscalisação dos Productos Agricolas, e não ha lei nenhuma que a prohiba, e se a houvesse, seria um dos taes “absurdos e iniquidades.,” de que fallam as mesmas *Instrucções* (1), acima citadas, quando se referem á addição de corpos estranhos em generos alimenticios e que, para o caso especial de lotação de azeite, seria particularmente absurdo e iniquo, não só por se não tratar de corpos extranhos e sim de um outro corpo da mesma natureza, para beneficiar o primeiro, mas tambem porque se não auxiliaria a venda dos azeites mais finos, menos acidos. E como é sabido, são os generos de superior qualidade precisamente os que encontram maiores difficuldades de saida.

(1) *Instrucções*, etc., loc. cit., pag. 69.

Portanto:

— se um só elemento de apreciação não basta para absolver ou condemnar um genero suposto alterado e

— admittindo mesmo que o fosse, a chimica analytica, tal qual se exerce correntemente n'estes casos, empregando methodos e processos mais ou menos convencionaes, não se pode responsabilisar pela rigorosa exactidão d'uns decigr. na percentagem da acidez d'um azeite, o que é reconhecido patentemente nas tolerancias admittidas officialmente e no commercio em analyses technologicas congeneres, sendo para lastimar que não haja na Lei uma tolerancia para o limite de 5 e

— suppondo mesmo (por méra hypothese) que os numeros obtidos nas percentagens fossem dignos de absoluta confiança pela sua extrema exactidão e fixidez, não ha razão para considerar como improprio para o consumo um azeite que tenha esses decimos julgados malfasejos acima do limite legal, pois que nem a Hygiene, nem a Agricultura exigem tal rigor e

— como o commercio tem interesses legitimos e respeitaveis, que podem e devem ser egualados aos da Hygiene e da Agricultura, quando a Agricultura e a Hygiene a isso se não oppõem formalmente, interesses a que, n'esses casos, a chimica e as fiscalisações officiaes devem attender, concludo, em sciencia e consciencia, que:

— o azeite em questão, sem ser, por certo, um producto de “rara excellencia,, (para me servir de palavras das *Instrucções* (1), já atraz citadas), é comtudo genuino (“a genuidade é o que antes de tudo se requer dos generos alimenticios,, dizem-n'o as *Instrucções*) (2), não rançoso, limpo e não dando á analyse motivos serios para que esta o clasifique como alterado, no sentido do art. 1.º do R. G. A.

•

(1) *Instrucções*, etc., loc. cit., pag. 75.

(2) *Idem*, *ibidem*, pag. 74.

Desenvolvimento da hypothese d'Avogadro (1)

PELO PROF.

DR. C. GRAEBE

Em 1811 AMEDEO AVOGADRO estabeleceu a sua celebre hypothese. Embora AMPERE chegasse tambem trez annos mais tarde á mesma hypothese, fora esta no principio apenas notada pelos chimicos, depois recusada durante muitos annos como não correspondendo aos factos. Foi preciso mais de meio seculo para que a reconhecessem em geral como valiosa. E' certamente interessante, para a historia da chimica, tentar esboçar qual foi, n'esta época, a opinião dos sabios competentes sobre a hypothese D'AVOGADRO, e, ao mesmo tempo fallar das experiencias que a fizeram reconhecer mais tarde como uma theoria physica e chimica fundamental.

I

ALEXANDRE DE HUMBOLDT, em 1804, no regresso da sua grande viagem na America, travou em casa de BERTHOLLET (que tinha costume de reunir uma "élite" de jovens sabios, na sua vivenda do campo d'Auteuil, perto de Paris) conhecimento com GAY-LUSSAC, que tinha então 25 annos. Este ultimo tinha-se já distinguido por varios trabalhos, e sobretudo pela descoberta da lei sobre as dilatações dos gazes. HUMBOLDT, que desejava melhorar o seu trabalho precedente sobre a analyse do ar, induziu-o a determinar em commum com elle o melhor methodo para dosear o oxygenio atmospherico. Para verificar se o eudiometro de VOLTA servia para este fim, era necessario procurar exactamente em que relação em volumes se uniam o oxygenio e o hydrogenio. Baseando-se sobre investigações experimentaes tornadas classicas, chegeram a este resultado importante que, na formação da agua, um volume d'oxygenio se combinava sempre com dois volumes d'hydrogenio. Communicaram este trabalho, rico em observações preciosas, em 21 de janeiro de 1805, ao Instituto

(1) Do *Journal für praktische Chemie* [2], Bd. 87, 1913).

de Paris. Quando GAY-LUSSAC voltou para Paris, depois da sua longa viagem com HUMBOLDT pela Suissa e pela Italia, e da sua permanencia em Berlim, tentou determinar, para completar as experiencias anteriores, em que relações em volumes uma serie d'outros gazes entravam em reacção uns com os outros. Chegou, baseando-se sobre experiencias, á sua celebre *lei dos volumes*, cuja importancia foi tão grande para o desenvolvimento da chimica.

Communicou-a em 31 de dezembro de 1808 á Sociedade philomatica de Paris e publicou-a nas Memorias da Sociedade d'Arcueil (¹). Resumiu as suas experiencias nas duas proposições seguintes:

“Fiz ver n'esta memoria que as combinações das substancias gazozas umas com as outras fazem-se sempre nas relações mais simples, e taes que, representando um dos termos pela unidade, o outro é 1. 2 ou o maximo 3. As contracções apparentes de volume, que soffrem os gazes combinando-se, teem tambem relações simples com o volume d'um d'elles,,.

Esta investigação, como afinal todas as de GAY-LUSSAC, mostra que elle era um experimentador dos mais notaveis e dos mais universaes, e que sabia claramente deduzir leis importantes de factos de experiencia.

Pelo contrario, não fallou nos seus escriptos dos assumptos mais hypotheticos da Physica; assim não se propoz investigar se a lei dos volumes se não explicaria por uma concepção particular sobre a natureza da materia.

Um sabio de talento completamente diverso, cujo espirito cheio d'imaginação se occupava com gosto de considerações theoreticas, respondeu a isso.

AMEDEO AVOGADRO publicou em 1811 no *Journal de Physique* de DELAMÉTHÉRIE (²) a sua these engenhosa: “*Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent en combinaison*,,.

AVOGADRO começa por assignalar os resultados de GAY-LUSSAC, e d'elles tira a conclusão:

(¹) *Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil*, t. II, p. 206-234 (1809); OSTWALDS KLASSIKER, n.º 42.

(²) Tome 73, p. 58-76; OSTWALDS KLASSIKER, n.º 8.

“E’ preciso, pois, admittir que existem tambem relações “muito simples entre os volumes das substancias gazozas, e o numero das moleculas simples ou compostas que os forma. A primeira hypothese que se apresenta a este respeito, e que até parece a unica admissivel, é suppôr que o numero das moleculas integrantes em qualquer gaz é sempre o mesmo em volume “egual, ou é sempre proporcional aos volumes,,.

Mostra em seguida como os pesos moleculares se podem determinar partindo d’esta hypothese.

“Partindo d’esta hypothese, vê-se que existe o meio de determinar muito facilmente as massas relativas das moleculas “dos corpos, que se podem ter no estado gazozo,,.

Na segunda parte faz ver como certas objecções, que parecem em contradicção com a sua hypothese, podem explicar-se admittindo que as moleculas dos corpos simples são compostas. Tomando, por exemplo, a formação da agua partindo dos elementos, mostra, d’uma maneira pormenorizada, que é preciso que as moleculas constituintes de oxygenio se dividam em duas partes, e acrescenta: “a molecula integrante da agua será composta d’uma meia molecula d’oxygenio, com uma molecula, ou, “o que é a mesma coisa, duas meias moleculas de hydrogenio,,.

Chega assim á conclusão: “que as moleculas constituintes “d’um qualquer gaz simples, isto é, as que estão a uma tal distancia, que não podem exercer a sua acção mutua, não são “formadas d’uma só molecula elementar, mas resultam d’um certo “numero d’estas moleculas reunidas n’uma só por attracção,,.

AVOGADRO comprehende, sob o nome de *moleculas constituintes* e *moleculas integrantes*, as mais pequenas particulas de materia, que chamamos agora “moleculas,,. Faz no emtanto uma certa differença entre as duas denominações. Emprega o adjectivo *constituente* para as moleculas dos elementos, e *integrante* para as moleculas dos compostos em primeira linha, mas tambem para todas as substancias em geral, e, nas suas communicções ulteriores, para as moleculas dos elementos. Não deu definição d’estas denominações, porque se appoiam sobre as que eram empregadas d’antes nos livros francezes, como resulta das passagens citadas mais longe, extrahidas das obras de FOURCROY e de THÉNARD. Note-se que estes dois auctores não admittiram a existencia de duas especies de particulas nos corpos simples.

AVOGADRO chama *moleculas elementares* o que nós chamamos atomos, e omittie completamente a maior parte das vezes os adjectivos *constituintes* e *integrantes*, o que torna o sentido muito difficil em muitos logares. A palavra atomo não se encontra nas suas communicações dos annos 1811 e 1814.

Deve-se considerar que o grande merito de AVOGADRO não é ter admittido que havia um mesmo numero de moleculas em volumes eguaes de todos os gazes, mas antes em ter descoberto que as moleculas constituintes dos corpos simples se compõem de varias moleculas elementares, ainda divisiveis. Esta descoberta era tão nova como genial. DALTON procurou já saber se volumes eguaes de differentes gazes conteem o mesmo numero de particulas, mas respondeu cathegoricamente pela negativa ⁽¹⁾. CANNIZZARO disse tambem mais tarde na sua conferencia de 1858: “esta hypothese veio quasi naturalmente das “considerações sobre as propriedades physicas dos gazes e da “lei dos volumes de GAY-LUSSAC”. Não era possivel ficar de accordo com os factos, sem admittir que as moleculas dos elementos são divisiveis, parte importante e inseparavel da hypothese de AVOGADRO. Se a grande parte d’esta idéa não foi reconhecida e estimada outr’ora, a causa principal é que o principio fundamental da theoria molecular só foi achado muito mais tarde.

No começo do seculo ultimo, tanto antes como depois da publicação da theoria atomica de DALTON, admittia-se que havia uma só especie de particulas nos corpos simples; que, pois, segundo a nossa nomenclatura, moleculas e atomos eram identicos. FOURCROY, em 1801, diz no primeiro volume da sua grande obra *Système des connaissances chimiques* (p. 65):

“Como todas as moleculas ligadas ou approximadas pela “força d’agregação n’um agregado são da mesma natureza chimica, designaram-as pelo nome de *moleculas integrantes*, para

(1) Na obra publicada em 1895 por Sir HENRY F. ROSCOE, intitulada *John Dalton and the rise of modern chemistry*, encontra-se d’isto uma prova (p. 159) em nota sobre as conferencias de DALTON em 1807: «Pergunta-se: em todo o fluido elastico, em condições dadas de temperatura e pressão, ha o mesmo numero de particulas? Não.»

HEINRICH DEBUS no seu opusculo “Ueber einige Fundamental-Satze des Chemie” (Cassel, 1894) é inexacto quando diz que DALTON foi o primeiro a falar da lei da egualdade dos volumes. E assim a sua proposta de a chamar “Hypothese de DALTON e de AVOGADRO”, não foi acceite, como era de rigor.

“as distinguir das *moleculas constituintes*, que pertencem ás dos “principios de que é formado um composto e que se separam na “analyse. Nos corpos indecompostos, considerando-os como “simples, podem-se considerar as moleculas integrantes como “sendo da mesma natureza que as moleculas constituintes,.”

A idêa que as mais pequenas particulas d’um mesmo elemento se podiam combinar entre si, estava tambem em contradicção com as regras antigas da nomenclatura chimica. FOURCROY diz (mesmo volume, p. 69): “A primeira lei da attracção é que ella “só tem lugar entre corpos de natureza differente ou entre “as moleculas dissimilares,.”

Acha-se tambem a mesma idêa no *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique* de THÉNARD: “as moleculas constituintes combinam-se uma a uma ou duas a uma, etc., emfim “sempre em pequeno numero para constituir as moleculas integrantes. Os corpos simples só conteem, pelo contrario, uma especie; porque as moleculas constituintes e integrantes são necessariamente as mesmas nos corpos simples, (1).

Para THÉNARD, como para AVOGADRO, pois, as *moleculas integrantes* correspondem ás nossas moleculas, as *moleculas constituintes* aos atomos dos elementos.

AVOGADRO, no decorrer da sua communicacão, estende a outros gazes as suas consideracões sobre a combinacão do oxygenio e do hydrogenio.

“Percorrendo os differentes corpos gazozos mais conhecidos, só encontro exemplos de duplicacão de volume relativamente ao volume d’aquelle dos componentes que se combina “uma ou muitas vezes com o volume do outro; já isso se viu “com a agua. Tambem o volume de gaz ammoniaco é, como se “sabe, o dobro do do azoto que n’elle entra. M. GAY-LUSSAC “fez ver que o volume do gaz oxydo d’azoto (2) é egual ao do “azoto que faz parte d’elle, e, por consequencia, o dobro do do “oxygenio. Emfim, o gaz nitroso, que contém volumes eguaes “d’azoto e d’oxygenio, tem um volume egual á somma dos dois “gazes componentes, isto é, o dobro do volume de cada um

(1) Vol. 1, p. 3 (1813).

(2) O *oxydo d’azoto* de que aqui se falla é o nosso protoxydo d’azoto N^2O ; e o *gaz nitroso* é o bioxydo de azoto ou oxydo azotico NO .

"d'elles. Assim, em todos os casos, deve haver divisão das moléculas em duas; mas é possível que, em outros casos, a divisão se faça em quatro, em oito, etc.,

Na terceira e quarta parte da sua publicação, AVOGADRO compara os pesos moleculares calculados, partindo da sua hypothese, com os pesos atomicos de DALTON.

"M. DALTON, segundo as supposições arbitrarías, e que lhe pareceram mais naturaes, sobre o numero relativo das moléculas nas combinações, tentou estabelecer relações entre as massas das moléculas dos corpos simples. A nossa hypothese põe-nos em condições, suppondo-a fundada, de confirmar ou rectificar os seus resultados por meio de dados precisos, e sobretudo de determinar o tamanho das moléculas compostas segundo os volumes dos compostos gazozos, que depende em parte da divisão das moléculas, de que este physico não teve idéa alguma.,

AVOGADRO fez ver bem n'este trecho em que ponto as suas vistas differem das de DALTON, mas torna difficil a leitura da sua exposição traduzindo *weight of atoms* por *massa das moléculas*. No caso em que se trata dos elementos, DALTON chama atomos as mais pequenas particulas indivisiveis, e AVOGADRO entende por *moléculas*, sem adjectivo, quasi sempre as *moléculas constituintes* ou *integrantes*. As suas massas de moléculas não são, pois, directamente comparaveis aos *weights of atoms* de DALTON.

Deve-se ainda observar que AVOGADRO pensa que o peso molecular do hydrogenio (composto de dois atomos) é agual a 1. O peso do atomo indivisivel d'hydrogenio, que serve de base ás tabras de DALTON, tem o mesmo valor, o que outr'ora já augmentou as difficuldades. DALTON tambem ⁽¹⁾ teve certa indecisão na nomenclatura chimica empregando a palavra atomo para as combinações, apesar de o ter chamado *compound atom*. Como com a continuação se omittia habitualmente o adjectivo, isto trouxe

(1) E' a nota historica seguinte que deu margem a DALTON para precognisar a palavra *atomo*: Escolhi a palavra atomo para designar estas ultimas particulas, de preferencia a outro termo diminutivo, porque a acho mais expressiva: juclue em si mesmo a noção do indivisivel, o que não acontece com os outros termos. Dir-se-ha que eu extendo muito a applicação do termo em questão quando fallo de «atomos compostos». Penso, porem, que não ha indecisão dizendo «atomo composto», e que ninguem se illude sobre o sentido que dou a estas palavras. (ROSCOE. *John Dalton*, p. 136)

confusões, particularmente quando DUMAS empregou a denominação *atomos* para as moléculas dos elementos.

Para poder determinar o peso molecular dos elementos não gazozos, AVOGADRO admite que se elles entrarem n'uma combinação, o seu volume no estado gazozo torna-se duplo por divisão de moléculas: por exemplo, um volume de vapor de carbono une-se a dois volumes de gaz oxygenio, dividindo-se em dois. Tomando a molécula do hydrogenio como unidade, deduz para a densidade do vapor do carbono 0,832 e para a massa da molécula 11,36.

Na continuação d'esta memoria ⁽¹⁾, publicada em 1814, elle accentuou ainda mais fortemente a idéa de que não é possível determinar exactamente os pesos moleculares, senão baseando-se sobre a sua hypothese.

“Só os volumes das substancias gazozas, ou tidas como
“taes, e os pesos que lhes correspondem, nos apresentam idéas
“fixas e naturaes. N'este sentido é preciso procurar pelos factos,
“ou, na falta d'elles, por conjecturas provaveis, as densidades
“que tiveram, ou que teriam, os gazes das differentes subs-
“tancias sob uma pressão e temperatura commum, sob a qual
“podem ficar no estado gazozo, e as suas relações em volumes
“nas combinações. E' o que eu já tinha feito no meu ensaio
“para as substancias simples ou compostas mais conhecidas. As
“experiencias e analyses que foram publicadas depois por va-
“rios physicos e chimicos, e em particular por MM. GAY-LUS-
“SAC, DAVY, e BERZELIUS, etc., permitem-nos agora estender
“os nossos principios a outras substancias sobre as quaes nos
“tinham ficado duvidas, ou de que não tínhamos fallado,,.

Nos casos em que AVOGADRO se pôde apoiar sobre as densidades dos gazes serviu-se d'ellas d'uma maneira logica. Assim já em 1814, em seguida á determinação da densidade do fluoreto de silicio por J. DAVY, chegou a uma concepção que corresponde á formula exacta. Admite que a silica contém dois volumes d'oxygenio e um volume de vapor de silicio, com a duplicação usual de volume ordinario dos compostos binarios.

A AVOGADRO faltavam bases experimentaes, quando esten-

⁽¹⁾ *Mémoire sur les masses relatives des molécules des corps simples*, in *Journal de physique*, t. 78, p. 131-156 (1814).

dia as suas considerações a corpos cuja densidade não se conhecia no estado gazozo, como os metaes; o que não podia ser favoravel á sua hypothese.

LOTHAR MEYER já isto assignalou no seu livro: *Théories modernes de la chimie* (§ 10.^o): “AVOGADRO tinha já tentado “estender os resultados obtidos para os gazes a outros corpos “sobre os quaes se não tinha feito determinação alguma da “densidade no estado gazozo. Introduziu assim na nova theoria “uma fonte de grande incerteza. Parece que o seu valor ficou “por isso mais diminuido aos olhos dos chimicos do que teria “acontecido sem esta tentativa d’extensão,.

AVOGADRO não fez tentativas pessoaes para reunir provas da sua hypothese, mas seguiu com muito interesse os resultados experimentaes das investigações dos chimicos. Serviu-se d’elles com cuidado e com logica para continuar as suas investigações theoricas. Publicou em 1821, nas memorias da Academia de Turin, uma importante communicação ⁽¹⁾: *Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons et sur la détermination des masses des molécules des corps*, escripta em lingua franceza, como as precedentes. Referindo-se ás duas communicações anteriores, mostra d’uma maneira minuciosa como as suas vistas concordam com os novos trabalhos e que addicções ou mudanças são necessarias. Fez entrar em consideração, em primeiro lugar, as experiencias notaveis de BERZELIUS, cujo alcance reconhece perfeitamente.

Como nas publicações anteriores, AVOGADRO liga uma grande importancia, na parte theorica, a esta regra, que, á parte poucas excepções, o volume dos compostos binarios no estado gazozo é o dobro do constituinte que n’elle entra por um só volume. Mas, á medida que os nossos conhecimentos progrediam, acharam-se sempre mais excepções a esta regra, que AVOGADRO chamava “lei geral,“. Assim, KARL THAN ⁽²⁾ fez ver, baseando-se sobre uma série de exemplos, que se não podia considerar como exacta.

AVOGADRO publicou em 1821 uma segunda memoria im-

⁽¹⁾ *Mem. della R. Accademia de Torino*, t. 26, p. 1-162.

⁽²⁾ *Ann. Chem.*, t. 131 (1864), p. 144.

portante (1): *Mémoire sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées.*

Em verdade, os dados analyticos sobre este assumpto eram bem incertos; as densidades de vapor experimentaes tambem estavam restringidas a poucos casos. Um d'esses refere-se á importante questão das grandezas moleculares do alcool e do ether. GAY-LUSSAC em 1811, baseando-se sobre as densidades que tinha determinado, havia estabelecido que se podia considerar o alcool como uma combinação de 1 volume d'ethyleno com 1 volume de vapor d'agua, e o ether como uma combinação de 2 volumes de ethyleno com 1 volume de vapor de agua; o que corresponde, pois, á nossa maneira d'escrever as formulas C^2H^6O (alcool) e $C^4H^{10}O$ (ether ordinario). Obtem-se tambem os mesmos resultados partindo de maneira como AVOGADRO concebe a combinação. Diz a respeito do alcool: "esta composição, reduzida aos seus primeiros elementos, provém, segundo a nossa avaliação da densidade do gaz carbono, a 1 volume de vapor de carbono, 3 volumes d'hydrogenio, e $\frac{1}{2}$ volume d'oxygenio; ou, então, a 1 volume d'oxygenio, 2 de carbono e 6 d'hydrogenio, e o volume do composto, no estado de vapor, é egual ao do vapor de carbono ou o dobro do oxygenio, que é o elemento que entra na proporção de um só volume; de maneira que a duplicação do volume dá-se aqui segundo a regra ordinaria das combinações binarias,,.

Admitte que o ether se compõe de 1 volume d'oxygenio, 4 volumes de vapor de carbono e 10 volumes d'hydrogenio, e que o volume do composto é o dobro do do oxygenio.

Se se tivessem notado melhor estas idéas no momento em que a questão da formula exacta d'estes dois compostos era o assumpto das discussões theoricas, ter-se-hia talvez podido explicá-la mais cedo. As duas grandes communicações de 1821 foram quasi desconhecidas dos chimicos. Não tiveram influencia sobre o desenvolvimento da chimica.

Foi só em 1901 que ICILIO GUARESCHI, na sua publicação "*Amedeo Avogadro et la teoria moleculare,,*" a fez notar. Appareceu uma traducção allemã em KAHLBAUM, Cahier 7, 1913, "*Memoiren zur Geschichte der Chemie,,*"

(1) *Mem. della R. Accademia di Torino*, t. 26, p. 440-506.

E' pena que AVOGADRO, que estava tão convencido da exactidão da sua hypothese e que tão bem lhe reconheceu a importancia para a chimica, não tivesse publicado um extracto d'estas duas memorias n'um jornal espalhado entre os chimicos. BERZELIUS teria certamente fallado d'ellas no seu Annuario, em que assignalava regularmente os estudos apparecidos desde 1820. Talvez por esse modo os chimicos fossem levados, mais cedo do que o foram, a reconhecer o valor da theoria d'AVOGADRO.

Se se observarem as difficuldades que BERZELIUS tinha de vencer para receber regularmente os *Annales de chimie* durante as guerras, é muito provavel que não tivesse debaixo da vista a communicação d'AVOGADRO de 1811. Poderse-hia assim explicar não a ter elle citado, nem nas suas publicações, nem nas suas notas biographicas, nem nas suas cartas.

O Snr. Pr. SÖDERBAUM, a respeito dos escriptos de BERZELIUS que não estão ainda publicados, escreveu-me o seguinte: "Posso communicar-vos que não se encontram na nossa collecção "muito importante dos manuscritos de BERZELIUS, nem cartas "d'AVOGADRO a BERZELIUS, nem cartas de BERZELIUS a este. "Não pude descobrir tambem que nos escriptos d'esta epoca "ainda não publicados. BERZELIUS se tenha occupado em qual- "quer logar da hypothese d'AVOGADRO. Não se encontra, por "exemplo, uma palavra sobre este assumpto na correspondencia "entre BERZELIUS e DAVY, que, no emtanto, sobre as questões "theoricas d'esta epoca, é muito importante; vai de 1808 a "1825, e estou justamente occupado em a publicar.,,

Não parece que AVOGADRO tenha tentado fazer profundar a intelligencia das suas ideias por cartas, o que, n'esta época, permittia, na maior parte dos casos, as trocas pessoas de pensamento. A culpa, é sem duvida, da modestia de AVOGADRO. GUARESCHI ⁽¹⁾ diz que é um dos motivos pelos quaes o nome d'AVOGADRO foi tanto tempo esquecido. Deve-se attribuir sem

(¹) O prof. GUARESCHI falou d'esta questão não só no estudo acima citado como na sua obra mais completa intitulada *Amedeo Avogadro e la sua opera scientifica*, que forma a primeira parte do bello e grosso volume: *Opere scelte di Amedeo Avogadro, publicate dalla R. Accademia delle Scienze di Torino* (1911). N'esta memoria, apresentada como *Discorso storico-critico*, reviu e completou os dados biographicos sobre AVOGADRO, e bem assim ampliou e completou a analyse das suas obras.

duvida a este caracter que AVOGADRO não tivesse publicado uma rectificação historica sobre a genese da sua hypothese, depois da apparição das *Mémoires* de DUMAS e de GAUDIN sobre a theoria molecular.

II

Trez annos depois da publicação da primeira memoria d'AVOGADRO sobre a hypothese molecular, um outro sabio notavel, ANDRÉ-MARIE AMPÈRE, cujo espirito universal se occupava tanto dos problemas philosophicos, como de questões de mathematicas ou de sciencias naturaes, chegava á mesma hypothese. Publicou-a sob o titulo: *Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet sur le determination des proportions dans les quelles les corps se combinent, d'après le nombre et le disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées* (1).

N'este estudo, AMPÈRE chama *moleculas* o que nós chamamos *atomos*, e *particulas* o que nós chamamos *moleculas*. Em 1832 já elle usava os termos *atomos* e *moleculas* no sentido em que hoje os empregamos (2). Resulta da sua memoria que, como AVOGADRO, elle partiu, nas suas considerações theoricar, unicamente das leis dos volumes de GAY-LUSSAC, e não das leis geraes dos gazes, como se disse mais tarde. "Snr. Conde, sabeis "que ha muito tempo a importante descoberta de M. GAY-LUSSAC "sobre as proporções simples que se observam entre os volumes "d'um gaz composto e os dos gazes componentes, me fez nascer "a idéa d'uma theoria que explica os factos descobertos por este "habil chimico e os factos analogos observados depois,,.

Desenvolvendo estas idéas, chega a esta hypothese: "as "particulas de todos os gazes, quer simples, quer compostos, "estão collocadas á mesma distancia umas das outras. O numero "das particulas é, n'esta supposição, proporcional ao volume de "gazes,,.

Accrescentava em nota: "depois de redigida a minha memoria, soube que M. AVOGADRO tinha feito d'esta ultima idéa

(1) *Ann. Chim.*, t. 90 (1814). p. 43-86.

(2) Veja-se mais abaixo.

“a base d’um trabalho sobre as proporções dos elementos nas combinações chemicas,,.

AMPÈRE está também d’accordo com AVOGADRO, quando tira esta deducção importante: — que as moleculas dos corpos simples no estado gazooso são ainda divisiveis.

“Contendo o gaz nitroso (1), por exemplo, a metade do seu volume em oxygenio e a metade em azoto, deve deduzir-se que uma particula de gaz nitroso é formada pela reunião da metade d’uma particula d’oxygenio e a metade d’uma particula d’azoto,,.

Diz ácerca do vapor d’agua: “Uma das suas particulas será composta d’uma particula inteira d’hydrogenio e da metade d’uma particula d’oxygenio . . . ,”

E sobre o ammoniaco: “Uma particula d’este gaz conterà a metade d’uma particula d’azoto, e uma particula e meia d’hydrogenio,,.

Pelo contrario, he uma differença essencial nas vistas dos dois sabios sobre o numero d’atomos que se devem admittir nas moleculas dos elementos. Emquanto AVOGADRO, seguindo a divisão dichotomica, não admittre um numero maior que dois, AMPÈRE, baseando-se sobre considerações mecanicas, parte da ideia que as particulas são compostas de 4 moleculas pelo menos, isto é, 4 dos nossos atomos.

Assim chegou a admittir para as combinações uma composição muito complicada: “se admittirmos como supposição mais simples, supposição que me parece alem d’isso sufficientemente justificada pelo accordo das consequencias que d’ellas deduzi com os phenomenos, que as particulas do oxygenio, do azoto e do hydrogenio são compostas de quatro moleculas, concluiremos que as do gaz nitroso são também compostas de quatro moleculas, as do vapor d’agua de seis moleculas, e as do gaz ammoniaco de 8 moleculas,,.

Para o chloro, segundo o que se conhecia sobre as suas combinações, admittia que a particula continha 8 moleculas.

Esta complicação, insufficientemente justificada pelos factos, contribuiu muito para que, apezar da notoriedade que já tinha AMPÈRE n’esta epoca, e apezar da publicação d’essa memoria

(1) E’ o nosso oxydo azotico ou bioxydo de azoto NO.

n'uma das revistas chemicas mais espalhadas, não a reproduziram em nenhum outro jornal. Parece tambem não ter sido notada no momento da sua publicação.

Na maior parte do seu estudo, AMPÈRE tenta descobrir como as moleculas, isto é, os nossos atomos, podem reunir-se segundo as formas fundamentaes dos cristaes: “vejamos agora como as moleculas se podem reunir segundo estas differentes “formas,,.

A hypothese molecular não é em AMPÈRE a questão principal nas suas considerações theoricas, como é o caso em AVOGADRO. Uma só vez nas suas publicações ulteriores, e isto dezoito annos depois, AMPÈRE voltou a este assumpto n'uma carta a BERTHOLLET.

Na sua nota *Idées sur la chaleur et la lumière* ⁽¹⁾ desenvolveu a sua these baseando-se sobre a differença entre particulas, atomos e moleculas. Definiu os dois ultimos termos na sua comunicação de 1832, exactamente como se faz hoje. Chama *moleculas* ao que antes chamava particulas, e *atomos*, como fazia DALTON, ás particulas indivisiveis dos elementos. AMPÈRE tem o merecimento de ser o primeiro ⁽²⁾ que introduziu na sciencia, d'uma maneira precisa, esta differença entre *atomo* e *molecula*, o que contribuiu essencialmente a dar maior clareza á nomenclatura chimica. Entretanto, só depois de 1860 foi adoptada geralmente.

AMPÈRE conserva tambem a denominação *particula* para uma terceira especie de pequenas particulas, compostas de varias moleculas, mas só nos corpos solidos: “Na passagem dos corpos “do estado liquido ao estado gazozo, e reciprocamente, as moleculas só se afastam ou approximam; mas penso que na passagem do estado liquido ao estado solido duas ou mais d'estas “*moleculas* se reuñem. As forças mecanicas apenas podem se- “parar as particulas. Só as forças chemicas podem dividir ul- “teriormente estas ultimas moleculas. Por exemplo, na detona- “ção d'uma mistura d'um volume d'oxygenio e de dois volu-

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. 49 (1832), p. 225; ver tambem *Pogg. Ann.*, t. 26 (1832), p. 161. e *Ann. Chim.*, 2.^a série, t. 58 (1835), p. 432.

(2) ERLÉNMEYER no *Zeitschrift für Chemie*, [6] (1863), p. 610, diz que não creê estar em erro afirmando que GAUDIN empregou pela primeira vez em 1833 estas expressões no sentido de que se falla. Foi levado sem duvida a esta affirmacão, porque a communicacão de AMPÈRE nos *Ann. de chimie et de physique* só appareceu em 1835; e, por tanto, depois da de GAUDIN.

“mes de hydrogenio, d’onde resultam dois volumes de vapor d’agua, cada molecula d’oxygenio é dividida em duas, e os atomos de cada uma d’estas metades unem-se com os atomos d’uma molecula d’hydrogenio para formar uma molecula de agua,,.

Elle não se explicou exactamente, n’este estudo, ácerca do numero d’atomos que são contidos, na sua opinião, na molecula d’um elemento. No emtanto, deve-se concluir das palavras: “os atomos de cada uma d’estas metades,, que admittia mais de dous, como anteriormente.

Depois de ter mostrado que volumes eguaes de gazes e dos vapores conteem o mesmo numero de moleculas, como já tinha exposto em 1814, passa ao objecto do seu estudo: “sendo “as coisas assim concebidas, distingo as vibrações moleculares “das vibrações atomicas,,.

No periodo de 1811-1826, não se falla, na litteratura chimica ou physica, das publicações de AVOGADRO ou de AMPÈRE sobre a theoria molecular, ou apenas se indicam. E’ verdade que BERZELIUS tinha já admittido em 1813 que, sempre que se pudesse, devia partir-se, para achar a composição dos corpos, da lei dos volumes de GAY-LUSSAC. Chegou á idéa de que os pesos atomicos dos elementos eram proporcionais aos pesos especificos no estado gazozo; não a estendeu ás combinações. Para estabelecer as suas formulas, nunca tomou como regra que o numero das moleculas de todos os corpos no estado gazozo, é o mesmo em volumes eguaes.

III

Foi em 1826 que, pela primeira vez, JEAN-BAPTISTE DUMAS, na sua celebre “*Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique*,, mencionou n’uma revista scientifica as vistas de AVOGADRO e de AMPÈRE. Começa assim (1): “determinei fazer uma “série d’experiencias para chegar ao peso do atomo d’um grande “numero de corpos por meio da sua densidade no estado de gaz “ou de vapor. Resta n’este caso uma só hypothese a fazer, e

(1) *Ann. chimie*, 2.^a série, t. 33 (1826), p. 337-361.

“ todos os physicos estão d'accordo a este respeito. Consiste em “suppor que, em todos os fluidos elasticos, sob as mesmas condições, as moleculas se encontram collocadas a egual distancia, “isto é, que são no mesmo numero. O resultado mais immediato “d'esta maneira de encarar a questão foi sabiamente discutido por “M. AMPÈRE; mas não parece ter sido ainda admittido na pratica “por chimico algum, a não ser por M. GAY-LUSSAC. Consiste “em considerar as moleculas dos corpos simples como sendo “susceptiveis d'uma divisão ulterior, divisão que se produz no “momento da combinação e que varia segundo a natureza do “composto,.”

Parece, conforme o que fica transcripto, que no meio dos physicos de Paris não só havia a lembrança das ideias de AVOGADRO e de AMPÈRE, mas tambem que ellas tinham tido um acolhimento bastante favoravel. Se se notar que, depois d'isto, só sabios francezes, e sabios que vivam em Paris. ou que ahi permaneceram muito tempo. se occuparam da theoria molecular, emquanto que os physicos e os chimicos das outras nações só o fizeram muito mais tarde, é-se tentado a admittir que foram muito menos as memorias de AVOGADRO e de AMPÈRE que attrahiram a attenção, do que a influencia pessoal do ultimo. GAUDIX, na brochura “*Recherche sur le groupement des atomes dans les molecules*”⁽¹⁾ e no livro “*L'architecture du monde des atomes*”⁽²⁾, declara que foram as lições de physica de AMPÈRE no Collegio de França, que elle seguira em 1827, que o levaram a occupar-se d'estas questões. Como DUMAS, antes de emprehender o seu estudo sobre a “*theorie atomistique*,” tinha feito unicamente trabalhos de chimica physiologica, e como tinha entrado em relações seguidas com AMPÈRE, a quem devia o seu lugar no Atheneu como successor de ROBIQUET, pode-se admittir que se tenha dirigido para este novo dominio. graças á influencia pessoal de AMPÈRE. O factó é ainda mais verosimil quando se observar que AMPÈRE gostava muito de discutir sobre questões scientificas, e aproveitava de boa vontade todas as occasiões que se lhe apresentavam para isso. Como ARAGO observa na sua biographia de AMPÈRE, alguns parceiros menos fortes que elle fizeram-lhe

(1) Pagina 8.

(2) Pagina XIII.

perder mais d'uma partida de xadrez envolvendo-o n'um debate scientifico. Póde-se sem duvida explicar por estes laços pessoases que DUMAS, desde o principio e no decorrer da sua memoria, cite apenas AMPÈRE. Refere-se a AVOGADRO uma só vez, mas em duas linhas; a phrase em questão é apontada mais adiante. Se estas relações com AMPÈRE explicam a conducta de DUMAS, não justificam que elle tenha citado mal AVOGADRO e que tenha omitido fazer notar que este sabio fóra o primeiro a estabelecer a hypothese molecular. E' por isso que a hypothese de AVOGADRO, quando se citou mais tarde, foi chamada *hypothese de AMPÈRE*, até que CANNIZZARO em 1858 estabeleceu exactamente os factos historicos.

Foi por causa da parte experimental, que a communicação de DUMAS teve um grande alcance e foi geralmente admittida. O seu grande merito é ser o primeiro que emprehendeu verificar experimentalmente as vistas de AMPÈRE e de AVOGADRO. Dotou, ao mesmo tempo, a chimica d'um novo methodo para determinar as densidades de vapor, que tambem póde ser empregado no caso do processo classico, mais antigo, de GAY-LUSSAC ser inutilisavel, como para as substancias que tiverem um ponto d'ebullição muito elevado, ou que ataquem o mercurio. Empregou o seu methodo até ás temperaturas em que o vidro começa a amollecere, iste é, a 550°. A simplicidade do apparelho e a conducção facil das experiencias levaram os chimicos, e particularmente os que se occupavam de chimica organica, a determinar densidades de vapor mais vezes que antes. DUMAS e os seus discipulos contribuíram sobretudo para reunir numerosos dados experimentaes. Estes dados permittiram a GERHARDT restabelecer a hypothese de AVOGADRO, no começo de 1840, data na qual, em geral, estava abandonada.

BERZELIUS ⁽¹⁾ diz a respeito da parte experimental: "estas "investigações são de maior interesse, e a sciencia deve-lhes ser "grata". Os valores obtidos por DUMAS concordam muito bem com os que dá o calculo, mas parece terem-n'o levado a duvidas de que a hypothese de AVOGADRO se podia applicar a todos os gazes. Obteve cifras para a densidade do vapor do iodo que

(1) *Jahresbericht von BERZELIUS*, t. 7, p. 89.

concordam exactamente com as que GAY-LUSSAC tinha calculado, baseando-se sobre a densidade do acido iodhydrico. Pelo contrario, para a densidade do vapor de mercurio obtem-se metade do numero que se suppunha, com o peso atomico determinado outr'ora por BERZELIUS. DUMAS adiou para uma communicação ulterior o estudo das consequencias a tirar d'este resultado. Resulta das formulas que se acham na sua communicação, que elle não utiliza d'uma maneira logica as densidades theoricas para as referir ao mesmo volume. Por um lado, por exemplo, chegou ás formulas HF , H_2O , PH_3 , AsH_3 ; mas, por outro lado, admittia que as combinações do silicio correspondiam ás formulas SiCl_2 , SiF_2 e SiO . Não acceita, nem rejeita, no fim do seu estudo a idéa que parecia adoptar no principio.

“Estamos bem afastados da epoca em que a chimica molecular se poderá dirigir por normas certas, apesar das vantagens immensas que esta parte da philosophia natural colheu dos trabalhos de MM. GAY-LUSSAC, BERZELIUS, DULONG e PETIT, MITSCHERLICH, assim como das vistas theoricas dos snrs. AMPÈRE e AVOGADRO,.”

DUMAS foi menos feliz nos seus desenvolvimentos theoricos do que na parte experimental. E porque não differencou claramente o sentido das palavras *atomo* e *molecula* deu origem a confusões. Ao mesmo tempo que falla da divisibilidade das moleculas dos corpos simples, como se disse mais acima, emprega tambem a denominação meio-atomo.

“Para ser consequente com as idéas enunciadas sobre a constituição dos gazes, seria preciso representar a agua por um atomo d'hydrogenio e meio atomo d'oxygenio, o acido chlorydrico por um meio-atomo de chloro e meio-atomo d'hydrogenio,.”

BERZELIUS, no seu “Jahresbericht,,” faz observar a respeito d'esta phrase (1): “D'antes tinha-se o habito de considerar uma hypothese como refutada quando se contradizia,.”

Foi só mais tarde, no seu *Traité* e nas suas *Leçons de philosophie chimique*, que DUMAS indicou que por atomo entendia o atomo physico; mas não o explicou nas suas communicações de 1826.

(1) Vol. 7.º, p. 80.

DUMAS apenas ahí indica as densidades de corpos inorganicos. Nos annos que se seguiram, quando se occupou de investigações organicas, determinou, todas as vezes que era possivel, as densidades dos corpos, no estado de vapor. Seguindo n'isto o exemplo de GAY-LUSSAC ⁽¹⁾, servia-se dos algarismos obtidos para contraprovar os resultados analyticos. DUMAS e BOULLAY ⁽²⁾, no trabalho em que fixaram a verdadeira composição dos etheres, acharam uma concordancia completa entre os resultados analyticos e as densidades de vapor para os etheres ethylicos dos acido nitroso, acetico, benzoico e oxalico; mas não reduziram as formulas ao mesmo volume. Não applicaram, pois, estrictamente, a hypothese de AVOGADRO. Os equivalentes que admittem para os trez primeiros etheres correspondem a quatro volumes, o do ether oxalico apenas a dois.

Para calcular as densidades de vapor theoricas, DUMAS partiu de densidade hypothetica do vapor de carbono, como em geral se fazia então. Como GAY-LUSSAC, suppõe-na igual a 0,442, e partindo d'esta ideia que o anhydrido carbonico se compõe de 1 volume de vapor de carbono, e 1 volume d'oxygenio, faz o peso atomico do carbono igual a 37,5 (O = 100). Por consequencia, para os chimicos, que admittiam, como BERZELIUS, uma densidade dupla, o peso atomico do carbono era tambem duplo, o que conduz aos mesmos resultados para as densidades theoricas. Como mostram os exemplos seguintes, tirados da communicação de DUMAS e BOULLAY, estabelecia-se n'este calculo que os atomos contidos nas formulas representativas representavam volumes iguaes de gaz. A somma das densidades de todos os volumes é dividido por 4 ou por 2. A densidade theorica, pois, segundo a designação antiga, corresponde a uma condensação em 4 ou em 2 volumes.

Para saber qual d'estes numeros é o bom, compara-se esta somma com a densidade de vapor:

⁽¹⁾ GAY-LUSSAC, partindo do seu algarismo para a densidade de vapor, mostrou que a analyse do alcool feita por SAUSSURE era bastante exacta; mas que a do ether carecia de correção. *Ann. chim.*, t. 95 (1815), p. 311.

⁽²⁾ *Ann. chim.*, 2.^e série, t. 37 (1828), p. 15.

Ether oxalico = $C^{12}H^{10}O^4$

Densidade achada = 5,081

12 vol. carbono (vapor) = 5,064

10 » hydrogenio = 0,688

4 » oxygenio = 4,410

Densidade calculada $\frac{10,162}{2} = 5,08$

Ether acetico = $C^{12}H^{16}O^4$

Densidade achada = 3,08

16 vol. carbono (vapor) = 6,752

16 » hydrogenio = 1,100

4 » oxygenio = 4,410

Densidade calculada $\frac{12,262}{4} = 3,06$

Para DUMAS, nas considerações theoricas sobre o alcool e o ether, a hypothese de AVOGADRO era tambem defeituosa. A formula que DUMAS admittie para o alcool corresponde a 1 volume duplo da que elle admittia para o ether.

DUMAS (1) fez pouco depois outras communicções sobre as densidades de vapor de alguns elementos. Dada a densidade de vapor do mercurio, admittiu elle que era preciso tomar a metade do peso atomico adoptado em geral, e que por consequencia Hg^2O correspondia ao oxydo mercurico. Achou para o vapor de phosphoro 4,35, isto é, o dobro do que tinha calculado em 1826, partindo das densidades do phosphoreto d'hydrogenio e do trichloreto de phosphoro. Ahí tambem, modificou o peso atomico, dobrando-o; de forma que o trichloreto de phosphoro já não tem uma constituição analoga á do ammoniaco:

“E’ preciso, pois, modificar esta analogia entre o azoto e “o phosphoro: um atomo de phosphoro equivale a dois atomos “d’azoto, assim como um atomo d’oxygenio equivale a dois atomos de chloro,,.

O resultudo obtido para o enxofre pareceu-lhe de tal forma surprehendente, que elle o não publicou immediatamente. A principio esteve quasi tentado a admittir que o enxofre ordinario era um hydreto. Mas certificou-se, por ensaios cuidadosos, que não continha hydrogenio. Foi depois de ter repetido esta determinação diante de MITSCHERLICH, que, n’uma visita a Paris, lhe tinha exprimido o desejo de assistir a uma d’estas experiencias, que elle communicou á Academia este resultado importante: em logar de 2,2, como se suppunha, tinha achado 6,6 para densidade de vapor: “No estado actual das coisas, pode-se “dizer que o seu vapor é trez vezes mais denso, ou então que a

(1) *Ann. chim.*, 2.^e série, t. 49, p. 210; e t. 50 (1832), p. 170.

“sua capacidade é trez vezes mais forte, resultado que revela a existência de alguma modificação molecular nova e digna de attenção, no que respeita ás ideias fundamentaes do systema atomico. Seja como for, espero que se sentirá igualmente a necessidade de determinar d’uma maneira directa os elementos d’esta especie relativos aos corpos simples.”

BERZELIUS, em seguida aos resultados obtidos por DUMAS, renunciou tambem a esta ideia, que volumes iguaes d’elementos no estado gazooso continham o mesmo numero d’atomos: “Na minha opinião, vós provaes que os pesos especificos dos gazes simples não estão entre si como os pesos atomicos, particularmente nos gazes instaveis. Vós mostraes que o volume pôde conter um sub-multiplo e um multiplo inteiro do numero d’atomos. Se se tomar o gaz oxygenio como unidade, obtem-se nos exemplos que nós conhecemos: $\frac{1}{2}$ para o mercurio, 2 para o phosphoro, 3 para o enxofre. Se se tomar o mercurio para unidade: 2 para o oxygenio, 4 para o phosphoro, 6 para o enxofre. Explicar a causa d’estas relações multiplas poderia ser prematuro (1).”

Exactamente no momento em que BERZELIUS apresentava este relatorio á Academia da Suecia, GAUDIN (2) publicou um relatorio no qual mostrou como, empregando logicamente a hy-

(1) *Jahresbericht von BERZELIUS*, t. 13. p. 63. apresentado á Academia em 31 de março de 1833.

(2) Como a situação que GAUDIN occupa como investigador é pouco conhecida, aqui damos sobre elle uma noticia. MARC ANTOINE GAUDIN nasceu em Saintes (Charente Inférieure) em 5 de abril de 1804 e morreu em Paris em 2 de abril de 1880. Foi calculador no «Bureau des Longitudes» desde 1835 a 1864. Não obstante os seus limitados recursos, occupou-se de questões theoreticas e experimentaes, tanto quanto a sua situação lh’o permitia; e durante muitos annos, em particular, do problema que faz objecto da segunda parte da memoria citada. Baseando-se sobre as leis da symetria, tentou agrupar os atomos no espaço. Esta parte não foi impressa, por conter muitas taboas. As pesquisas sobre o agrupamento dos atomos, citadas mais acima, foram publicados em 1847. Fez depois uma série de communicacões sobre este assumpto, que se encontram nos *Comptes Rendus* da Academia de Sciencias de Paris.

Tinha quasi 70 annos, quando reuniu todos os seus trabalhos no livro — *Architecture du monde des atomes*, Paris, 1873, que contem muitas figuras, pela maior parte bastante complicadas. Não tiveram elles influencia sobre o desenvolvimento da sciencia.

GAUDIN foi o primeiro que preparou ao maçarico rubis artificiaes pelo alumen ammoniacal adicionado de um pouco de bichromato de potassio; estes rubis teem todas as propriedades dos rubis das Indias (*Comptes rendus*, t. 4 (1837), p. 999); mostrou tambem, por essa occasião, que o quarzo pôde ser fundido, estirado e soprado como o vidro (*Comptes rendus*, t. 8 (1839), p. 678).

pothese molecular, se podia explicar, d'uma maneira satisfactoria, este problema até aqui insolúvel. Já tinha apresentado no outomno de 1832 uma memoria ao Instituto de Paris "*Recherche sur la structure intime des corps inorganiques définis*„, cuja primeira parte foi publicada muitos mezes mais tarde sob o titulo "*Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes*„ (1). A ideia fundamental é a mesma que a da hypothese de AVOGADRO e de AMPÈRE; comtudo, não cita o primeiro auctor na sua memoria: "Foi AMPÈRE quem chamou primeiramente a attenção para este assumpto: mas não o tratou da mesma maneira, "e d'elle tirou conclusões differentes„.

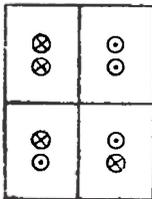
A parte final d'esta phrase refere-se certamente a esta ideia de AMPÈRE, que não póde existir molecula que contenha menos de quatro atomos. No trabalho de GAUDIN, notavel pela sua grande clareza e precisão, acha-se esta deducção completamente nova, que as moleculas do mercurio no estado gazozo são monatomicas, se se admittir que as moleculas dos elementos no estado gazozo se compõem de dois atomos. Resulta demais das suas considerações que as moleculas no phosphoro no estado gazozo, conteem quatro atomos, as do vapor d' enxofre seis. GAUDIN emprega as palavras molecula e atomo, exactamente no mesmo sentido que AMPÈRE na sua communicacão dos principios de 1832. Sublinha, com razão, a importancia que ha em empregar estes termos d'uma maneira precisa: "Estabelecemos, pois, uma distincção bem definida entre as palavras "*atomo* e "*molecula*, e isto com tanta mais razão, que, se até hoje não se chegou ás mesmas conclusões que eu, é unicamente "pelo facto de se não se ter estabelecido esta distincção. Um "*atomo* será para nós um pequeno corpo espheroido homogeneo, "ou ponto material essencialmente indivisivel; emquanto que "uma "*molecula* será um grupo isolado d'atomos, em qualquer "numero e de qualquer natureza. Afim de evitar periphrases, e "em vez de dizer: uma molecula composta d'um, de dois, de "trez, de quatro, de cinco, de varios atomos, etc., faremos seguir o substantivo molecula do adjectivo monatomica, biatomica, triatomica, tetratomica, pentatomica, etc.

(1) *Ann. chim.*, 2.^e série, t. 52 (1833), p. 113.

“Como consequencia da lei de M. GAY-LUSSAC, assentaremos com M. AMPÈRE como principio que em todos os corpos gazozos á mesma pressão e á mesma temperatura, as moleculas estão á mesma distancia... Uma molecula de gaz hydrogenio, combinando-se com uma molecula de chloro, dá duas moleculas de gaz hydrochlorico; para que a combinação se faça, e que as moleculas compostas estejam á mesma distancia que as dos gazes constituintes, é *preciso e basta* que cada molecula componente se divida em duas; até que se prove que estas metades de moleculas se dividem ulteriormente, considerá-la-hemos como atomos; os gazes hydrogenio, chloro, e hydrochlorico são, pois, pelo menos biatomicos,,.

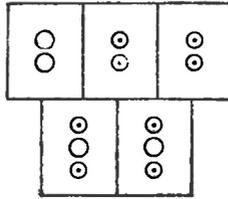
Discorre da mesma maneira sobre as relações entre o vapor d’agua, o ammoniaco e os elementos de que elles se compõem. Faz salientar estes trez exemplos por figuras eschematicas, semelhantes ás que se empregaram frequentemente mais tarde:

Chloro e hydrogenio



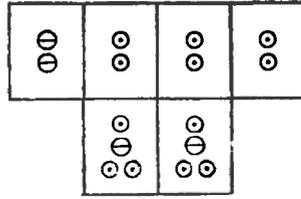
Gaz chlorhydrico

Oxygenio e hydrogenio



Vapor d’agua

Azoto e hydrogenio



Gaz ammoniaco

Os circulos que representam os atomos correspondem aos symbolos de DALTON. Estes desenhos mostram claramente os trez pontos fundamentaes das nossas ideias sobre a constituição da materia: a theoria atomica de DALTON, a lei dos volumes de GAY-LUSSAC, e a theoria de AVOGADRO.

GAUDIN está completamente d’accordo com AVOGADRO sobre a questão do numero de atomos contidos na molecula: differe n’isto do seu mestre AMPÈRE. Pensa que os vapores de bromo e do iodo são diatomicos; pelo contrario o do mercurio é monatomico. Baseou-se para o mercurio sobre a densidade de vapor determinada por DUMAS, e sobre o peso atomico correspondente á formula HgO , admittido, em geral, como exacto. Mostra em

seguida como se chegaria para o acido sulfurico á formula impossivel $SO^9 + 3H^2O$, se se não admittisse que a molecula d'enxofre se compõem de muitos atomos.

Tendo-se seguidamente occupado das formulas dos silicatos, e da posição dos seus atomos, GAUDIN mostrou particularmente como, partindo da densidade de vapor do chloreto de silicio, se devia admittir para este corpo a formula $SiCl^4$, e para a silica a formula SiO^2 .

Como já se disse mais acima, AVOGADRO tinha indicado uma composição da silica, baseado sobre a densidade do fluoreto de silicio, que é exactamente a mesma que a de GAUDIN, quando se traduz por uma formula. GAUDIN deu tambem as composições exactas do alcool e de ether.

GAY-LUSSAC e BECQUEREL communicaram um relatorio muito completo á Academia sobre o estudo de GAUDIN, em 5 de novembro de 1832. Começavam assim: "Embora a Academia acolha ordinariamente com uma certa reserva as theorias que não são apoiadas por factos novos, comtudo a que é apresentada por M. GAUDIN repouisa sobre principios tão simples que a vossa Comissão julgou dever dar-vos d'elle conta minuciosa (1)".

Mostra-se claramente n'este relatorio qual é a ideia de GAUDIN sobre as moleculas dos elementos, cuja densidade de vapor se conhece: "Faz ver que as moleculas de vapor de bromo e do iodo são biatomicas pelo menos, como a do chloro; a do mercurio monatomica. O phosphoro no estado de vapor é tetratomico e o enxofre hexatomico".

BERZELIUS falla tambem no seu *Jahresbericht* (2) de todo o estudo de GAUDIN: "GAUDIN parte de certos axiomas, como se faz nas mathematicas. O principal é esta lei de AMPÈRE que a distancia entre os atomos é a mesma para todos os gazes".

BERZELIUS faz tambem observar como as ideias que até ali faziam os chimicos sobre as variações de volume observadas na combinação dos gazes, conduzem a um resultado differente. Diz: "GAUDIN parte da mesma ideia que DUMAS sobre a divisibili-

(1) Este relatorio foi reproduzido na brochura e no livro de GAUDIN, cujos titulos acima indicamos.

(2) Vol. 14, p. 84.

“dade dos atomos, mas torna-a bem mais plausivel da maneira “seguinte,; e accrescenta em seguida: “Toda esta exposiçãõ “põde muito bem não passar d’uma phantasia. Ha, entretanto, “alguma coisa de seductor na ideia de que existem grupos “d’atomos nos corpos simples, no estado gazozo. Porque, n’este “caso, se os grupos vapor de mercurio se compõem d’um “certo numero d’atomos simples; os do oyygenio são 2 vezes, “os do vapor do phosphoro 4 vezes, os do vapor de enxofre “6 vezes maiores,.”

Mas BERZELIUS não admittiu (1) que as densidades de vapor do fluoreto e do chloreto de silicio fossem provas de que a silica se compunha de 1 atomo de silicio e de 2 atomos de oxygenio.

Discutindo de novo esta questãõ, acha mais provavel escrever a silica SiO^3 , seguindo a analogia das formulas do feldspato e do alumen, como a tenha já assignalado. Esta maneira de ver, á qual BERZELIUS ligava uma grande importancia, parece ter sido um dos motivos que não lhe fizeram admittir o principio fundamental da theoria de AVOGADRO. MITSCHERLICH teve tambem a mesma ideia que elle sobre este assumpto. Diz n’uma memoria (2) sobre as relações entre os pesos especificos dos gazes e os numeros proporçionaes chimicos (memoria que appareceu ao mesmo tempo que a de GAUDIN e na qual publicou uma série de densidades de vapor de compostos inorganicos), fallando da densidade de vapor achada por DUMAS para o chloreto de silicio: “se se partir das relações em que a silica se “une a outras substancias, é muito provavel que contenha trez “atomos d’oxygenio, e que a combinação correspondente do “chloro com o silicio contenha seis atomos de chloro; o peso especifico do chloreto de silicio gasoso nada pôde resolver,.”

Apezar de relatorio favoravel de GAY-LUSSAC e de BECQUEREL, e embora BERZELIUS tenha fallado d’ella d’uma maneira minuciosa, a memoria de GAUDIN foi tambem durante muito tempo ignorada ou esquecida dos chimicos. AVOGADRO citou-a na sua *Fisica de’ corpi ponderabili*, mas não admite a hypothese das moleculas mono, bi... atomicas. Diz a respeito de

(1) *Jahresbericht*, t. 14 (1834), p. 115.

(2) *Pogg. Ann.*, t. 29 (1833), p. 193.

GAUDIN ⁽¹⁾: “N'este trabalho elle accrescenta a esta base fundamental sobre a constituição dos gazes varias hypotheses que tendem a tornar-lhe mais precisa a applicação, mas que não parecem assaz justificadas pelos factos. Considera, por exemplo, que a molecula integrante do vapor de mercurio é simples e indivisivel,,.

AVOGADRO, ao contrario de GAUDIN, sustenta sempre que as particulas infinitesimae do vapor de mercurio são compostas de dois atomos, como escreve na sua “Fisica,, (vol. II, p. 856): “Se se admittir, tomando em conta as combinações chemicas de mercurio, que o atomo de mercurio é 1265,82 ⁽²⁾, o que é pouco mais ou menos o dobro do algarismo deduzido da densidade de vapor, pois que $\frac{1265,82}{2} = 632,91$; resultaria d'ahi que o atomo de mercurio, como o admittem os chemicos, contém dois atomos d'esta substancia no estado gazozo, comparativamente com o atomo do gaz oxygenio.

Para o enxofre no estado gazozo, AVOGADRO, partindo da densidade de vapor achada por DUMAS, e das densidades do anhydrido sulfuroso e do hydrogenio sulfurado, chega á conclusão seguinte: “E' tambem muito provavel que a verdadeira molecula é a que é indicada pelas considerações chemicas, e que a molecula gazoza do vapor de enxofre resulte da união de trez d'estas moleculas, as quaes depois se separam e experimentam alem d'isso a costumada divisão em duas, na formação do anhydrido sulfuroso,, ⁽³⁾.

AVOGADRO considera como verdadeira molecula d'enxofre a que corresponde á densidade de vapor 2,22, e composta tambem de dois atomos.

Se o estudo de GAUDIN não teve no momento da sua publicação influencia visivel sobre o desenvolvimento da chimica, não foi, comtudo, completamente sem effeito. Contribuiu, certamente, para fazer empregar na Sciencia as palavras *molecula* e *atomo*, como nós as empregamos hoje. CANNIZZARO citou varias vezes GAUDIN na sua memoria de 1858. Communicou n'um discurso no congresso da “*Società italiana per il progresso delle*

⁽¹⁾ Vol. II, 1833. p. 869.

⁽²⁾ Para O = 100.

⁽³⁾ Pagina 860.

Science, que o estudo de GAUDIN lhe fora muito proveitoso nas suas investigações. “Não posso esquecer quanto a leitura d’uma memoria de GAUDIN, emquanto pensava no systema de GERHARDT, contribuiu a fazer-me conhecer d’onde este systema foi derivado (1).”

IV

Percorrendo a litteratura chimica dos annos de 1830 a 1840, vê-se que a determinação das densidades de vapor para contraprovar as analyses adquire cada vez mais importancia na chimica organica. Mas ainda não tinha chegado o tempo em que os valores obtidos serviriam para fixar uma formula. LIEBIG, por exemplo, n’um estudo fundamental (2) sobre a theoria dos radicaes, em que dá ao ether a formula $C^4H^{10} + O$, e ao alcool $C^4H^{10}O + H^2O$ (BERZELIUS considerava-os como oxydos de dois radicaes diferentes: o ether era $C^4H^{10}O$, o alcool C^2H^6O), diz: “O peso especifico do vapor do alcool não prova a sua constituição, como oxydo d’um outro radical (3).”

LIEBIG, nas suas investigações sobre o aldehydo (4), determinou-lhe a densidade, mas não se serve do resultado obtido senão para provar a exactidão da analyse. Deduziu o “peso atomico,” do aldehydo da composição do composto que elle forma com o ammoniaco.

J. PERSOZ, na sua importante “*Introduction à l’étude de la chimie moléculaire* (1839),” mostra minuciosamente as relações dos equivalentes (correspondendo ás formulas empregadas) com as densidades experimentaes no estado gazozo. Reuniu n’uma tabella (5) as formulas, os equivalentes em grammas ($O = 100$) e os volumes gazozos correspondentes em litros, reduzidos a 0° e á pressão 760 mm.

N’estas condições, 100 g. d’oxygenio occupam quasi exactamente 70 litros. Para 19 corpos, entre os quaes o hydroge-

(1) *Gazz. chim. ital.*, vol. 5 (1875), p. 354; *Scritti di S. CANNIZZARO*, p. 341.

(2) *Ann. Chem.*, t. 9 (1834), p. 16.

(3) Isto é, de um radical diferente d’aquelle que elle considerava para o ether.

(4) *Ann. Chem.*, t. 14 (1835), p. 143.

(5) Pagina 248.

nio, o chloro, a agua, o ether, os etheres do acido sulfurico e do acido oxalico, o volume occupado é 140 litros. Pelo contrario, para 36, como o acido chlorydrico, o ammoniaco, o alcool, o chloral, a naphtalina, e a maior parte dos etheres, é 280 litros. PERSOZ chegou á seguinte lei: "O volume de vapor que produzem os equivalentes de cada corpo, tomando por unidade o occupado por 100 g. d'oxygenio, é sensivelmente 70 litros de vapor a 0° e 760 mm. de pressão, ou a um multiplo d'este numero por 2 ou 4, isto é, 140 ou 280 litros.,".

Embora PERSOZ tenha feito notar que a maior parte dos etheres occupam 280 litros de vapor, que, pelo contrario, o sulfato de methylo e o ether oxalico, semelhantemente aos primeiros já mencionados, só dão 140, não propoz se seria mais exacto escolher as formulas de maneira que correspondessem todas ao mesmo volume. Tambem não fallou a respeito do chloreto e do fluoreto de silicio, cujos equivalentes dão um volume gazozo de 210 litros, como o indicam as suas tabellas, e são, por consequencia, tambem uma excepção á regra abaixo citada. Estas anomalias desapparecem, adoptando as formulas SiCl^4 , SiF^4 , que correspondem ás ideias de AVOGADRO e GAUDIN, ou SiCl^2 , segundo DUMAS. Mas para PERSOZ, eram as antigas formulas que considerava concludentes, e não a theoria molecular. Não citou no seu livro a densidade de vapor do acido acetico, sem duvida porque se tinha concluido, antes da communicação ⁽¹⁾ de DUMAS, que o seu resultado correspondia a trez volumes. Sendo este numero completamente inesperado, refez a determinação. Convenceu-se pela analyse elementar que o que fica no balão, depois da experiencia, é acido acetico puro.

Esta regra, que todos os compostos organicos, no estado de vapor, occupam 2 ou 4 volumes tambem não ficou sem excepção. DUMAS, que não se tinha decidido nem pró, nem contra a hypothese d'AVOGADRO, diz nas suas "*Leçons de philosophie chimique*.,": "Este exemplo mostra-nos a necessidade que ha de "determinar pela experiencia este elemento das characteristics "physicas, sem nunca nos fiarmos nas analogias.,".

CAHOURS ⁽²⁾, a quem esta anomalia parecia inverosimil,

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, t. 27 (1838), p. 138.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 19 (1844). p. 771.

pois que as moleculas de todos os outros compostos correspondiam a dois ou quatro volumes de vapor, repetiu as experiencias muitos annos mais tarde. Partiu da ideia que a densidade do acido acetico tinha sido determinada a uma temperatura muito baixa. Achou, com effeito, a 230° um numero correspondente a quatro volumes de vapor para uma molecula d'acido acetico; o que, por consequencia, fazia desaparecer esta excepção.

No primeiro volume do seu *Handbuchs der Chemie* (1843), GMELIN não insistiu sobre as hypotheses de AVOGADRO e de AMPÈRE. Também não citou o nome dos dois sabios. As passagens seguintes, no capitulo sobre a stœchiometria, são pouco mais ou menos tudo o que elle diz sobre o assumpto: “A lei de BERZELIUS: corpos simples no estado gazozo conteem n'um mesmo volume, o mesmo numero d'atomos,—está já refutado pela experiencia. — O que mostra que não é util admittir que todos os gazes conteem, em volumes iguaes, um mesmo numero d'atomos, é que esta lei é ora justa, ora inexacta para compostos no estado gazozo. Ha uma relação simples entre o peso atomico dos liquidos elasticos e o seu peso especifico, ou estejam no estado de gazes permanentes ou de vapor.”

GMELIN, como quasi todos os chimicos do seu tempo, não propoz admittir para os elementos duas especies de particulas. Mas BERZELIUS fê-lo no seu tratado de chimica, no capitulo da constituição atomica dos gazes (5.^a edição allemã (1), 1842): “Eis agora uma questão importante, que nunca se resolverá certamente: as particulas que se chocam sob a influencia do calor, nos elementos no estado gazozo, são atomos ou grupos d'atomos?”

Depois de ter fallado mais largamente d'esta questão, visto como não a tinha bem comprehendida, e via difficuldades onde as não havia, chegou á conclusão: “Admittir grupos d'atomos pareceria pois menos provavel do que admittir atomos simples.”

A “*Geschichte der Chimie*,” de HERMANN KOPP (1843-1847, 4 volumes) mostra d'uma maneira caracteristica as ideias dos chi-

(1) Volume 1, 1842, p. 61. Não se encontra nas edições precedentes.

micos em 1840 sobre a hypothese molecular. Este sabio, notavel pelos seus conhecimentos sobre a historia da chimica, não cita o nome de AVOGADRO; cita AMPÈRE a respeito do ammonio e do acido fluorhydrico. Falla, comtudo, e com muitos elogios, da memoria de DUMAS sobre a theoria atomica, onde se encontram estes dois nomes. Toca tambem um pouco na questão da relação entre as densidades no estado gazozo e os pesos atomicos: “muitos methods indicados outr’ora como certos foram abandonados; como por exemplo: tirar das densidades de vapor dos corpos simples os pesos atomicos,” (1). Não fallou da distincção entre moleculas e atomos dos corpos simples.

N’um livro publicado 30 annos mais tarde “*Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*,” H. KOPP (2) explica-se sobre o seu esquecimento ácerca de AVOGADRO: “Pouca importancia se deu a esta these, considerada agora como fundamental para determinar os pesos atomicos, e para differenciar os atomos das moleculas,”. Foi outr’ora sem influencia alguma, “quando se tratava do estudo das combinações em peso dos corpos. Isto é em parte, porque n’esta época, em que os chimicos começavam apenas a attribuir a constituição dos compostos aos pesos relativos das particulas dos componentes, distinguir duas especies de particulas, parecia antes complicar as coisas do que simplifica-las. Mas o facto deve tambem attribuir-se a que a theoria de AVOGADRO foi apresentada sem trazer comsigo nenhum facto novo. Se a tivessem estabelecido indicand-o ao mesmo tempo, e provando factos tambem importantes (como a lei dos volumes de GAY-LUSSAC tinha sido apresentada aos chimicos), ou mesmo, se ella permitisse resolver factos considerados então como importantes, esta these não teria sido completamente despresada, como aconteceu. AMPÈRE, tambem, que no entanto era já conhecido como mathematico, não conseguiu a principio fazer convencer os chimicos das suas ideias,”.

Coma prova a memoria dedicada por ARAGO (3) ao seu amigo falecido em 1836, onde não diz uma palavra sobre as the-

(1) Vol. II, p. 397.

(2) Pagina 353.

(3) *Œuvres complètes de FRANÇOIS ARAGO*, vol. II, p. 1.

ses de 1814 e 1832, publicadas nos *Annales de chimie et de physique*, dirigidos anteriormente por ARAGO e GAY-LUSSAC, as ideias de AMPÈRE sobre a hypothese molecular, mesmo nos meios com os quaes estava intimamente ligado, não eram incluídas entre as suas concepções notáveis.

V

No começo, pois, de 1840, os chimicos tinham completamente renunciado á hypothese de que “volumes iguaes de corpos no estado gazooso contem o mesmo numero de moleculas.”.

Sem dar provas novas, AVOGADRO e GAUDIN eram os unicos a admitti-la como verdadeira.

Foi, por consequencia, para a sciencia um facto extremamente importante ter GERHARDT reconhecido, na sua reforma da chimica, o valor d'esta hypothese, para determinar as formulas; preparou assim uma nova época na historia da hypothese d'AVOGADRO. Notavelmente dotado para reconhecer os laços dos compostos organicos entre si, e para os classificar d'uma maneira pratica, tinha chegado, baseando-se sobre considerações puramente chimicas (porque elle partia das formulas brutas em logar de formulas racionaes complicadas, que muitas vezes não concordavam) á convicção de que fixando os pesos atomicos d'uma certa maneira, dever-se-hia dividir por dois a maior parte das antigas formulas. Em 1842, data em que fallou pela primeira vez dos seus projectos, adoptava ainda os pesos atomicos de DUMAS. Nos annos seguintes e no seu relatorio fundamental “*Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés*.”, tinha escolhido os equivalentes dos elementos de tal sorte que concordam com as formulas HCl , H^2O , AzH^3 , CO^2 , KCl , KHO , H^2SO^4 .

Os seus pesos atomicos, para os metalloides, correspondem aos de BERZELIUS, com esta differença importante, que não admitte atomos duplos; os dos metaes são metade. Os numeros de GERHARDT concordam com os pesos atomicos, excepto os dos metaes polyvalentes, que são agora duplos.

GERHARDT achou então que as formulas admittidas por elle para as substancias organicas, e baseadas sobre as propriedades chimicas, correspondem a dois volumes, como acontece em

H²O, CO², ClH, NH³. Quanto á concordancia entre as densidades de vapor e as formulas, diz elle (*Précis de chimie organique*, 1844-1845, 1.^o vol., p. 57): “Para que o numero obtido pela experiencia concorde com a formula da substancia, é preciso que a somma das densidades representadas pelos elementos d’esta seja sensivelmente o dobro d’este numero. Diz-se então que o equivalente da substancia representa dois volumes de vapor. Se, por exemplo, a formula da substancia é “C²H⁶O, acha-se:

2 vezes a densidade do vapor de carbono (1).	2 × 0,826 = 1,652
4 » » » do gaz hydrogenio. . . .	6 × 0,068 = 0,408
1 » » » do gaz oxygenio	1 × 1,105 = 1,105
	3,165

“A somma dividida por 2, isto é, $\frac{3,165}{2} = 1,582$, deve confundir-se com o numero obtido directamente para a densidade da substancia, se a formula fôr exacta.,

Nos dois volumes do seu “*Précis*”, GERHARDT empregou este principio d’uma maneira logica e, por tanto, auxiliou a diffusão, em época posterior, da hypothese de AVOGADRO. Pensou com razão que se, entre os compostos organicos, o ether methylico perchlorado tem densidade de vapor metade do que deveria ser para corresponder a dois volumes, é porque este corpo se scindia em duas partes por evaporação.

REGNAULT (2) estudando os productos de chloração do ether methylico, achou que os etheres di e tetrachlorados, no estado de vapor, occupam o mesmo volume que o ether methylico, mas que o derivado perchlorado occupa um volume duplo: “O ether methylico perchlorado não conservou, pois, a condensação em dois volumes do ether methylico; as suas moleculas desviaram-se e collocaram-se em 4 volumes. Este afastamento das

(1) KOPP foi quem primeiro demonstrou (vêr LIEBIG, *Analyse des organischen Körper*, 2.^e Aufl., 1853) que se pôde evitar partir de uma hypothese para o peso especifico de carbono no calculo das densidades de vapor theorico, dividindo o pese atomico correspondente á formula por 7,23, ou 14,46, ou 28,92. KOPP admittia tambem que o espaço occupado pelos gazes ou vapores podia corresponder a 1, 2 ou 4 volumes.

(2) *Ann. chim.*, 2.^e série, t. 71 (1839), p. 404.

“moleculas explica muito bem por que motivo o ponto d’ebullição do ether perchlorado é mais baixo que o do ether dichlorado”.

GERHARDT, em seguida, nos *Comptes rendus des travaux de chimie* de 1851, que publicava em collaboração com LAURENT, estabeleceu e fixou melhor esta hypothese, que, por analogia com a decomposição de diferentes etheres completamente chlorados, podia admittir-se como certa a decomposição pelo calor do ether methylico perchlorado em tetrachloreto de carbono e em oxychloreto de carbono (1). O ponto d’ebullição baixo não seria mais que a temperatura a qual o oxychloreto de carbono se decompõe. A exactidão d’esta ideia só foi confirmada experimentalmente em 1893 por SOUCY.

Chegou a dobrar as formulas para os compostos considerados como radicaes livres e escreveu o cyanogenio livre $C^2Az^2 = 2$ volumes de vapor (2). Na sua opinião o cacodylo e o oxydo de cacodylo são compostos de quatro atomos de carbono; mas o chloreto é um composto de dois atomos. Logo depois da sua descoberta por KOLBE e FRANKLAND, designa os radicaes alcoolicos, no estado livre, como homologoa do methano, e dobra as formulas admittidas por estes dois auctores (3).

GERHARDT não applicara aos corpos simples a regra que as mais pequenas particulas dos compostos no estado gazozo correspondem a dois volumes. Considerava ainda os termos — *atomos, equivalentes e volumes* como synonymos e não tinha ainda admittido que as moleculas dos elementos eram divisiveis: AUGUSTE LAURENT, que foi o primeiro a adoptar as opiniões de GERHARDT, desenvolveu-as n’esta direcção. Diferenciando exactamente as palavras *atomo* e *molecula*, e empregando-as no sentido em que AMPÈRE e GAUDIN o tinham feito doze annos antes, deu ás suas concepções theoricas uma precisão muito maior. Entretanto, na definição da molecula collocou-se sob o ponto de vista puramente chimico, e não sob o ponto de vista

(1) Este ether methylico perchlorado, descoberto por REGNAULT quando se expõe ao sol o ether methylico tetrachlorado $CHCl^2.O.CHCl^2$, tem a formula bruta C^2Cl^6O , que hoje se escreve $CCl^3.O.CCl^3$. A sua densidade de vapor é 4,67. A sua decomposição é traduzida pela equação: $C^2Cl^6O = CCl^4 + COCl^2$ (*Nota da R.*).

(2) *Precis*, etc., t. II, p. 437.

(3) *Comptes rendus* de LAURENT et GERHARDT, 1850, p. 11 e 12.

geral, theorico ou physico. No fim d'um estudo sobre a composição das substancias organicas azotadas (¹), diz: "O *atomo* de "M. GERHARDT representa a mais pequena quantidade d'um "corpo simples que pode existir n'uma combinação. A minha "molecula representaria a mais pequena quantidade d'um corpo "simples que se deve empregar para operar um combinação, "quantidade que é divisivel em duas pelo proprio acto da com- "binação. Assim, Cl pode entrar n'uma combinação; mas para "effectuar esta, é preciso empregar Cl². Admitto, pois, com "M. AMPÈRE, a dupla decomposição do chloro pelo hydrogenio. "Em vez de tomar 1 volume para alguns corpos, 2 volumes "para outros, e 4 volumes para outros, como se faz ordinaria- "mente; ou então, em vez de tomar, como M. GERHARDT, 1 vo- "lume para os corpos simples, e 2 volumes para os corpos com- "postos; — nós representaremos todos os corpos, tanto simples "como compostos, por 1 volume, e teremos uma notação muito "mais regular. Assim:

Uma molecula de	oxygenio O ²	= 200,0 = 1 vol.	
»	»	» hydrogenio H ²	= 12,5 = 1 vol.
»	»	» agua H ² O	= 112,5 = 1 vol.
»	»	» acido clorhydrico HCl	= 227,0 = 1 vol.

LAURENT, n'este trabalho, illustra a reacção chimica por equações que correspondem exactamente ás concepções de AVOGADRO e ás figuras de GAUDIN. São as primeiras que apparecem sob esta fórmula na litteratura chimica:



No fim da sua comunicação, baseando-se em concepções sobre as moleculas das elementos, explicou em seguida as reacções no estado nascente, antes d'isso completamente incompreensíveis: "Esta associação binaria dos atomos talvez permita, "tambem, explicar, até um certo ponto, a afinidade que pos- "suem os corpos no estado nascente. Se se puzer em presença

(¹) *Recherches sur les combinaisons azotées, Ann. chim., 3.ª série, t. 18 (1846), p. 266.*

“das moléculas livres de bromo e de hydrogenio (BrBr) e “(HH’), a affinidade de Br para Br’ e de H e H’, bastará talvez “para se oppôr á combinação de Br e Br’ com H e H’, mas se só “se tiver em presença Br e H, estes dois corpos, não tendo nenhuma affinidade a destruir, poderão combinar-se muito facilmente. “E’ o que se realisará, por exemplo, se o hydrogenio estiver no “estado nascente, se o desprenderem do acido chloridrico por “um metal; porque então a reacção é $HCl + M = H + ClM$, “que tenderá a reconstituir uma molécula binaria quer com o “bromo, quer mesmo com um outro atomo de hydrogenio.”

LAURENT, no seu *Méthode de chimie*, dá como exemplo esta reacção do hydrogenio no estado nascente: $H + AgBr = HBr + Ag$.

No mesmo anno em que LAURENT chegava a estas conclusões, baseadas sobre considerações chímicas, os physicos FAVRE e SILBERMANN, partindo das suas investigações sobre o calor desenvolvido ⁽¹⁾ nas reacções, chegavam ao mesmo resultado. Para explicar o facto, achado por elles, que o carvão ardendo no oxydo azotoso desprende mais calor do que ardendo no oxygenio, admittiam que as particulas d’oxygenio se desdobravam, absorvendo mais calor do que, nas mesmas circumstancias, absorve o acido azotoso. A favor d’um tal desdobramento, citam a formação do oxydo de prata, onde não ha calor desprendido: “facto explicavel, se se recorrer ainda ao desdobramento do oxygenio e de prata. Antes da reacção tinha-se $Ag^2 + O^2$, depois $AgO + OAg$. A energia dos corpos no estado nascente para “entrar nas combinações acha uma explicação facil; as que, até “hoje, tinham sido dadas, apenas tinham mudado a fórmula da “incognita.”

A concordancia notavel entre as conclusões tiradas d’estes factos por FAVRE e SILBERMANN, e as ideias de LAURENT, parece não ter tido influencia alguma nas discussões sobre as moléculas e os atomos.

WURTZ só a assignalou em 1864 nas suas *Leçons de Philosophie chimique*: “Lembremos aqui que MM. FAVRE e SILBERMANN, nas suas investigações classicas sobre os calores

(1) *Comptes rendus*, t. 23 (1846), p. 199.

“produzidos pelas combinações chímicas, foram os primeiros que “emittiram a idéa que a molecula d’oxygenio livre é formada “de dois atomos.”

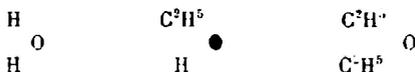
Isto não é exacto. AVOGADRO foi o primeiro que imaginou esta hypothese.

FAVRE e SILBERMANN foram os primeiros que deram uma demonstração experimental importante.

GERHARDT e LAURENT, que eram muito amigos, e que, graças a uma troca constante d’ideias continuaram a desenvolver as suas hypotheses d’uma maneira completamente concordante, e a defendê-las com numerosas memorias, não chegaram ainda a fazê-las admittir em 1840. Quasi todos os chimicos, n’esta época, tinham abandonado os pesos atomicos de BERZELIUS e adoptado os equivalentes de GMELIN, com os quais as formulas correspondiam, ainda menos que antes, á hypothese de AVOGADRO. Verifica-se sobretudo no dominio da chimica organica, com compostos bem caracterisados, como o alcool e o ether.

Para sustentar que o ether derivava de duas moleculas d’alcool, GERHARDT apenas tinha podido dar motivos theoricos; faltavam-lhe provas baseadas sobre reacções chímicas. Foi WILLIAMSON quem achou uma prova d’esta ordem em 1850; communicou-a n’um estudo celebre sobre a formação dos ethers (1).

Mostrou que na reacção do iodeto d’ethylo sobre o alcoolato de potassio, se forma sempre um ether em vez d’um homologo do alcool, que elle tinha querido preparar. WILLIAMSON reconheceu logo o valor d’este resultado: o alcool é, por consequencia agua, cuja metade do hydrogenio é substituida por um radical carbonado; o ether é agua cujos dois atomos d’hydrogenio são substituidos por radicaes:



Depois d’estes resultados, WILLIAMSON renuncia n’este estudo aos equivalentes de que se servia antes, e adopta os pesos atomicos de GERHARDT. Embora não tenha citado, n’estas con-

(1) *Phil. Magazine*, [3], t. 37 (1850), p. 350; *Ann. Chem.*, t. 77 (1851), p. 39.

siderações theoricas, as idéas de AVOGADRO e de AMPÈRE, e não haja tomado em conta as densidades de vapor, o seu trabalho tornou-se muito importante, tanto para a chimica organica, como para fazer a aceitar a theoria de AVOGADRO. Contribuiu principalmente para demonstrar que, por investigações chemicas exactas, se chega á mesma fórma molecular que pelo emprego das densidades de vapor. As investigações de GERHARDT sobre os anhydridos dos acidos, de CHANCEL sobre os etheres do acido carbonico e do acido oxalico, conduzem ao mesmo resultado.

As vistas de GERHARDT e de LAURENT foram mais notadas em 1850, e pelos chimicos novos. A difficuldade principal, para fazer reconhecer como regra, ou como theoria geral, a hypothese de AVOGADRO, era a das densidades de vapor denominadas anormaes.

AMAND BINEAU, tinha já achado resultados inesperados e interessantes em 1838 e 1839, determinando as densidades de vapor de differentes sais ammonicaes. Obteve valores mais pequenos do que era de suppôr por analogia: metade para o chloreto d'amoniaco, sómente um terço para o carboneto d'amoniaco. Empregando logicamente a regra de AVOGADRO, dever-se hia tomar para pezo atomico do chloro a metade de 35,5. Achar-se-hia para o azoto, tomando egualmente em conta as densidades de vapor do sal ammoniaco e do carbamato d'amoniaco $Az = \frac{14}{6} = 2,33$. BINEAU tinha já indicado ⁽¹⁾ que talvez este corpo se decompozesse passando ao estado de vapor, e ácerca d'isto exprime-se do modo seguinte:

“Observei que o carbamato se deve encontrar então de-
“composto, porque o producto que se desenvolve pela acção do
“calor conserva o seu estado aeriforme a uma temperatura in-
“ferior aquella em que se produziu..”

Tomou em conta as ideias de GERHARDT ⁽²⁾ n'uma comunicação feita em 1846. Tinha achado para o acido sulfurico uma densidade de vapor 2,50 a 332°; 2,12 a 365°; 1,48 a 498°. A formula SO^4H^2 correspondia a 3,28: “O equivalente
“admittido por M. GERHARDT para o acido sulfurico hydra-
“tado é o dobro d'aquella ao qual este distincto chimico seria

⁽¹⁾ *Ann. chim.*, 2.^e série, t. 70 (1839), p. 272.

⁽²⁾ *Ann. chim.*, 2.^e série, t. 18 (1846), p. 243.

“conduzido pelos principios que adoptou, apoiando-se sobre a “densidade que acaba de ser mencionada. Mas resta a possibilidade de suppôr que o sulfata hydrico (ou sulfato normal) (1), “é susceptivel d’uma decomposição pela qual se scindiria em “anhydrido e em agua livre, quer parcialmente quer completamente, segundo o grau de calor. Eu já tinha feito conhecer as “densidades de varios vapores nos quaes se podia razoavelmente “crer na existencia d’uma scisão analoga.”

LAURENT tambem n’uma communicação em 1846 (publicada no mesmo numero que a de BINEAU) explica por uma decomposição as densidades de vapor anomalias: “Quanto aos rarissimos compostos anormais que se encontram, seria preciso representar-las assim: chloridrato d’ammoniaco $\frac{\text{ClNH}^4}{2}$, querendo “indicar por este modo que a molecula é ClNH^4 , mas que sob “a influencia do calor é dividida em duas, passando ao estado “gazozo.”

Estas idéas ficaram a principio infructiferas. Pareceu muito inverosimil aos chimicos d’este tempo, que uma mistura de gazes ammoniaco e chlorydrico, ou de vapor d’anhydrido sulfurico e d’agua, podesse existir sem que houvesse combinação. GERHARDT (2) em 1851 chegou tambem a dizer, contra o valor geral do principio, que todos os compostos gazozos devem ser reduzidos ao mesmo volume: “nunca enunciei o principio precedente como uma verdade molecular.”

Está convencido que as moleculas dos compostos organicos correspondem, sem excepção, como a da agua, a dois volumes de gaz. Responde, entretanto, á pergunta: “Mas quererá isto dizer “que dois volumes são sempre synonymo de molecula?., do modo seguinte: “não, logicamente não se concebe a necessidade d’esta “synonymia. Ha moleculas de 1, 2, 4 volumes. A experiencia é “inteiramente favoravel a esta conclusão. $\text{PCl}^3 = 2$ volumes e “ $\text{PCl}^5 = 4$ vol.; $\text{NH}^3 = 2$ vol.; $\text{ClH} = 2$ vol., e $\text{NH}^3, \text{ClH} = 4$ “vol. Aqui ha desigualdade entre os volumes.”

Antes de tudo falla do acido sulfurico, de que se occupa particularmente n’este estudo, porque n’elle desenvolve e define, como já tinha feito antes, estas ideias de que é um acido

(1) Isto é, o acido sulfurico SO^4H^2 .

(2) *Comptes rendus* de LAURENT et GERHARDT, pour 1851, p. 129.

bibasico: “admitto que o acido sulfurico é bibasico SO^4H^2 ; e, “no emtanto, segundo as experiencias do M. BINEAU, esta “formula corresponde a 4 volumes.,

O expediente proposto por BINEAU para explicar esta difficuldade não lhe parecia admissivel. Não era justificado por factos analogos aos que se podiam invocar (partindo das propriedades dos ethers chlorados) em favor da decomposição do ether methylico perchlorado. E’ interessante accrescentar que a sua nota: “*sobre a densidade de vapor do ether methylico perchlorado*,” foi publicada no mesmo volume, e algumas paginas antes do seu “*estudo sobre a basicidade dos acidos*,”.

Se, nas passagens precedentes, fallou tão claramente contra o emprego geral da regra de AVOGADRO, foi evidentemente, dado o fim de toda a communicacão, porque se esforçou por afastar todas as objecções possiveis contra a sua formula de acido sulfurico. Não tornou a fallar d’esta questão no seu grande e importante “*Traité de chimie organique*,”. Para provar a formula SO^4H^2 , acrescenta, alem das razões chemicas, as densidades de vapor dos esteres e do chloreto de sulfurylo, sem citar a objecção tirada da densidade de vapor do acido. E’ certo que ella subsistiu, e no seu “*Methode de chimie*,” publicado em 1854, um anno antes da sua morte, LAURENT concebe ainda que as densidades de vapor anormaes são excepções; e levam-no, por consequencia, a modificar a regra de que o peso das moleculas deve ser reduzido a dois volumes: “Para remover esta difficuldade, proponho modifica-la de maneira o seguinte: para determinar o “peso das moleculas, é preciso tomar dois volumes, a menos “que a formula não offerença numeros fraccionarios; n’este caso, “tomam-se quatro volumes (1),”.

LAURENT é um grande partidario, n’este livro, do systema de formulas e dos pesos atomicos de GERHARDT, que admitte completamente, como GERHARDT o fazia quanto ás ideias do seu amigo sobre as moleculas dos elementos. Para fazer comprehender bem que ellas são constituidas d’uma maneira analoga ás das combinações, GERHARDT no seu *Traité* dá ao chloro livre o nome de *chloreto de chloro*, ao gaz hydrogenio o de *hydreto*

(1) Pagina 102.

d'hydrogenio. Referem os dois chimicos ao hydrogenio a composição de todos os metaes e a sua valencia. Escrevem pois K^2 , Cu^2 , Zn^2 ... para as moleculas dos elementos; e K^2O , Ca^2O , Hg^2O , para os seus oxydos. Não tiveram aqui em consideração a lei de DOLONG e PETIT, com a qual estes pesos atomicos não concordam. Foi só alguns annos mais tarde que CANNIZZARO e MARIGNAC mostraram como era preciso modificar os pesos atomicos de GERHARDT para haver essa concordancia.

Na parte descriptiva do seu "*Traité de chimie organique*," (1), publicado em 4 volumes em 1853 a 1856, GERHARDT não baseou as suas formulas sobre estes pesos atomicos; só falla d'elles no 4.º volume no capitulo "*Generalidades*,". E' um facto caracteristico, para as ideias então adoptadas em chimica, e particularmente em França, que este não ousasse empregar n'um tratado e um manual de chimica outra maneira d'escrever sem ser o methodo ordinario por equivalentes. E' verdade que elle diz na "Introducção," : "Fiz o sacrificio da minha notação, para me cingir ás formulas antigas, afim de melhor demonstrar pelo exemplo quanto o uso d'estas ultimas é irracional, e deixar ao tempo o cuidado de consagrar uma reforma que os chimicos não adoptaram ainda geralmente.."

O verdadeiro motivo deve, comtudo, ter sido esta resposta, que mais tarde deu verbalmente a PEBAL, que lhe perguntava porque não tinha empregado em todo o decorrer do seu trabalho esta maneira d'escrever muito mais clara: "ninguem teria comprado o meu livro," (2).

Como seu amigo LAURENT, morreu pouco depois da publicação d'este livro, onde desenvolveu a série das suas ideias theoricas. Morreu dois dias antes de fazer 46 annos, em 19 d'agosto de 1856, d'uma peritonite aguda. O manuscrito do quarto volume do seu tratado estava felizmente terminado. Tinha sobrevivido pouco mais ou menos um mez a AVOGADRO (3), que tinha quarenta annos mais.

Chimicos mais novos, e sobretudo CANNIZZARO e KEKULÉ,

(1) Publicado em traducção allemã em 1854-1857.

(2) Observação de LÖTHAR MEYER in *Ostwalds Klassiker*, n.º 30, p. 56 na traducção do *Sunto* de CANNIZZARO.

(3) AVOGADRO nasceu em 9 de agosto de 1776 e falleceu em 9 de julho de 1856.

vieram occupar o lugar que elle deixava vago. Tinham ambos estado uma temporada em Paris, cerca de 1850, momento em que as velhas ideias começavam a ceder o lugar ás novas. CANNIZZARO tinha seguido em 1851 e 1852, no Collegio de França, o curso em que REGNAULT discutia e descrevia as suas investigações sobre os calores especificos. Convenceu-se por estas da exactidão da lei de DULONG e PETIT. Tinha-se occupado muito, ao mesmo tempo, das ideias de GERHARDT, e havia reconhecido perfeitamente que grande clareza ganharia a chimica organica por esta reforma. Desenvolveu este ponto ⁽¹⁾ num discurso que fez, na occasião da festa celebrada por occasião do seu 70.º anniversario.

A estada em Paris foi tambem muito importante para KEKULÉ. Tinha feito conhecimento pessoal de GERHARDT, havia entrado com elle em relações d'amizade e tinha d'elle sabido outras idéas ainda não publicadas ⁽²⁾. Anno e meio mais tarde liga-se intimamente com WILLIAMSON. O que confirma estas relações, é que CANNIZZARO basea sobre considerações physicas as suas vistas sobre a theoria molecular, emquanto que KEKULÉ se colloca no ponto de vista chimico. Das differentes asserções dos dois chimicos resulta que elles apreciavam muito em GERHARDT ter tido o merito de differençar exactamente a molecula do atomo.

MENDELJEFF, um dos primeiros que comprehenderam o valor d'estas idéas, dá no seu livro "*Die Grundlagen der Chemie*," o nome de hypothese ou lei de AVOGADRO e de GERHARDT á theoria molecular ⁽³⁾. "A idéa de que, volumes eguaes de gazes e de vapores contém um mesmo numero de moleculas, foi achada primeiramente por AVOGADRO. AMPÈRE recorreu á mesma hypothese para reduzir a um principio simples a representação mathematica e physica dos gazes. Foi, comtudo, só quando GERHARDT empregou cerca de 1840 a mesma hypothese para os phenomenos chimicos e quando mostrou, por uma serie de reacções, que os corpos reagem muito simples e directamente em quantidades que correspondem a volumes

(1) *Onoranze al STANISLAO CANNIZZARO*, Roma, 1896.

(2) *Berichte*, t. 23, p. 1307.

(3) Edição allemã, Petersburg. 1891. p. 333.

“eguaes no estado de vapor, que estas idéas de AVOGADRO e de AMPÈRE se diffundiram na sciencia. Tinha tirado d’ella conclusões importantes e dera-lhe uma fórma exacta.”

VI

Um novo periodo importante na historia da theoria de AVOGADRO inicia-se em 1857. Investigações physico-theoricas, independentemente dos trabalhos mais antigos, levaram a outras maneiras de ver, e confirmaram a idéa que as moleculas dos elementos são compostas de atomos. CLAUSIUS, no seu celebre estudo sob a fórma do movimento que nós chamamos calor, chegou ás conclusões seguintes (1): “Procurando uma lei geral sobre as relações em volumes dos gazes, fiquei convencido da idéa seguinte, que me parece a mais provavel. Julgo dever expô-la nos meios scientificos pelo menos como uma hypothese que vale a pena ser examinada de novo: admitto que a força que causa a formação dos compostos chimicos, e que é provavelmente uma especie de polaridade dos atomos, actúa já nos corpos simples. Varios atomos d’estes corpos simples formariam uma molecula. O caso mais ordinario e mais verosimil seria aquelle em que os dois atomos formam uma molecula.

Accrescenta, relativamente aos resultados obtidos para as densidades de vapor do enxofre e do phosphoro: “Lembro, comtudo, um pormenor, que poderia ter explicação em certos casos: é que, considerar que a molecula d’um corpo simples contém dois atomos, é o caso mais simples, mas não o unico possivel.”

VERDET (2) n’um extracto d’este estudo, publicado nos *Annales de chimie et de physique*, junta esta observação: “a hypothese de M. CLAUSIUS não é nova. Varios chimicos já consideraram o chloro e o hydrogenio, por exemplo, como gazes de moleculas duplas e a formação do acido chlorydrico como uma especie de dupla decomposição tal que uma molecula de hydrogenio e uma molecula de chloro dão origem a duas mo-

(1) *Pogg. Ann.*, t. 100 (1857), p. 553.

(2) *Ann. chim.*, 3.^e série, t. 50 (1857), p. 505.

“leculas de acido chlorydrico. M. LAURENT no seu *Méthode de chimie* e M. GERHARDT no seu *Traité de Chimie organique* “desenvolveram idéas d’esta ordem”.

CLAUSIUS, depois de ter lido a obra de GERHARDT, reconhece a exactidão da observação de VERDET, assim como outra semelhante de MARIGNAC, e diz: “Estimei muito que me fizessem observar a existencia d’estas considerações theoricas. “Embora d’ahi resulte a minha idéa ser menos nova do que eu pensava, só tenho a regozijar-me por estar d’accordo n’este ponto com sabios tão notaveis. Este assumpto tem ligação com tantos dominios, que se póde chegar ao mesmo resultado por meios muito differentes. Tem, alem d’isso, tanto de hypothetico, que se deve desejar qualquer nova confirmação,, (1).

Uma communicação (2) de HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE, “sur la dissociation ou le décomposition spontanée des corps sous l’influence de la chaleur,, (1857) teve tambem uma importancia muito grande. Foi a primeira das communicações que abriu este novo dominio fundado por DEVILLE. N’ella mostra que, corpos considerados tão estaveis como a agua se decompõem a uma temperatura sufficientemente elevada, mas se reformam pelo resfriamento. Embora DEVILLE fosse sempre adversario da theoria de AVOGADRO, contribuiu d’um modo importante, pelas suas investigações, a fazê-la reconhecer.

A explicação das densidades de vapor anormaes, indicada pela primeira vez por BINEAU, é desde então de uma grande verosimilhança. CANNIZZARO (3), logo depois da publicação d’este estudo, accentuou n’uma nota quanto os factos achados por DEVILLE confirmaram as suas antigas suspeitas que os numeros obtidos para a densidade de vapor de certos corpos correspondiam a uma mistura de productos da sua decomposição. Fez notar que se os chimicos não tinham querido até aqui admitir a existencia d’uma mistura d’ammoniac e d’um acido no estado gazoso, sem que existisse combinação, os factos novos achados por DEVILLE faziam cahir esta ideia preconcebida.

(1) Na communicação sobre a natureza do ozono, *Pogg., Ann.*, t. 103 (1858), p. 644.

(2) *Compt. rend.*, t. 45 (1857), pag. 857; *Ann. Chem.*, t. 105 (1858), p. 383.

(3) *Nuovo Cimento*, t. 6 (1857), p. 428. *Ostwalds Klassiker*, N.º 30.

Em contraposição ás ideas de GERHARDT, publicadas em 1851, affirmava: “Julgo, pelo contrario, que não ha excepção a esta “regra geral que volumes eguaes de corpos no estado gazozo “contém um mesmo numero de moleculas, e que estas anomalias apparentes desapparecerão depois d’um exame serio.”.

Quasi ao mesmo tempo, n’uma nota á traducção do estudo de DEVILLE publicado nos *Annalen der Chemie*, KOPP (1) explica da mesma maneira as densidades de vapores anormaes.

Depois de ter assignalado que BINEAU tinha já mostrado que provavelmente os numeros obtidos por elle, para algumas densidades de vapor, não correspondiam aos corpos não decompostos, e que GERHARDT tinha admittido que o ether methylico perchlorado se scindia por evaporação, accrescenta: “Nos casos “em que os productos de decomposição d’um corpo a uma temperatura elevada se unem, reformando o mesmo corpo a uma “temperatura mais baixa, seria muito difficil concluir d’ahi que “isso é a prova directa d’uma verdadeira decomposição. É, com- “tudo, pelo menos muito verosimil, que admittindo uma decom- “posição passageira d’esta natureza, se possam explicar muito “simplesmente, e arredar, as suppostas condensações que fazem “excepção, e que se admittem ainda agora para certos corpos “compostos.”

Tambem, em 1858, AUGUSTO KEKULÉ adoptou a mesma idéa. D’ella falla n’um estudo classico sobre a constituição e as transformações dos compostos chimicos, e sobre a natureza chimica do carbono. Estudando a decomposição do trichloreto de cacodylo, recentemente descoberto por ADOLF BAEYER, acrescenta-lhe a nota seguinte (2): “Dá-se provavelmente uma decom- “posição analoga em todas as substancias do typo $\text{NH}^3 + \text{HCl}$. “Pelo menos, a densidade de vapor do sal ammoniaco, do chlo- “reto de phosphoro, etc., parecem confirmar a idéa de que estes “corpos não se volatilizam sem decomposição, e que o seu vapor “é antes uma mistura de dois vapores que se recombinaem por “abaixamento de temperatura, como se provou com certeza para “o iodeto de tetramethylammonio.”

KEKULÉ não partiu, pois, como os dois sabios precedentes,

(1) *Ann. Chem.*, t. 105 (1858), p. 394.

(2) *Ann. Chem.*, t. 106 (1858), p. 143.

do estudo de DEVILLE. Serve-se das propriedades dos corpos, que chama compostos addicionaes, e que, como o sal ammoniaco, resultam da união directa de duas moleculas. Estes trez estudos, como resulta das explicações de CANNIZZARO (1) e de KOPP (2), foram concebidos muito independentemente uns dos outros.

PÉBAL foi o primeiro que mostrou ser possivel provar experimentalmente a exactidão d'esta maneira de ser (tratar-se-ha disto mais adeante). Se estes trez sabios estão d'accordo sobre a explicação das densidades de vapor anormaes, ha comtudo uma differença caracteristica nas suas communicações. KOPP e KEKULÉ expõem d'uma maneira satisfatoria como as densidades de vapor, que tinham feito considerar a hypothese de AVOGADRO como uma theoria relativa, eram anormaes. Mas CANNIZZARO vai mais longe, explanando a idéa de que esta hypothese já não está em contradição com os factos. Falla d'ella ainda mais exactamente alguns mezes mais tarde na communicação "*Sunto di un corso de filosofia chimica fatto nelle R. Universita di Genova*," que teve uma grande importancia para o desenvolvimento das idéas theoricar. N'elle explica como expõe n'um curso de chimica as noções de molecula e de atomo; e caracteriza esses pontos de vista desde a primeira pagina do modo seguinte: "Julgo que os progressos da sciencia, n'estes ultimos annos, confirmam as hypotheses de AVOGADRO, de AMPÈRE e de DUMAS sobre as analogias de constituição dos corpos no estado gazozo; isto é, a idéa que volu-mes eguaes de gazes, quer simples, quer compostos, conteem o mesmo numero de moleculas, e não o mesmo numero d'atomos. Para convencer os meus alumnos, faço-lhes seguir o mesmo caminho que eu segui, isto é, faço o exame historico das theorias quimicas. Começo a mostrar, na minha primeira lição, como esta hypothese resulta quasi espontanea das considerações sobre as propriedades physicas dos gazes e da lei de GAY-LUSSAC, sobre as relações em volume que unem os corpos e os seus componentes; assim foi aproveitada primeiro por AVOGADRO e pouco depois por AMPÈRE."

É esta a primeira vez que se declara ter AVOGADRO imaginado esta hypothese. A memoria publicada sobre elle no "*Nuovo*

(1) *Nuovo Cimento*, vol. 8 (1858), p. 71.

(2) *Ann. Chem.*, t. 106, p. 143. (Nota).

Cimento,⁽¹⁾ de MATTEUCI e PIRIA, mostra como foi esquecido pelos seus compatriotas. N'ella se citam varias das suas communicações scientificas, o seu tratado de physica, mas nada sobre os seus estudos relativos á theoria molecular. PIRIA⁽²⁾ tambem não falla de AVOGADRO n'uma publicação que appareceu um anno mais tarde, e em que propoz admittir, como GERHARDT, que as moléculas dos elementos se compõem de dois átomos. É a CANNIZZARO que cabe o merito de ter prestado homenagem no seu "*Sunto*," ao nome de AVOGADRO. N'esta publicação cita a theoria molecular muitas vezes como hypothese, e por vezes como theoria de AVOGADRO e de AMPÈRE. Na communicação de 1875, citada mais acima, refere-se em alguns logares á theoria, como sendo de AVOGADRO e de CLAUSIUS.

CANNIZZARO fez uma exposição muito clara d'esta hypothese, bem como de todas as suas consequencias. Refere os pesos moleculares ao hydrogenio = 2, o que concorda com o systema de GERHARDT ($H^2O = 18$). Diz que é um erro ter querido deduzir os pesos atomicos das densidades dos elementos no estado livre, em vez de partir das densidades de vapor e da composição das suas combinações.

Do pequeno numero de factos, de que dispunha, deduz que um elemento nas suas modificações allotropicas pôde ter varios pesos moleculares. Para o enxofre era conhecido somente o facto consignado no "*Traité de chimie*," de MALAGUTTI, que BINEAU achára uma densidade de vapor 2,218 a 1000°; para o ozono, ANDREWS e TAIT tinham deduzido dos seus ensaios que a densidade era quatro vezes maior que a do oxygenio. CANNIZZARO, fazendo a reserva de que estes dados careciam de ser verificados, dava a formula S^6 ao enxofre abaixo de 1000°, e S^2 acima de 1000°; e O^8 ao ozono⁽³⁾.

Admittiu, como GAUDIN, que a molécula de mercurio só se compõe d'um atomo, e que o peso atomico devia ser duas vezes maior que o usado em geral até então. Os dois chloretos e alguns compostos organicos de mercurio eram em favor d'esta

(1) *Nuovo Cimento*, t. 3 (1856), p. 473.

(2) *Nuovo Cimento*, t. 6 (1857), p. 24.

(3) DEVILLE e TROOST encontraram para a densidade de enxofre á temperatura de ebullição do cadmio, a 770°, o numero 2,2. SORET demonstrou em 1864 que a densidade do ozono conduzia a formula O^3 .

idêa. Fallou em seguida, d'uma maneira pormenorizada, do calor especifico d'este metal e dos seus compostos, e chegou assim ao resultado importante de que se podem fazer concordar os pesos atomicos deduzidos da hypothese de AVOGADRO com os que se deduzem da lei de DULONG e PETIT.

Esta concordancia não existia com os equivalentes de GAUDIN, nem com os pesos atomicos de GERHARDT. Para a maior parte dos metaes, o producto do peso atomico pelo calor especifico era 3 a 3,3; para os outros 6 a 6,6. Se se escrever que o peso atomico do mercurio é 200, a capacidade calorifica é 6,4, como a dos metaes, prata, potassio e sodio.

CANNIZZARO propunha, por consequencia, escolher os pesos atomicos da todos os metaes de forma que as capacidades calorificas atomicas fossem 6 a 6,6. Dobra, pois, os pesos atomicos de GERHARDT para todos os metaes que chamamos agora polyatomicos. Tendo em conta os resultados da chimica organica, CANNIZZARO, partindo da idêa que os metaes mercurio, cobre, zinco, magnésio, calcio, etc., são divalentes, comparou-os aos radicaes ethyleno e propyleno. Mostrou particularmente que um volume de vapor de mercurio se une a um volume igual de chloro, e dá um volume de chloreto de mercurio; é, pois, exactamente o mesmo caso que na formação do chloreto d'ethyleno pelo ethyleno e o chloro. Suppunha que as moleculas de todos os metaes divalentes se compõem d'um só atomo; mas, até se provar o contrario, considerava como natural que as moleculas dos metaes monovalentes (por analogia com o cyanogenio, o cacodylo e os radicaes alcoolicos) eram compostos de dois atomos. E' verdade que a não ser a do mercurio, não se conhecia a densidade de vapor de metal algum. Nos annos seguintes, DEVILLE e TROOST fizeram importantes determinações de densidades de vapor, em balões de porcelana, permittindo-lhes operar até 1000°. Obtiveram para o vapor de cadmio um numero, mostrando, com effeito, que a molecula d'este metal era monatomica. Para confirmar a sua opinião, CANNIZZARO podia citar a densidade do zinco-ethylo, como composto organico volatil.

A reforma dos pesos atomicos, começada por GERHARDT, foi assim melhorada por CANNIZZARO.

Este chimico contribuiu para faze-la admittir nos annos

seguintes, e assim tambem para tornar conhecida a theoria de AVOGADRO.

MARIGNAC exactamente no mesmo momento, exprimiu-se tambem, como CANNIZZARO, sobre o valor das densidades de vapor e sobre a da lei de DULONG e PETIT para fixar os pesos atomicos, a proposito da formula da silica: “a prova “mais forte que se pode invocar em apoio da formula SiO^2 é “tirada das densidades de vapor do fluoreto e do chloreto de silicio.”

MARIGNAC achou em seguida demonstrações chemicas concludentes d’esta formula, pelas suas investigações sobre os fluosilicatos. Fixou o peso atomico $\text{Si} = 28$, baseando-se sobre as idéas de LAURENT e de GERHARDT. Mas acha tambem, como CANNIZZARO, que GERHARDT foi illogico dando aos oxydos metallicos a formula geral M^2O (1).

“Um atomo d’oxygenio equivale, segundo o proprio GERHARDT, a dois atomos de chloro; porque não ha de succeder o “mesmo entre os metaes, e não ser um atomo de bario, de estroncio ou de chumbo equivalente a dois atomos de potassio, de prata, ou de hydrogenio? As considerações fundadas sobre os “calores especificos dos corpos simples, e sobre o isomorphismo “não me parecem deixar duvida alguma sobre a necessidade “d’admittir estas relações.”

Emquanto que CANNIZZARO, para determinar os pesos atomicos e as formulas, tomava em conta em primeiro lugar as propriedades physicas, — densidades de vapor e calores especificos; KEKULÉ, na introdução do seu excellent “*Lehrbuch der Organischen Chemie*,” publicado em 1859, parte, como GERHARDT e LAURENT, de considerações chemicas. Assim escreve no principio da parte theorica do seu livro (2): “A determinação da grandeza “relativa das particulas, que parecem indivisiveis durante as “transformações chemicas, é extremamente importante. Para “poder deduzir com alguma approximação as grandezas atomicas e moleculares dos elementos e dos compostos, é necessario

(1) *Bibliothèque Universelle, Archives*, t. 2.º (1858), p. 89; *Oeuvres complètes* de GALLISARD DE MARIGNAC, t. I, p. 579.

(2) Band I, S. 97-103.

“considerar e comparar um numero muito grande quer de combinações, quer de transformações chemicas.”

Das reacções do chloro sobre outros corpos deduz a grandeza moleculas do chloro Cl^2 , porque: “nunca ha menos de dois atomos que entrem em reacção e quando ha mais de dois, o numero d’estes atomos é par.”

Mostra ao mesmo tempo que a formação e as propriedades do cyanogenio correspondem á formula C^2N^2 , o que não era ainda geralmente admittido. Occupa-se sómentente das particulas, que chama moleculas gazozas physicas, no capitulo sobre as relações entre as propriedades physicas e chemicas dos corpos. Para este fim, como elle indica, parte d’esta hypothese (que, segundo todas as propriedades physicas dos gazes, parece a mais simples e a mais provavel) que, volumes eguaes de todos os gazes conteem um mesmo numero de particulas. “Se se compararem os pesos moleculares chemicos dos corpos, tirados das considerações abaixo citadas, com as suas densidades de vapor, acha-se que são identicos para quasi todos, particularmente para todos os compostos do carbonio, dos quaes se pôde estabelecer, com alguma certeza, a grandeza molecular por considerações chemicas.”

Conclue em seguida que as moleculas chemicas são identicas com as moleculas physicas gazozas, e tambem que volumes eguaes de corpos no estado gazozo, conteem o mesmo numero de moleculas chemicas. Quando foi nomeado reitor em 1878 ⁽¹⁾, disse no seu discurso, referindo-se aos dois methodos que conduziram á determinação dos pesos moleculares: “Depois que se reconheceu a hypothese de AVOGADRO sobre a natureza dos gazes, e que se pôde em seguida tirar dos seus pesos especificos o valor relativo das particulas; depois que, por outro lado, se aprendeu a determinar os pesos relativos das moleculas chemicas por considerações chemicas; — observou-se que os numeros obtidos por estes dois methodos eram os mesmos. Chegou-se a esta concepção, já provavel pela sua simplicidade, mas antes não tida como necessaria, que as particulas gazozas são iden-

⁽¹⁾ AUGUST KEKULÉ, *Die Wissenschaftlichen Leistungen der Chemie*, Bonn, 1878, p. 17.

“ticas ás moléculas químicas, e que o calor podia, pois, reduzir “a materia até ás moléculas químicas.”

Como o “*Sunto*,” de CANNIZZARO não tinha sido publicado em nenhum outro jornal, e como o “*Jahresbericht der Chemie*,” (1858) não tinha dado uma idéa sufficiente d’elle, este estudo foi pouco conhecido a principio. A mudança é devida ao notavel congresso dos chimicos ⁽¹⁾, reunido em Karlsruhe (setembro de 1860), sob a iniciativa de KEKULÉ. CANNIZZARO ahi desenvolveu e sustentou estas idéas, que reconhecia exactas, com muito enthusiasmo e eloquencia. Emittiu esta proposta: “Proponho admittir o systema de GERHARDT, e ter em linha de “conta as modificações reconhecidas necessarias nos pesos atomicos d’uma série de metaes,”. Embora este discurso tivesse a aprovação geral e ainda que KEKULÉ e STRECKER se tivessem pronunciado em seu favor, não se decidiu nada. DUMAS não admittia esta concepção, e queria voltar aos pesos atomicos de BERZELIUS. Estas propostas não ficaram, comtudo, sem resultado, e tiveram uma grande influencia, como se viu mais tarde.

Quasi todos os membros do congresso souberam pela primeira vez que AVOGADRO tinha sido o primeiro a estabelecer esta hypothese, que se chamava ainda muitas vezes a hypothese de AMPÈRE. CANNIZZARO fez distribuir no fim das sessões copias impressas do seu “*Sunto*,” o que teve tambem uma grande importancia. LOTHAR MEYER ⁽²⁾ teve ideia de fazer conhecida mais tarde a influencia que esta communicação tivera sobre elle: “Reli-o ainda em minha casa, e fiquei admirado da claraza que “este pequeno escripto derramava sobre as questões mais importantes. Isto abriu-me os olhos, as duvidas desappareceram, “e ficou-me a sensação d’uma tranquilla certeza. Se pude contribuir, alguns annos mais tarde, para esclarecer este assumpto, e para acalmar os espiritos apaixonados, devo-o em boa “parte ao estudo de CANNIZZARO.”

⁽¹⁾ KARL ENGLER, *Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie*, Karlsruhe, 1892. Descreve-se n’este interessante livro a genese e o decurso do congresso e é dada a lista de todos os chimicos que n’elle tomaram parte. Veja-se tambem E. VON MEYER, *Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860*. Veja-se *Journal für praktische Chemie*, [2], t. 83 (1811), p. 182.

⁽²⁾ OSTWALDS *Klassiker*, n.º 30, p. 59.

A mesma influencia se fez sentir pouco depois em varias publicações.

KEKULÉ, que empregava ainda no começo do seu tratado os pesos atomicos de GERHARDT, para todos os metaes, tomou pesos atomicos duplos dos antigos para o mercurio, o estanho, o zinco e o chumbo, no ultimo fasciculo do 1.º volume (1861). A "*theoretische Chemie*," de KOPP (2.ª ed., 1863) é uma nova característica de passagem das ideias mais antigas ás novas. KOPP conserva, na maior parte do livro, os equivalentes de GMELIN, e no ultimo capitulo, segundo a hypothese de AVOGADRO e a lei de DULONG e PETIT, desenvolve claramente as novas concepções sobre os pesos moleculares, os pesos atomicos e os equivalentes. Como KOPP não indica geralmente nome nenhum, tambem não cita AVOGADRO.

LOTHAR MEYER fez-lhe inteira justiça no seu bello tratado "*Die modernen Theorien der Chemie*," (1864). Dá pela primeira vez á hypothese molecular o nome do sabio que primeiro a estabeleceu: hypothese de AVOGADRO. Nas edições posteriores emprega, a maior parte das vezes, a expressão: regra de AVOGADRO. A obra de LOTHAR MEYER, cada vez mais espalhada em seguida como tratado de chimica theorica, e traduzida tambem em francez e em inglez, contribuiu muito para fazer comprehender e reconhecer a theoria de AVOGADRO. Primeiramente, é a elle que se deve ter chegado a dar pouco a pouco a esta theoria o seu verdadeiro nome. ADOLPHO WURTZ, que foi o primeiro em França a adoptar as novas ideias, e que as animou pelas suas publicações com o melhor exito, tinha fallado da *lei de AMPÈRE* nas suas excellentes "*Leçons de Philosophie chimique*," (1864). Ulteriormente designou a theoria molecular sob a nome de *lei* ou *theoria* de AVOGADRO e de AMPÈRE, mas por fim abandonou completamente este ultimo nome.

Antes da apparição d'estas trez obras, alguns outros membros do congresso de Karlsruhe tinham tentado demonstrar experimentalmente as explicações bastante verosimeis, embora hypotheticas, sobre as densidades de vapor anormaes. L. PÉBAL (¹) foi o primeiro que o conseguiu, a respeito do vapor do

(¹) *Ann. Chemie*, t. 123 (1862), p. 199.

chlureto d'ammonio. Dos dois processos dados por BUNSEN (nos seus methodos gazometricos) para investigar se um gaz é simples ou se é uma mistura, e que são a absorpção e a diffusão, a absorpção não podia convir, como se vê facilmente.

PÉBAL tentou, pois, applicar aos vapores o segundo processo, que BUNSEN só propunha para os gazes propriamente ditos. Fazendo diffundir o vapor de sal ammoniaco n'uma atmosphera de hydrogenio, atravez d'um septo de amianto, observou que o gaz é acido d'um lado, e alcalino do outro.

Partindo do mesmo principio, J. A. WANKLYN e J. ROBINSON ⁽¹⁾ puderam provar que o vapor de acido sulfurico se compõe de anhydrido e de agua. Fizeram difundir os vapores d'um balão aquecido a banho d'ar n'um outro balão, em que passava uma corrente lenta de gaz carbonico secco ou d'um outro gaz. Achou-se um residuo d'acido fumante, crystallisado em parte. Mostraram, tambem que o pentachloreto de phosphoro se decompõe a quente em trichloreto de phosphoro e em chloro.

A comunicação de PÉBAL deu origem a uma série de publicações em que procurava combater estas conclusões; e muitas outras, d'onde resultava sem duvida nenhuma, que eram exactas. DEVILLE ⁽²⁾, em lugar de ver ahi uma bella applicação da sua descoberta sobre a dissociação, sustentou que ella era erronea, e procurou refuta-la por uma experiencia engenhosa. Misturando acido chlorhydrico e ammoniaco, ambos a 350°, tinha observado uma elevação de temperatura que chegava a 395°, e deduziu d'ahi que a 350°, a uma temperatura em que o sal ammoniaco se encontra no estado de vapor, o acido chlorhydrico e o ammoniaco combinam-se. WANKLYN ⁽³⁾ explicou este desprendimento do calor, dizendo que, segundo a densidade de vapor, determinada pelo proprio DUMAS (1,01), uma parte do sal ammoniaco fica ainda não decomposta, e que, por consequencia, o acido chlorhydrico e o ammoniaco correspondentes, isto é, 16 0/0 d'estes gazes, combinam-se a 350° e causam uma elevação de temperatura. LIEBEN ⁽⁴⁾ exprimiu-se tambem d'uma maneira semelhante.

⁽¹⁾ *Zeitschr. Chemie*, t. 6 (1863), p. 177.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 56 (1863), p. 729.

⁽³⁾ *Phil. Mag.*, t. 41, t. 3 (1865), p. 111.

⁽⁴⁾ *Bull. soc. chim.*, 2.^e série, t. 3 (1865), pag. 90.

Para se convencer se o acido chlorhydrico e o ammoniaco reagem um sobre o outro a 350°, KARL THAN ⁽¹⁾ aquece os dois gazes a esta temperatura. O acido chlorhydrico achava-se n'um tubo de vidro de paredes delgadas, interior a um segundo tubo contendo o ammoniaco; quebrando o primeiro, misturavam-se os dois gazes. Não havia variação sensível de volume. THAN conclue que o vapor do sal ammoniaco a 350° não é um composto chimico, mas simplesmente uma mistura de ammoniaco e de acido chlorhydrico. A determinação do calor de vaporização do sal ammoniaco confirmou ainda esta idéa. MARI-GNAC ⁽²⁾, que ligava uma importancia tão grande ás experiencias de DEVILLE, acrescentou que já não sabia em que opinião ficar sobre o valor geral da hypothese de AVOGADRO: "Parece impossível considerar como absoluto o principio de egualdade de volume, no estado gazoso, das moleculas dos corpos compostos,,".

Tentou immediatamente, por experiencias pessoas, convencer-se se o sal ammoniaco não se decompunha passando ao estado de vapor. O resultado foi que o calor de vaporização do sal ammoniaco é muito maior que a dos outros corpos; os valores achados concordam quasi exactamente com o calor de combinação do ammoniaco e do acido chlorhydrico. MARI-GNAC conclue d'ahi ⁽³⁾: "Julgo poder concluir d'este trabalho que é "excessivamente provavel que o sal ammoniaco esteja, em grande "parte pelo menos, decomposto quando se volatiliza,,".

HORSTMANN ⁽⁴⁾ chegou ao mesmo resultado e á mesma deducção n'uma determinação da tensão da vapor e de calôr de vaporização do sal ammoniaco.

Alem d'isso MARI-GNAC provou na citada communicação que o calor latente de vaporização do acido sulfurico concorda pouco mais ou menos com o calôr de combinação do anhydrido e da agua, o que torna muito provavel uma decomposição do acido sulfurico, quando passa ao estado de vapor. A densidade de vapor do pentachloreto de phosphoro tambem originou discussões. DEVILLE, o principal adversario da hypothese de Avo-

⁽¹⁾ *Ann. Chemie*, t. 131, p. 129.

⁽²⁾ *Bibl. Univ. Archives*, t. 18 (1863), p. 17; *Oeuvres de Marignac*, t. II, p. 149.

⁽³⁾ *Bib. Univ., Archives*, t. 33 (1868), p. 169; *Oeuvres de Marignac*, t. II.

⁽⁴⁾ *Berichte*, t. II (1869), p. 1869; *OSTWALDS Klassiker*, n.º 137, p. 402.

GADRO, contestou a principio a decomposição d'este corpo pelo calôr, depois admittiu-a e trouxe-lhe mesmo uma nova prova ⁽¹⁾. Aqueceu dois tubos juntos, um cheio d'uma mistura de volumes iguaes de chloro e d'ar, o outro contendo pentachloreto de phosphoro. A côr, no segundo, vai-se tornando mais intensa á medida que a temperatura cresce, até o momento em que se torna identica á da mistura de chloro e do ar.

Resultou, pois, das experiencias de varios sabios, que estes trez exemplos classicos das densidades de vapor anormaes não estavam em contradicção com a hypothese de AVOGADRO. Para outros compostos, tambem se pode demonstrar que as densidades de vapor anormaes resultam de decomposições.

Em 1861 já PLAYFAIR e WANKLYN tinham deduzido, dos seus numeros sobre a densidade de vapor do peroxydo d'azoto, que a temperatura baixa este vapor é constituido por moleculas N^2O^4 e a temperaturas mais elevadas por moleculas NO^2 . SALET ⁽²⁾ provou-o por medidas colorimetricas; d'ellas resulta que a diminuição de densidade de vapor é exactamente parallela ao augmento de côr.

WURTZ ⁽³⁾ tinha achado para o composto resultante da união do amyleno e do acido chlorhydrico, chamado *chlorhydrato d'amyleno*, uma densidade de vapor que a 193° corresponde á formula $C^5H^{11}Cl$, mas que era exactamente metade menor a 291° . Resfriando-o abaixo de 291° , mais de um terço do acido chlorhydrico ficava por combinar. WURTZ assignalou n'uma communicacão publicada em 1864, que esta demonstracão directa das decomposições a temperatura elevada era d'uma grande importancia para explicar as densidades de vapor anormaes. Observou um facto analogo ao determinar a densidade de vapor do *bromhydrato d'amyleno* $C^5H^{11}Br$; sómente as quantidades d'acido bromhydrico e d'amyleno que não se combinam pelo arrefecimento depois de se ter elevado o bromhydrato a uma temperatura sufficiente são muito mais fracas.

Cerca de 1860 fizeram-se experiencias importantes em differentes dominios da chimica, fundadas sobre a hypothese de

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 62 (1866), p. 1157.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 67 (1868), p. 488.

⁽³⁾ *Ann. chim.*, 4^e série, t. 3 (1864), p. 135.

AVOGADRO, NAUMANN, HORTSMANN e SALET, por exemplo, basêam-se sobre as densidades de vapor observadas para calcular o grau de dissociação. O systema de pesos atomicos de CANNIZZARO, indicado no seu "*Sunto*„, preparou o caminho pelo qual MENDELEJEFF e LOTHAR MEYER puderam estabelecer o systema periodico dos elementos. O estudo fundamental de MENDELEJEFF sobre esta grande aquisição scientifica appareceu em 1869. Fica muito perto da época em que as novas idéas sobre a molecula e o atomo foram reconhecidas por todos (¹).

A hypothese de AVOGADRO confirmou-se na pedra de toque da experiencia em todos os dominios da chimica em que pôde ser tomada em consideração. Pelos fins de 1860 attingiu o grau de certeza que AMPÈRE julgava talvez possivel em 1814 n'uma carta escripta a BERTHOLLET. Acrescentava á phrase já citada "o numero de particulas é n'esta supposição proporcional ao volume dos gazes„ as palavras seguintes: "Quaesquer que sejam as razões que me parecem appoiá-la, só se pôde considerar como uma hypothese; mas comparando as consequencias que são um resultado necessario d'ella, com os phenomenos ou as propriedades que observamos, se ella está de accordo com todos os resultados conhecidos da experiencia, se d'ella se deduzem consequencias que se acham confirmadas por experiencias ulteriores, poderá adquirir um grau de probabilidade que se aproximará do que se chama em physica "a certeza„.

LOTHAR MEYER diz tambem no fim do seu livro *Die modernen Theorien der Chemie* (2.^a ed., 1872): "Depois das conclusões que escrevi na primeira edição, o desenvolvimento da chimica theorica deu um grande passo. As hypotheses de AVOGADRO e de DULONG e PETIT, ainda d'antes discutidas, ou antes não formalmente reconhecidas, tornaram-se bases da determinação dos pesos atomicos. Os equivalentes de GMELIN desapareceram„.

No *Jahresbericht der Chemie*, onde, em vez dos equivalentes empregados exclusivamente antes, se reproduzem desde 1863 os dois systemas de pesos atomicos, conforme o modo de

(¹) WALDEN tratou completamente da genese do systema periodico na sua noticia necrologica de MENDELEJEFF. *Berichte*, t. 41 (1908), p. 4737.

escrever dos autores, a partir de 1873 só se usa a notação correspondente ás idéas mais recentes.

As investigações de KUNDT e WARBURG ⁽¹⁾ sobre o calor específico do vapor de mercurio confirmaram a deducção, tirada da theoria molecular, de que o vapor de mercurio é monoatomico. O resultado encontrado concorda exactamente com o que se calcula para um gaz composto de moleculas monoatomicas, partindo da theoria mecanica do calor. A theoria de AVOGADRO pareceu assim ainda mais seguramente confirmada por todos os factos.

Durante muitas sessões na *Academia das Sciencias* de Paris (1877-1880) foi, comtudo, de novo o assumpto d'uma discussão muito acalorada e tenaz. ALEXANDRE NAUMANN tinha communicado, n'um curto estudo sobre a decomposição do hydrato de chloral, que a densidade de vapor a 100° e mesmo já a 78°, tem um valor que corresponde ao numero que se calcula para uma decomposição completa em chloral e em agua ⁽²⁾. D'ahi concluiu que o hydrato de chloral não pode passar ao estado gazoso sem se decompor. TROOST, por meio d'uma experiencia muito engenhosa, procurou provar que esta idéa não era justa ⁽³⁾. Aqueceu hydrato de chloral a 78° e a 100° num aparelho de densidade de vapôr de HOFMANN, depois juntou-lhe oxalato de potassio crystallizado ($C^2O^4K^2 + H^2O$). Ha augmento de volume, como acontece quando se introduz este sal no ar secco nas mesmas condições, mas não no ar humido. D'ahi deduziu que o vapor d'hydrato de chloral não póde conter vapôr d'agua. DEVILLE ⁽⁴⁾, que sustentava esta maneira de ver, achava que era intempestivo admittir a generalisação da hypothese de AVOGADRO. Resultou d'ahi uma discussão interminavel nas sessões da Academia, de maneira que o numero de communicações, respostas, e contra-explicações inseridas nos *Comptes rendus* attingiu cerca de quarenta. WURTZ, que era na França o primeiro representante de *theoria atomica* (como elle chamava estas novas idéas), julgo

⁽¹⁾ *Berichte*, t. 9 (1876), p. 822.

⁽²⁾ DUMAS encontrava já o mesmo valor em 1834.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. 84 (1877), p. 708.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, t. 84 (1877), p. 711.

do seu dever apoiá-las, mas obstante ser trabalho superfluo. Na sua resposta ás observações de DEVILLE, diz (1): "O nosso eminente collega aproveitou a occasião d'um "trabalho de "M. TROOST para dirigir um ataque em regra á lei de AVOGADRO e de AMPÈRE,,.

Pouco tempo antes escrevia a VAN'T HOFF: "Seguistes "nos *Comptes rendus* a minha discussão com BERTHELOT e DEVILLE; não é triste ter de sustentar combates semelhantes "por uma causa ganha ha vinte annos? (2),

WURTZ conseguiu mostrar, repetindo a experiencia de TROOST, que introduzindo o oxalato no tubo, de sorte que não passe para elle nenhuma humidade hygroscopica ou inclusa, só se observa uma depressão insignificante da columna de mercúrio. O vapor do chloral comportar-se hia, pois, como ar humido. BERTHELOT (3), um dos que adoptou sempre os equivalentes, tomou parte na discussão. Procurou demonstrar pela thermochimica que o hydrato de chloral, no estado de vapor, não está decomposto. Dos calores de vaporisação do hydrato de chloral, do chloral e da agua, calculou que, misturando vapores de chloral e d'agua, resultaria um desprendimento de calor, signal combinação. WURTZ tentou logo verificar experimentalmente se assim era; chegou ao resultado de que, misturando o vapor de chloral e o vapor d'agua, não havia desprendimento de calor. BERTHELOT e DEVILLE criticaram de novo o processo experimental de WURTZ, de sorte que a discussão durou até 1880.

N'este intervallo publicaram-se, de varios lados, estudos que terminaram este debate. E WIEDEMANN e R. SCHULZE (4) partiram da diffusão dos vapores de hydrato de chloral, atravez d'um diaphragma d'amianto. O seu resultado foi que havia dissociação a 100°. ENGEL e MOTESSIER (5), distillando misturas d'hydrato de chloral e de chloroformio, concluíram que o primeiro se decompunha. A. NAUMANN (6) mostrou que se pode

(1) *Comptes rendus*, t. 84 (1877), p. 977.

(2) N'uma carta de 26 de junho de 1877, publicada por ERNEST COHEN, na obra *Henricus van't Hoff*, p. 137.

(3) *Comptes rendus*, t. 84 (1877), p. 1189.

(4) *Pogg. Ann.* [2], t. 6 (1879), p. 293.

(5) *Comptes rendus*, t. 88 (1879), p. 285.

(6) *Berichte*, t. 12 (1879), p. 738.

ainda mais simplesmente demonstra-lo por distillação fracionada do hydrato de chloral; existia um excesso de chloral na parte distillada e um excesso d'agua no residuo. NAUMANN termina a sua communicação pelas palavras seguintes que caracterisam bem toda a discussão: "Põe-se assim de parte uma "excepção da lei de AVOGADRO, sustentada recentemente. Chegou-se a isso por meio de experiencias feitas segundo methodos diferentes e cujos resultados são concordantes."

WURTZ, no fim de 1879, reuniu de novo nos *Comptes rendus* todas estas provas.

Não se fez mais tarde objecção alguma de importancia contra o valor geral da theoria de AVOGADRO. Bem pelo contrario, novas investigações dotaram-nos d'uma rica serie de factos, cuja explicação theorica pela hypothese molecular se faz d'uma maneira satisfatoria. VICTOR MEYER, que se tinha imposto o trabalho de procurar um methodo para determinar as densidades de vapor, reunindo as vantagens de processos de DUMAS e GAY-LUSSAC, conseguira em 1888 realizar um apparelho engenhoso, graças ao qual se podia fazer a determinação com quantidades muito pequenas de substancia, e a temperaturas que excediam as das determinações de DEVILLE e de TROOST. O seu methodo teve tambem a grande vantagem de não ser necessario determinar a que temperatura se faz a experiencia, quando é preciso aquecer fortemente. Deu muitos resultados preciosos, que se explicam muito simplesmente pela hypothese de AVOGADRO. Para o iodo, observou-se que as moleculas se dividiam a temperaturas elevadas, e que o seu vapor se compunha sobretudo de atomos isolados. ARRHENIUS baseou-se mais tarde sobre este resultado, n'uma carta em que communicou pela primeira vez a VAN'T HOFF esta idéa engenhosa de que as moleculas de chloreto de sodio são talvez dissociadas em solução aquosa (¹): "Como *i* é muito maior, o "meio natural de o explicar seria dizer que NaCl está parcialmente dissociado, exactamente como se diz que I² se dissocia "a temperatura elevada."

Pelas suas investigações geniaes sobre a pressão osmotica,

(¹) Carta de 30 de Março de 1889, publicada em COHEN, *Jacobus Henricus Van't Hoff*, p. 240.

VAN'T HOFF chegou a reconhecer nos ultimos dez annos do seculo precedente que as leis dos gazes se applicam egualmente ás substancias dissolvidas, em solutos diluidos. A historia d'esta extensão, tão inesperada quanto fructuosa, da theoria de AVOGADRO pela de VAN'T HOFF está fóra do quadro d'esta exposiçãõ.

7-XII-1912.

Sur la loi des isomères de la série C^nH^{2n+2} (1)

DAR LE PROF.

DR. ALBINO GIRALDES

On sait qu'aux divers termes de la série isologue

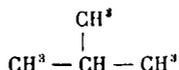
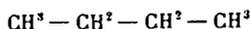


correspondent autant de séries homologues, et que les termes de la première de celles-ci, représentée par C^nH^{2n+2} , sont uniques; que les termes de la seconde série ont deux isomères, que ceux de la troisième en ont trois, et ainsi de suite, de manière que le nombre des isomères possibles, pour chaque terme, est égal à celui qui indique l'ordre de la série.

Ces isoméries dépendent de la plus ou moins grande condensation du carbone, et les termes isomères, plus ou moins saturés, présentent des atomicités différentes. Les termes de la première série homologue sont tous saturés; chaque terme de la deuxième série peut être saturé ou biatomique; chaque terme de la troisième peut être saturé, biatomique, ou tetra-atomique, etc. Mais les atomes de carbone qui constituent une molécule, tout en présentant la même saturation totale, peuvent former

(1) Cette note du feu professeur l'Université de Coimbra Dr. ALBINO GIRALDES est d'une date déjà reculée, puisqu'elle remonte à 1878. Nous l'insérons dans ce Recueil, parceque, malgré son intérêt, elle est peu connue (*Note de la Réd.*).

des groupes diversement saturés, et il peut en résulter, comme on sait, une seconde classe d'isoméries. Ainsi l'hydrocarbure C^4H^{10} peut avoir les deux isomères suivant, également saturés :



Dans la première formule, deux atomes de carbone perdent chacun deux centres d'attraction, tandis que les deux autres atomes n'en perdent qu'un seul; dans la seconde, un atome de carbone perd trois atomicités pour se lier aux trois autres atomes du même corps, qui, eux, n'en perdent qu'une chacun: et, dans les deux cas, les quatre atomes de carbone, en se liant entre eux, perdent en tout six atomicités.

Le nombre des isomères de la première classe, c'est-à-dire, *des isomères à atomicité différente*, est rigoureusement déterminé par le nombre d'ordre de la série à laquelle ils appartiennent; le nombre des isomères de la seconde catégorie, c'est-à-dire, *isomères au même degré de saturation*, et qui peuvent exister dans les différentes séries homologues, croit en général, comme le dit M. NAQUET, avec le nombre des atomes de carbone qui entrent dans les molécules.

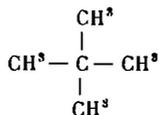
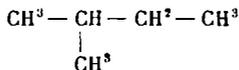
Dans la recherche des isomères théoriquement possibles de cette dernière classe, nous ne considérerons, dans cette note, que les termes de la série homologue représentée par C^nH^{2n+2} . De ces termes les trois premiers ne peuvent avoir des isomères. En effet CH^4 est évidemment simple; et C^2H^6 l'est aussi, puisque deux atomes de carbone, qui n'échangent entre eux que deux centres d'affinité, ne peuvent se grouper que d'une seule manière. Enfin pour l'hydrocarbure C^3H^8 il n'y a de possible que cette formule :



En effet, pour que trois atomes de carbone se réunissent, et laissent en même temps huit centres d'affinité libres, il faut que deux d'entre eux perdent chacun un centre d'affinité pour se river au troisième, tandis que celui-ci, en se liant aux deux autres, perdra nécessairement deux atomicités.

Mais nous avons vu que l'hydrocarbure C^4H^{10} peut avoir deux isomères.

Pour l'hydrocarbure C^5H^{12} il y aura les trois suivants :



Par cette notation, ou par toute autre semblable, on pourrait aisément s'assurer que les termes suivants C^6H^{14} et C^7H^{16} peuvent avoir le premier quatre, et le second cinq isomères, en sorte que le nombre des isomères, en sorte que le nombre des isomères possibles serait toujours $n - 2$: telle est du moins la loi énoncée par M. NAQUET dans les termes suivants :

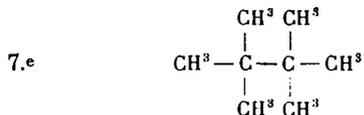
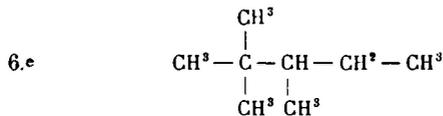
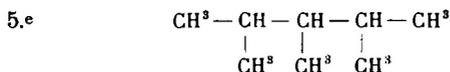
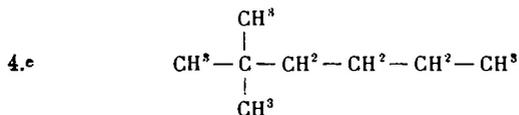
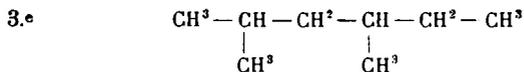
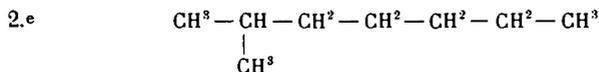
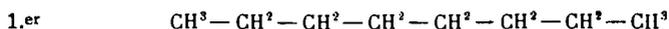
“A partir de l'hydrocarbure C^4H^{10} , qui peut avoir deux isomères, tous les termes de cette série peuvent en avoir aussi, et le nombre de ces isomères possibles s'accroît d'une unité pour chaque atome de carbone ajouté à C^4H^{10} . Ainsi C^5H^{12} aura trois isomères possibles, C^6H^{14} quatre, C^7H^{16} cinq, et tous ces isomères, bien entendu, seraient également saturés,, (1).

Nous sommes portés à croire que Mr. NAQUET a établi cette loi, en se fondant seulement sur les diverses combinaisons, auxquelles se prêtent les symboles introduits dans la chimie par M. KEKULÉ; mais l'illustre chimiste, après avoir vérifié à l'aide de ces symboles l'exactitude de la loi jusqu'à l'hydrocarbure C^7H^{16} , est tombé dans une fausse induction, lorsqu'il a voulu la généraliser.

S'il eût cherché le nombre des isomères correspondant au terme suivant, lors même qu'il n'eût employé que la notation symbolique, il aurait pu reconnaître facilement que ce nombre

(1) *Principes de chimie*, 2.^e édition, p. 43.

ne s'accorde point avec la loi qu'il a établie. En effet l'hydrocarbure C^8H^{18} peut avoir, au moins, les sept isomères suivants :



Dans chacune de ces formules le nombre total des affinités perdues par la combinaison des atomes de carbone est égal à quatorze ; mais les parcelles qui forment ce nombre sont toujours différentes, soit numériquement, soit par leur provenance, selon les divers groupes partiels que forment entre eux les atomes de carbone. Ainsi, dans le premier isomère, six atomes de ce corps perdent chacun deux centres d'affinité, et chacun des deux autres n'en perd qu'un seul, tandis que les autres isomères sont tous formés par des groupes partiels différents de ceux-ci, et qui diffèrent aussi entre eux.

La table suivante fait voir ces différences. La première colonne indique le nombre des atomes de carbone qui forment les groupes partiels, la deuxième celui des affinités perdues par chacun de ces atomes, dans la troisième on a mis le produit de ces deux nombres, et dans la quatrième colonne enfin se trouve

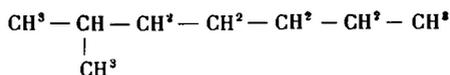
la somme, toujours la même, de ces produits dans chacun des isomères.

Atomes	Centres perdus par chaque atome	Produits	Total
2	× 1	= 2	} = 14 1. ^{er} isom.
6	× 2	= 12	
3	× 1	= 3	} = 14 2. ^e isom.
4	× 2	= 8	
1	× 3	= 3	
4	× 1	= 4	} = 14 3. ^e isom.
2	× 2	= 4	
2	× 3	= 6	
4	× 1	= 4	} = 14 4. ^e isom.
3	× 2	= 6	
1	× 4	= 4	
5	× 1	= 5	} = 14 5. ^e isom.
3	× 3	= 9	
5	× 1	= 5	} = 14 6. ^e isom.
1	× 2	= 2	
1	× 3	= 3	
1	× 4	= 4	
6	× 1	= 6	} = 14 7. ^e isom.
2	× 4	= 8	

Les expressions de l'hydrocarbure C^8H^{18} , représentées dans ce tableau, aussi bien que par les formules des pages précédents, sont évidemment distinctes, et, par conséquent, cet hydrocarbure a bien sept isomères, et non six, comme de supposait M. NAQUET.

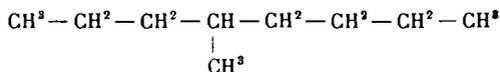
Il faut remarquer, d'ailleurs, qu'on n'a pas eu égard à la symétrie ou manque de symétrie des molécules, d'où, certes, il

résulterait encore un plus grand nombre d'isoméries. Ainsi la molécule du deuxième isomère

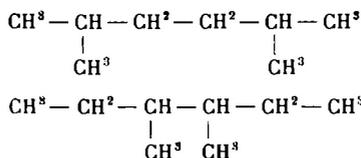


est asymétrique, mais les éléments qui la constituent peuvent donner lieu à une molécule rigoureusement symétrique, sans aucune altération dans les groupes partiels d'atomes, qui lui correspondent dans le cadre précédent.

Voici cette molécule :

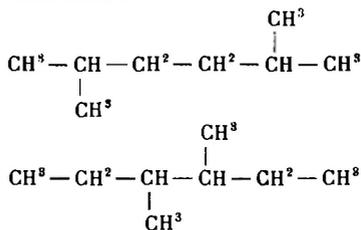


Il en est de même de l'isomère n.° 3, lequel, outre l'expression formulée ci-dessus, peut encore être représenté par les deux formules suivantes :



Au lieu de sept, l'hydrocarbure C^8H^{18} aurait ainsi dix isomères ; et si l'on avait égard à la diverse position que les atomes de carbone peuvent occuper dans l'espace, tout en conservant les mêmes liaisons entre eux, le nombre des isomères en serait vraiment infini.

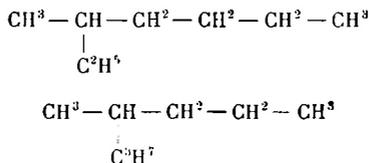
Ainsi, si l'on faisait tourner de 180 degrés, sur son point d'attache, un des atomes de carbone formant chaîne latérale, dans les deux formules ci-dessus, on tomberait évidemment dans les deux cas suivants :



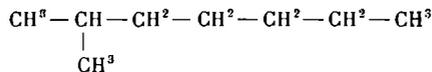
Et toutes ces formules, comme on voit, satisfont à la condition

$$\left. \begin{array}{l} 4 \times 1 = 4 \\ 2 \times 2 = 4 \\ 2 \times 3 = 6 \end{array} \right\} = 14.$$

Mais, la théorie ne pouvant embrasser cette infinité d'hypothèses, on n'aura à considérer, dans cet écrit, que les cas dans lesquels les atomes de carbone forment des groupes différents par rapport au nombre des atomicités perdues; et, par conséquent, nous excluons aussi les cas où plusieurs atomes de carbone forment les chaînes latérales, tous ces cas se réduisant à quelqu'un de ceux où ces chaînes ne sont formées que d'un seul atome. En effet, à ce point de vue, les deux formules



ne sont pas différentes de



puisque, dans toutes les trois, il y a le même nombre d'atomes de carbone perdant le même nombre de centres d'affinité, c'est-à-dire, qu'elles satisfont également à la condition

$$\left. \begin{array}{l} 3 \times 1 = 3 \\ 4 \times 2 = 8 \\ 1 \times 3 = 3 \end{array} \right\} = 14.$$

Cette considération rend facile la disposition graphique des formules, qui, autrement, deviendrait presque impossible, surtout lorsque n serait très-grand.

On donnera plus loin les règles pratiques pour obtenir les

différents isomères, en n'employant pour cela que la notation symbolique généralement usitée par les chimistes; pour le moment, voyons s'il peut se trouver un autre procédé pour déterminer rigoureusement le nombre des isomères possibles d'un hydrocarbure quelconque. On pourrait se baser pour cela sur les considérations qui suivent.

On sait que deux, trois, ou plusieurs atomes de carbone, en se combinant à l'hydrogène, qui est monoatomique, ne pourront constituer une molécule stable, qu'à la condition de perdre un certain nombre de centres d'affinité, au moyen des quels ces atomes se lient entre eux. Or, dans la série C^nH^{2n+2} , le nombre total de centres perdus par cette cause est $2n - 2$; mais, le carbone étant tetratomique, le nombre des atomicités perdues par chaque atome en particulier de cet élément peut varier dans les diverses molécules.

Si l'on désigne donc par u , z , y , x le nombre d'atomes de carbone, qui, dans une molécule, perdent respectivement une, deux, trois, quatre atomicités, on aura évidemment le rapport suivant

$$4x + 3y + 2z + u = 2n - 2.$$

D'un autre coté, le nombre total des atomes étant n , on aura aussi

$$x + y + z + u = n.$$

Ne connaissant point d'autres conditions qu'on puisse exprimer algébriquement, nous avons ainsi à résoudre un problème d'analyse indéterminée, et comme, par leur nature, x , y , z , u ne peuvent être négatifs ni fractionnaires, on n'aurait qu'à chercher les solutions entières et positives, qui remplissent les conditions ci-dessus, et, à cet effet, nous aurions les méthodes connues de l'algèbre.

Mais c'est pour nous un devoir, en même temps qu'un grand plaisir, de faire connaître ici les solutions données par deux anciens élèves de la faculté de Philosophie MM. ALFREDO LISBOA, et RODRIGUES VIANNA, auxquels le problème a été proposé. Malgré la diversité des voies qu'ils ont suivies, ces jeunes savants sont arrivés tous deux aux mêmes résultats.

Par des considérations que nous sommes contraints d'omettre ici, M. LISBOA a déduit les formules suivantes, donnant le

nombre des isomères de chaque terme de la série C^nH^{2n+2} ; la première étant pour les cas où $n = 2m$, et la seconde pour ceux où $n = 2m + 1$:

$$\begin{aligned} M &= m + (m - 2) + (m - 3) + (m - 5) + (m - 6) \\ &\quad + (m - 8) + (m - 9) + \text{etc.} \\ N &= m + (m - 1) + (m - 3) + (m - 4) + (m - 6) \\ &\quad + (m - 7) + (m - 9) + \text{etc.} \end{aligned}$$

Bien entendu que, en se servant de ces formules, on doit porter le calcul jusqu'à ce qu'on arrive à un terme nul ou négatif.

En faisant application de la première formule à l'hydrocarbure C^8H^{18} , on obtient $M = 7$, résultat identique à celui qu'on avait déjà trouvé; pour l'hydrocarbure $C^{21}H^{44}$ la seconde formule donne $N = 40$.

Pour résoudre le même problème M. VIANNA a déduit les trois formules

$$\left. \begin{aligned} x &= n - (m + 2) - 2t \\ y &= 3t - [n - (m + 2)] \\ n &= (n - m) - t \end{aligned} \right\} \dots (3),$$

où t est une inconnue auxiliaire, et m est la valeur particulière que prend z , depuis $z = 0$ jusqu'à $z = n - 2$.

En n'employant, pour chacune de ces valeurs de z , que les valeurs de t comprises entre les limites

$$t < \frac{n - (m + 2)}{2}, \quad t > \frac{n - (m + 2)}{3},$$

et en introduisant les unes et les autres en (3), on obtient tout autant de solutions, et dont le nombre est celui des isomères cherchés.

Par l'application de ces formules à l'hydrocarbure C^8H^{18} , on trouve sept systèmes de valeurs, et, par conséquent, le nombre des isomères possibles de cet hydrocarbure est bien sept, et non pas six, comme on le supposait jusqu'ici.

Voyons maintenant quelle sera la forme particulière de chacun de ces isomères. Pour $n = 8$, les systèmes de valeurs, qui peuvent satisfaire aux conditions du problème, sont:

$$\begin{aligned}
 x = 2, \quad y = 0, \quad z = 0, \quad u = 6 \\
 x = 0, \quad y = 3, \quad z = 0, \quad u = 5 \\
 x = 1, \quad y = 1, \quad z = 1, \quad u = 5 \\
 x = 0, \quad y = 2, \quad z = 2, \quad u = 4 \\
 x = 1, \quad y = 0, \quad z = 3, \quad u = 4 \\
 x = 0, \quad y = 1, \quad z = 4, \quad u = 3 \\
 x = 0, \quad y = 0, \quad z = 6, \quad u = 2
 \end{aligned}$$

Or les éléments de ce cadre, traduits dans la notation ci-dessus (p. 95) reproduisent le tableau y inscrit, et par suite, donnent la forme particulière de chacun des isomères de l'hydrocarbure C^8H^{18} .

Pour $C^{21}H^{44}$ on aurait de même les quarante isomères que voici :

$x = 0, \quad y = 0, \quad z = 19, \quad u = 2$	$x = 2, \quad y = 1, \quad z = 11, \quad u = 7$
$x = 0, \quad y = 1, \quad z = 17, \quad u = 3$	$x = 2, \quad y = 2, \quad z = 9, \quad u = 8$
$x = 0, \quad y = 2, \quad z = 15, \quad u = 4$	$x = 2, \quad y = 3, \quad z = 7, \quad u = 9$
$x = 0, \quad y = 3, \quad z = 13, \quad u = 5$	$x = 2, \quad y = 4, \quad z = 5, \quad u = 10$
$x = 0, \quad y = 4, \quad z = 11, \quad u = 6$	$x = 2, \quad y = 5, \quad z = 3, \quad u = 11$
$x = 0, \quad y = 5, \quad z = 9, \quad u = 7$	$x = 2, \quad y = 6, \quad z = 1, \quad u = 12$
$x = 0, \quad y = 6, \quad z = 7, \quad u = 8$	$x = 3, \quad y = 0, \quad z = 10, \quad u = 8$
$x = 0, \quad y = 7, \quad z = 5, \quad u = 9$	$x = 3, \quad y = 1, \quad z = 8, \quad u = 9$
$x = 0, \quad y = 8, \quad z = 3, \quad u = 10$	$x = 3, \quad y = 2, \quad z = 6, \quad u = 10$
$x = 0, \quad y = 9, \quad z = 1, \quad u = 11$	$x = 3, \quad y = 3, \quad z = 4, \quad u = 11$
$x = 1, \quad y = 0, \quad z = 16, \quad u = 4$	$x = 3, \quad y = 4, \quad z = 2, \quad u = 12$
$x = 1, \quad y = 1, \quad z = 14, \quad u = 5$	$x = 3, \quad y = 5, \quad z = 0, \quad u = 13$
$x = 1, \quad y = 2, \quad z = 12, \quad u = 6$	$x = 4, \quad y = 0, \quad z = 7, \quad u = 10$
$x = 1, \quad y = 3, \quad z = 10, \quad u = 7$	$x = 4, \quad y = 1, \quad z = 5, \quad u = 11$
$x = 1, \quad y = 4, \quad z = 8, \quad u = 8$	$x = 4, \quad y = 2, \quad z = 3, \quad u = 12$
$x = 1, \quad y = 5, \quad z = 6, \quad u = 9$	$x = 4, \quad y = 3, \quad z = 1, \quad u = 13$
$x = 1, \quad y = 6, \quad z = 4, \quad u = 10$	$x = 5, \quad y = 0, \quad z = 4, \quad u = 12$
$x = 1, \quad y = 7, \quad z = 2, \quad u = 11$	$x = 5, \quad y = 1, \quad z = 2, \quad u = 13$
$x = 1, \quad y = 8, \quad z = 0, \quad u = 12$	$x = 5, \quad y = 2, \quad z = 0, \quad u = 14$
$x = 2, \quad y = 0, \quad z = 13, \quad u = 6$	$x = 6, \quad y = 0, \quad z = 1, \quad u = 14$

Les résultats obtenus par ce procédé ne diffèrent point de ceux qu'il est possible d'obtenir également à l'aide des formules symboliques, puisque ces formules, en montrant la constitution de tous les isomères théoriquement possibles, indiquent conséquemment le nombre de ces isomères.

Cependant on peut former tant de combinaisons avec les éléments de la notation chimique, surtout quand n sera très grand, qu'il paraîtra difficile, sinon tout-à-fait impossible, d'effectuer toutes ces combinaisons, et plus encore de s'assurer de ce qu'on l'a fait. Pour faire disparaître cette difficulté, on aura donc en vue les règles suivantes :

On met d'abord tous les symboles en ligne horizontale, formant une chaîne ouverte unique (1.^{er} isomère).

On conserve en ligne horizontal $n - 1$ symboles, et on lie le symbole restant à l'un quelconque des $n - 3$ atomes moyens, en formant ainsi une chaîne latérale d'un seul atome (2.^e isomère).

On détache ensuite un seconde atome de la chaîne horizontale, et on l'unit à un atome différent des $n - 4$ intermédiaires, de manière à former deux chaînes latérales (3.^e isomère).

Cela fait, on met sur un seul des atomes moyens les deux atomes détachés de la chaîne horizontale (4.^e isomère), etc.

En général : On détache successivement de la chaîne horizontale 1, 2, 3, 4, . . . p symboles, et on les distribue par les lieux vides des $n - (2 + 1)$, $n - (2 + 2)$, $n - (2 + 3)$ $n - (2 + p)$ atomes intermédiaires. Pour faire cette distribution il faut considérer les cas suivants :

$$1.^e \quad p < \frac{n-2}{2}$$

On lie chacun des atomes soustraits à la chaîne horizontale à chacun des atomes moyens, à commencer par la gauche. On transporte ensuite le dernier de ces atomes ainsi liés (celui de droite) dans le lieu resté vide de l'atome moyen à gauche, et ainsi de suite, de façon que l'on augmente successivement d'une unité le nombre des atomes qui perdent quatre centres d'affinité, et on diminue de deux unités le nombre de ceux qui n'en

perdent que trois, jusqu'à ce que celui-ci se réduit enfin à zéro, ou à un, selon que p sera paire ou impaire.

$$2.^e \quad p > \frac{n-2}{2}, \text{ et } p < \frac{2(n-2)}{3}.$$

On colloque, un à un, $\frac{n-2}{2}$ des p atomes, détachés de la chaîne horizontale, sur l'un des centres vides de tous les atomes moyens, et avec les restants atomes on remplit, à partir de la gauche vers la droite, autant de centres encore libres de ces mêmes atomes moyens; cela fait, on continue comme dans le cas précédent.

$$3.^e \quad p = \frac{2(n-2)}{3}.$$

Il n'y a qu'une seule combinaison: tous les centres libres des atomes moyens sont saturés par autant d'atomes soustraits à la chaîne principale. Dans ce cas, $[n - (2 + p)]$ atomes perdent chacun quatre centres d'affinité, et les $(p + 2)$ atomes restants n'en perdent qu'un seul.

Nous aurons, donc, comme cela devrait être, et d'après la notation symbolique (p. 95).

$$[n - (2 + p)] \times 4 + (p + 2) \times 1 = 2n - 2,$$

Au-dessus de cette valeur, c'est-à-dire, quand

$$p > \frac{2}{3}(n-2),$$

on ne peut réaliser d'autres combinaisons; bien entendu, du genre de celles qu'on a considérées jusqu'ici.

En faisant application de ces règles à l'hydrocarbure C^8H^{18} , on s'apercevra facilement que les six premiers isomères (p. 94), sont inclus dans le premier des cas qu'on vient de considérer, tandis que le septième isomère est compris dans le troisième de ces cas. L'hypothèse du deuxième cas n'a pas lieu dans cet exemple, mais bien dans l'hydrocarbure C^9H^{20} , quand on y fait p égal à quatre et cinq. Du reste l'application de ces règles est trop facile pour qu'il soit nécessaire de s'y arrêter.

Pour déterminer le nombre des isomères correspondant

aux différents valeurs de n , on peut employer l'un quelconque des procédés qui viennent d'être indiqués, et, dans tous les cas, jusqu'à $n=50$, on trouvera les nombres inscrits dans le tableau suivant :

Valeurs de n	Nombre des isomères	Valeurs de n	Nombre des isomères	Valeurs de n	Nombre des isomères
1	1	18	30	35	108
2	1	19	33	36	114
3	1	20	37	37	120
4	2	21	40	38	127
5	3	22	44	39	133
6	4	23	48	40	140
7	5	24	52	41	147
8	7	25	56	42	154
9	8	26	61	43	161
10	10	27	65	44	169
11	12	28	70	45	176
12	14	29	75	46	184
13	16	30	80	47	192
14	19	31	85	48	200
15	21	32	91	49	108
16	24	33	96	50	217
17	27	34	102		

Comme le nombre des isomères, d'après la loi supposée de M. NAQUET, serait toujours $n-2$, on voit par le tableau ci-contre que cette loi s'écarte d'autant plus de la vérité que n est plus grand.

Mais, la loi énoncée par ce chimiste n'étant pas vraie, y en

aura-t-il une qui le soit? En d'autres termes, les nombres correspondant aux différentes valeurs de n forment-ils une série plus ou moins régulière, de sorte qu'on puisse facilement les déduire les uns des autres? C'est ce que le tableau qui précède ne montre pas clairement. Nous allons pourtant essayer de mettre en évidence la loi qui préside aux nombres dont il s'agit. A cette fin, dans la série de ces nombres, considérons seulement ceux qui correspondent à $n=2, 8, 14, 20$, etc., et qui s'y trouvent de six en six termes. Ces nombres, qu'on nommera ici *termes singuliers*, forment une série, comme il est facile de le constater, soumise à la loi suivante:

Un terme singulier quelconque est égal à son antécédent, augmenté de six fois le nombre qui désigne l'ordre de ce dernier:

$$T_{(p)} = T_{(p-1)} + 6(p-1) \dots \dots \dots (A)$$

Dans cette expression on pourra mettre $T_{(p-1)}$ en fonction de $T_{(p-2)}$, et ainsi successivement jusqu'au premier terme, qui est connu; nous aurons ainsi

$$\begin{aligned} T_{(p)} &= T_{(p-(p-1))} + 6 \left\{ [p - (p-1)] + [p - (p-2)] + \right. \\ &\dots \dots \dots + (p-3) + (p-2) + (p-1) \left. \right\} \\ &= 1 + 6 [1 + 2 + 3 \dots (p-3) + (p-2) + (p-1)] = \\ &= 1 + 3p(p-1) \dots \dots \dots (B) \end{aligned}$$

Les termes restants de la série générale, abstraction faite du premier, constituent une suite de progressions arithmétiques, chacune de cinq termes, et la raison desquelles est successivement la série naturelle des nombres. Comme la raison de chacune de ces progressions indique aussi l'ordre du terme singulier antérieur, on pourrait traduire également l'expression (A) par l'énoncé suivant: chaque terme singulier est égal à son antécédent, augmenté de six fois la raison de la progression arithmétique comprise entre eux.

D'autre part, chaque terme singulier étant égal aussi au

dernier de la progression qui précède, augmenté de la raison de celle qui suit, si l'on désigne par t' , t'' , t''' , t^{iv} , t^v , les termes successifs d'une progression quelconque, on pourra représenter un terme singulier par la formule suivante :

$$T_{(p)} = t^v_{(p-1)} + p. \dots\dots\dots (C)$$

Ainsi, un terme d'une progression étant donné, si l'on connaît la raison de celle-ci, et l'ordre de celui-là, on trouvera sans difficulté le terme singulier qui suit immédiatement.

Pour passer maintenant d'un terme singulier au premier terme de la progression qui le suit, on n'a qu'à ajouter à celui-là la raison de la progression qui le précède; et attendu que les raisons des progressions s'accroissent successivement d'une unité, les cinq termes de la progression qui suit immédiatement un terme singulier $T_{(p)}$, auront la forme que voici :

$$\left. \begin{aligned} t'_{(p)} &= T_{(p)} + (p - 1) \\ t''_{(p)} &= T_{(p)} + 2p - 1 \\ t'''_{(p)} &= T_{(p)} + 3p - 1 \\ t^{iv}_{(p)} &= T_{(p)} + 4p - 1 \\ t^v_{(p)} &= T_{(p)} + 5p - 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (D)$$

Les formules (A), (B), (C), (D) expriment la loi que nous cherchions, et que, en conclusion, on peut résumer dans les termes suivants :

Les nombres des isomères forment une série générale, composée par une suite de termes, dits singuliers, suivis chacun d'une progression arithmétique de cinq termes.

La raison de ces progressions est successivement la série naturelle des nombres.

Chaque terme singulier est égal à son antécédent augmenté de six fois la raison de la progression comprise entre ces deux termes; et il est égal, d'ailleurs, au dernier terme de la progression antérieure augmenté de la raison de la progression suivante.

Enfin, le premier terme de chaque progression est égal au

terme singulier antécédant, augmenté de la raison de la progression qui le précède (1).

Cette loi, dont certes la chimie expérimentale aura très peu à profiter, mérite néanmoins d'être enregistrée, non seulement à cause des curieux rapports qu'elle met en évidence, mais encore par ce qu'elle nous fournit le moyen de déterminer facilement le nombre des isomères possibles de tous les hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} .

Nous avons vu que la série de ces nombres, à partir de $n=2$, est divisée en groupes de six termes, chaque groupe commençant par un terme singulier et terminant au dernier d'une progression arithmétique. Si l'on retranche maintenant les deux premiers termes de la série, celle-ci restera encore divisée en groupes de six termes, avec la seule différence de ce que chacun de ces groupes commencera par le premier terme d'une progression, et terminera en un terme singulier.

Cela n'altère point la loi établie; seulement l'expression (A), dans le cas que nous considérons, prendra la forme

$$T_{(p)} = T_{(p-1)} + 6p \dots \dots \dots (A')$$

En effet, dans ce cas, l'ordre des termes singuliers diminue d'une unité, mais, chacun de ces termes conservant la même valeur, l'expression (A) doit être changée en

$$T_{(p-1)} = T_{(p-2)} + 6(p-1)$$

laquelle se convertit en (A'), en mettant $p+1$ en lieu de p .

Par des considérations analogues, on aurait aussi

(1) Pour rattacher les unes aux autres les progressions arithmétiques, on pourrait avoir recours à l'artifice suivant. Enlevons à la série générale tous les termes singuliers, et mettons, à leur place, des nombres qui soient respectivement les sixièmes termes des progressions antérieures: ces nombres seraient en même temps les premiers termes des progressions suivantes, supposées avoir ainsi un terme de plus. De cette manière on pourrait concevoir la série générale comme composée d'une suite de progressions, dont les premiers et les derniers termes se superposeraient, de sorte que pour passer du cinquième terme d'une progression au premier de la suivante, on n'aurait qu'à ajouter à celui-là la somme des raisons des deux progressions.

$$\begin{aligned}
 T_{(p)} &= T_{(p-(p-1))} + 6[(p-(p-2)) + (p-(p-3)) + \dots \\
 &\quad + (p-2) + (p-1) + p] = \\
 &= 7 + 6[2 + 3 + 4 \dots + (p-1) + p] = \\
 &= 7 + 3(p+2)(p-1) \dots \dots \dots (B)
 \end{aligned}$$

De même (C) doit se transformer en

$$T_{(p-1)} = T_{(p-1)} + p,$$

et, changeant également p en $p+1$, on aura

$$T_{(p)} = T_{(p)} + p + 1 \dots \dots \dots (C)$$

Enfin, attendu que le nombre qui maintenant indique l'ordre des termes singuliers exprime aussi l'ordre des progressions, et la raison de celles-ci, les formules (D) se convertissent en

$$\left. \begin{aligned}
 &= T_{(p)} + p \\
 T' &= T_{(p)} + 2p + 1 \\
 T'' &= T_{(p)} + 3p + 2 \\
 T''' &= T_{(p)} + 4p + 3 \\
 T'''' &= T_{(p)} + 5p + 4
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (D)$$

Ce second système de formules, qu'il serait facile de traduire en langage, exprime également la loi établie; et il est préférable au premier, malgré l'exclusion des deux premiers termes de la série, à cause de la symétrie de ses résultats quand on s'en sert pour la détermination du nombre des isomères.

Comme, dans ce cas, chaque groupe comprend d'abord les cinq termes d'une progression et ensuite un terme singulier, il s'ensuit que le quotient $\frac{n-2}{5}$ indiquera le nombre des groupes contenus dans la série jusqu'au terme correspondant à n . Si la division se fait sans reste, il y aura un nombre exact

de groupes jusqu'à ce terme, qui, par suite, sera un terme singulier. Le quotient indiquera l'ordre de celui-ci, et la formule (B') en donnera la valeur.

Exemple: $n = 26$

$$\frac{26 - 2}{6} = 4$$

et, par conséquent,

$$T_{(4)} = 7 + 3(4 + 2)(4 - 1) = 61.$$

L'hydrocarbure $C^{26}H^{54}$ peut avoir donc soixante et un isomères.

En général, $n - 2 = 6 \times q + r$. Si $r = 0$, le terme cherché est singulier. Si $r = 1, 2, 3, 4, 5$, le terme correspondant à n sera le 1^{er}, 2^e, 3^e, 4^e, 5^e terme de la progression qui vient immédiatement après le terme singulier de l'ordre q , et dont la raison sera $q + 1$.

Soit, par exemple, $n = 28$

$$28 - 2 = 6 \times 4 + 2.$$

Le nombre cherché sera donc le deuxième terme de la cinquième progression, et les formules (D') et (B') donnent, pour ce cas,

$$\begin{aligned} t'' &= T_{(4)} + 2 \times 4 + 1 = \\ &= 7 + 3(4 + 2)(4 - 1) + 9 = 70. \end{aligned}$$

Pour $n = 49$, on a

$$49 - 2 = 6 \times 7 + 5.$$

Le nombre correspondant à n est donc

$$\begin{aligned} t^v &= T_{(7)} + 5 \times 7 + 4 = \\ &= 7 + 3(7 + 2)(7 - 1) + 39 = 208. \end{aligned}$$

Après avoir montré les intéressants rapports renfermés dans la nouvelle loi, et son application à la recherche du nombre des isomères, nous laissons aux mathématiciens la tâche d'en démontrer toute la généralité. Pour les chimistes il ne faut

pas aller plus loin; et ils n'auront même pas grand tort, s'ils jugent trop en dehors de l'expérience ce qui vient d'être exposé dans cette note.

Sur les relations qui existent entre les solutions et les préparations solides de l'eau d'oxygénée

PAR LE

DR. ARTHUR MARCUSE

L'emploi multiple du peroxyde d'hydrogène en pharmacie a fait que l'on a attaché une importance spéciale à la préparation de solutions d'eau oxygénée pures et constantes de concentration quelconque. Aujourd'hui on a réussi à préparer des produits qui, sous ce rapport, sont parfaits.

Mais les avantages préconisés, en général, pour l'emploi des préparations solides sur les produits liquides usités en pharmacie, ont provoqué l'exécution d'essais pour amener également l'eau oxygénée sous forme solide, facile à distribuer en pharmacie.

L'eau oxygénée, telle quelle et non diluée, est liquide. Il est vrai que par la congélation on peut le transformer en un corps solide; mais cette eau oxygénée solide fond dès la température de -2° ⁽¹⁾, de telle sorte que par ce point de fusion bas on ne peut pas de prime abord songer à l'emploi technique de l'eau oxygénée solide.

Un autre moyen pour amener l'eau oxygénée sous forme solide semblait être donné par la nature acide de l'eau oxygénée, car ce produit forme des composés solides avec le sodium, le magnésium et le zinc. Ce sont surtout les *peroxydes de magnésium et de zinc* qui, même pour des buts spéciaux, agissent spécifiquement comme corps solides cédant de l'oxygène.

(1) STÄDEL, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. 15, p. 642.

Cependant ces sels ne renferment pas l'eau oxygénée telle quelle, car pour l'obtenir il faut ajouter un acide, qui forme le sel métallique correspondant de l'acide et qui met l'eau oxygénée en liberté. Dans la série des peroxydes on peut également compter le *perborate de soude* qui est très employé. Mais ici aussi il faut qu'il y ait, par addition d'acide, une double transformation et une mise en liberté d'eau oxygénée et le "*Perge-nol*," qui repose sur ce principe renferme pour ce, dans son mélange, de l'acide tartrique.

De cette façon on ne pouvait pas obtenir des préparations solides d'eau oxygénée renfermant l'eau oxygénée telle quelle.

Alors on expérimenta une série d'autres composés peroxydés. Ce sont les *peracides* ou *persels d'acides* anorganiques et organiques, tel que, par exemple, le persulfate de potasse. Très souvent on prépare ces composés à l'aide de l'eau oxygénée; mais l'eau oxygénée n'y est plus renfermée sous forme typique, car la capacité de réaction connue, que l'eau oxygénée présente avec le permanganate de potasse et qui est même employée pour le dosage de l'eau oxygénée, ne donne rien pour cette classe de peracides. Comme, en outre, en cédant de l'oxygène actif, les persels forment des acides libres, on ne pouvait pas *à priori* les employer en pharmacie.

La solution du problème pour obtenir des composés solides d'eau oxygénée, qui renferment ce produit tel quel groupé à un corps de réaction neutre, a progressé davantage par les travaux de MELIKOFF et PISSARJEWSKI (1). Ces expérimentateurs ont en effet trouvé, lors de la préparation du sel ammoniacal de l'eau oxygénée, que ce sel possède une teneur en eau oxygénée de cristallisation. De tels composés à *eau oxygénée de cristallisation*, qui ont été ainsi signalés, ont été ensuite observés pour d'autres composés. C'est ainsi que WIEDE (2) a obtenu un composé chromé renfermant de l'eau oxygénée de cristallisation et que WILLSTÄTER (3) a préparé toute une série de corps typiques renfermant de l'eau oxygénée de cristallisation, tels que, par exemple, le sulfate de soude et le sulfate d'ammoniaque. Le com-

(1) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. 30, p. 3144; t. 31, p. 152, 446, 953.

(2) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. 31, p. 516; t. 32, p. 378.

(3) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, t. 36, p. 1828.

posée à eau oxygénée de cristallisation de MELIKOFF et PISSAR-JEWSKI était si instable, qu'il ne se conservait qu'au froid; les composés de WILLÄSTTER ⁽¹⁾ avaient, il est vrai, une plus grande stabilité; cependant à la longue leur teneur en eau oxygénée de cristallisation n'était pas assez constante, pour que l'on puisse employer ces produits pour des besoins techniques.

Cependant dans les derniers temps on a réussi à amener les composés à eau oxygénée de cristallisation sous forme stable, susceptible d'être employée, en se servant de l'eau oxygénée à l'urée. Dans ce produit, l'eau oxygénée est emmagasinée comme dans une solution aqueuse; ce n'est pas un substitut de l'eau oxygénée, car l'eau oxygénée y est renfermée telle quelle, ainsi que cela résulte de toutes les réactions. C'est ainsi que par l'éther on peut en extraire l'eau oxygénée, aussi facilement que de n'importe quelle solution aqueuse d'eau oxygénée. La démonstration de qualité, montrant que l'eau oxygénée n'est qu'emmagasinée dans le produit solide, résulte également d'un essai qualitatif, car en chauffant le produit au bain-marie dans le vide l'eau oxygénée distille. Le composé d'eau oxygénée en question rappelle le salicylide-chloroforme ⁽²⁾ solide; dans ce dernier corps le chloroforme est à un état de combinaison si léger, que l'on peut le séparer par distillation en chauffant simplement, réaction qui, ainsi qu'on le sait, est employée techniquement pour la préparation de chloroforme pur.

De tels composés d'eau oxygénée et de l'urée ont été lancés dans le commerce par diverses fabriques et en particulier par les fabriques de matières colorantes ci-devant Friedrich Bayer und Co. sous le nom d'"Ortizon", par E. Merck sous le nom de "Perhydrit", et par Richter sous le nom d'"Hyperol",.

A l'analyse ces produits ont été reconnus comme identiques au point de vue de la teneur en eau oxygénée; ce n'est que l'Ortizon qui par rapport aux autres produits montre une teneur plus faible.

Ortizon: sur 0,1202 on consomme 22,5 cm.³ de solution

⁽¹⁾ *Journal russ. phys. Ges.*, t. 40, p. 376.

⁽²⁾ Voir BERTHELOT et JUNGFLAISCH, *Traité élémentaire de chimie organique*, 4.^e édition, Paris, 1908, t. I, p. 93 et t. II, p. 342 (*Note du trad.*).

décinormale de permanganate de potasse. 31,8 % d'eau oxygénée.

Perhydrit: en opérant sur 0,1125 on consomme 23,4 cm.³ de solution décimormale de permanganate de potasse. 35,8 % d'eau oxygénée.

Analyse de contrôle: sur 0,1065 on consomme 22,3 cm.³ de solution décimormale de permanganate de potasse. 35,6 % d'eau oxygénée.

Hyperol: sur 0,1155 on consomme 24 cm.³ de solution décimormale de permanganate de potasse. 35,3 % d'eau oxygénée.

Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, on peut facilement extraire par lavage à l'éther sec toute l'eau oxygénée contenue dans la préparation à l'urée. Pour ce on emploie de la façon la plus convenable le produit finement pulvérisé et on l'agite de façon réitérée avec de l'éther absolu. Sa solution éthérée est filtrée, agitée avec de l'eau et de l'acide sulfurique dilué et titré au permanganate de potasse. C'est ainsi que l'on arrive à extraire du produit composé, Perhydrit, tout l'eau oxygénée, tandis que le résidu sec extrait à l'éther ne renferme plus d'eau oxygénée.

Le présence d'eau oxygénée libre dans le produit solide a également pu être reconnue de façon typique par la réaction à l'iodure de potassium. Ici, comme dans une solution aqueuse d'eau oxygénée correspondante, de l'oxygène est mis en liberté et il y a production d'une forte mousse.

Toute la manière d'être des produits solides et de leurs réactions montre, donc, une concordance parfaite avec les solutions aqueuses d'eau oxygénée; aussi peut-on considérer les produits solides dont il vient d'être question comme ayant la même valeur que les solutions aqueuses. Il semble donc que l'on a obtenu avec succès un résultat définitif dans les efforts pour ramener l'eau oxygénée sous une forme solide susceptible d'être dosée (1).

(1) Este artigo foi publicado n'uma revista alemã, de que esperamos dar o titulo, que no momento não temos presente.

As barreiras (ou depositos de kaolino) dos concelhos da Feira e Ovar

PELO ENGENHEIRO

V. SOUSA-BRANDÃO

... Seja-nos permittido fallar de passagem do kaolino que occorre n'esta região e constitue um elemento importante de riqueza, pois é com elle que se fabrica a porcellana fina na manufactura da Vista Alegre, perto da cidade de Aveiro.

Esta manufactura tem extrahido o kaolino successivamente em diversos pontos dos concelhos da Feira e de Ovar, á maneira que as bolsadas se vão esgotando umas atraz das outras.

Em 1903 a *barreira* de que a Vista Alegre se fornecia estava situada em Fijô de Teobalde, da freguezia de Souto (Feira), um pouco a O. da igreja parochial. Estava em exploração havia pouco mais de dois annos, desde que tinha sido abandonada a barreira precedente, em Valle Rico (¹), por ter acabado n'esta o kaolino utilisavel. A de Teobalde formava a este tempo uma excavação de cerca de 10 m. de profundidade e de uns 20 m. de dimensão superficial media. A capa de terra que recobria o kaolino era pouco espessa, de 30 cm. appproximadamente. Seguia-se-lhe um kaolino, muito arenoso (misturado com quartzo fino) na parte superior, cada vez mais puro para baixo. N'um banco em via de exploração, a um dos dois lados fronteiros mais compridos da excavação, a parede conservava ainda visivel, em parte, a estructura granitica, os feldspatos rosados com os seus traços de lascado, comquanto já essencialmente transformados em kaolino e desfazendo-se na mão, o quartzo. etc. Este banco estava talvez 3 m. abaixo da superficie do solo. Do lado fronteiro, no fundo da excavação, encontrava-se o kaolino mais puro, fortemente ensopado com agua, que surdia em tal quantidade n'este nivel de profundidade maxima então attin-gido, que era necessario eleva-la por meio de bombas. O banco

(¹) O descobridor d'esta barreira foi um oleiro da fabrica da Vista Alegre. — Veja-se o artigo do Visconde de Valle Maior n'esta *Revista*, t. v, 1909, p. 255. — (*Nota da Red.*).

de' kaolino fortemente arenoso do nivel superior de trabalho trazia este misturado com uma substancia negra, que o encarregado da extracção chamava carvão, e que era necessario affastar por escolha á mão. Esta substancia negra, que tambem acompanha o quartzo, em veios bastante inclinados em parte, bem patentes nas paredes verticaes em kaolino, não é mais do que a turmalina.

Não foi possivel ao auctor obter exemplares da rocha mãe do kaolino, inalterada.

Como a extracção é suspensa, em cada bolsada, logo que a qualidade do kaolino não consente que elle seja utilizado na fabricacção da porcellana, o abandono das barreiras tem sempre lugar com uma rocha meio kaolinizada á vista, de que não é facil deduzir com segurança os caracteres essenciaes da rocha fresca. N'uma excavação pouco profunda, que se encontrava na proximidade da bolsada em exploração ao tempo, estava a descoberto um kaolino muito impuro, arenoso e micaceo.

Em 1904 a fabrica da Vista Alegre abastecia-se já de uma bolsada em Vallega (concelho de Ovar), e mais tarde passou para a freguezia de S. Vicente, do mesmo concelho, mas muito mais affastada da villa de Ovar.

Nenhuma duvida pôde subsistir sobre as rochas productoras d'este kaolino industrial: são as intrusões eruptivas, e sobretudo as feldspatocratas, entre as quaes avultam naturalmente as pegmatites propriamente ditas, a que vem frequentemente associada turmalina em concentrações mais ou menos volumosas, independente de alguma pertencente ao tecido da rocha.

A kaolinisação parece ser aqui um phenomeno de alteracção subatmospherica, e de fórma alguma resultado de exhalacções da profundidade, como se tem postulado para outras occorrencias (estrangeiras). Sobretudo as aguas de infiltração, carregadas de anhydrido carbonico e oxygenio, que ficam ensoquando por largo tempo depois das chuvas o schisto circumvisinho, constituem o agente da kaolinisação.

Por isso, decerto, as bolsadas só se encontram em terreno raso, onde a massa intrusiva está nivelada com os schistos encaixantes, e nunca em massas graniticas elevadas sobre a superficie do solo, constituído pelos schistos envolventes. d'onde a

humidade retida não poderia ir attacal-as persistentemente, acabando por reduzir os seus feldspatos a kaolino.

Com effeito, nunca o auctor observou kaolinisação geral nas *grandes* cabeças graníticas, nem nos flões pegmatíticos fortemente alevantados e despídos, em volta, da rocha schistosa atravessada; mas verificou, em troca, em trincheiras que cortavam chaminés graníticas mais ou menos possantes, ladeadas de schistos (por exemplo, em Travanca), uma kaolinisação intensa da massa eruptiva feldspática (1).

Les nouvelles usines électrolytiques pour alcalis à Niagara Falls

A la dernière réunion de la section de New-York de la "Society of Chemical Industry", le Dr. L. H. BAEKELAND a donné lecture d'un mémoire sur la *cellule* TOWNSEND.

Il a donné le résultat du travail pratique que la cellule a fourni, durant une opération continue s'étendant sur $1 \frac{1}{2}$ an, dans une grande usine consommant 1000 chevaux-vap. Cela a été le premier compte-rendu qui a été fait publiquement sur le sujet et nous sommes contents de pouvoir indiquer à nos lecteurs quelques unes des déclarations faites par le Dr. BAEKELAND.

Le conférencier commença par rappeler la page 23 du volume I. de l'"*Electrochemical Industry*", où, dès 1902, C. P. TOWNSEND avait indiqué de façon magistrale les principes théoriques et les problèmes qui se rattachent à la production électrolytique des alcalis et du chlore. Consistant avec sa théorie, TOWNSEND a trouvé la solution du problème de la cellule à diaphragme d'une façon entièrement nouvelle. Beaucoup de personnes pensent que les échecs des cellules à diaphragmes sont dûs à une trop rapide détérioration du diaphragme, et, dans divers pays, on a pris de nombreux brevets en vue d'améliorer la construction de ce diaphragme.

Quelques inventeurs allèrent jusqu'à se passer entière-

(1) Da memoria intitulada — «A faixa occidental das phyllites porphyroblasticas do Precambriço do districto de Aveiro», inserta nas «Comunicações da comissão do serviço geológico de Portugal», t. x, 1914, p. 102-104.

ment des diaphragmes; c'est le cas, par exemple, de la cellule à gravité où l' "anolyte," et le "catholyte," sont maintenus séparés par des différences de densité.

Dans d'autres cas des métaux liquides, tels que du mercure ou du plomb fondu, servent de cathodes, de telle sorte que le sodium métallique mis en liberté arrive à former un alliage ou un amalgame.

Le but principal des cellules électrolytiques est d'agir contre la tendance à la recombinaison de l'hydrate d'alcali, libéré à la cathode, avec le chlore, mis en liberté à l'anode. C'est la diffusion qui rend possible cette recombinaison; aussi, pour ce motif, tout ce qui restreindra la diffusion retardera aussi la recombinaison.

La recombinaison ne signifie pas seulement une perte d'énergie en permettant à une partie des produits de valeur, mis en liberté par l'électrolyse, de se recombinaison; elle signifie bien autre chose encore.

Chaque fois que le chlore agit sur un hydrate d'alcali, il se forme un mélange de chlorure alcalin et d'hypochlorite, ou même, de chlorate d'alcali. Ces deux derniers composés oxygénés sont décidément nuisibles; à leur tour ils sont décomposés par le courant électrique et, par une réaction d'oxydation, ils provoquent la désagrégation des anodes de graphite.

C'est ce qui explique la corrosion rapide des anodes en graphite de certaines cellules électrolytiques.

De fréquentes analyses du liquide de l'anode montreront la présence de grandes quantités d'hypochlorite et de chlorate dans les cellules qui sont mal opérées. Le Dr. BAEKELAND avait déjà mentionné que la présence d'une grande quantité d'hypochlorite ou de chlorate dans le liquide de l'anode était une indication directe d'un travail effectif à bas ampères et d'une rapide détérioration des anodes.

Il avait indiqué, de plus, que beaucoup d'inventeurs de cellules électrolytiques n'ont donné que peu d'attention aux principes suivants:

1. — Le taux de diffusion entre l'anolyte et le catholyte est une fonction de la concentration des solutions en diffusion;

2. — La quantité de diffusion est une fonction du temps pendant lequel les solutions données sont en contact;

3. — L'hydroxyde alcalin, en contact avec la cathode, prend part à l'électrolyse et les ions hydroxylés libérés ont une tendance à émigrer vers l'anode, où ils agissent de façon oxydante.

Pour ces raisons, des cellules à gravité, travaillant avec des ampères en nombre suffisant, donnent forcément une liqueur caustique faible.

Parmi les nombreuses tentatives qui ont été faites pour réduire au minimum la recombinaison, le Dr. BAEKELAND mentionne les méthodes dans lesquelles l'hydrate de soude mis en liberté est transformé en composés moins solubles, ou chimiquement moins actifs; comme, par exemple, en soumettant le liquide cathodique à l'action de l'acide carbonique, qui transforme l'hydrate alcalin en carbonate ou en bicarbonate de soude. Il considère cette transformation comme un pas en arrière au point de vue commercial, car elle transforme de l'alcali caustique à prix élevé en carbonate à prix bas.

Il insiste beaucoup sur le fait que les cellules, qu'il s'agisse des cellules à diaphragme ou à gravité, ou encore des cellules à cathode de métal liquide, ne doivent pas simplement indiquer un rendement favorable. Quelque élevé que soit ce dernier, il ne représente que partiellement les qualités d'une bonne cellule commerciale. Même si une cellule présente un rendement maximum, elle peut être une impossibilité commerciale, si la cellule est trop délicate pour pouvoir être manœuvrée par des hommes à habileté moyenne, où si le coût d'entretien et de réparation est trop élevé, ou encore si le prix initial de l'installation des cellules est exorbitant.

Le conférencier montra que beaucoup d'erreurs ont été commises par des experts, très qualifiés comme savants, mais qui n'attachaient que peu d'importance au côté commercial d'une nouvelle cellule, qui négligeaient ces questions et qui avaient ainsi une opinion trop optimiste. Au lieu de déterminer combien une cellule est avantageuse dans les meilleures des conditions, ils auraient dû s'efforcer de déterminer à quelles conditions extrêmes une cellule peut résister; c'est pour cela que certains experts n'ont pas reconnu les points faibles qui plus tard ont donné lieu à des échecs commerciaux.

TOWNSEND contrebalance la diffusion et la recombinaison des cathions et des anions en enlevant automatiquement chaque

goutte de liqueur cathodique dès qu'elle paraît, et en l'entourant d'un liquide "inactif chimiquement et ne s'y mélangeant pas physiquement". C'est le kérosène qui est le liquide employé en pratique.

La conférence fut illustrée par des projections. Il y eut, entre autres un diagramme d'une section verticale de la cellule TOWNSEND (figure 1). L'espace anodique est renfermé entre

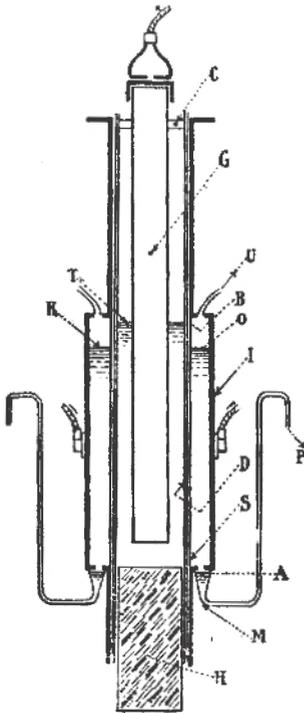


Figure 1 — Section verticale d'une cellule TOWNSEND

un couvercle (C), deux diaphragmes verticaux (D), un corps non conducteur (H) ayant la forme d'un large U (et dont on ne voit dans le diagramme que la section de la partie inférieure); des anodes en graphite (G) passent à travers le couvercle de la cellule et les bouts du haut, qui avancent, sont reliés à l'aide d'appuis au générateur électrique; les diaphragmes sont en contact intime avec des plaques cathodiques en fer perforé (S). Ces dernières sont fixées à deux côtés en fer (I), qui, au milieu, sont bombés vers l'extérieur, ce que l'on appelle le compartiment de la cathode. L'espace anodique renferme une solution saline saturée (T), tandis que le compartiment de la cathode renferme de l'huile de kérosène (K). Par suite de la différence dans le poids spécifique des deux liquides, il y a une pression hydrostatique que va du compartiment de l'anode vers celui de la cathode. Même si le niveau des

deux liquides est le même, la saumure du compartiment de l'anode a une tendance à passer à travers le diaphragme et à couler dans le kérosène. Si le courant est établi, la saumure qui filtre devient liquide cathodique et est chargée d'hydrate caustique. La teneur en alcali caustique augmente avec le nombre des ampères qui sont envoyés à travers la cellule. De plus, chaque goutte de liquide, aussitôt qu'elle traverse le diaphragme, à travers

les perforations de la plaque de l'anode, prend une forme globulaire par suite d'un phénomène capillaire produit au contact de l'huile de kérosène. Ceci provoque une séparation rapide du liquide aqueux, de telle sorte que chaque goutte, aussitôt qu'elle se forme, se sépare très rapidement, va au fond de la matière huileuse et s'accumule dans une petite poche caustique (A). Ceci la met absolument en dehors de la zone des actions chimiques ou physiques qui pourraient se produire. Un tube P à "cou d'oie," soutire ce liquide de l'huile qui surnage, et évite ainsi son accumulation au-delà de certaines quantités désirées. L'entrée et la sortie de la saumure dans le compartiment de l'anode sont réglées de manière à produire un niveau constant. Par une simple disposition, qui sera décrite plus loin, ce niveau peut être augmenté ou diminué à volonté et contrôle ainsi la pression hydrostatique à l'intérieur du compartiment de l'anode. On a ainsi un moyen simple pour augmenter le taux de la filtration et pour obtenir une liqueur alcaline forte ou faible, en rapport avec la densité du courant électrique.

Bref, c'est la disposition d'après laquelle cette ingénieuse cellule a été conçue par M. C. P. TOWNSEND, en collaboration avec M. ELMER A. SPERRY, qui a largement contribué aux détails de la construction de l'appareil.

Le Dr. BAEKELAND a également mentionné qu'aussitôt que les cellules furent soumises à de longs essais pratiques bien des améliorations se présentèrent d'elles mêmes. Il trouva bon de modifier quelques-uns des détails mécaniques de façon à les rendre plus appropriés à une opération régulière sur une grande échelle. Cependant l'idée originale de la cellule de TOWNSEND fut respectée.

On présenta des photographies de cellules qui avaient été en opération continue depuis le début de 1906, par séries de 64 cellules, chacune d'elles fonctionnant à 2000-2300 ampères. On construit actuellement de nouvelles cellules qui pourront supporter 4000 ampères.

Ces cellules sont opérées par une densité de courant extrêmement élevée: environ 1 ampère par pouce carré de surface d'anode.

Les cellules ont environ 8 pieds de long, 3 pieds de haut et 12 pouces de large. Elles se composent d'un corps non con-

ducteur en forme d'U et en béton; sur ce corps s'appuient deux plaques en fer latérales qui sont bombées au milieu et qui sont munies de bords plats. À l'intérieur ces plaques portent une lame cathodique perforée sur laquelle s'appuie le diaphragme qui sera décrit plus loin. Une gârcette en caoutchouc permet d'obtenir un joint serré quand les plaques latérales sont appliquées contre le corps en béton. Pour ce, de solides crampons en acier tiennent rigidement tout le système. En enlevant quelques crampons, on peut ouvrir la cellule et l'inspecter de tout part; pour remettre en état il ne faut que fort peu de temps.

En vue de maintenir à un niveau constant le liquide de l'anode, le corps en forme d'U est muni d'un système de canaux en poterie qui sont fixés à l'intérieur du béton (figure 2).

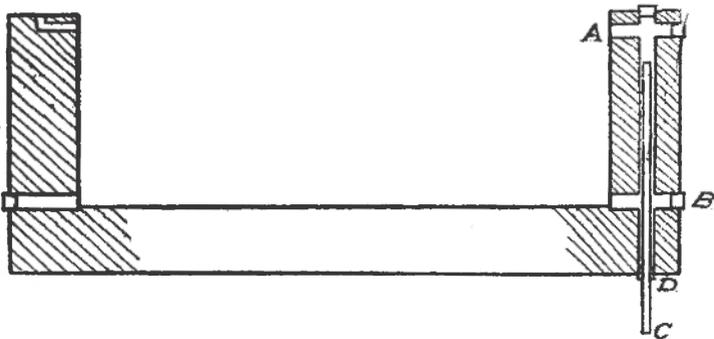


Figure 2 — Canaux dans le corps de la cellule

Le canal transversal du haut A permet la sortie des gaz, le canal du bas B est destiné à servir de trou pour le nettoyage du fond de la cellule. Un tube en verre C glisse à travers un bouchon perforé D dans le canal vertical. En mettant ce tube en mouvement par en haut et par en bas, on peut donner à l'écoulement une position variable; c'est ainsi que la hauteur du liquide peut être réglée de manière à contrôler la pression hydrostatique à l'intérieur de la chambre d'anode. En changeant simplement la position de ce tube de verre, on produit à volonté une liqueur caustique faible ou concentrée. La saumure qui s'écoule est bien plus faible quand elle quitte la cellule; aussi avant de la recharger à nouveau, il faut la renforcer. C'est ce qui sera décrit plus loin.

Une faible dépression au fond des plaques de fer latérales donne naissance à une poche caustique où le liquide de la cathode s'accumule; mais le liquide accumulé ne dépasse jamais plus de quelques centimètres cubes, parce qu'il est constamment soutiré à l'aide d'un tuyau en fer pouvant être ajusté, qui transporte le liquide caustique qui se trouve au-dessous du kérosène, tout comme fonctionne le tube à "cou d'oie," de la bouteille florentine qui est classique. De cette manière le riche liquide de la cathode coule des deux côtés de la cellule en de minces courants continus, qui se réunissent dans un dispositif en forme d'entonnoir, dont le liquide est aspiré par des tuyaux dans le réservoir général de liquide caustique.

De là il va aux chaudières à évaporation, où le sel qui reste est séparé par concentration. Dans ces conditions l'ensemble de l'installation des cellules marche automatiquement et il faut fort peu de surveillance.

Il y a une faible perte en kérosène, due principalement à l'évaporation et aux pertes mécaniques, mais la perte ne dépasse pas 2 dollars par jour pour une grande installation.

Toute la construction de la cellule est telle que le prix de revient initial est très faible. D'après le Dr. BAEKELAND, le mercure des cellules à mercure représente à lui seul plusieurs fois la valeur d'une cellule complète de TOWNSEND de la même capacité; cela signifie naturellement une considérable économie dans le coût initial de l'installation et également une diminution des frais d'amortissement et d'entretien.

Les premiers diaphragmes employés dans la cellule de TOWNSEND étaient fabriqués en papier d'amiante; mais nécessitaient un maniement délicat et les dépenses de renouvellement étaient assez considérables. Pendant les 14 derniers mois toute l'installation a été opérée par des diaphragmes d'après le brevet de BAEKELAND. Ces diaphragmes se composent d'une feuille de tissu d'amiante dont les pores sont remplis par un mélange spécial d'oxyde de fer, de fibres d'amiante et d'hydroxyde de fer colloïdal. Cette dernière substance produit une sorte de ciment pour la fibre d'amiante et l'oxyde de fer; elle fonctionne un peu comme la résine ou la colle forte dans la fabrication du papier à amiante, mais elle présente un grand avantage sur les colles organiques, car elle ne devient pas gommeuse au con-

tact de l'hydrate de soude. Le mélange est appliqué à l'aide d'une brosse à la façon d'une peinture ordinaire. Chaque fois qu'un diaphragme doit être renouvelé, la surface est simplement raclée et lavée à l'eau; une nouvelle couche de peinture est appliquée, et quand cette couche est sèche, le diaphragme sert à nouveau. Ce n'est qu'à de longs intervalles que ce procédé a à être répété et il n'exige que quelques minutes. Un diaphragme peut ne pas avoir à être repeint pendant plusieurs mois. Même en se servant de saumure impure ou trouble, la peinture n'a à être appliquée qu'environ toutes les cinq semaines.

Si les cellules sont opérées avec le soin convenable, les anodes de graphite d'ACHESON durent de façon étonnante. Dans quelques expériences où les cellules ont été manipulées avec une attention spéciale, la corrosion était si faible, que de délicates raclures, faites avec la pointe d'une aiguille sur la surface des anodes, se présentaient encore nettement et n'avaient pas été modifiées après quelques mois d'opération continue. Même dans les conditions les plus défavorables, les anodes ne demandent qu'à être renouvelées partiellement au bout d'un an environ de dur service continu.

Le Dr. BAEKELAND fit ensuite la description de son brevet pour la restauration du liquide de l'anode ayant servi, ce qui est un problème de chimie appliquée assez difficile, si nous tenons compte de ce que le liquide qui quitte les cellules possède un poids spécifique de 1,18 et qu'il doit rapidement être amené à 1,2. Le liquide est chaud et renferme une quantité assez gênante de chlore gazeux; — aussi ne peut-il être en contact avec un métal quelconque; — avec toute autre matière attaquable au chlore. Pour une grande usine il faut resaturer et filtrer quotidiennement des centaines de mille de gallons de ce liquide. Le système de BAEKELAND a été en service constant depuis environ seize mois. Pour la description du procédé nous renvoyons au brevet américain n.° 844,314.

Quant aux rendements des cellules, ils ont vraiment été remarquables. Dans des essais spéciaux (figure 3) où les cellules étaient opérées dans des conditions très favorables, il a été possible d'obtenir un rendement d'ampères se rapprochant de 100 %, le voltage ne dépassant pas 3,4 à 3,6 volts; mais en

pratique ces conditions idéales sont rarement réalisées. Quand on opère simultanément sur un grand nombre de cellules, il faut souvent sacrifier le rendement à la rapidité. Mais même alors un rendement d'ampères variant entre 96 et 97 % n'était pas exceptionnel pour une charge d'environ 1 ampère par pouce carré de surface d'anode. Dans des conditions anormales défectueuses, qui furent le résultat d'une perturbation quelconque dans l'installation extérieure de la chambre à cellules, le rendement des ampères est rarement tombé au-dessous de 90 % pendant près de 1 1/2 an d'opérations.

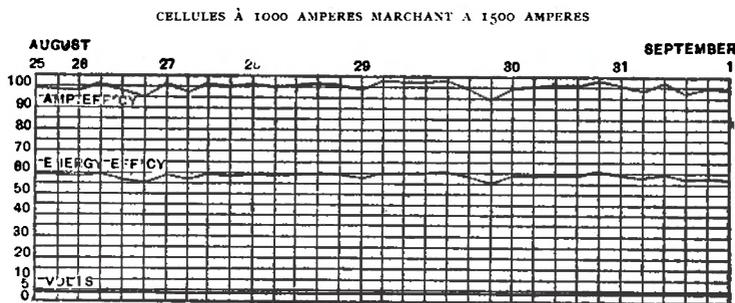


Figure 3 — Courbes de rendement

Chaque fois qu'un rendement d'ampères indique au-delà de 100 %, cela est dû à un effet d'emmagasinage, produit par du sodium accumulée sur la plaque cathodique et qui s'est détaché lui-même spasmodiquement. Les périodes qui suivant montrent une dépression correspondante et établissent ainsi une moyenne correcte.

On montra ensuite combien il est absurde de parler de rendement d'ampères ou de rendement en énergie d'une cellule électrolytique sans citer en même temps les autres facteurs, et, en particulier, sans comparer la densité de courant. Pour le montrer on présenta une courbe (figure 4) de diverses cellules travaillant avec des rendements particulièrement pauvres, mais sous une charge de 1 ampère par pouce carré. En réduisant la charge à environ 1/4 d'ampère par pouce carré (ce qui même ainsi est une densité de courant plus élevée que celle à laquelle la plupart des cellules connues ont à travailler), il a été possible d'amener le rendement des ampères à 93 %, le rendement d'énergie à 55 % et de baisser le voltage de 5 à 3,4 volts.

On a fait remarquer que la concentration du liquide acoustique produit dans la cellule de TOWNSEND peut être réglée à volonté en augmentant ou en diminuant la filtration et con-

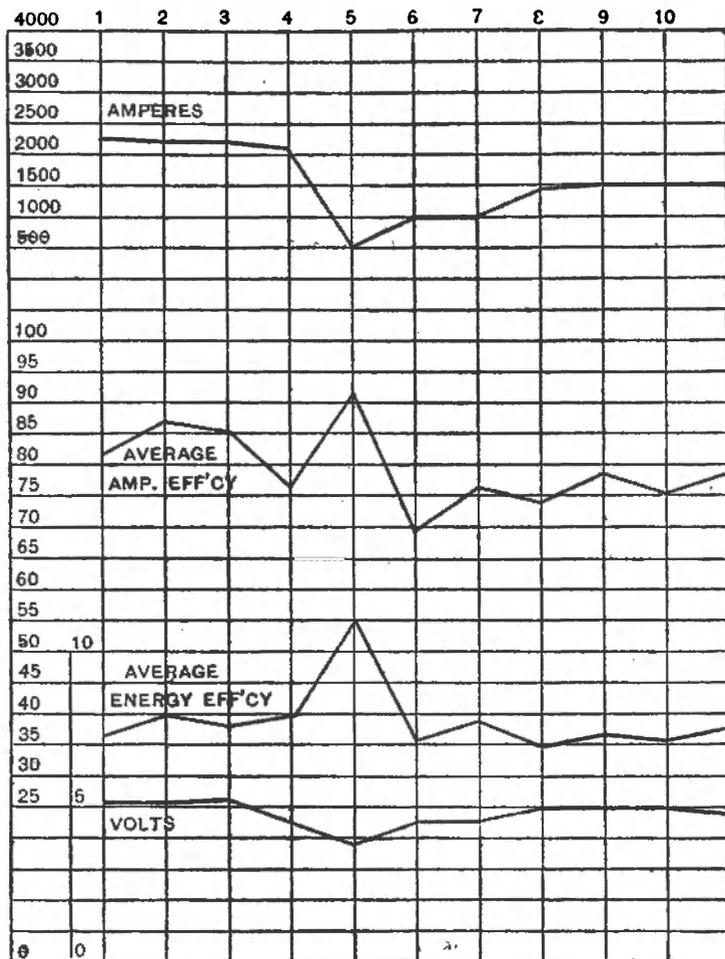


Figure 4 — Rapport entre le rendement et la densité de courant. — [Texte à l'intérieur de la figure 4: Moyenne du rendement des ampères — Moyenne du rendement de l'énergie].

formément à la force du courant. En réduisant la filtration, on peut obtenir un liquide cathodique renfermant 250 grammes ou plus de soude caustique NaOH par litre. En pratique on a

trouvé avantageux de produire un liquide renfermant environ 150 grammes de soude caustique NaOH par litre. Un tel liquide renferme donc environ 213 grammes de sel. Ce dernier est séparé par évaporation de la liqueur caustique et sert à nouveau.

L'usine do Niagara, où la cellule TOWNSEND a été en opération continue depuis le début de 1906, a produit une moyenne quotidienne de 5 tonnes de soude caustique et de 11 tonnes de produit pour blanchiment à haute teneur. En se basant sur ce qui a été effectué, l'usine va être augmentée quatre fois.

(Da "*Electrochemical and metallurgical Industry*,"
vol. v, n.º 6, June, 1907).

A radioactividade nas aguas medicinaes de fraca mineralisação

PELO PROF.

OLIVEIRA PINTO

A presença da emanção radioactiva, mais ou menos intensa, nas aguas mineraes é ponto averiguado em hydrologia.

Tem havido todavia uma exagerada preocupação nas empresas exploradoras das aguas mineraes em querer a todo o custo que as suas fontes sejam radioactivas, e mais radioactivas que qualquer outra nascente de aguas mineraes.

É a febre da radioactividade, como lhe chamou CH. MOUREU no Congresso Internacional de Hydrologia de Madrid (Out. de 1913).

Ora a verdade é que a presença da radioactividade nas aguas mineraes, bem como a do helio e outros gazes raros, deve ser considerada como um dos factores, de maior ou menor importancia, da acção therapeutica das mesmas aguas, nunca porem como factor essencial, que valorise por si só as fontes mineraes. Estas são mananciaes de composição chimica complexa, e dotadas de taes caracteres, que a chimica não chega a reproduzir artificialmente; o pharmaceutico que as compõe são os agentes naturaes; e estes na complexidade da sua acção natural teem segredos que a sciencia chimica desconhece.

Não é, pois, a radioactividade mais intensa que influe essencialmente na acção therapeutica de uma fonte mineral.

Isto, porem, que é rigorosamente exacto nas aguas mineraes de composição salina abundante e complexa, não no é nos mananciaes de fraca mineralisação. Nestes a presença da radioactividade, principalmente quando é muita intensa, explica em grande parte a efficacia medicinal das mesmas fontes. D'aqui o ser mais interessante e, para assim dizer, necessario o estudo da radioactividade de taes mananciaes.

Um dos exemplos frisantes neste particular são as aguas de Badgastein, conhecidas já na idade media pelo seu valor therapeutico. Gastein é um valle dos ultimos contrafortes dos Alpes Tirolêses, junto a Salzburg; Badgastein é a principal estação balnear, onde as celebres aguas são aproveitadas directamente da fonte; Hofgastein é outra estação, distante 8 kil., onde se utilizam canalizadas.

Ora a composição salina d'estas aguas é quasi nulla, o que tornava inexplicavel em medicina, antes da descoberta da radioactividade, a acção efficaz das mesmas aguas em muitas doencas (rheumatismo, gotta, doencas nervosas em geral, fraqueza senil...). Conta-se até uma anecdota interessante a este respeito (¹). Aconselhavam ao celebre chimico LIEBIG o uso das mesmas aguas; não queria elle acceitar o conselho. "Agua distillada tinha-a mais barata em casa,, pensava elle com certa razão. Só depois de experimentar os beneficos effeitos dos banhos se deixou convencer, e dizia então que "devia haver qualquer coisa de electrico ou magnetico n'aquellas aguas,,.

Não se enganava; alguma coisa havia... Era a radioactividade em percentagem elevada; e é realmente a este agente essencial na composição das nascentes de Gastein que se deve attribuir a efficacia medicinal das mesmas aguas.

Sem querer adiantar affirmações, que não posso scientificamente comprovar pela simples analyse da radioactividade, julgo, pelo que fica dito, ser opinião fundada a que explica pela radioactividade a acção therapeutica das aguas de Doçãos (Braga).

(¹) Veja-se o interessante artigo do Prof. Dr. H. SIEVEKING (Karlsruhe) na *Naturwissenschaften* de 23 de Maio de 1913, pag. 497.

Tambem estas teem uma mineralisação banal, pôde dizer-se nulla, se se attende aos effeitos produzidos; tambem ellas teem acção positiva medicinal . . . A que attribuir pois esta? Comprovada pela analyse, a que procedi, a radioactividade d'aquella nascente, é logico attribuir á radioactividade, como agente principal, a efficacia therapeutica das mesmas aguas.

As accendalhas pyrophoricas

POR

J. P. S.

Pelos meados do seculo passado, em 1845, um chimico austriaco, pela descoberta da variedade inoffensiva do phosphoro, ammoniacado *phosphoro vermelho*, fazia progredir e melhorar a industria das accendalhas phosphoricas, determinando o emprego d'esse phosphoro na preparação dos *phosphoros de segurança* ou *phosphoros hygienicos*, que, por terem por centro principal de fabrico a Suecia, são conhecidos tambem pelo nome de *phosphoros suecos*.

E' uma coincidencia digna de consignação ser tambem um chimico austriaco, o conhecido auctor das mangas de incandescencia, Dr. AUER DE WELSBACH que, nos primeiros annos d'este seculo, aperfeiçoasse os velhos accendedores pyrophoricos, que eram representados antes da accendalha chimica pelo fusil de pederneira, em que o attrito forte de uma placa d'aço contra a pederneira determinava a separação de uma parcella do metal, que a uma temperatura elevada ardia ao contacto do ar dando chispas luminosas, sufficientemente quentes para pegar fogo á isca ou uma mecha de algodão tornada mais combustivel por ter sido mergulhado em um banho de chromato ou azotato de chumbo, e depois secca.

O novo accendedor pyrophorico, muito mais perfeito que o anterior, só pôde ser montado depois dos estudos cuidadosos do laboratorio que conduziram ao aproveitamento das terras raras para a preparação das mangas. Como é sabido, o oxydo de thorio entra na composição usada para as mangas em proporção

muito maior que o oxydo de cerio, approximadamente 99 vezes mais. As areas de monazite, vindas do Brazil (Bahia, etc.), da Australia, da Tasmania, etc., contem muito mais oxydo de cerio do que oxydo de thorio: em media (porque a proporção é bastante variavel) cerca de 10 % de thorio; o oxydo de cerio existe na cifra de 50 % e até mais. Portanto, nas fabricas do tratamento das areias monazitiferas tendia a accumular-se o oxydo de cerio, que não era preciso.

Os primeiros ensaios tentados para lhes dar vasante, — nas fabricas de vidro e de ceramica, como mordente, nos accumuladores, e até na photographia, — não deram resultado.

AUER VON WELSBACH resolveu o problema de o aproveitar para accendedores pyrophoricos.

Desde muito se sabia que não era sómente o aço que dava chispas incandescentes por forte attrito com um corpo duro. Ha uma liga de ferro e antimonio que, friccionada pela lima, desprende muitas scintellas. O uranio, preparado no forno electrico segundo o processo de MOISSAN, gosa tambem de propriedades semelhantes (CHESNEAU, 1896), bem como o thorio, o lantano e ainda outros metaes.

Não é bastante, para os usos praticos, que se obtenham scintellas; o que é preciso é que a temperatura obtida seja sufficiente para poder incendiar os vapores inflammaveis misturados com o ar, como os que se formam na proximidade de uma pequena mecha impregnada de essencia mineral ou benzina de petroleo. Para tanto é necessaria uma temperatura de cerca de 1000°. Os metaes das terras raras são proprios para isto, porque a sua oxydação ao ar desenvolve muito calor e dá scintellas muito quentes.

O cerio é um metal pyrophorico por excellencia; basta raspa-lo com um alfinete ou com uma escova de metal para despedir schispas muito brilhantes, muito brancas e muito quentes. Mas é muito molle, e oxyda-se espontaneamente ao ar. Era, portanto, preciso faze-lo entrar n'uma liga que lhe d'esse dureza e conservação.

Foi este o problema que resolveu AUER, que encontrou n'uma liga de *ferro-cerio*, formada de $\frac{1}{3}$ de ferro e $\frac{2}{3}$ de cerio, as qualidades exigidas, dando pelo attrito com uma lima ou uma pequena roda dentada de aço chispas muito quen-

tes, e capazes de incendiar uma mistura de ar e de essencia mineral vaporizada.

As patentes de AUER são actualmente exploradas pela "*Pyrophor-Metall-Gesellschaft*," com séde em Colonia, que fornece ao mercado a liga em pequenos cylindros ou cubos. O preço de custo é 60 fr. o kg.; a venda é a 300 fr.

Outras ligas pyrophoricas se preparam hoje para o mesmo fim, como o metal *Kunheim*, liga de cerio e magnésio, fabricada pela firma Kunheim & Co, em Niederschöneweide, perto de Berlim; a liga *Cerio-manganesio*, de Kraeger (Berlim); liga de cerio e boro, etc.

A liga de AUER tem a vantagem de se gastar pouco: calculou-se que 1 g. póde servir para accender umas 5000 a 6000 vezes; sendo assim, e ficando cada g. de ferro-cerio por 60 reis, o ferir cem vezes o lume por este processo, não contando com o gasto da essencia e da torcida, que é insignificante, fica por um real.

E', em realidade, um rival temivel para as accendalhas phosphoricas, se estes dados se confirmarem.

AUER occupou-se desde 1903 das ligas de ferro-cerio para accendedores pyrophoricos de bolso. Só em 1908, cinco annos mais tarde, este artigo começou a ter voga na Allemanha e a ser preferido pelo publico, quando incidia um imposto sobre as accendalhas phosphoricas.

Existem numerosos modelos d'estes accendedores, baseados todos no principio já exposto; diferentes, porém, na fórmula, na disposição do mechanismo para produzir as scintellas, no reservatorio de benzina, etc. N'uns é a "*pedra*," que se move e vem encontrar e exercer attrito contra a "*lixa*," immovel, que é geralmente de aço; n'outros modelos é o inverso. Como a liga ferro-cerio é muito dura, a substancia da liga deve ser mais dura ainda, e é o aço endurecido que se usa.

Os accendedores d'este genero são de duas ordens: uns são accendedores de bolso; outros são accendedores para bicos de gaz.

De entre os variados modelos dos primeiros, um dos que

teem tido mais acceitação são os *accendedores* chamados *automaticos*; comprimindo um botão, levanta-se a tampa da pequena caixa, e este movimento faz girar rapidamente de alguns graus uma pequena roda dentada, que assim fere a “pedra,; as scentelhas produzidas incendeiam uma pequena mecha com benzina, que está proxima.

São muito commodos estes accendedores; mas tem o risco de se poderem incendiar accidentalmente, por pressão occasional no botão, e assim pegarem o fogo ao vestuario. Para evitar este inconveniente, diversas modificações teem sido suggeridas; e uma d’ellas consiste em que levantada a tampa por pressão sobre o botão, a roda dentada só pôde girar por esforço do possuidor.

Os apparatus pyrophoricos para accender bicos de gaz são muito variados de fórmula; são todos mais ou menos compridos, como é natural. Um dos modelos mais simples é em fórmula de tubo, em cuja extremidade está a “pedra,; a “lixa, está n’uma haste que se pôde mover-se longitudinalmente no eixo do tubo.

Estes engenhos para ferir lume são no movimento actual prohibidos, por causa dos privilegios das companhias dos phosphoros.

E’ de crer que, se o facto retarda o seu uso, um dia virá em que seja permittido como meio mais economico, mais hygienico e mais aceado de produzir fogo.

Investigações sobre o cadmio

POR

MANUEL VERES

Assistente do Instituto Superior Technico de Lisboa

O poder crystallogenico do sulfato d’ammonio foi estudado por alguns chimicos. Os Srs. LEPIERRE e LACHAUD ⁽¹⁾ e o Sr. KLOBB ⁽²⁾ descreveram assim novos saes de ferro, de nickel, de cobalto, de magnesio, de cobre, d’uranio, etc.

⁽¹⁾ *Compte rendus*, 1892.

⁽²⁾ *Compte rendus*, 1892.

A conselho do Sr. LEPIERRE submetti á mesma acção os saes de cadmio; o processo experimental seguido é semelhante ao dos authores citados.

A). $2\text{CdSO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SO}^4$. Ajunta-se ao bisulfato d'ammonio fundido a quinta parte do seu pezo de sulfato de cadmio $3\text{CdSO}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$; aquece-se; depois d'eliminar a agua, obtem-se a cerca de 300° um deposito denso, amarello a quente, branco a frio, formado de crystaes microscopicos, muito provavelmente cubicos (hemiedria tetraédrica). Para purificar o corpo, emprega-se o alcool a 85° G. L., que dissolve o bisulfato d'ammonio em excesso.

O produto secco ao ar secco, sobre o acido sulfurico, corresponde á formula $2\text{CdSO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SO}^4$.

	Achado	Calculado
SO^4	52,00	52,55
Cd	40,06	40,87
NH^4	6,50	6,57

Este sal, que não foi ainda descripto, é muito hygroscopico; por isso os crystaes arredondam-se rapidamente ao ar humido e apresentam então o aspecto de spherolitos. A sua densidade é 3,11 a 22° . É interessante lembrar que o Sr. KLOBB descreveu o sal $2\text{CuSO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SO}^4$ e o Sr. LEPIERRE $2\text{MnSO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SO}^4$. Estes saes apresentam, pois, formulas analogas á do sal de cadmio descripto, embora o cobre, o cadmio e manganese, posto que bivalentes, não pertençam á mesma familia.

B). O sal $2\text{CdSO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SO}^4$ é muito soluvel na agua; a evaporação lenta não dá o sal hydratado correspondente; mas, como nas experiencias do Sr. LEPIERRE, o sal da serie magnesica $\text{CdSO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, em bellos crystaes monoclinicas.

	Achado	Calculado
2SO^4	43,10	42,85
Am^2	8,00	8,03
Cd	24,43	25,00
$6\text{H}^2\text{O}$	24,28	24,11

Este sal já foi obtido por VON HAUER e SCHIFF ⁽¹⁾ pela

(1) MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, t. III, p. 1069.

mistura de dois saes, e por ROSE, evaporando a solução de sulfato de cadmio ammoniacal.

C). 1.º Procurando purificar o sal $2\text{CdSO}^4.\text{Am}^2\text{SO}^4$ pelo acido sulfurico concentrado e aquecido a 100° , e eliminando em seguida o acido pelo acido acetico glacial e este ultimo pelo ether anhydro, observei que o sal é atacado pelo acido sulfurico, que lhe tira o sulfato d'ammonio combinado, e deixa como residuo o sulfato de cadmio CdSO^4 anhydro, em bellos crystaes rhombicos, identicos aos que de SCHULTEN obteve tratando $3\text{CdSO}^4.8\text{H}^2\text{O}$ pelo acido sulfurico concentrado.

2.º Continuando a aquecer o sal $2\text{CdSO}^4.\text{Am}^2\text{SO}^4$ no seio do liquido, em que elle se forma, expulsa-se completamente o sulfato acido d'ammonio e obtem-se successivamente o sulfato de cadmio CdSO^4 e o oxydo de cadmio CdO (¹).

Quelques travaux de chimie et de thermochimie

PAR

M. D. TOMMASI

(RÉSUMÉ) (²)

1

Influence de diverses solutions sur la température de déshydratation de l'hydrate cuivrique humide

Voici, en résumé, les résultats obtenus par D. TOMMASI en chauffant l'hydrate cuiorique en présence de diverses solutions :

(¹) Esta nota foi publicada em francez nos *Comptes rendus* de 25 de janeiro de 1914, p. 39.

(²) Cet résumé a été fait et offert par l'auteur à cette *Revista*; nous n'avons pas le publier pendant sa vie.

Solutions	Températures de déshydratation (1)
Carbonate de sodium à 5 pour cent	50°
Chlorure de potassium à 10 pour cent	71
Hydrate de sodium à 10 pour cent	74
Eau distillée	77
Acétate de sodium à 10 pour cent	78
Sulfate de sodium à 10	79
Hydrate de sodium à 1	83
» » » à 0,5	84
Bromure de potassium à 10 pour cent	85
Chlorate de potassium (sal. saturée)	85
Iodure de potassium à 10 pour cent	86
Chlorure de calcium à 10 pour cent } L'hydrate cuivrique	reste bleu même si on le chauffe à 100°.
Sulfate de manganèse à 10 pour cent }	
Solution de sucre à 10 pour cent }	

Remarque — Il suffit, dans quelques cas, d'une trace de certains sels pour empêcher la déshydratation de l'hydrate cuivrique. Une solution, par exemple, de sulfate de manganèse à 0,3 pour cent suffit pour empêcher que l'hydrate cuivrique par de son eau (devient noir), même si on le chauffe jusqu'à 100°.

Pour plus détails voir le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1882, p. 197.

2

Dissocioscope

Cet appareil, imaginé par D. TOMMASI, se compose d'un tube en verre en forme de tube à essai scellé à la lampe vers sa partie supérieur et ayant 20 à 25 cm. de hauteur sur 3 à 4 cm. de diamètre.

Dans l'intérieur du tube se trouve suspendu, au moyen d'un fil de platine, une bande de papier de tournesol bleu imbibée d'une solution neutre de chlorure d'ammonium.

Pour faire fonctionner le dissocioscope, il suffit de le plonger dans un cylindre en verre rempli d'eau bouillante.

Le chlorure d'ammonium se dissocie aussitôt, et le papier de tournesol se colore en rouge. En plongeant ensuite le dissocioscope dans l'eau froide, la petite quantité d'ammoniaque

(1) Température à laquelle l'hydrate cuivrique de bleu qu'il était passe au noir.

dissociée se combine de nouveau à l'acide chlorydrique et le papier de tournesol redevient bleu.

Il est évident que l'on peut répéter cette expérience autant de fois qu'on le désire et obtenir toujours le même résultat.

En substituant au chlorure d'ammonium, le bromure, le sulfate, etc., le même appareil peut servir à la démonstration de la dissociation de ces différentes sels ammoniacaux.

Voir pour plus de détails: *Bulletin de la Société chimique de Paris*, de 1881, p. 545; et *Formulaire physico-chimique* par D. TOMMASI, p. 400.

3

Bichromate kali-chromique

D. TOMMASI a préparé ce composé en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans un mélange formé de deux parties d'acide azotique fumant et d'une partie de bichromate de potassium, préalablement séché et pulvérisé.

Le bichromate kali-chromique constitue une poudre amorphe d'un brun violacé, insoluble dans l'eau et les acides dilués, décomposable par la chaleur en sesquioxyde de chrome, chromate potassique et oxygène.

Voir pour plus de détails: *Comptes-rendus de l'Académie des sciences de Paris*, 1872; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1872, p. 396, etc., etc.

4

Thermochimie (Principe du travail minimum)

D. TOMMASI a découvert un nouveau principe de thermochimie: le *principe du travail minimum*, et qui peut s'énoncer ainsi:

La réaction chimique qui exigera le moins d'énergie pour être commencée se produira toujours de préférence, quelle que soit, d'ailleurs, la quantité de chaleur que cette réaction, une fois commencée, pourrait dégager ou absorber.

Pour plus de détails voir le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1899, p. 439.

**Désargentation électrolytique des plombs argentifères
par le procédé de D. Tommasi**

Le principe sur lequel est basé ce procédé consiste à électrolyser une solution d'acétate double de plomb et de sodium, et à prendre le plomb argentifère lui-même pour anode, et un disque métallique inattaquable par le bain pour cathode.

Sous l'action du courant, le plomb des anodes entre en dissolution, et se transporte, sous forme de cristaux spongieux, sur le disque en cuivre qui sert de cathode, tandis que tout l'argent contenu dans le plomb, étant insoluble dans le bain, se dépose au fond de la cuve dans un récipient perforé destiné à le recueillir.

Pour enlever le plomb spongieux, on serre les racloirs au milieu desquels tourne lentement le disque.

Le plomb qui se détache tombe dans des gouttières inclinées, qui l'amènent sur un tamis en toile métallique, où il est recueilli pour être soumis ensuite à une forte pression. Le plomb comprimé est chauffé dans un creuset et, lorsqu'il est fondu, on le coule en lingots.

Le bénéfice réalisé par le procédé D. TOMMASI est de 20 à 40 francs par tonne.

Ce procédé peut s'appliquer aussi à la fabrication du plomb spongieux à l'usage des accumulateurs de n'importe quel système et particulièrement pour les accumulateurs TOMMASI du type *Fulmen* ou *Gallium*.

Pour plus de détails voir: *Moniteur scientifique*, du Docteur QUESNEVILLE, de 1896: *Notice*, 150 p., sur les procédés électrométallurgiques, de D. TOMMASI; *Traité d'Electrometallurgie* de MINET, de BORCHERS, de BECKER, de GRAFFIGNY, etc., etc.

Thermochimie

Les relations numériques qui existent entre les données thermiques peuvent être exprimées par la loi suivante, découverte en 1882 par D. TOMMASI.

Loi de Tommasi. — *Lorsqu'un métal se substitue à un autre dans une solution saline, la quantité de chaleur dégagée*

est, pour chaque métal, toujours la même quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel.

En se basant sur cette loi D. TOMMASI est arrivé à pouvoir dresser un tableau à l'aide duquel on peut déterminer *a priori* la chaleur de formation de tous les sels solubles, minéraux et organiques.

TABLEAU DES CONSTANTES THERMIQUES DE D. TOMMASI

$$\text{Formule générale: } \Delta = \delta - \theta$$

Δ , sel dont on cherche la chaleur de formation.

δ , chaleur de formation du sel de potassium ayant le même radical acide du sel Δ .

θ , constante thermique correspondant à la base du sel Δ .

Valeurs de θ par rapport aux poids moléculaires des sels dissous

Sels d'hydrogène ou acides	61,5 cal.
» de sodium	4,6 »
» d'argent	87,4 »
» de thallium	62,3 »
» de magnésium	14,6 »
» de zinc	88,8 »
» de cadmium	105,4 »
» de manganèse	73,6 »
» de fer	101,6 »
» de nickel	108,0 »
» de cobalt	106,8 »
» de cuivre	139,0 »
» de plomb	123,2 »
» d'étain	120,4 »
» d'ammonium	28,1 »

Chaleurs de formation des principaux sels potassiques dissous

Sels	Chaleurs de formation
Chlorure de potassium	100,8 cal.
Bromure »	91,0 »
Iodure »	74,7 »
Chlorate »	96,0 »
Iodate »	96,8 »
Azotate »	96,1 »
Azotite »	91,4 »
Sulfate »	196,0 »
Sulfite »	196,1 »
Chromate »	189,2 »
Formiate »	95,7 »
Acétate »	95,6 »
Oxalate »	196,2 »

EXEMPLES

Soit à déterminer, la chaleur de formation du sulfate de cuivre dissous.

D'après la formule générale, on aurait :

$$c\text{SO}^4\text{Cu} = c\text{SO}^4\text{K}^2 - \theta\text{Cu} \quad (1)$$

$$c\text{SO}^4\text{Cu} = 196 \text{ cal.} - 139 \text{ cal.} = 57 \text{ cal.} \quad (\text{trouvé: } 56,8 \text{ cal.})$$

Pour la chaleur de formation de l'azotate de cadmium on aurait :

$$c(\text{AzO}^3)^2\text{Cd} = 2 \times c\text{AzO}^3\text{K} - \theta\text{Cd} \quad (2)$$

$$c(\text{AzO}^3)^2\text{Cd} = 2 \times 96,1 \text{ cal.} - 105,4 \text{ cal.} = 86,8 \text{ cal.} \quad (\text{trouvé: } 86,6)$$

Pour la chaleur de formation de l'acide bromhydrique on aurait :

$$c\text{BrH} = c\text{BrK} - \theta\text{H} \quad (3)$$

$$c\text{BrH} = 91 \text{ cal.} - 61,5 \text{ cal.} = 29,5 \text{ cal.} \quad (\text{trouvé: } 29,5 \text{ cal.})$$

Nous-p-ourrions, certes, multiplier ces exemples, mais cela serait tout à fait superflu. En faisant usage de la formule générale et en suivant les indications que D. TOMMASI a données, il sera facile de *contrôler*, de *déterminer* ou de *prévoir* la chaleur de formation de *tous* les sels solubles.

Pour plus de détails voir: *Manuel d'électrochimie*, par BECKER; *Traité d'électrochimie*, de MINAT; *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 857; *Traité des piles électriques*, par D. TOMMASI, p. 70; *Formulaire physico-chimique*, par D. TOMMASI, p. 350, etc., etc.

7

Hydrogène naissant

Il résulte des recherches de D. TOMMASI (1877) que si l'hydrogène à l'état naissant est doué d'une plus grande affinité qu'à l'état ordinaire, cela tient uniquement à ce que l'hydrogène, au moment où il sort d'une combinaison, se trouve accom-

(1) La lettre *c* placée devant un sel indique la chaleur de formation de ce sel, θ constante thermique du cuivre.

(2) Constante thermique de cadmium.

(3) Constante thermique de l'hydrogène.

pagné de toute la quantité de chaleur qui s'est produite pendant sa mise en liberté. Par conséquent, hydrogène naissant est synonyme de $H + \text{calories}$. Et les différences que l'on observe dans l'hydrogène provenant de diverses réactions chimiques tiennent à ce que ces réactions ne développent pas la même quantité de chaleur.

Si, l'on représente l'hydrogène naissant par cette formule $H + a$ (a désignant la chaleur dégagée par la réaction chimique qui produit l'hydrogène), on aura pour a les valeurs suivantes :

$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} + \text{Zn}$	$a = 38 \text{ cal.}$
$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} + \text{Mg}$	$a = 112 \text{ »}$
$2 \text{ ClAq.} + \text{Zn}$	$a = 34,2 \text{ »}$

Par des considérations analogues on arrive à expliquer la plus grande activité qu'ont les corps au moment où ils sortent d'une décomposition chimique ou électrolytique, c'est-à-dire, quand ils se trouvent, comme l'on disait jadis, à l'état naissant.

Pour plus de détails voir: *Traité des piles électriques*, par D. TOMMASI, p. 121; *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 105; *Formulaire physico-chimique*, par D. TOMMASI, p. 412; *Bulletin de la Société chimique de Paris; Industrie électrochimique* de BECKER, 1897, p. 65.

8

Constitution chimique de l'eau ammoniacale

D. TOMMASI, se basant sur des considérations thermo-chimiques et sur la conductibilité électrique des solutions ammoniacales, est arrivé à la conclusion que l'hydrate d'ammonium n'existe pas dans l'eau ammoniacale, et que, par conséquent, l'on a tort de comparer celle-ci à une solution de potasse ou de soude.

Pour plus de détails voir le *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 906.

9

Phénomènes lumineux produits par l'azotite de potassium

D. TOMMASI a observé que si l'on projette sur de l'azotite de potassium en fusion un cristal de chlorure, de sulfate ou

d'azotate d'ammonium, on voit le composé ammoniacal tourner à la surface de l'azotite sous la forme d'un petit globule brillant, lequel devient incandescent, puis s'enflamme et disparaît avec une faible détonation, comme le ferait un fragment de potassium ou de sodium au contact de l'eau. C'est une très jolie expérience de cours.

Voir pour plus de détails: *Comptes rendus* de l'Académie des sciences de Paris. 1899; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, de 1899.

10

Action de l'iodure plombique sur quelques solutions d'acétates

Suivant D. TOMMASI, les acétates peuvent être divisés, à cet égard, en trois groupes.

1.^{er} GROUPE — *Acétates qui se combinent à l'iodure de plomb.* — Dans ce groupe il n'y a qu'un seul acétate: c'est l'acétate de potassium. Le composé qui en résulte se présente sous forme de lamelles cristallines d'un blanc nacré, solubles dans l'alcool absolu et l'acétate d'éthyle anhydre et ayant pour formule $C^6H^{15}O^9I^2K$.

L'eau à la température ordinaire détruit ce composé, avec formation d'acétate de potassium et d'iodure plombique.

2.^e GROUPE — *Acétates qui font la double décomposition avec l'iodure plombique.* — Acétate de cuivre et acétate de mercure.

3.^e GROUPE — *Acétates qui dissolvent simplement l'iodure plombique.* — Acétate de sodium et acétate d'ammonium. 50cm³ de solution d'acétate de sodium additionnée de quelques gouttes d'acide acétique peuvent dissoudre jusqu'à 6 grammes d'iodure plombique.

Voir pour plus détails: *Bulletin de la Société chimique de Paris*, de 1872, p. 337; *Formulaire physico-chimique*, par D. TOMMASI, p. 160, etc., etc.

11

Chlorate de potassium (électrolyse du)

D'après D. TOMMASI, si l'on électrolyse une solution de chlorate de potassium acidulée par de l'acide sulfurique, on

obtient, suivant la nature de l'anode, une oxydation ou une réduction du chlorate.

Avec des électrodes en platine il y a formation de perchlorate à l'anode, sans trace de chlorure à la cathode.

Si l'on emploie une cathode en platine et une anode en zinc, il y a production de chlorure de potassium à l'anode seulement, mais on n'observe pas de réduction du chlorate à la cathode.

La réduction de ce composé ne peut être attribué, dans ce cas, à l'hydrogène (comme le pensent à tort quelques chimistes), mais au zinc, lequel, en se combinant à l'oxygène du chlorate pour former de l'oxyde de zinc, réduirait le chlorate en chlorure.

Voir pour plus de détails: *Bulletin de la Société chimique de Paris*, de 1882, p. 148, et de 1903, p. 482; *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 105 et p. 476; *Traité des piles électriques*, par D. TOMMASI, p. 121, etc., etc.

12

Electropseudolyse

Nom sous lequel D. TOMMASI a proposé de désigner la séparation opérée par le courant électrique des *seuls* produits résultant de la dissociation de l'électrolyte.

Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, avec une solution diluée de chlorure d'ammonium on peut, à l'aide d'un courant dont la force électromotrice est inférieure à la force électromotrice nécessaire à la décomposition de ce sel, constater un transport sensible d'ammoniaque au pôle négatif et d'acide chlorhydrique à l'autre pôle.

Mais, dans ce cas, ce n'est pas une véritable électrolyse que l'on a effectué, mais bien une *électropseudolyse*, puisque le courant électrique n'a séparé que les *seuls produits de la dissociation du chlorure d'ammonium dissous*.

Ce qu'il vient d'être dit à propos du chlorure d'ammonium dissous s'applique également bien, non seulement à toutes les solutions salines, mais encore à la décomposition de l'eau avec un courant dont la force électromotrice est de beaucoup inférieure à 1,5 volt, à $\frac{1}{8000}$ de volt, par exemple.

Suivant D. TOMMASI, il y aurait entre l'électropseudolyse et l'éctrolyse la même relation qui existe entre la dissociation et la décomposition chimique proprement dite, ou entre l'évaporation d'un liquide et son point d'ébullition.

Faisons remarquer que c'est D. TOMMASI qui le premier a soutenu que l'eau même à la température ordinaire se trouve en partie dissociée en hydrogène et oxygène non combinés, mais dont les atomes se trouvent cependant assez rapprochés pour exercer entre eux une certaine attraction qui les empêche de se dégager.

Pour plus de détails voir le *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 31.

13

Ozone (dosage de l')

L'appareil imaginé par D. TOMMASI pour le dosage de l'ozone se compose d'un aspirateur continu, muni d'un tube en cuivre dont l'extrémité se bifurque en deux branches.

A l'une de ces branches on adapte au moyen d'un tube en caoutchouc un appareil à trois boules A (celui dont on sert ordinairement pour la dosage de l'ammoniaque). A l'autre branche on relie un autre appareil à trois boules B semblable au premier A, mais muni, du côté par où pénètre l'air, d'un tube en platine ou en verre de 30 cm. environ de longueur et de 1 cm. de diamètre, rempli de mousse de platine.

Pour faire fonctionner cet appareil, il suffit de verser dans les deux récipients à trois boules A et B un volume déterminé d'une solution titrée d'arsénite de sodium et de chauffer le tube en platine.

On ouvre alors le robinet de l'aspirateur et l'on fait passer lentement l'air à travers les appareils.

Après quelque temps, on cesse de faire passer l'air à travers la solution d'arsénite, et l'on dose, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium, la quantité d'arséniate formée.

Soit x la quantité d'arséniate trouvée dans l'appareil A

et y la quantité d'arséniate produite dans l'autre appareil B; $(x - y)$ représentera exactement la richesse en ozone de l'air.

En effet, dans l'appareil A, dépourvu de tube en platine, on aura dosé non seulement l'ozone, mais encore tous les autres produits pouvant avoir une action oxydante sur l'arsénite; tandis que dans l'autre appareil B, muni d'un tube en platine, on aura dosé les mêmes produits oxydants que précédemment moins l'ozone, puisque celui-ci aura été transformé, par son passage sur la mousse de platine, en oxygène ordinaire, n'ayant, par conséquent, plus d'action oxydante sur l'arsénite de sodium.

Voir pour plus de détails: G. DUMONT, *Dictionnaire d'électricité*, p. 585; D. TOMMASI, *Traité d'électrochimie*, p. 134.

14

Action de la lumière sur le chlorure d'argent

D. TOMMASI a constaté que, lorsque le chlorure d'argent est exposé aux rayons solaires, il ne se transforme jamais entièrement ni en Ag^2Cl , ni en Ag et Cl .

La partie décomposée est tout à fait minime, et ne doit être considérée que comme une simple dissociation.

Une quantité très petite (2 à 2,8 pour cent) de chlorure est transformée en Ag^2Cl ou Ag^4Cl^3 par une exposition prolongée (trois mois) au soleil, de sorte que le chlorure d'argent violet contient des quantités très variables de AgCl , Ag^2Cl , Ag^4Cl^3 et d'argent métallique.

Il en est de même du bromure d'argent (2 à 2,3 pour cent). Quant à l'iodure d'argent, il ne s'altère presque pas par l'action de la lumière.

D. TOMMASI a observé en outre que le chlorure d'argent blanc desséché placé dans un tube en verre, scellé à la lampe, devient violacé lorsque le tube est exposé au soleil, et redevient blanc quand le tube est placé dans l'obscurité. Cette expérience peut être répétée plusieurs fois et le résultat obtenu est toujours le même.

Voir pour plus de détails: *Bulletin de la Société chimique de Paris*, de 1880; *Bulletin de la Société française de photographie*, de novembre 1885; *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 459; *Formulaire physico-chimique*, par D. TOMMASI, p. 435, etc., etc.

Action de la lumière sur le sous-chlorure d'argent

Lorsqu'on plonge, pendant dix ou quinze minutes, dans une solution de chlorure ferrique concentrée une lame d'argent, celle-ci se recouvre d'une conche excessivement mince de sous-chlorure d'argent violet foncé.

Si l'on expose ensuite cette lame à la lumière, après l'avoir lavée et essuyée, on observe ce fait singulier qu'elle *blanchit*, ou du moins que sa teinte devient plus claire.

En exposant cette lame recouverte de sous-chlorure aux différents parties du spectre solaire, D. TOMMASI ce obtenu les résultats suivants :

Rayons rouges. — La teinte du sous-chlorure devient plus foncée.

Rayons jaunes. — La teinte du sous-chlorure devient un peu plus foncée, mais pas autant que dans les rayons rouges.

Rayons verts. — La teinte de sous-chlorure blanchit légèrement.

Rayons bleus. — La teinte du sous-chlorure blanchit aussi fortement que dans la lumière blanche.

Rayons violets. — La teinte du sous-chlorure blanchit très faiblement.

Voir pour plus de détails: *Bulletin de la Société française de photographie*, de novembre 1885; *Formulaire physico-chimique*, par D. TOMMASI, p. 437, etc., etc.

Equilibre thermique dans les actions chimiques

D. TOMMASI a fait une serie de recherches pour déterminer la façon dont se comporte un composé chimique susceptible d'être oxydé ou réduit, lorsqu'il est mis simultanément en présence d'un réducteur (hydrogène électrolytique) et d'un oxydant (oxygène électrolytique).

On peut résumer, dans le tableau suivant, les résultats obtenus par D. TOMMASI :

Composé initial	Composé final
Acide azotique	Ammoniaque et azotite
Azotate de potassium	— —
— de sodium	— —
Azotite de potassium	Ammoniaque
Sulfate ferrique	Réduction partielle (50 % environ)
— ferreux	Oxydation — " "
Acide arsénique	l'as de changement
Arséniate de potassium	— —
Acide arsénieux	Acide arsénique
Arsénite de potassium	Arséniate de potassium
Chlorate de potassium	Perchlorate de —

De l'ensemble des recherches de D. TOMMASI, on peut déduire les lois suivantes :

1.^o *Lorsqu'un corps sera soumis à deux actions chimiques, la réaction qui dégagera la plus grande quantité de chaleur se produira toujours de préférence, pourvu toutefois qu'elle puisse être commencée.*

2.^o *Entre deux réactions chimiques, celle qui exigera le moins de chaleur ou d'énergie pour commencer se produira toujours de préférence, quand bien même elle dégagerait moins de chaleur que l'autre réaction.*

De ce qui précède il résulte, donc, que le principe du travail maximum est faux et qu'il serait par conséquent, à souhaiter qu'il fût remplacé par un nouveau principe de thermochimie plus conforme à l'expérience.

• Ce nouveau principe de thermochimie, que D. TOMMASI a proposé d'appeler *principe du travail minimum*, peut s'énoncer ainsi :

La réaction chimique qui exigera la moins d'énergie ⁽¹⁾ pour être commencée, se produira toujours de préférence, quelle que soit d'ailleurs la quantité d'énergie que cette réaction, une fois commencée, pourrait dégager ou absorber ⁽²⁾.

Voir pour plus de détails: *Manuel d'électrochimie*, de BECKER, p. 166; *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 33, etc., etc.; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1899, p. 439.

⁽¹⁾ Calorifique, lumineux, électrique, etc., etc.

⁽²⁾ C'est le contre-coup de la 3.^e loi thermochimique de BERTHELOT, qui ne peut être accepté sans réserves (*Note de la Réd.*).

Os tira-nodoas e o sabão

POR

JULIO MAXIMO DE OLIVEIRA PIMENTEL

(Visconde de Villa Maior)

*Hanc cole, qui maculas laesis de vestibis aufers.
(Vós também lhe offertae devidos cultos,
Vós que expurgaes de maculas as vestes).*

Fastos de OVIDIO.

O aceio do corpo e a limpeza dos vestidos foram sempre indícios de uma civilização adeantada.

Na epoca mais florente de Roma, no principio do imperio, a elegancia dos habitos que tendia a exaggerar-se, acompanhando a corrupção dos costumes, dava grande apreço áquelles signaes exteriores da propria estimação.

Nenhum povo da antiguidade deixou tantos vestigios da sua paixão pelo aceio do corpo, como aquelles que os Romanos nos legaram nas ruinas das sumptuosas *thermas* e banhos, que ainda hoje encontramos por toda a parte aonde se estendeu o seu dominio.

Os seus historiadores, poetas e esculptores attestam-nos exuberantemente o extremo cuidado, que os senhores do mundo punham na elegancia dos seus vestidos.

A industria dos pizeiros, lavadeiras e tira-nodoas devia ser extensa e importante na capital do mundo, aonde se reuniam todas as grandezas da terra; e os escriptos de PLINIO assaz corroboram esta nossa conjectura.

Os romanos opulentos eram por extremo afeiçãoados ás vestes alvas, apesar das antigas pragmaticas (TIT. LIVIO, Liv. IV), e os pretendentes á magistratura e empregos publicos tiveram o nome de *candidatos*, porque se faziam notaveis pela alvura das suas tunicas, a que a industria dos lavandeiros romanos conseguia dar deslumbrante brilho.

Quaes fossem os meios empregados por estes industriaes de Roma para conseguirem tão perfeitamente a lavagem dos vestidos e a alvura das fazendas, com que elles se fabricavam, é o que nós hoje não podemos saber com toda a exacção, por serem incompletas as noticias que os escriptores latinos nos

transmittiram sobre esses processos, sendo todavia os escriptos de PLINIO aquelles que mais luz nos ministram a este respeito.

Quasi todas as artes e industrias vieram com a civilização da Asia aclimatar-se na Europa, passando pelo Egypto e pela Grecia.

Nos livros sagrados dos israelitas encontram-se disseminados os vestigios das mais remotas conquistas da industria humana, e ali costumam os historiadores ir buscar as provas de antiguidade de todas as artes.

Alguns dados nos offerecem já as Sagradas Escripturas para sobre elles assentarmos a bem fundada conjectura da existencia de processos de lavagem pelo emprego de materias mine-
raes e organicas, aptas para aquelle intento.

É hoje o sabão a materia mais vulgar empregada no mister das lavagens. Querem alguns que no Velho Testamento se mencione já o sabão, como sendo empregado para aquelle fim; mas esta asserção não tem fundamento seguro e só podia nascer da errada versão que LUTHERO fez da Sagrada Biblia, e principalmente do v. 22 do cap. 2.º de JEREMIAS (¹), onde traduziu a palavra *borith* por *sabão*, que de nenhum modo lhe corresponde.

N'uma traducção portugueza da Biblia pelo P.º JOÃO FERREIRA D'ALMEIDA, ministro prégador do Santo Evangelho em Batavia, impressa em Londres em 1819, encontra-se o mesmo erro, que, sem injustiça, se póde chamar grosseiro, e que elle repetiu ainda na versão do v. 2.º, do cap. III da prophacia de MALACHIAS (²).

Eis aqui como elle traduziu os dois citados passos:

«Pelo que ainda que te laves com *salitre*, e te amontoes *sabão*» ;
« porque elle será como o fogo do ourives e como o *sabão* dos lavandeiros».

O nosso erudito P.º ANTONIO PEREIRA DE FIGUEIREDO foi

(¹) O texto d'este versiculo de JEREMIAS na *Vulgata* é: «Si laveris te nitro, et multiplicaveris tibi herbam borith, maculata est in iniquitate tua coram me, dicit Domine Deus».

(²) Eis o texto d'este versiculo na *Vulgata*: «Ipse enim quasi ignis conflans, et quasi herba fullonum».

mais prudente na versão d'aquelles dois passos, porque em ambos os versos deixou subsistir a palavra *borith*.

Vejamos a sua traducção no primeiro texto:

«22. Ainda que tu te laves em agua de *nitro* e amontoes herva de *borith* sobre ti, maculada está a tua iniquidade deante de mim, diz o Senhor Deus». (JEREMIAS, cap. II, v. 22.º).

E no outro texto:

«... porque elle será como o fogo que derrete os metaes, e como a herva dos lavandeiros». (MALACHIAS, cap. III, v. 2).

O *nitrum* ou *natrum* que o primeiro traduziu em salitre, e o segundo em nitro, é evidentemente a substancia que ainda hoje se chama natrão ou o *sesquicarbonato de soda*, producto natural que a evaporação de certos lagos da Syria, da Persia, da India, da Arabia, do Thibet, da China, da Hungria e principalmente do Egypto, deixa como residuo nos seus leitos. É esta substancia que desde os mais remotos tempos servia na lavagem das roupas e na fabricação dos vidros, e em outras industrias que, em nossos dias e na Europa, se servem da barrilha ou da soda artificial, cuja composição pouco differe, e que funcçionam do mesmo modo.

A herva do *borith*, de que falla JEREMIAS, e a herva dos lavandeiros, a que se refere MALACHIAS, devem seguramente ser identicas. Os antigos e os modernos, os selvagens e os povos civilizados, serviam-se, e ainda se servem, das folhas e raizes mucilaginosas de certas plantas para a lavagem de tecidos. A herva do *borith* parece ser, segundo as descripções dos antigos, a mesma que o *struthion* dos gregos, ou a *gypsophylla struthrum* e a *herba lanaria* de que falla PLINIO, e com a qual os lavandeiros de Roma tornavam tão bellas as tunicas dos candidatos. A *herba fullonum* dos antigos, ou a *saponaria* dos modernos, era já usada pelos antigos arabes para lavar os finos tecidos e apisoar as lãs, como se vê em DIOSCORIDES, liv. II, cap. 193. JAUBERT, que no principio d'este seculo trouxe para a Europa as celebres cabras de Thibet ou de Cachemira, fez conhecida esta herva com o nome de *ischkar* ou *saponaria do Oriente*, da qual os tira-nodoas se servem para lavar os chales finos de lã, que hoje chamamos cachemiras.

O Dr. KNAPP, professor na Universidade de Giessen, inclina-se, não sei com que fundamento, a suppor que o *borith* das Sagradas Escripturas seja o sal lexiviado das cinzas vegetaes (*vegetable lye salt*) ou a potassa; mas não me parece que seja necessaria uma interpretação tão forçada, quando nós sabemos que a lavagem com as mencionadas plantas era conhecida na Asia desde os tempos mais remotos, apesar de que o uso das lexivias, das cinzas e as do natrão ou soda é mais proprio para a lavagem dos tecidos vegetaes de linho e algodão, do que para os de lã; e como os antigos povos da Asia e da Europa civilizada usavam finos vestidos de lã, é provavel que não empregassem na lavagem d'estes nem a soda ou o natrão, nem as cinzas, que breve lh'os destruiriam, e sempre lhes deviam comunicar uma cor amarellada e um feio aspecto.

Outros meios de tirar as nodoas gordurosas dos tecidos de lã e de os branquear empregamos nós hoje, os quaes tambem os romanos os conheciam. São estes as *terras absorventes* e o gaz proveniente da combustão do *enxofre*.

Todos sabem que as gredas, as argilas brancas ou pardas e a terra do pizeiro, que na essencia são uma e a mesma coisa, e até o cré, servem para absorver as substancias oleosas que maculam os vestidos de lã.

PLINIO diz a este respeito: "Era estimada principalmente a greda da Thessalia; encontra-se esta na Lycia, nas cercanias de Bubon. A *cimolia* serve tambem para desengordurar os vestidos. A que vem de Sardenha, a qual tambem chamam *sarda*, não é boa senão para os tecidos brancos, e não serve para os de côr; é a menos estimada das cimolias. A que se tira da Umbria, e que se chama cimolia em pedra, é mais vantajosa. Tem esta ultima de particular que augmenta quando se macéra. Vende-se a pezo, emquanto a sarda se vende por medida de volume. A cimolia da Umbria unicamente se emprega para tornar lisos os tecidos,,"

AJASSON DE GRANSAGNE, traductor francez de PLINIO, diz em uma nota que a cimolia ou cimolithia fôra em outro tempo confundida com a argila smectica ou terra de pisoeiro, que é inteiramente differente d'ella. Segundo diz DUMAS, a cimolia ou a pedra cimoliana, ou de Cimole, uma das tres Cyclades,

parece ser simplesmente a soda cretacea, ou o *natrão*, que por muito tempo se confundiu com a soda ordinaria.

Assim, emquanto a greda opéra só no desnodoamento dos tecidos pela sua simples acção physica absorvente, a cimolia actuava chimicamente, constituindo, pela sódica que contém, um verdadeiro sabão com as materias gordas, tornando-as, por esse facto, soluveis na agua.

O branqueamento pelo *enxofre queimado* emprega-se com summa vantagem nas lãs e nas sedas e em todas as materias animaes. A combustão do enxofre é o acto da combinação d'este corpo com o oxygenio do ar, do qual resulta um gaz suffocante que os chimicos chamam "gaz acido sulfuroso,,"; este tem a propriedade de tornar incolores muitas materias corantes, e d'ahi vem o seu emprego nos branqueamentos. Os asiaticos, e depois os romanos, conheceram e utilizaram este facto. PLINIO diz a este respeito: "Não deixaremos de mencionar estas particularidades, porque existe uma lei *metelia* relativa aos primeiros, proposta á sancção do povo pelos censores FLAMINIO e L. EMILIO, tão grande cuidado punham os antigos em todas as coisas. Eis aqui como se procede: primeiramente lava-se o estofa com a sarda, expõe-se depois ás fumigações do enxofre. Faz-se cahir o primeiro reboco com a verdadeira cimolia; a falsa reconhece-se porque ennegrece, e se decompõe pela acção do enxofre. A verdadeira cimolia faz mais suaves e alegres as bellas e ricas côres que pareciam embaciadas pelo enxofre. Para os estofos brancos faz-se succeder ao enxofre a pedra cimoliana, que é inimiga das côres. A cimolia os gregos substituem o gesso de Tymphéa,,".

Ainda que n'esta descripção reina uma certa confusão, e até contradicção, é certo que o enxofre queimado era já em Roma um meio empregado no branqueamento dos tecidos de lã.

É ainda questão para resolver se os antigos, e com especialidade os romanos, conheciam o *sabão* e o empregavam na lavagem da roupa. O silencio de PLINIO a este respeito, quando elle menciona os outros meios a que já alludimos, induz-nos a acreditar que o sabão não era, pelo menos, de uso geral na lavagem dos tecidos.

Na realidade o sabão, que é um composto de um alkali

(potassa ou soda) e de uma materia gorda (oleo, cebo, ou gordura) é eminentemente proprio para a lavagem dos tecidos brancos fabricados com filamentos vegetaes, linho ou algodão; mas não é o mais conveniente nem para os tecidos tintos, nem para os de lã e seda, que, por serem constituídos de materia animal, são mais ou menos profundamente alterados pelo alkali que faz parte do sabão.

Os tecidos de lã eram os mais communs e vulgares entre os antigos, e as roupas brancas de linho, e depois as de algodão, só nos tempos modernos chegaram a ser de geral e consideravel consumo, que todos os dias augmenta, e ainda não attingiu, em relação a cada individuo, o maximo, a que tende constantemente.

Não quero com isto dizer que o sabão fosse producto desconhecido em Roma no tempo do seu maior esplendor. PLINIO menciona-o como invenção das Gallias e empregado para tornar loiros os cabellos (¹), applicação que nos parece mais do que duvidosa. Seja porém como fôr, o que é verdade é que PLINIO não só menciona claramente o sabão, mas até nos diz a sua composição: *fit ex cebo et cinere*; e até parece distinguir as duas especies de sabão, o duro e o molle, nos termos *spissus ac liquidus*. É todavia verdade que não é com a cinza de todas as plantas que se podem fabricar estas duas especies. A cinza das plantas lenhosas e terrestres, que contém potassa, dá a especie molle, e o natrão, a soda, ou as cinzas das plantas salgadas, como a barrilha, servem para fabricar a especie dura.

Querem alguns etymologistas derivar a palavra *sabão* do latim *sebum*, porque com sebo se fabrica; porem, sendo, como parece, este producto originario da Gallia celtica, é natural que venha antes de uma palavra celtica, conservada na lingua provençal, o *saboun*, de que os gregos fizeram *sapon*, os latinos *sapo* e nós *sabão*.

Os marseheses, descendentes dos phoceos em linha recta, querem para si a gloria de haverem sido, desde os tempos mais remotos, como hoje o são incontestavelmente. os primeiros fabricantes de sabão; porem os documentos antigos não offerecem base segura áquella sua pretensão; comtudo em Roma era conhecido o sabão gallo e o germanico.

(¹) PLIN. *Hist. nat.*, Liber XXVIII, cap. 12.º.

No *Tratado de sabões* de POUTET, que faz parte da grande Encyclopædia methodica, acho consignado o facto do descobrimento de uma saboaria, com alguns dos seus productos, entre as ruinas de Pompêa, onde a vida humana foi abafada no anno 79 da nossa era debaixo das cinzas abrasadas do Vesúvio. O mesmo auctor accrescenta que o sabão se achava no fim de 1700 annos em perfeito estado de conservação, o que não é por modo algum impossivel.

“THEODORO PRISCO menciona o sabão gallo; MARTIAL chama-lhe *espuma batavia*, *espuma caustica* ou *germanica*. TERTULLIANO falla do sabão dos germanos; QUINTO SERENO, VALERIO MAXIMO, GALLENO e outros muitos escriptores da antiguidade mostraram pelos seus escriptos que perfeitamente conheciam esta composição.”

Os documentos mais positivos da historia das artes industriaes na Europa collocam em “Sabone”, pequena cidade da Italia, as mais antigas fabricas de sabão duro e docê de soda, tal como hoje se emprega. No 15.^o seculo Savone gozava, emquanto ao fabrico de sabão, a celebridade que depois lhe foi roubada por Genova, que tiveram mais tarde as fabricas de Hespanha, e que afinal conquistou Marselha, que ainda em nossos dias a conserva, luctando com a difusão d’esta industria por toda a Europa e America.

Mas aqui estamos já em plena historia moderna, e ha longo tempo que o imperio romano deixou de existir, e o elegante da Via Saburra, o ALCIBIADES romano, como o retratou SUËTONIO, já não passeia pelas ruas de Roma, com a sua branca laticlava, cujas franjas lhe desciam até ás mãos, e cujo cinto pendia com o descuido affectado, para escandalo dos homens severos, que chamavam aos moços voluptuosos *homines decincti*.

O meu intento, era provar que aquelles, a quem se dirige OVIDIO, quando diz:

. *quì maculas laesis de vestibus aufers*

não empregavam o sabão no mister da lavagem.

Já não existia o imperio romano, e os medicos arabes empregavam como medicamento externo o sabão, que era um producto vulgar na medicina e na cosmetica; mas ainda n’esse

tempo as suas qualidades eminentemente deterativas não eram geralmente utilizadas. A lavagem das roupas e dos tecidos fazia-se com o auxilio das plantas mucilaginosas, da *gypso-phylla struthrum* e das saponarias, das barreiras ou lexivias das cinzas, das encenradas, em que as proprias urinas se utilizaram pela ammonia que produzem, e das quaes VESPASIANO tirava bom rendimento; e finalmente com o natrão, com as cimolias, com as gredas e crés e com o gaz de enxofre queimado. O sabão não teve o vasto emprego que hoje tem como deterativo na lavagem das roupas, senão depois que os tecidos de linho e algodão se tornaram de uso geral.

Por mais antigo que quizerem fazer o seu uso, não chega elle ao tempo de HOMERO, que, descrevendo minuciosamente o que NAUSICA levava para o rio, quando ia lavar, não menciona o sabão, que seria hoje inseparavel das nossas lavadeiras ainda que fossem princezas.

(Os Fastos de OVIDIO PUBLIO NASÃO, com traducção em verso portuguez por ANTONIO FELICIANO DE CASTILHO; t. II, p. 318-327; Lisboa, MDCCCLXII).

As conferencias chimicas n'uma notavel sessão historica no Museu d'história natural de Paris

Em 24 de novembro de 1905, ás tres horas da tarde, o chefe da nação portugueza, o fallecido rei de Portugal D. CARLOS I e o Presidente da Republica francesa fizeram uma visita official ao Museu d'história natural de Paris. Por essa occasião foram convocados para o grande amphitheatro do Museu os membros da Academia de sciencias do Instituto de França, os membros da Academia de medicina, o vice-reitor da Universidade de Paris, os professores do Collegio de França, o pessoal scientifico do Museu, os professores da Faculdade de Sciencias, da Faculdade de Medicina, da Escola de Pharmacia, o pessoal dos grandes estabelecimentos scientificos de Paris, os membros do Instituto Pasteur, os membros da direcção das sociedades sabias, e um grande numero de altas personalidades. O Presidente do conselho de Ministros, os Ministros de instrucção publica, da guerra, do interior, das colonias, da agricultura, o Sub-secretario d'Estado de Bellas-Artes, o Governador militar de Paris, o Vice-presidente do conselho de Estado, a legação de Portugal «au grand complet» tinham aguardado no Museu os augustos visitantes.

Os dois chefes de Estado foram recebidos no vestibulo do amphitheatro do Museu pelo representante do Ministro de instrucção publica, o Sub-secretario d'Estado de Bellas-Artes e a mesa da assembleia dos professores do Museu. Aos votos de boas-vindas do director do Museu respondeu o chefe da nação portugueza; depois o Sr. HENRI BECQUEREL, M.^{me} CURIE, os Srs. LIPPMANN, LACROIX, MOISSAN trataram successivamente, com experiencias e projecções, das *substancias radio-activas*, do *radio*, da *photographia directa das cores*, da *erupção da Montanha Pelada* e das *Nuvens ardentes*, que destruíram S. Pedro, na Martinica, e do *fabrico do diamante no forno electrico*.

Depois d'esta sessão de demonstração, formou-se o cortejo para se encaminhar á galeria de zoologia, onde quinhentos convidados acclamaram o soberano portuguez. Este e o Presidente da Republica foram recebidos á entrada das galerias pelo corpo de professores do Museu, e dirigiram-se para a sala da exposiçáo onde tinham sido reunidas as maiores raridades do Museu. Entre os objectos expostos figurava uma preciosa collecção de peixes offerecida ao Museu pelo augusto visitante.

Julgamos interessante reproduzir as breves conferencias sobre assumptos chimicos pronunciados n'essa notavel sessão historica; accrescentando a do Sr. LACROIX sobre as *Nuvens ardentes*, que tambem tem interesse para nós.

I. — Conferencia de HENRI BECQUEREL. — *Algumas experiencias sobre as substancias radioactivas.*

Il y a cent soixante-dix ans, si un hôte illustre était venu comme aujourd'hui visiter le Jardin des Plantes, l'intendant du jardin royal, DUFAY, n'eût pas manqué de lui montrer ses expériences sur la phosphorescence. L'étude de ce phénomène est restée traditionnelle au Muséum. Voici des préparations dont la plupart ont été faites il y a soixante ans par mon père; ce sont des sulfures de divers métaux qui s'imbibent d'énergie lumineuse & la restituent en émettant des lueurs qui s'éteignent lentement comme s'éteint le son d'une cloche qu'on a frappée.

D'autres substances luisent beaucoup moins longtemps. On les étudie en les plaçant entre deux disques montés solidai-
rement sur le même axe & percés d'ouvertures qui ne se correspondent pas. L'appareil est disposé entre une source de

lumière & l'observateur; si l'on vient alors à faire tourner les disques, le corps étudié est alternativement éclairé par la source & vu par l'observateur au bout d'un temps d'autant plus court que la rotation est plus rapide, & la lueur intermittente paraît continue. Voici un rubis dont la belle phosphorescence rouge ne dure que $1/10$ de seconde; un sel d'urane dont la phosphorescence ne dure que $1/100$ de seconde & pour lequel il faut faire tourner les disques avec une vitesse plus grande.

Ce corps transporté dans un faisceau de rayons violets émet la même lumière verte caractéristique. Il en est de même de divers objets en verre d'urane. La méthode convient pour toutes les substances dont la phosphorescence est instantanée.

Une autre méthode consiste à enfermer les substances dans les tubes de verre où l'on fait un vide partiel & que traversent des décharges électriques. Voici, à côté de tubes disposés autrefois par mon père, des modèles plus récents, contenant diverses substances, entre autres une plaque de rubis artificiel de M. FRÉMY. Ces derniers corps restent lumineux plus longtemps que dans le phosphroscope; ils sont excités, non plus par la lumière, mais par une grêle de petits corpuscules électrisés, dont les masses ne dépassent pas la $1/2000$ partie de celles que l'on attribue aux atomes, & dont les vitesses sont de l'ordre de celle de la lumière. Cette mitraille traverse les corps comme la poussière emportée par le vent traverse les mailles d'un treillage. Elle émane de celui des deux pôles électriques que FARADAY appelait la cathode & porte le nom de *rayons cathodiques*.

En recevant des rayons cathodiques, tous les corps ne deviennent pas lumineux, mais tous émettent de nouveaux rayons, appelés rayons X par RÖNTGEN, & dont les merveilleuses applications sont universellement connues.

Aussitôt après la découverte de RÖNTGEN, j'ai recherché si certains corps phosphorescents excités par la lumière ne seraient pas aussi des sources de semblables rayons. J'ai observé alors que les sels d'uranium & l'uranium métallique émettaient un rayonnement traversant les corps opaques, mais que, contrairement à tout ce que l'on connaissait jusque-là, l'émission avait lieu sans excitation préalable; elle était spontanée & indéfiniment constante, sans que le corps parût s'altérer d'une manière appréciable.

On peut constater ce phénomène en déposant sur une plaque photographique enveloppée de papier noir des lamelles d'un sel d'uranium. Si l'on interpose en outre un écran métallique, une médaille en aluminium, par exemple, & si l'on prolonge la pose pendant deux jours, on obtient une épreuve semblable à celle qui est projetée ici. Les rayons de l'uranium ont marqué la silhouette des lamelles, & l'absorption variable avec l'épaisseur du métal a fait apparaître l'effigie.

J'ai reconnu en même temps que les rayons de l'uranium déchargeaient les corps électrisés en rendant conducteur le gaz qui les enveloppe. Voici un électroscope dont la feuille d'or déviée indique une charge électrique; si l'on fait pénétrer dans la cage de l'appareil les rayons émis par un morceau d'uranium, la feuille d'or retombe lentement.

Parmi les divers phénomènes auxquels les nouveaux rayons donnent naissance, cette expérience constitue le seul qui se prête à des mesures. Aussi a-t-on pris arbitrairement pour *mesure* de l'intensité du rayonnement la vitesse avec laquelle se déplace la feuille d'or, ou, plus généralement, la quantité d'électricité produite dans le gaz en un temps donné.

Des expériences ultérieures ont montré que les rayons émis par l'uranium étaient identiques aux rayons cathodiques, & que l'origine mystérieuse de l'énergie rayonnée pouvait être attribuée à une décomposition spontanée de la matière, décomposition si faible & si lente qu'elle échappe à nos moyens directs d'investigation. Ces faits ont ouvert une voie nouvelle où se succèdent journellement de nombreux & importants travaux.

II. — Conferencia de M.^{ME} CURIE. — *As propriedades do radio.*

À la suite des travaux de M. BECQUEREL sur l'uranium, nous avons recherché, M. CURIE & moi, s'il existait des substances radioactives autres que l'uranium. Ce travail a duré plusieurs années, & je ne puis en parler en détail. Il nous a conduits à la découverte d'un élément chimique nouveau, auquel nous avons donné le nom de *radium*.

Le radium se trouve dans divers minéraux: dans la pechblende, dans la carnotite, dans l'autunite, dont voici deux

échantillons provenant du Portugal. Toutefois les minéraux radifères ne contiennent que des traces imperceptibles de radium; on en retire, par exemple, un décigramme d'une tonne de pechblende. C'est pourquoi le radium est un produit très coûteux. En réunissant tout celui qui a été préparé, on arriverait à peine à quelques grammes; c'est donc un corps que l'on peut appeler rare.

Les propriétés du radium sont très curieuses. Ce corps, doué d'une énorme radioactivité, envoie dans l'espace des rayons dont les actions sont très variées. Ces rayons déchargent instantanément un corps électrisé. Voici un électroscope chargé. J'en approche cette ampoule contenant du radium, & il se décharge immédiatement. Je puis répéter la même expérience en enfermant le radium dans cette boîte en plomb; les rayons du radium peuvent traverser cette boîte.

(Expérience).

Les sels de radium sont lumineux par eux-mêmes, surtout quand ils sont secs. Mais le radium agit aussi sur les corps phosphorescents, de manière à les rendre lumineux. Voici un écran au platinocyanure de baryum. Je place l'ampoule à radium par derrière, & la silhouette lumineuse de l'ampoule apparaît sur l'écran.

(Expérience).

Les diamants deviennent lumineux par l'action du radium & peuvent être ainsi distingués des imitations qui s'illuminent à peine.

Les rayons du radium colorent le verre, la porcelaine, le quartz, le diamant. Voici des échantillons de verre qui ont été colorés par l'action du radium.

Les rayons du radium impressionnent les plaques sensibles.

Si je plaçais au voisinage de cette ampoule à radium une boîte fermée contenant des plaques photographiques, celles-ci seraient mises hors d'usage au bout d'un temps très court.

Les rayons du radium à fort dose ont une action destructive sur les animaux, les plantes & sur les microbes; ils peuvent amener la paralysie & la mort de certains animaux. En particulier, ils produisent sur l'épiderme des brûlures analogues à celles qui sont dues aux rayons RÖNTGEN. A faible dose,

on utilise les rayons du radium pour la guérison de certaines maladies de la peau.

Le radium n'est pas seulement une source de rayons. Il possède aussi la propriété d'émettre constamment un gaz radio-actif, nommé *emanation*. Ce gaz a des propriétés radiantes analogues à celle du radium; mais tandis que l'activité du radium semble demeurer constante au cours des années, l'émanation disparaît spontanément peu à peu dans le vase qui la contient. Voici un tube de verre que contient de l'émanation de radium; ce tube est faiblement lumineux dans l'obscurité. Voici un autre tube vide d'air & contenant du sulfure de zinc phosphorescent. Quand j'aurai ouvert le robinet par lequel les deux tubes communiquent ensemble, l'émanation sera aspirée dans le tube actuellement vide, & rendra lumineux le sulfure de zinc qui s'y trouve.

(Experience).

Le radium possède encore la propriété curieuse de dégager constamment de la chaleur. Quand il est protégé contre les pertes de chaleur, sa température peut s'élever de plusieurs degrés au-dessus de la température ambiante.

Le radium est, donc, un corps qui, sans s'appauvrir en apparence, dégage autour de lui de la chaleur, de la lumière, des rayons divers; il dégage aussi de l'électricité. On peut se demander où est la source de cette dépense. On croit aujourd'hui que le radium est un élément chimique instable, qui se décompose avec une lenteur extrême en dégageant de la chaleur. Un fait expérimental important est venu plaider en faveur de cette manière de voir. Les physiciens anglais RAMSAY & SODDY ont trouvé qu'une petite quantité de gaz hélium se forme constamment en présence de l'émanation du radium. On peut, donc, penser que nous assistons ainsi à un premier exemple d'une transmutation d'un élément chimique.

III. — Conferencia de MOISSAN. — *O forno electrico.*

Il y a une douzaine d'années, un froid de — 50 degrés était difficile à réaliser pratiquement dans le laboratoire; aujourd'hui nous descendons facilement avec l'air liquide & l'hydrogène à — 257 degrés.

Il en est de même pour les températures élevées. A la même époque, il était difficile de maintenir longtemps une expérience à une température de 1300 à 1400 degrés. Le chalumeau oxydrique fournissait au maximum 1800 degrés centigrades; mais la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène produisant un milieu oxydant limitait le nombre des expériences.

Avec le four électrique, nous pouvons atteindre aujourd'hui des températures qui, d'après M. VIOLLE, sont voisines de 3500 degrés.

On savait, depuis HUMPHRY DAVY, qui a découvert l'arc électrique, que sa température était très élevée, mais on ne possédait pas d'appareil pratique de laboratoire permettant d'utiliser cette source énorme de chaleur.

Le four que nous avons imaginé n'a pour lui que son extrême simplicité. Il consiste en un bloc de carbonate de chaux portant une cavité pour recevoir le creuset & deux rainures pour laisser passer les électrodes. Un couvercle, de même substance, forme réverbère & réfléchit la chaleur sur le creuset.

Au moyen de cet appareil, nous avons pu démontrer qu'il n'existe plus de corps réfractaires. Les corps simples ou composés sont tous liquéfiés, puis volatilisés. A cette haute température, nous faisons bouillir *la chaux, la magnésie, le cristal de roche, le platine, le cuivre, l'or & le fer.*

Un grand nombre de composés vont se détruire à cette température élevée; mais, par contre, nous allons obtenir de nouvelles séries de composés stables dans ces conditions: tels *les borures, les siliciures & les carbures.* Et c'est ainsi que nous avons préparé, avec facilité, dans ce four électrique, *le carbure de calcium,* point de départ de l'industrie de l'acétylène.

L'étude générale de ces *carbures métalliques* nous a conduits à une nouvelle théorie de la formation des pétroles.

De même, nous avons obtenu, avec facilité & en grande quantité, les métaux réfractaires dont certains n'étaient que des curiosités de laboratoire, comme *le chrome, le manganèse, le tungstène, le molybdène, le vanadium & le titane.* Ces métaux se préparent aujourd'hui industriellement au four électrique sous forme d'alliages avec le fer.

C'est aussi au moyen de cet appareil que nous avons pu préparer des kilogrammes de ce curieux métal, *l'uranium,* dont

mon cher confrère, M. BECQUEREL, vous entretenait il y a un instant.

Le four électrique nous a permis aussi d'étudier les différentes variétés de *carbone* & de démontrer comment on pouvait passer du carbone amorphe au graphite & du graphite au diamant.

Pour obtenir le *graphite*, il suffit de chauffer une variété quelconque de carbone à la température du four électrique.

Pour réaliser la *synthèse du diamant*, il faut dissoudre le carbone dans le fer à une température voisine de 3000 degrés. On plonge ensuite brusquement le métal en fusion dans l'eau froide. Dans ces conditions, il se forme autour du métal une croûte extérieur solide, & la partie intérieure encore liquide se comprime en augmentant de volume & produit quelques parcelles de carbone cristallisé sous la forme diamant.

Ces expériences nous conduisent à de nouvelles conclusions. Le four électrique réalise les conditions reculées de la première période géologique de la Terre, au moment où notre planète était encore incandescente. Tout le carbone & tout l'azote du règne animal & du règne végétal se trouvaient alors à l'état de carbures & d'azotures métalliques. Ces corps se sont décomposés lorsque, par suite du refroidissement de la Terre, l'eau s'est produite à sa surface. Ils ont donné naissance à l'ammoniaque & au gaz carbonique utilisés pour le développement de la cellule vivante.

Enfin ces expériences peuvent élucider une autre grande question. Les astronomes discutent sur la température du Soleil. Or, comme cet astre est formé d'une masse en fusion produite par les mêmes corps simples que notre Terre, tous ces corps sont à une température inférieur à 3500 degrés, température maximum de notre four électrique.

Nous avons démontré, en effet, qu'à cette température les corps simples les plus réfractaires entreraient en ébullition & se transformeraient en corps gazeux.

En conséquence, la température des couches extérieures du Soleil ne doit pas atteindre cette température de 3500 degrés.

IV. — Conferencia de M. A. LACROIX. — *A erupção da Montanha Pellada e as Nuvens ardentes.*

Plus de trois années se sont écoulées depuis la catastrophe de la Martinique; elle est cependant encore présente à toutes les mémoires.

L'instantanéité de la destruction d'une grande ville & de l'anéantissement de ses 29000 habitants par un phénomène volcanique de nature inconnue est venue ajouter, si possible, à l'horreur de ce drame stupéfiant, l'un des plus poignants de l'histoire du volcanisme.

Peu d'éruptions ont laissé derrière elles un aussi sanglant souvenir, mais aucune peut-être, jusqu'à ce jour, n'a été signalée par autant de particularités nouvelles pour la science. Je me propose de Vous entretenir des deux principales d'entre elles.

La répétition du phénomène destructeur, que j'ai désigné sous le nom de *Nuées ardentes* (1), m'a permis de l'étudier en détail, de le définir, d'en fournir une explication & de donner ainsi une interprétation rationnelle du sinistre, dont certains détails paraissaient, au premier moment, du domaine du rêve, plutôt que de celui de la réalité.

A plusieurs reprises, en 1902 & en 1903, il m'a été possible de prendre, à faible distance, de nombreuses photographies successives d'une même Nuée ardente, descendant de la Montagne Pelée à la mer; je vais avoir l'honneur de faire passer devant vos yeux quelques-unes d'entre elles. Malgré leur aspect saisissant, ces clichés ne rendent malheureusement que d'une façon bien pâle la grandeur tragique du spectacle dont j'ai été le témoin. N'oubliez pas d'ailleurs que la durée réelle du phénomène a été de beaucoup inférieure au temps que je vais mettre à vous le montrer!

Dès le début de l'éruption, un *dôme* de lave continue s'est édifié dans le vieux cratère endormi de la Montagne Pelée. En novembre 1902 a commencé à surgir de son sommet, à l'état

(1) J'avais cru tout d'abord que les Nuées ardentes n'avaient été observées nulle part avant l'année 1902; mais, en fouillant les *Archivos dos Açores*, j'ai trouvé des récits d'éruptions de San Jorge, en 1580 & en 1808, qui ne peuvent guère s'expliquer qu'en admettant la production dans ce volcan d'un phénomène analogue aux Nuées ardentes des Antilles, quoique fort réduit.

solide, cette étrange aiguille rocheuse, bientôt haute de près de 400 mètres dont, pendant de longs mois, nous avons suivi, jour par jour, l'ascension mouvementée, s'effectuant souvent avec une vitesse supérieur à 10 mètres par 24 heures, & les incessants écroulements, parfois considérables, consécutifs à la sortie des Nuées ardentes.

Ce phénomène a une importance capitale; pour la première fois, en effet, s'est produit ainsi, sous l'œil conscient de l'homme, un de ces dômes de roches acides, si fréquents dans tant de régions où le volcanisme est éteint, & dont le mode de formation restait une énigme pour les géologues. L'étude de l'anatomie intime des roches constituant l'aiguille de la Montagne Pelée a révélé, en outre, pour la première fois aussi, la naissance dans une lave, au cours d'une éruption, du *quartz*, l'un des minéraux les plus répandus dans les roches éruptives les plus communes & dont cependant la genèse restait entourée d'un épais mystère.

C'est du pied de ce monolithe étrange, brillant pendant la nuit, comme un phare gigantesque, se dressant dans les nuages jusqu'à une altitude de 1600 mètres, que partaient les Nuées dont vous allez suivre la rapide évolution.

Une Nuée ardente est le résultat d'une formidable explosion; c'est une sorte de projectile mi-solide, mi-gazeux, à très haute température, qui, à l'inverse des nuages volcaniques ordinaires, lancés verticalement dans l'espace, *roule de haut en bas* sur les pentes du volcan, sous la double influence de l'explosion & de la gravité, *brûlant, renversant, balayant tout* sur son passage. Sa vitesse dépasse souvent 50 mètres à la seconde; la Nuée à la marche de laquelle vous assistez n'a guère mis plus de deux minutes & demie pour couvrir les sept kilomètres séparant le dôme de la mer.

Une Nuée ardente est formée par des volutes très denses, roulant les unes sur les autres, non seulement dans la direction horizontale, mais aussi dans la verticale; ses contours sont toujours tellement distincts que quelques mètres seulement séparent la zone de destruction totale de celle où tout reste indemne.

Elle n'est en route que depuis une minute & demie, & déjà elle constitue un mur vertical, parfois sillonné d'éclairs,

atteignant quatre kilometres de hauteur;— elle s'avance avec une majesté terrifiante;— arrivée sur la mer, elle en échauffe la surface.

Enfin elle s'arrête;— alors seulement, le vent l'entame, la dissocie, la transforme en un nuage de cendres impalpables qui, lors des grandes éruptions, a été parfois rencontré par des navires à plus de cent milles au large de la Martinique.

Après le passage d'une semblable Nuée, charriant une énorme quantité de matériaux solides brûlants, la campagne présent l'aspect d'un morne paysage de neige, mais d'une neige qui, quelques semaines après sa chute, possède souvent encore une température de plusieurs centaines de degrés. La cendre qui la constitue renferme des fragments & des blocs de lave de toutes dimensions & même des monolithes colossaux, entraînés à l'état incandescent jusqu'à plusieurs kilomètres du cratère.

Est-il besoin maintenant d'une longue démonstration pour vous prouver comment une Nuée ardente, identique à celle dont vous venez de suivre la marche, mais animée d'une vitesse deux ou trois fois supérieure, a pu, en passant sur Saint-Pierre, faire de cette florissante cité le lamentable amas de décombres que vous avez sous les yeux & causer, en moins de soixante secondes, l'irréparable désastre qui a si profondément & si justement ému le monde civilisé?

Estas e as outras conferencias feitas na sessão historica, bem como a noticia da solemnidade, os discursos pronunciados pelos augustos visitantes e as listas dos objectos de historia natural expostos constam de uma publicação official, feita na Imprensa Nacional francesa, cujo titulo é: *Visite de Sa Majesté Charles I^{er}, roi de Portugal et des Algarves et de M. Le Président de la République Française au Muséum National d'Histoire Naturelle le 24 Novembre 1905*; Paris; *Imprimerie Nationale*, MDCCLVI; 1 op. in-4.^o de 43 p. (edição de luxo).

Somos devedores da offerta de um exemplar d'esta publicação ao nosso illustre collega e professor de Physica vegetal no Museu, o Sr. Prof. MAQUENNE, a quem aqui deixamos consignado os nossos agradecimentos.

F. S.

Secção de Patentes

**Patentes de invenção concedidas em Portugal,
em Fevereiro de 1914,
referentes a industrias chimicas (1)**

N.º 8904, em 28 de Fevereiro de 1914, a Paolo GILARDONI, residente em Lisboa, para “aperfeiçoamentos do processo de extracção do oleo da grainha da uva,,.

Veja *Revista de Chimica Pura e Applicada*, 9.º anno, N.º 8, pag. 291.

N.º 8915, em 28 de Fevereiro de 1914, a MANUEL DA CRUZ COSTA, residente em S. Braz de Alportel, para “processo de fabricacção duma polvora de minas, pedreiras e agricultura,,.

Idem. N.º 9, pag. 322.

N.º 8919, em 28 de Fevereiro de 1914, a CHARLES HERENDEEN, residente em Chicago, Estados Unidos da America, para “machina para o tratamento aperfeiçoado da farinha,,.

Idem. N.º 9, pag. 322.

N.º 8921, em 28 de Fevereiro de 1914, ao Dr. GUSTAV VON RIGLER, residente em Kolozsvár, Mikó-utcal, Hungria, para “leite artificial, o processo e a installacção para o seu fabrico,,.

Idem. N.º 9, pag. 323.

Boletim n.º 12, de 27 de Abril de 1914 (2).

**Patentes de invenção concedidas em Portugal,
em Março de 1914,
referentes a industrias chimicas (1)**

N.º 8927, em 12 de Março de 1914, a JOSEPH THEODOR SZEK, residente em Bruxellas, para “processo para fabricar caoutchouc endurecido armado,,.

(1) Esta lista foi fornecida pelo agente official de patentes J. A. DA CUNHA FERREIRA, R. dos Capellistas, 178, 1.º, Lisboa.

(2) Desta data começa a contar-se o praso de tres mezes para a interposicção do recurso para o Tribunal do Commercio de Lisboa, de quem se julgue prejudicado pela concessão destas patentes.

Veja *Revista de Chimica Pura e Applicada*, 9.º anno, n.º 9, pag. 323.

N.º 8936, em 12 de Março de 1914, a JAN SZCZEPANICK e a FRANZ HARRICH, residentes em Dresden, Allemanha, para "processo para a producção de comadas branqueadoras para a photographia de muitas côres, as quaes estão já sensibilizadas ou serão sensibilizadas antes do uso,„.

Idem. N.º 9, pag. 323.

Boletim n.º 20, de 22 de Junho de 1914 (¹).

**Patentes de invenção, solicitadas em Portugal,
em Março de 1914,
referentes a industrias chemicas (²)**

N.º 9136, em 4 de Março de 1914, por KARL BURKHEISER, residente em Hamburgo, Allemanha, para "processo para a purificação de gazes de carbonio e similares e para a recuperação dos productos secundarios,„.

Boletim n.º 8, de 30 de Março de 1914 (¹).

N.º 9147, em 11 de Março de 1914, pela Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellschaft, com séde em Hamburgo, para "processo e apparelho para preparar por centrifugação cargas explosivas com substancias explosivas fusiveis,„.

Boletim n.º 9, de 6 de Abril de 1914 (¹).

N.º 9149, em 16 de Março de 1914, por ANTONIO SIMÕES LOPES, residente no Porto, para "processo para a obtenção dum adubo extrahido da agua do mar,„.

Boletim n.º 14, de 13 de Maio de 1914 (¹).

N.º 9152, em 14 de Março de 1914, por JOSEPH DE

(¹) Desta data começa a contar-se o praso de tres mezes para a interposição do recurso para o Tribunal do Commercio de Lisboa, de quem se julgue prejudicado pela concessão destas patentes.

(²) Esta lista foi fornecida pelo agente official de patentes J. A. DA CUNHA FERREIRA, R. dos Capellistas, 178, 1.º, Lisboa.

COSMO e HENRI QUINAUX, residentes em Liège, Belgica, para “novo combustivel liquido,,.

N.º 9153, em 14 de Março de 1914, por DANIEL MCTAVISH, residente em Montreal, Quebec, Canadá, para “processo para fabricar acido phosphorico ou phosphato,,.

Boletim n.º 9, de 6 de Abril de 1914 (¹).

N.º 9154, em 16 de Março de 1914, por EDOUARD BOUCHAUD PRACEIQ, residente em Paris, para “aplicação dos extractos chlorophyllianos como combustivel,,.

N.º 9158, em 19 de Março de 1914, pela Nobel's Explosives Company Limited, com séde em Glasgow, Escocia, para “processo aperfeiçoado para preparar explosivos balisticos gelatinados,,.

N.º 9159, em 19 de Março de 1914, pela Nobel's Explosives Company Limited, com séde em Glasgow, Escocia, para “processo aperfeiçoado para preparar explosivos balisticos gelatinados,,.

N.º 9161, em 20 de Março de 1914, por NEKOLAI DAHL, residente em Trondhjem, Noruega, para “aperfeiçoamento no processo e dispositivo para esfriar e limpar as misturas geladoras para congelar peixe e outras substancias alimenticias,,.

Boletim n.º 10, de 13 de Abril de 1914 (¹).

N.º 9166, em 23 de Março de 1914, por CHARLES LOUIS ALBERT GINESTE, residente em Bordenes, França, para “processo de esterilisação das ostras e outros moluscos alimenticios, em que se destroem todas as bacterias perigosas que os mesmos encerram, mediante super-aeração da agua,,.

Boletim n.º 12, de 27 de Abril de 1914 (¹).

N.º 9168, em 25 de Março de 1914, por ROBERT BLUM, residente em Stuttgart, Allemanha, para “processo de fermen-

(¹) Desta data começa a contar-se o praso de tres mezes para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicados pela concessão d'estas patentes.

tação em que se utilizam as forças catalyticas de colloides electro-metallicos estabilizados, em combinação com extractos vegetaes,,.

Boletim n.º 14, de 13 de Maio de 1914 (¹).

N.º 9171, em 25 de Março de 1914, por WILLIAM JOSEPH HOYNES, residente em Cleveland, Estados Unidos da America, para “novo explosivo com o seu processo correspondente de fabrico,,.

Boletim n.º 12, de 27 de Abril de 1914 (¹).

**Patentes de invenção, solicitadas em Portugal,
em Abril de 1914,
referentes a industrias chímicas (-)**

N.º 9185, em 3 de Abril de 1914, pela Norsk Hydroelektrisk Kvaestofaktieselskab, com séde em Christiania, para “processo para a fabricação de acidos nitrico e sulfurico ou compostos sulfo-oxygenados contendo azoto,,.

N.º 9186, em 4 de Abril de 1914, pela Dellwick-Fleischer Wassergas G. m. b. H., com séde em Frankfurt am Main, Allemanha, para “processo para a producção de gaz de combustiveis betuminosos num deposito gerador em exploração intermitente,,.

N.º 9191, em 9 de Abril de 1914, por FRANCISCO ANTONIO PALMA DE VILHENA, residente no Porto, para “preparar os productos chimicos, oxydina e sulfo-oxydina, destinados ao tratamento de doencas de vinha e outras plantas,,.

N.º 9193, em 11 de Abril de 1914, pela Explosions-Turbine Studien G. m. b. H., com séde em Berlim, para “aperfeiçoamentos nos combustiveis para motores de combustão interna,,.

Boletim n.º 13, de 5 de Maio de 1914 (¹).

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

(²) Esta lista foi fornecida pelo agente official de patentes J. A. DA CUNHA FERREIRA, R. dos Capellistas, 178, 1.º, Lisboa.

N.º 9215, em 28 de Abril de 1914, pelo Dr. ANDRÉ FARAGO e HUGO GONDA, residentes em Budapesth, Hungria, para “processo para impedir a decomposição das soluções de bioxydo de hydrogenio,,.

N. 9216, em 28 de Abril de 1914, por ANIBAL ALBERTO DA ROCHA VASCONCELLOS, residente no Porto, para “processo e aparelho para o fabrico dos chloretos de etilo e de metilo,,.

Boletim n.º 17, de 1 de Junho de 1914 (¹).

**Patentes de invenção, solicitadas em Portugal,
em Maio de 1914,
referentes a industrias chímicas (²)**

N.º 9234, em 8 de Maio de 1914, pelo Dr. HERMANN von der HEIDE, residente em Unna-Königsborn, Allemanha, para “agente para tornar hydrofugos, e inalteraveis pela intemperie, especialmente materiaes poderosos de pedra e de rebóco, materiaes terrosos e fibrosos de isolamento e outros semelhantes,,.

N.º 9225, em 8 de Maio de 1914, por ISIDOR POLLAK, residente em Vienna, Austria, para “aperfeiçoamentos na fabricação de preparações de diastase,,.

N.º 9236, em 9 de Maio de 1914, por ISIDOR POLLAK, residente em Vienna, Austria, para “aperfeiçoamentos na fabricação de preparações de diastase,,.

N.º 9237, em 11 de Maio de 1914, pela Metals Research Company, com séde em Nova York, Estados Unidos da America, para “aperfeiçoamentos na hydrometalurgia do cobre,,.

Boletim n.º 17, de 1 de Junho de 1914 (¹).

N.º 9243, em 16 de Maio de 1914, pela Deutsche Felsen Oel Gesellschaft Franzen & Co., com séde em Berlim, para “processo e disposição para separar dos minerios plumbiferos

(¹) Desta data começa a contar-se o praso de tres mezes para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicado pela concessão d'estas patentes.

(²) Esta lista foi fornecida pelo agente official de patentes J. A. DA CUNHA FERREIRA, R. dos Capellistas, 178, 1.º, Lisboa.

o thalio e os metaes raros, com obtenção simultanea de alvaiade sublimado,,.

N.º 9244, em 16 de Maio de 1914, pela "The Metals Extraction Corporation, Limited,,", com séde em Finsbury House, Blomfield Street, Londres, Inglaterra, para "aperfeiçoamentos na extracção de zinco dos minerios ou productos d'elle, ou a que essa extracção dizem respeito,,.

N.º 9247, em 20 de Maio de 1914, por MAX DEPATY, residente em Cognac, Charente, França, para "processo de dessulfitação dos mostos e doutros liquidos assucarados,,.

N.º 9249, em 21 de Maio de 1914, por RUDOLF MIES, residente em Londres, e HELMUTH AUER von GERRENKIRCHEN, residente em Francfort s/ Meno, Allemanha, para "aperfeiçoamentos no tratamento chimico, electro-chimico e electrico das plantas, terrenos, sementeiras, colheitas e analogos,,.

N.º 9253, em 23 de Maio de 1914, por JOAQUIM DA SILVA SERRANO, residente em Lisboa, para "apparelho para a produção de electricidade por meio do ar athmospherico,,.

Boletim N.º 18, de 8 de Junho de 1914 (¹).

Documentos officiaes

DIRECÇÃO GERAL DA AGRICULTURA

Repartição dos Serviços Agronómicos

Atendendo ao disposto no artigo 69.º da parte 3.ª do decreto de 24 de Dezembro de 1901, e no artigo 34.º da organização de 22 de Julho de 1905;

(¹) Desta data começa a contar-se o praso de tres mezes para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicado pela concessão d'estas patentes.

Tomando em consideração a proposta da Comissão técnica dos métodos químico-analíticos;

Manda o Governo da República Portuguesa que sejam publicados no *Diário do Governo* e adoptados nos laboratórios químicos dependentes da Direcção Geral da Agricultura os métodos officiaes para a análise das banhas, que foram elaborados pela referida comissão e fazem parte integrante desta portaria.

Paços do Governo da República, em 31 de Julho de 1912. — O Ministro do Fomento, *António Aurélio da Costa Ferreira*.

METHODOS OFFICIAES PARA A ANALYSE DAS BANHAS

1. A analyse summaria de banhas comprehende as determinações seguintes:

- 1.º e 2.º Prova e impurezas.
- 3.º Humidade.
- 4.º Acidez.
- 5.º Indice de refração.
- 6.º Chloreto de sodio e, eventualmente, alcalinidade (nas cinzas).
- 7.º Indice REICHERT-MEISSL.
- 8.º e 10.º Oleo de algodão, oleo de côco, e outros oleos vegetaes.
- 11.º Exame microcristalographico.

2. As determinações mais indispensaveis são as quatro primeiras. Quando o indice de refração der indicios de gorduras extranhas, proceder-se-ha ás outras.

ANALYSE SUMMARIA

1.º e 2.º — Prova e impurezas

3. Examina-se a cor, o sabor e o cheiro da banha.
4. Funde-se um pouco de banha, e examina-se se decrepita e se apresenta materias extranhas ou detritos de tecidos organicos.

3.º — **Humidade**

5. Faz-se esta determinação, quando seja necessario, pelo mesmo processo que se adopta para as manteigas.

4.º — **Acidez**

6. Pesam-se 5 gr. de banha; juntam-se 50 cm.³ de uma mistura neutra de alcool e ether em partes eguaes; e titula-se pela soda decinormal.

5.º — **Índice de refracção**

7. Para esta determinação usa-se do refractometro de WOLNY-ZEISS, a 40°, segundo a technica habitual.

6.º — **Chloreto de sódio e eventualmente alcalinidade**

8. Fundem-se 10 g. de banha; recolhe-se a gordura n'um filtro quantitativo; elimina-se a maior parte da gordura pelo ether; incinera-se e pesa-se, reconhecendo ser isso necessario.

9. No soluto aquoso das cinzas, neutralisado se fôr necessario, determina-se o chloro por meio do soluto decinormal de azotato de prata, usando do chromato de potassio como reagente indicador (methodo de MOHR).

10. Se as cinzas forem alcalinas, determina-se a sua alcalinidade por um ensaio volumetrico.

7.º — **Índice Reichert-Meissl**

(acidos volateis)

11. Faz-se esta determinação na banha fundida e filtrada, como nas manteigas.

8.º e 9.º — **Oleos vegetaes, de algodão, de côco, etc.**

12. *Investigação preliminar.* — Utilisa-se o ensaio BEL-LIER-KREIS, com partes eguaes de gordura, acido azotico ($d=1,4$) e o soluto a $\frac{1}{1000}$ de phloroglucina no ether, que, com os oleos vegetaes dá côres vermelhas ou violaceas; mas não revela a presença do oleo de coco.

13 e 14. *Oleos de algodão e de gergelim.* — O oleo de algodão caracteriza-se pela reacção de HALPHEN.

O de gergelim pela de VILLAVECHIA e FABRIS (*Methodos officiales*, edição de 1910, p. 80, n.^{os} 19 e 20).

15. *Oleo de côco ou de coprah.* — Quando se tenha a misturar o oleo de côco ou de coprah, determina-se-hão o *indice de saponificação* (numero ou indice de KÖTTSTÖRFER) e o indice de iodo pelos methodos adoptados nas manteigas.

O oleo de côco é revelado pelo indice de saponificação mais elevado (250 a 265, em media 260) do que o dos outros oleos e gorduras; pelo indice de iodo baixo, cerca de 9; e pela presença de acidos volateis.

10.º — Exame microcristalographico

16. Dissolve-se 1 cm.³ de banha filtrada e limpida em 20 cm.³ de ether; conserva-se este soluto uma noite no gelo; decanta-se o ether; juntam-se algumas gottas de azeite ou glycerina ao deposito cristallino; examina-se ao microscopio com um aumento de 50 a 100 diametros. Os crystaes da banha teem as extremidades obliquas e são tabulares; os de outras gorduras com a forma de agulhas muito finas (1).

17. Em casos duvidosos faz-se a reacção do acetato de fitosterina, conforme o methodo de BÖMER, como para as manteigas.

Bases de apreciação

18. I. — *Caracteres organolepticos.* — O cheiro e sabor da banha devem ser normaes. A banha não deve conter, em quantidade sensivel, nem materias extranhas nem detritos de tecidos organicos.

II. *Humidade.* — Não deve exceder 1 0/0. As banhas com mais de 1 0/0 até 2 0/0 da agua devem classificar-se avariadas; com mais de 2 0/0, de falsificadas.

III. *Indice de refração.* — O indice de refração a 40° fica comprehendendo entre 48° e 53°.

IV. *Acidos livres.* — A acidez livre não deve exceder, por 100 g., 2 cm.³ de soluto normal.

(1) Veja-se LEWROWITSCH (Dr. J.) — *Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires*, traduit par EMILE BONToux, t. II, Paris, 1909, p. 1218 e seguintes.

V. *Índice de iodo.* — Varia entre 50 a 66 (LEWKOWITSCH), de ordinario, 53 a 65.

VI. *Índice de saponificação.* — O índice de saponificação das banhas varia de 193-200, regulando geralmente de 195-197 (VILLAVECHIA), e é muito inferior ao do óleo de côco.

VII. *Oleos vegetaes.* — A banha deve dar reacções negativas dos oleos vegetaes.

VIII. *Exame microcristalographico.* — As banhas devem dar cristaes tabulares de extremidades obliquas no exame microcristalographico.

(*Diario do Governo*, n.º 182, de 5 de Agosto de 1912, p. 2779).

NOVA COMISSÃO PERMANENTE PARA O ESTUDO
DE METHODOS D'ANALYSE DE GENEROS ALIMENTICIOS

No *Diario do Governo*, n.º 135, II serie, de 12 de junho de 1914 (p. 2158) foi publicada a seguinte portaria:

“DIRECÇÃO GERAL DE SAUDE — Tendo a lei de 9 de Julho de 1913 que organisou os serviços da Direcção Geral da Agricultura determinado que a fiscalização sanitaria dos generos alimenticios era attribuição exclusiva dos serviços de saude e dado por extinta a comissão creada por decreto de 24 de Dezembro de 1901.

Considerando que na pratica se tem mostrado insufficientes e incompletas as bases actualmente prescritas para a interpretação dos resultados analiticos concernentes aos generos alimenticios sujeitos á fiscalização competentes.

Considerando quanto urgentemente importa reformar e completar essas bases, instaurando normas precisas para a uniformização de metodos analiticos e padrões para a apreciação justa dos generos alimenticios sob o ponto de vista bromotollegal.

Considerando que nos regulamentos vigentes de inspecção de generos alimenticios poderão introduzir-se modificações tendentes a tornar mais completa e proficua a sua execução:

Hei por bem, sob proposta do presidente do Ministerio e Ministro do Interior, nomear uma comissão incumbida de pro-

por as reformas de que carece a regulamentação laboratorial e fiscal da inspecção sanitaria dos generos alimenticios, a composta dos seguintes funcionarios, dos quaes o primeiro servirá de presidente, o segundo de vice-presidente e o ultimo de secretario.

Ricardo de Almeida Jorge, director geral de saude e director do Instituto Central de Higiene.

João da Camara Pestana, director geral da Agricultura.

Anibal Bettencourt, prof. da Faculdade de Medicina da Universidade de Lisboa e director do Instituto Camara Pestana.

Aquiles Alfredo da Silveira Machado, prof. de quimica da Faculdade de Sciencias da Universidade de Lisboa.

Antonio Joaquim Ferreira da Silva, prof. de quimica da Faculdade de Sciencias da Universidade do Porto.

Luis Antonio Rebello da Silva, prof. do Instituto Superior de Agronomia.

César Justino de Lima Alves, prof. do mesmo Instituto.

Charles Lepierre, professor do Instituto Superior Tecnico.

João Viegas Paula Nogueira, prof. da Escola de Medicina Veterinaria.

Antonio Filipe da Silva, director dos Serviços Agronomicos da Circunscrição do Centro.

Antonio Roque da Silveira, director dos Serviços Pecuarios da Circunscrição do Sul.

João Holtreman do Rego, chefe dos Serviços de quimica sanitaria do Instituto Central d'Higiene.

Alvaro Jose da Silva Basto, prof. de quimica da Faculdade de Sciencias na Universidade de Coimbra.

Carlos Von Bonhorst, analista do laboratorio da Direcção Geral das Alfandegas.

Hugo Mastbaum, quimico analista do laboratorio de Patologia Veterinaria e Bacteriologica.

Manoel Gonçalves Marques, delegado de saude do distrito de Lisboa.

José Evaristo de Moraes Sarmiento, professor da Escola de farmacia da Universidade de Lisboa e chefe dos serviços de bacteriologia do Instituto Central de Higiene.

Paços do Governo da Republica, em 6 de Junho de 1914. — *Manoel de Ariaga* — *Bernadino Machado*.

BIBLIOGRAPHIA

Delacre (Maurice). — *Notice sur LOUIS HENRY.* Bruxelles, 1913; 1 op. in-8.º de 99 p.

Esta noticia sobre o illustre professor da Universidade de Luva-
nia, fallecido ha dois annos, de quem tambem se occupou esta *Revista*
(ix anno, 1913, p. 77) é o trabalho mais completo e pormenorizado
sobre a sua vida e obra. O auctor, que fôra seu discipulo, e é profes-
sor da Universidade de Gand, estava em condições excepcionalmente
favoraveis para o realisar.

Depois de algumas palavras de introducção, onde accentua que
«a chimica é uma sciencia tão vasta e variada que todos os tempera-
mentos encontram n'ella em que exercer com fructo as suas facul-
dades, e que os melhores espiritos, nos mais variados generos, conse-
guem brilhar na primeira linha», o auctor estuda na primeira parte
da sua monographia a «vida scientifica», e na segunda «o homem e o
sabio».

Entre os trabalhos originaes de HENRY considera de mais impor-
tantes os que dizem respeito aos acidos e aos alcooes polyatomicos;
a sua memoria e theoria da formação dos etheres, onde brilha particu-
larmente o seu espirito de generalisação; a memoria sobre a polymeri-
zação com as muitas relações por elle estabelecidas, que «fazem d'ella
um todo importante como uma obra de grande arte».

Com profundo conhecimento da obra e memoria do mestre, fáz-
nos assistir á eclosão do seu pensamento e ao seu desenvolvimento.

N'esta parte allude ás relações entre STAS, o grande mestre,
que estava no apogeu da sua auctoridade e já no termo da sua car-
reira, com o novel chimico, que iniciava a sua. Os dois não tinham
nem as mesmas ideias philosophicas, nem as mesmas opiniões politi-
cas; e no dominio da sciencia pertenciam a duas escolas tão diffe-
rentes, quanto podiam sel-o. Na Belgica, a escola positivista, rigorosa,
sceptica em relação ás doutrinas era representada pelo primeiro;
HENRY representava, no polo opposto, a escola imaginativa e a fé no
que chamava a doutrina atomica ou da valencia. Não obstante, STAS
fez, nos relatorios officiaes em que intervinha como membro da Aca-
demia de sciencias da Belgica, apreciações justas e favoraveis a
HENRY, desprendendo-se de todas as considerações extranhas para

não attender senão á sciencia, e contribuir sem preocupações para os seus progressos.

Na 2.^a parte está retratado o sabio pelas ideias originaes sobre o ramo de sciencia que cultivava, e o homem apreciavel pelas virtudes de coração, «regrado, methodico e caritativo».

De attitude severa e de natureza aparentemente indomavel, com os seus «repentes» e o seu modo brusco, por vezes com a sua ironia e criticas aceradas, era no fundo um bom, e possuia um coração de oiro.

Diz o seu biographo: «O veredicto da sua consciencia rigorista, como arbitro d'uma direcção moral que elle teria marcado para elle proprio, não lhe bastava. Pediu á religião, á sua moral, ás suas praticas, ás suas tendencias, todas as prescripções mais formaes, mais explicitas e mais rigidas. Não era ainda bastante: annexou a estas regras a solidariedade d'espírito mais exacta com os chefes da Universidade, á causa da qual devia consagrar a vida, o militarismo mais exigente para com o partido catholico que esta sustentava. Foi n'este circulo de ferro que viveu».

As difficuldades materiaes para custear os seus trabalhos de laboratorio encontrou-as sempre no seu caminho, foram grandes, mas venceu-as com constante persistencia; muitos dos seus trabalhos foram feitos n'um acanhado e pobre laboratorio, a que DELACRE chama «cosinha infernal», onde LOUIS HENRY estava «como peixe na agua». O seu apostolado scientifico e o brilho das suas descobertas não lhe augmentaram a influencia sob os poderes publicos.

Como professor, era notavel pela clareza com que expunha, simplificando tudo que ensaiava. Em vinte lições, diz o professor DELACRE, aprendia-se mais com elle do que lendo muitos volumes. Não fazia discursos, mas fallava com facilidade, em linguagem sempre correcta, muitas vezes elegante e colorida. Nas suas prelecções encontrava-se a caracteristica da sua mentalidade n'uma grande tendencia á generalisação, derivando d'ella a unidade do conjuncto e a direcção philosophica do curso.

Como chefe de escola de chimica, nenhum dos mestres na Belgica pôde reivindicar uma tão brilhante paternidade scientifica.

O professor HENRY devotou-se muito ao levantamento do estudo da chimica na Belgica; foi n'esse sentido um verdadeiro apostolo. Uma das medidas por que combateu largos annos foi a obrigatoriedade da dissertação doutoral impressa, afim de fomentar os trabalhos de

investigação. A sua actividade n'essa propaganda foi incessante e os seus ideaes eram justos; mas não logrou ve-los postos em pratica nos termos em que desejava. «Sabe-se, diz o seu biographo, que para fazer proselytismo scientifico, para trabalhar pelo bem dos outros, é preciso ainda dispor qualidades de diplomacia e maleabilidade que são, raras vezes, o apanagio dos homens habituados a viver sós deante dos factos».

Pode dizer-se que LOUIS HENRY viveu isolado, longe do muudo. Aparte a sua familia, que estremecia, não teve outro contacto com elle senão pela Universidade e pela junta fabriqueira da Igreja de S. Pedro, de que fez parte durante trinta annos. Pensava no seu lar e no seu laboratorio; no resto a sua vida foi um perpetuo desinteresse.

Nas ultimas paginas, do livro rememoram-se os derradeiros dias da vida do homem eminente, que «deixou ao seu paiz o mais bello exemplo de uma vida consagrada ao culto da sciencia».

F. S.

Graebe (C.).—*Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie* (Separatàbdruck aus dem *Journal für praktische Chemie*, Neue Folge, Band 87, 1913, p. 145-208).

Pelo auctor, antigo professor da Universidade de Genebra, fomos offerecido este magistral estudo historico sobre a theoria de AVOGADRO. Em tamanho apreço tivemos a interessante monographia, que a trasladamos por completo a portuguez. Foi já publicada em texto francez na revista *Le moniteur scientifique Quesneville*, livraison 886, Février, 1914, p. 65-85; mas em diversos pontos tornou-se preciso corrigir a traducção fraucesa á face do original. Muito teem a lucrar com a leitura os nossos professores de ensino superior e alumnos do curso de chimica das Universidades. É um documento vivo dos obstaculos que quasi sempre embaraçam a marcha das ideias justas, e uma prova de que estas só teem a lucrar em serem sujeitas á discussão contradictoria, para serem evidenciadas á verdadeira luz (1).

F. S.

(1) Nas suas citações o auctor refere-se ás memorias originaes, que se acham publicadas na collecção dos OSTWALDS *Klassiker*. Os leitores pouco familiarizados com a lingua allemã podem ler essas memorias na publicação franceza — *Les classiques de la science*, tomo IV, cujo titulo é — *Molécules, atomes et notations chimiques*; mémoires de GAY-LUSSAC, AVOGADRO, AMPÈRE, DUMAS, GAUDIN, GERHARDT. Paris, Librairie Armand Collin (Frs 1,20).

The new electrolytic Alkali-Works att Niagara Falls (Electrochemical and Metallurgical Industrie, june 1907, p. 209-209). — Recebemos dos Estados Unidos esta noticia sobre as installações electrolyticas nas quedas do Niagara, em que se descreve a nova cellula TOWNSEND, ainda não mencionada nos tratados de chimica industrial. Julgamos, por isso, fazer obra util aos professores e alumnos dos nossos institutos technicos, offerecendo-lhes na integra o texto da noticia sobre este processo curioso, e, ao que parece, economico, de fabrico de soda pelos processos electrolyticos. Assim completarão o estudo do professor HALLER, *Industries chimiques et pharmaceutiques*, t. I, p. 120, sobre as industrias electrolyticas.

F. S.

Mourgues (Dr. L. E.). — *Discours à la séance de clôture, 2 juin 1909, du VII international Congress of applied chemistry*; London, 1909; 1 op. de 8 p. — O auctor n'este discurso, de que damos alguns trechos na secção de variedades, tem principalmente em mira desfazer a ideia de que os jazigos do Chili estão destinados a exgotar-se n'um futuro proximo. Segundo o auctor, elles podem considerar-se «praticamente inexgotaveis».

F. S.

Poulenc (C.). — *Les Nouveautés chimiques pour 1914*; 1 vol. in-8.º de 363 pages, avec 213 figures. Librairie J. S. Baillièrre et fils. Paris. — O plano geral das anteriores edições, de que demos noticia (esta *Revista*, t. 9.º (1913), p. 157 e volumes antecedentes), é conservado n'esta.

No I capitulo acha-se a descripção dos *apparellhos de physica* que tem applicações na chimica; entre elles o estereopyrometro de J. e W. GEORGE, que está destinado, por virtude da sua simplicidade, a prestar grandes serviços na determinação rapida das altas temperaturas empregadas na industria; menciona-se tambem o pyrometro opaco, systema VERHEY, destinado aos mesmos usos.

N'este capitulo encontra-se tambem descripto o engenhoso apparelho de PIERRE GOBY para a *microradiographia*. Os raios RÖNTGEN, cuja applicação entrou no dominio corrente da medicina e da cirurgia, vem ainda augmentar o seu campo de acção, e o uso pratico do apparelho de GOBY é applicar a radiographia aos objectos microscopicos, dando assim ás sciencias naturaes e biologicas novos meios de investigação.

No II capitulo encontram-se todos os aparelhos de *manipulação chimica propriamente ditos*. Entre os aparelhos de aquecimento, descrevem-se fornos de ensaio com aquecimento a gaz, que estão destinados a prestar grandes serviços na industria ceramica. Entre os aparelhos de distillação, são mencionados os novos alambiques e o condensador a dupla superficie de H. R. MORRIS.

No capitulo dos *apparelhos de electricidade* descrevem-se dois novos pequenos fornos electricos a arco.

Tambem se descrevem pormenorizadamente os novos Waattmetros a shunts e os electrodynamometros universaes de precisão CARPENTIER, bem como as disposições adoptadas pelo dr. SZILARD, destinadas a tornar mais praticas as medidas de radioactividade. A pilhaluz HEINZ, que permite a illuminação electrica onde não existe distribuição de electricidade, de um modo pratico e pouco dispendioso, é tambem mencionada.

Entre os *apparelhos que se applicam á analyse* apontam-se um inflammador a oxygenio e chamma para o estudo da inflammabilidade das poeiras, diversos ureometros, e um aparelho para o doseamento do acido lactico nos liquidos do organismo.

Na secção dos *apparelhos interessando a bacteriologia* estão descriptos alguns aparelhos para a esterilisação das aguas destinadas á alimentação e aos usos medicos por meio de raios ultravioletes.

Ostwald (W.) — *Éléments de chimie inorganique*, traduction de L. LAZARD, 2.^e édition. Gauthier-Villars, Paris, 1913. — Concebido com o mesmo criterio da precedente edição, mas com notaveis melhoramentos e com as ampliações que se encontram na ultima edição alemã, aparece esta segunda edição franceza do tratado de chimica inorganica de OSTWALD. E' inutil entreter-nos em fallar de um livro que é já conhecido e bem acceite por todos os profissionaes e alunos.

Esta nova edição, além de alterações fundamentaes nos primeiros capitulos, inclue um novo capitulo sobre as substancias radioactivas.

G. C.

Urbain (G.) & A. Sénéchal — *Introduction à la chimie des complexes*. Hermann et Fils, Paris, 1913. — Depois de uma rapida exposição dos principios da Thermodynamica para fixar bem as ideias sobre a estabilidade dos compostos quimicos, são classificados os complexos

em tres cathogorias: complexos perfeitos, complexos imperfeitos e saes duplos propriamente ditos, segundo a sua differente estabilidade.

A novidade do assumpto já de si mesma faz o livro de um grande interesse, mas além d'isto a elegancia e clareza da exposição e a originalidade das ideias de que abunda o trabalho fazem que o livro mereça a melhor apreciação e a maior diffusão entre os chimicos e os estudantes.

G. C.

Ollivier (B.) — *Cours de physique générale*, tome premier. — Hermann et Fils, Paris, 1913. — O curso que o snr. OLLIVIER professou na Universidade de Lille, de que annunciamos o primeiro volume, constitue uma das mais interessantes publicações do genero que apareceram n'estes ultimos tempos. Sem a pretensão de um tratado completo, prepara abundantemente ao estudo dos tratados mais desenvolvidos e á leitura das memorias originaes.

Este primeiro volume, depois de um capitulo sobre as unidades, está dividido em seis partes, tratando da gravitação, magnetismo, correntes electricas, eletrões e iões, simetria dos sistemas e dos fenomenos.

G. C.

Gabba (L.) — *Manuale del chimico e dell'industriall*. U. Hoepli, Milano, 1914. — E' a quinta edição ampliada da magnifica agenda que publica o editor Hoepli, de Milão. Nas 600 paginas, de impressão nitida, encontra-se tudo quanto na pratica ordinaria do laboratorio se pode precisar com respeito a dados physico-chimicos e aos processos mais empregados de analyse industrial. Muito util, sob este ponto de vista, é a tradução das 12 tabellas de WILL para a analyse qualitativa, com que conclue o volume.

G. C.

Bianchi (A.) — *Merceologia e istituzione commerciali*. U. Hocpli, Milano, 1914. -- E' um livro que em pequeno volume (488 paginas) apresenta ao commerciante e ao industrial tudo quanto o pode interessar debaixo do ponto de vista de mercadorias e do seu valor commercial.

Não podemos portanto deixar de recommendar este novo manual

Hoepli, que corresponde perfeitamente ás exigencias do desenvolvimento commercial e industrial que caracteriza a nossa epocha.

G. C.

Pedro Bravo e Duarte de Oliveira. — *Vinificação Modena*—Porto, Officinas do «Commercio do Porto», 1913. — Esta obra é a mais completa que em Portugal se tem publicado sobre vinificação. Depois de um detalhado estudo sobre a uva, phenomeno da maturação e estudo chimico do mosto, condições a que devem satisfazer as casas de fermentações e adegas, são descriptas, muito minuciosamente, as leveduras e suas funcções, as melhores praticas de vinificação para os diversos typos de vinhos, as varias operações a que estes devem ser submettidos no periodo da sua educação, como trasfegas, clarificação, filtração, aguardentação, lotações, pasteurisação, engarrafamento, pratica do envelhecimento, tratamento das doenças e correções de defeitos.

Em cada um dos capitulos, os interessados — viticultores, negociantes de vinhos, chefes de serviços de armazens, provadores e lotadores, — encontrarão indicações sufficientemente elucidativas para ficarem ao abrigo de decepções e obterem um producto que satisfaça o mais completamente possivel a todas exigencias que os progressos da oenologia conquistaram até ao presente.

E' um guia seguro para se conseguir obter o melhoramento dos nossos vinhos que, por vezes, deixam de revelar com primor todas as suas naturaes qualidades, por não se observarem os bons preceitos de vinificação.

Não obstante esta volumosa obra tratar de diversissimos assumptos, ao menos familiarisado na materia ser-lhe-ha extremamente facil encontrar rapidamente aquillo sobre que deseje ser esclarecido, em virtude da fôrma methodica e meticulosa como os iudices foram organisados.

Bulletin scientifique et industriei de la Maison Roure-Bertrand Fils, de Grasse, 3.^e série, n.º 8, Octobre 1913. — Este numero do conhecido Boletim da casa Roure-Bertrand, de Grasse, comprehende tres partes: Na PRIMEIRA PARTE, Trabalhos científicos, occupa-se de plantas novas de perfumes da Africa occidental, e do modo de tornar estaveis, pela esterilisação, as aguas destilladas medicamentosas; na SEGUNDA PARTE, Revista industrial, trata, como de costume, da si-

tuação economica de industria dos perfumes, e versa tambem um assumpto que nos pôde offerecer interesse — a *desodorisação* dos azeites alterados; na TERCEIRA PARTE passam-se em revista os trabalhos publicados recentemente sobre os perfumes e os oleos essenciaes. N'esta ultima parte estão naturalmente indicados os dados novos a respeito de essencia de terebinthina, e allude-se á monographia de M. VÈRES sobre os processos actualmente usados na região de Landes para a resinificação. (*La Technique Moderne*, n.^{os} de fevereiro e março de 1912).

LITTERATURA SCIENTIFICA

Dissimetria molecular, segundo PASTEUR.

«Se se encaram todos os corpos da naturêsa, quer êles pertençam ao reino mineral, ou ao reino animal ou vegetal, ou se consideram os proprios objectos fabricados pela mão do homem, reconhece-se que êles se distribuem em duas grandes categorias: uns teem um plano de simetria, outros não o teem.

«Eis aqui uma mêsa, uma cadeira, um dado de jogar, o corpo dum individuo; pôde imaginar-se um plano passando por estes objectos e pelo corpo humano, que os divide em duas metades absolutamente eguaes. Assim, um plano que passasse pelo assento e pelas costas dum fauteuil, deixaria à sua direita as mesmas partes que estariam à sua esquerda. Do mesmo modo, um plano vertical que passasse pelo meio da testa, pelo meio do naris, da bôca, e do queixo dum individuo, deixaria à sua direita um conjuncto de partes que se encontrariam do lado esquerdo.

«Isto é bem simples, não é verdade? Todos estes objectos e um grande numero doutros semelhantes, formam a primeira categoria. Teem um ou muitos planos de simetria, dizem os matemáticos.

«Mas todos os objectos estão bem longe de ser constituídos desta maneira, pela repetição das suas partes semelhantes. Considerae, por exemplo, a vossa mão direita; é impossivel encontrar-lhe um plano de simetria. Qualquer que for a posição que imaginaes para

um plano que corte a mão, jámais encontraríeis á direita desse plano o que está á esquerda.

«O mesmo se dá em relação á vossa mão esquerda e ás vossas orelhas, esquerda e direita, aos vossos dois ólhos, aos dois braços, as duas pernas e aos dois pés. O corpo humano, tomado no seu conjuncto, tem um plano de simetria, e cada uma das partes que o compõe, uma ou outra das suas metades, não o tem. A haste dum vegetal, cujas folhas estão distribuidas em espiral, em volta dessa haste, não tem plano de simetria; uma escada em espiral tambem não tem plano de simetria; uma escada rectilinea tem um plano de simetria. Comprehendeis bem isto.

«Seria verdadeiramente extraordinário que as espécies chímicas mineraes, taes como o sal marinho, o alumen, o diamante, o cristal de rocha e outras tantas, que estão sujeitas á importante lei da cristallisação e que apresentam fôrmas geometricas, nos não oferecessem exemplos das duas categorias que acabamos de mencionar. De facto oferecem-n'os. E' assim que o cubo, que tem a fôrma dum dado de jogar, possui um plano de simetria; e mesmo muitos. A fôrma do diamante, que é a dum octaedro regular, tem egualmente muitos planos de simetria. O mesmo se dá com a grande maioria das formas das espécies chímicas que se encontram na naturêsa ou nos laboratórios. Teem geralmente um plano ou muitos planos de simetria.

«Todavia ha excepções. O cristal de rocha, que se encontra, em agulhas por vêses volumosas, nas anfractuosidades das rochas de certos terrenos primitivos, não tem plano de simetria. Ha na sua fôrma cristalina certas facetas distribuidas de tal modo que se poderia comparar o seu conjuncto a uma espécie de helice ou espiral ou parafuso, objectos que não teem plano de simetria.

«Todo o objecto que tem um plano de simetria, collocado em frente dum espelho, tem uma imagem que lhe é rigorosamente idêntica. A imagem poder-se-ha sobrepor à realidade. Colocae uma cadeira deante dum espelho: a imagem reproduz fielmente a cadeira; o espelho reproduz tambem o nosso corpo considerado no seu conjuncto. Mas colocae a vossa mão direita deante dum espelho: vereis uma mão esquerda. A mão direita não é sobreponivel á mão esquerda e jámais a luva da vossa mão direita poderá servir à mão esquerda e inversamente».

E PASTEUR contou que depois de ter seguido o trabalho DE LA PROVOSTAYE, reconheceu que um facto muito interessante tinha esca-

pado ao habil tísico. DE LA PROVOSTAYE não tinha visto, na observação das fôrmas cristalinas do ácido tartarico e das suas combinações, que estas fôrmas faziam todas parte do grupo dos objectos que não teem plano de simetria. Certas facetas tinham-lhe escapado. Em outros termos, PASTEUR reconheceu que a fôrma do *ácido tartárico*, collocado deante dum espelho, produz uma imagem que lhe não é sobreponível. E o mesmo se dava com todas as combinações chímicas deste ácido.

PASTEUR reconheceu que a fôrma do *ácido paratartárico* e as fôrmas de todas as combinações deste ácido faziam parte do grupo de objectos que teem um plano de simetria.

Este duplo resultádo transportou PASTEUR de alegria. Viu nisso a possibilidade de conseguir pela experiência a explicação da dificuldade que a nota de MITSCHERLICH tinha lançado, como uma provocação á sciencia, assignalando uma differença optica entre duas combinações químicas, que pareciam sêr rigorosamente identicas pelo conjuncto de todos os seus caracteres.

«Pois bem, dizia PASTEUR; se eu encontro o *ácido tartárico* e todos os seus tartaratos desprovidos de plano de simetria, ao passo que o seu isómero, o *ácido paratartárico* e as suas combinações teem um tal plano, vou preparar o tartarato e o paratartarato (de soda e de ammonio) da nota de MITSCHERLICH e comparar as suas fôrmas; e provavelmente o tartarato será dissimétrico, isto é, sem plano de simetria; e o paratartarato, pelo contrario, continuará a ter um plano de simetria. Desde então, a identidade absoluta, assignaláda entre as fôrmas destas duas combinações por MITSCHERLICH, não existirá. Neste ponto ter-se-ha êle enganado e a sua nota não terá nada de mysterioso. Como a acção optica propria dos tartaratos, de que falou na sua nota, se traduz por um desvio á direita do plano de polarisação, é um género de dissimetria que não terá nada de incompativel com a dissimetria da fôrma; pelo contrario, estas duas dissimetrias poderão sêr atribuidas a uma mesma causa. Identicamente a ausencia de dissimetria na fôrma do paratartarato estará ligáda à neutralidade optica da combinação».

As coisas não se passaram, senão em parte, como tinha esperado PASTEUR. O tartarato de sódio e de ammónio offereceu, como todos os outros tartaratos, a dissimetria, que se manifesta pela ausencia de qualquer plano de simetria, isto é, que a fôrma dêste sal collocado deante dum espelho, mostrou uma imagem que lhe não era sobreponível. Era como uma mão direita tendo a esquerda por imagem.

Quanto ao paratartarato de sódia e de amónio, uma circumstancia feriu a atenção de PASTEUR d'um modo inesperado. Longe de reconhecer nos cristaes d'este sai a ausencia de qualquer dissimetria, ele verificou que todos manifestamente a tinham. Mas, coisa singular, certos cristaes apresentavam-na num sentido, outros no sentido oposto. Se alguns d'estes cristaes eram collocados deante d'um espelho, reproduziam a imagem dos outros; e uma d'estas especies de cristaes confundia-se rigorosamente pela sua forma, com a forma do tartarato preparado por meio do ácido tartarico das uvas. PASTEUR diz então: «Já que não ha nenhuma diferença entre a forma do tartarato que provem do ácido tartarico da uva e uma das especies de cristaes que se depositam no momento da cristalização do paratartarato, eu vou separar á mão, pela observação da sua dissimetria própria, todos os cristaes da cristalização do paratartarato que são identicos aos do tartarato. Deverei poder, pelos processos chimicos ordinarios, extrair um ácido tartarico identico ao ácido tartarico das uvas, com todas as suas propriedades fisicas, mineralógicas e chimicas, isto é, um acido tartárico tendo, como o acido tartarico natural das uvas, a dissimetria da forma e a acção sobre a luz polarisada. Pelo contrario, deverei retirar da segunda especie de cristaes, associados aos precedentes na cristalização paratartarica, um ácido que reproduziria o ácido tartarico ordinário, mas tendo uma dissimetria de sentido inverso e de acção egualmente inversa sobre a luz polarisada».

«Com um ardor cheio de emoção, PASTEUR apressou-se em fazer esta dupla experiencia; e qual foi a sua alegria quando viu as suas previsões realisarem-se, e realisarem-se com uma nitides verdadeiramente matematica!»

Do livro — *Histoire d'un savant par un ignorant* — PASTEUR, (trad. por ALBERTO D'ALMEIDA).

VARIÉDADES

Os jazigos de nitro no Chili.—O Dr. L. E. MORGUES, que foi o delegado do governo chileno ao VII congresso internacional de chimica applicada em Londres (27 de maio a 2 de junho de 1909), pronunciou

na sessão do encerramento do congresso um discurso, do qual extractamos os seguintes periodos:

«...Desejaria ainda attrahir, n'esta occasião, o vosso interesse sobre uma industria capital para a economia geral da humanidade, e que por suas numerosas ramificações e seus productos merece fixar o espirito dos sabios e dos investigadores; quero referir-me á industria do nitrato de sodio natural ou salitre do Chili.

Esta industria do Chili, que figura na primeira linha para as necessidades da humanidade, é tambem uma das de maior valor e importancia no mundo, e os capitaes que n'ella se encontram envolvidos são immensos e todos os dias augmentam.

Por vasta e importante que seja esta industria, está destinada ainda a augmentar em proporções hoje inimaginaveis, em face das novas descobertas feitas no deserto salitreiro de «immensos e praticamente inexgotaveis jazigos» de *caliche*, ou nitrato de sodio natural impuro. A importancia dos jazigos em actual exploração e os descobertos de novo asseguram á humanidade durante muitos seculos toda a provisão d'acido nitrico de que, por um lado, a agricultura e, por outro lado, a industria dos explosivos e as outras industrias chemicas, possam carecer. É, pois, um conceito inteiramente erroneo o que pretende fixar uma data mais ou menos proxima para o esgotamento dos jazigos salitreiros.

N'esta industria do nitrato de sodio natural, como tambem em muitas outras industrias, os progressos realisados desde a primeira hora até o presente tem sido lentos, e parece-me ter chegado para a chimico-physisca o momento de estudar as reacções e os processos a pôr em pratica para melhorar e mesmo transformar totalmente esta industria, modernizando-a. Esta transformação deverá permittir realisar economias taes nos gastos de elaboração, por uma parte, e nos da amortisação de juros de capitaes, por outra, que os preços do custo do nitrato do Chili permittirão o seu emprego em proporções muito mais largas do que hoje.

Algumas pás de salitre do Chili nos campos de cultura traduzem-se em pouco tempo em trigo; e quanto mais houver este no mercado, menos faltará o pão; e portanto menos será o numero de nossos semelhantes que soffrerão a miseria e a fome!

A republica do Chili, favorecida pela natureza com a posse d'estes vastos desertos salitreiros, e bem assim a industria do nitrato, serão felizes em animar as pesquisas, que se traduzirão por pro-

gressos reaes nos processos d'extracção dos saes da *caliche*, que abaixarão o preço do custo do nitrato de sodio. Devo accrescentar ainda que, como a industria do iodo é derivada da do nitrato, ha tambem ahi um vasto campo de trabalho para pesquisas destinadas a encontrar applicações importantes e numerosas a este elemento, dotado de energias chimicas condensaveis, cujo consumo é actualmente muito pouco, por falta de applicações sufficientes.»

Premios Nobel.—Eis aqui a lista dos titulares dos premios Nobel desde a sua fundação, em chimica, em physica e medicina:

Chimica	Physica	Medicina
1901 VANT HOFF (I. E.)	RÖNTGEN (W. C.)	BEHRING (E. A. VON)
1902 FISCHER (H. E.)	LORENTZ (H. A.) e ZEEMAN (P.)	ROSS (R.)
1903 ARRHENIUS (S. A.)	BECQUEREL (A. H.) e os esposos CURIE	FINSEN (N. R.)
1904 RAMSAY (W.)	STRUTT (J. W.) (RA- LEIGH)	PAWLOW (J. P.)
1905 BAEYER (A.)	LENARD (P.)	KOCH (R.)
1906 MOISSAN (H.)	THOMPSON (J. J.)	GOLGI (C.) e CAJAL (S. RAMON Y)
1907 BUCHNER (E.)	MICHELSON (A. A.)	LAVERAN (C.)
1908 RUTHERFORD (E.)	LIPPMANN (C.)	METCHNIKOFF (E.) e ERLICH (P.)
1909 OSTWALD (W.)	MARCONI (G.) e BRAUN (F. K.)	KOCHER (T.)
1910 WALLACH (O.)	WAALS (J. D. VAN- DER)	KOSSEL (A.)
1911 CURIE (MARIE)	WIEN (W.)	GULLSTRAND (A.)
1912 SABATIER (P.) e GRI- GNARD (FR.)	DALÉN (D.)	CARREL (A.)
1913 WERNER (A.)	ONNES (KAMER- LINGH)	RICHEL (C.)

A repartição dos premios por paizes tem sido a seguinte:

	Chimica	Physica	Medicina
Allemanha	5	4	4
Dinamarca	—	—	1
Hespanha	--	—	1
Estados-Unidos	—	1	—
França	4	3	2
Inglaterra	2	2	1
Italia	—	1	1
Luxemburgo	—	1	—
Paizes Baixos	1	4	—
Russia	—	—	2
Suecia	1	1	1
Suissa	1	—	1

Sociedade chimica argentina. — Em 1913 fundou-se em Buenos-Aires uma Sociedade chimica com o titulo de «Sociedade chimica argentina». O seu boletim apresenta-se distinctamente redigido e tem o titulo — *Anales de la Sociedad quimica Argentina*.

Um curso de chimica popular. — A convite da digna Direcção da Academia de Estudos Livres, começou o eminente professor da Faculdade de Sciencias, o Senhor ACHILLES MACHADO a fazer um curso de chimica para illustrar as classes populares.

O programma é o seguinte:

- 1.^a lição -- Oxygenio.
- 2.^a lição — Hydrogenio, agua.
- 3.^a lição -- Chloro, bromo, iodo, acido chlohydrico.
- 4.^a lição — Azoto, ar atmospherico, ammoniaco, acido azotico.
- 5.^a lição — Enxofre, anhydrido sulfuroso, acido sulfurico, acido sulhydrico.
- 6.^a lição — Carbono, oxydo de carbono, anhydrido carbonico.

Nota. — Em cada lição será aproveitado o ensejo para se tomar conhecimento das leis fundamentaes da chimica e dos elementos e compostos mais importantes (metaes, oxydos, saes, etc.) que não fazem objecto de lição especial.

Todas as lições serão acompanhadas de numerossimas experiencias.

A 1.^a lição d'este pequeno mas interessante curso realisou-se já, na occasião em que escrevemos estas linhas, no bello amphitheatro da aula de chimica da Faculdade de Sciencias. Foi uma lição muito interessante, como era de esperar attendendo á especial competencia do professor e á sua bem conhecida paixão pelo ensino. Versou sobre o oxygenio, aproveitando o professor o ensejo para chamar a attenção dos ouvintes para um curto numero de noções fundamentaes: corpo, substancia, phenomenos physicos e chimicos, elementos, compostos, misturas, etc. Foram feitas as experiencias relativas á preparação do oxygenio pelo aquecimento do oxydo de mercurio, do chlorato de potassio e pela acção da corrente electrica sobre a agua. Tambem se realisaram experiencias das combustões vivas do enxofre, carvão, phosphoro, ferro, magnesio e hydrogenio. Em toda a lição o professor chamou a attenção para a importancia do oxygenio no ar e para o papel que elle desempenha nas combustões vivas e na respiração dos seres vivos.

Como era de esperar, o illustre professor foi applaudissimo pela numerosa assembleia.

C. P.

Medicamentos novos (¹). — *Bagas de Boranio* — Estas chamadas «bagas», que são apregoadas com um reclamo enorme como medicamento contra a obesidade, e que não são nada baratas — a caixa custa Marcos 7,50 (cousa de Esc. 2,00) — compõem-se, segundo C. MANNICH e S. LEEMHUIS, de assucar, phenolphthaleina (0,07 gr. por pastilha), essencia de hortelã pimenta e gelêa de fructa.

Onadal. — O celebre medicamento, que faz perder a gordura superflua no mais curto praso possivel, é uma solução de sabão a 3 % adicionada de 1 % de iodeto de potassio e um pouco de alcool (C. MANNICH e S. LEEMHUIS).

Botano. — Segundo S. LEEMHUIS, este chá, que é destinado a combater a diabetes, a gotta, o rheumatismo, etc., é composto de cascas de feijão, alcaçus, sementes d'uma leguminosa e particulas vegetaes não determinadas.

(¹) *Chemiker-Zeitung. Repertorium*, 1914, p. 158.

Ausy. — O medicamento designado como «Ausy de concentração tripla» e recommendado contra a tosse, a rouquidão, etc., é lançado no commercio pela «Salrado Company, London W.» O frasquinho que custa Marcos 2,76 (Esc. 0,72), contém, segundo C. MANNICH e S. KROLL, 18 gr. de alcool, 23 gr. de agua, 9 gr. de materia extrativa (principalmente assucar), assim como pequenas quantidades de creosota e menthol.

Cleminit. — Um tubo d'esta pasta para toilette custa cerca de 3 Marcos (Esc. 0,80). E' um unguento perfumado com essencia de lavandula e bastante hydratado, adicionado de 10 % de oxydo de zinco, 5 % de precipitado branco de mercurio e 2 % de amido.

Stomoscyygen. — O remedio é vendido em caixas com 60 comprimidos pela «The Stomoxigen Company, London», contra os catarros do estomago e dos intestinos. Contém 5,87 gr. de peroxydo de magnesio do commercio (cerca de 22 % de MgO²) e aproximadamente 20 % de bicarbonato de sodio. O resto é rhuibarbo, genciana, lactose e algum amido.

H. M.

O texto portuguez das Actas da Conferencia Internacional de Madrid sobre propriedade industrial assignados, a 14 e 15 de abril de 1891 (1).

CARTA DE LEI — DOM CARLOS I, por graça de Deus, Rei de Portugal e dos Algarves, etc. Fazemos saber a todos os nossos subditos, que as cortes geraes decretaram e nós queremos a lei seguinte:

Artigo 1.º São approvados, a fim de serem ratificados, os dois convenios e tres protocollos, assignados entre Portugal e outras nações, em Madrid, a 14 e 15 de abril de 1891, e concernentes á repressão das falsas indicações de proveniencia nas mercadorias, ao registo internacional das marcas de fabrica ou de commercio, á dotação da repartição internacional da união para a protecção de propriedade

(1) Julgamos util transcrever o texto completo das resoluções da conferencia internacional de Madrid, que não é de facil aquisição. Este texto foi publicado em 1893 na Imprensa Nacional em francez e portuguez; aproveitamos apenas o texto official portuguez.

industrial e á interpretação a applicação da convenção de 20 de março de 1883 (¹).

Art. 2.º Fica revogada a legislação em contrario.

Mandamos portanto a todas as auctoridades, a quem o conhecimento e execução da referida lei pertencer, que a cumpram e façam cumprir e guardar tão inteiramente como n'ella se contém.

O presidente do conselho de ministros, ministro e secretario d'estado dos negocios estrangeiros, a faça imprimir, publicar e correr. Dada no paço das Necessidades, aos 6 de julho de 1893. = EL-REI, com rubrica e guarda. = *Ernesto Rodolpho Hintze Ribeiro*. = (Logar do sêllo grande das armas reaes).

Carta de lei pela qual Vossa Magestade, tendo sancionado o decreto das côrtes geraes de 21 do mez de junho proximo findo, que approva os dois convenios e tres protoccollos assignados entre Portugal e outras nações, em Madrid, a 14 e 15 de abril de 1891, e concernentes á repressão das falsas indicações de proveniencia nas mercadorias, ao registo internacional das marcas de fabrica ou de commercio, á dotação da repartição internacional da união para a protecção da propriedade industrial e á interpretação e applicação da convenção de 20 de março de 1883, manda cumprir e guardar o mesmo decreto pela fórma retro declarada.

Para Vossa Magestade ver. = *Manuel Castanheira de Almeida* a fez (²).

DOM CARLOS I, por graça de Deus, Rei de Portugal e dos Algarves, d'aquem e d'alem mar, em Africa Senhor da Guiné e da Conquista, Navegação e Commercio da Ethiopia, Arabia, Persia, e da India, etc. Faço saber aos que a presente carta de confirmação e ratificação virem que aos 14 e 15 dias do mez de abril de 1891 se concluíram e assignaram em Madrid entre Portugal e outras nações um convenio concernente á repressão das falsas indicações de proveniencia nas mercadorias, um convenio concernente ao registo internacional das marcas de fabrica ou de commercio, acompanhado do respectivo protocollo de encerramento, e um protocollo concernente á dotação da

(¹) Este ultimo protocollo não foi ratificado, por não ter obtido a unanimidade de votos necessaria para a sua adopção.

(²) *Diario do governo*, n.º 151, de 10 de julho de 1893.

repartição internacional da união para a protecção da propriedade industrial, actos cujo teor é o seguinte:

CONVENIO CONCERNENTE Á REPRESSÃO DAS FALSAS INDICAÇÕES DE PROVENIENCIA NAS MERCADORIAS, CONCLUÍDO ENTRE O BRAZIL, HES- PANHA, FRANÇA, GRAN-BRETANHA, GUATEMALA, PORTUGAL, SUISSA, E TUNISIA.

Os abaixo assignados, Plenipotenciarios dos Governos dos Estados acima enumerados, visto o artigo 15.º da Convenção Internacional de 20 de março de 1883 para a protecção da propriedade industrial, ajustaram, de commum accordo e sob reserva de ratificação, o Convenio seguinte:

Artigo 1.º Todo e qualquer producto que apresentar uma falsa indicação de proveniencia, na qual fôr, directa ou indirectamente, indicado um dos Estados contratantes ou um local situado em algum d'elles como paiz ou como local de origem, será apprehendido no acto da importação em cada um dos ditos Estados.

A apprehensão poderá tambem effectuar-se no Estado em que tiver sido applicada a falsa indicação de proveniencia, ou n'aquelle em que tiver sido introduzido o producto munido d'essa falsa indicação.

Se a legislação de um Estado não admittir a apprehensão no acto da importação, esta apprehensão será substituida pela prohibição da importação.

Se a legislação de um Estado não admittir a apprehensão no interior, esta apprehensão será substituida pelas acções e meios que a lei d'esse estado assegurar em similhante caso aos nacionaes.

Artigo 2.º A apprehensão realisar-se-ha a requerimento, quer do ministerio publico, quer de parte interessada, individuo ou sociedade, em conformidade da legislação interior de cada Estado.

As auctoridades não serão obrigadas a effectuar a apprehensão em caso de transitio.

Artigo 3.º As presentes disposições não obstem a que o vendedor indique o seu nome ou o seu endereço nos productos provenientes de um paiz diverso do da venda; mas n'este caso o endereço ou o nome deve ser acompanhado da indicação precisa, e em caracteres bem visiveis, do paiz ou do logar de fabrico ou de producção.

Artigo 4.º Os tribunaes de cada paiz terão de decidir quaes são as denominações que, em razão do seu character generico, não

ficam sujeitas ás disposições do presente Convenio, não se comprehendendo comtudo na reserva estatuida por este artigo as denominações regionaes de proveniencia dos productos vinicolas.

Artigo 5.º Os Estados da União para a protecção da propriedade industrial, que não tomarem parte no presente Convenio, serão, quando assim o solicitem, admittidos a adherir a elle, na fórna prescripta pelo artigo 16.º da Convenção de 20 de março de 1883 para a protecção da propriedade industrial.

Artigo 6.º O presente Convenio será ratificado, e as respectivas ratificações serão trocadas em Madrid no praso maximo de seis mezes.

Começará a vigorar um mez depois da troca das ratificações, e terá a mesma força e duração que a Convenção de 20 de março de 1883.

Em testemunho do que, os Plenipotenciarios dos Estados acima enumerados assignaram o presente Canvenio em Madrid a 14 de abril de 1891.

Pelo Brazil . . . — *Luiz F. de Abreu.*

Pela Hespanha . . — *S. Moret.*

Marqués de Aguillar

Enrique Calleja.

Luiz Mariano de Larra.

Pela França e Tunisia — *P. Cambon.*

Pela Gran-Bretanha. — *Francis Clare Ford.*

Por Guatemala . . — *J. Carrera.*

Por Portugal. . . — *Conde do Casal Ribeiro.*

Pela Suissa . . . — *Ch. E. Lardet.*

Morel.

CONVENIO CONCERNENTE AO REGISTO INTERNACIONAL DAS MARCAS DE FABRICA OU DE COMMERCIO, CONCLUIDO ENTRE A BELGICA, HES-PANHA, FRANÇA, GUATEMALA, ITALIA, PAIZES BAIXOS, PORTUGAL, SUISSA E TUNISIA.

Os abaixo assignados, Plenipotenciarios dos Governos dos Esta-dos acima enumerados, visto o artigo 15.º da Convenção Internacional de 20 de março de 1883 para a protecção da propriedade industrial,

ajustaram de cõmmun accordo, e sob reserva de ratificação, o Conve-
nio seguinte:

Artigo 1.º Os subditos ou cidadãos de cada um dos Estados contratantes poderão obter, em todos os demais Estados, a protecção das suas marcas de fabrica ou de commercio admittidas a deposito no paiz de origem, mediante o deposito das ditas marcas na Repartição Internacional de Berne, feito por intermedio da administração do dito paiz de origem.

Artigo 2.º São equiparados aos subditos ou cidadãos dos Estados contratantes os subditos ou cidadãos dos Estados que não adherirem ao presente Convenio, se satisfizerem as condições do artigo 3.º da Convenção.

Artigo 3.º A Repartição Internacional registará immediatamente as marcas depositadas em conformidade do artigo 1.º Notificará este registo aos Estados contratantes. As marcas registadas serão publicadas em supplemento no *Journal du Bureau International*, quer por meio de desenho, quer por meio de descripção apresentada em lingua franceza pelo depositante.

Afim de se dar publicidade, nos diversos Estados, ás marcas assim registadas, cada administração receberá gratuitamente da Repartição Internacional o numero de exemplares da sobredita publicação que lhe aprouver pedir.

Artigo 4.º A datar do registo assim feito na Repartição Internacional, a protecção em cada um dos Estados contratantes será a mesma que no caso de a marca ahi ter sido directamente depositada.

Artigo 5.º Nos Paizes, cuja legislação a isso as auctorise, as Administrações, ás quaes a Repartição Internacional notificar o registo de uma marca, terão a faculdade de declarar que no seu territorio não póde a protecção ser concedida a essa marca.

Esta faculdade deve ser exercida dentro de um anno, a contar da notificação prevista pelo artigo 3.º

A dita declaração, assim notificada á Repartição Internacional, será por esta transmittida sem demora á Administracção do paiz de origem e ao proprietario da marca. O interessado terá os mesmos meios de recurso que no caso de a marca haver sido por elle directamente depositada no paiz em que for recusada a protecção.

Artigo 6.º A protecção resultante do registo na Repartição Internacional durará vinte annos, a contar d'este registo, mas não po-

dera ser invocada a favor de uma marca que já não gosar da protecção legal no paiz de origem.

Artigo 7.º O registo poderá ser renovado segundo as prescripções dos artigos 1.º e 3.º.

Seis mezes antes de expirar o praso da protecção, a Repartição Internacional avisará officiosamente a Administração do paiz de origem e o proprietario da marca.

Artigo 8.º A Administração do paiz de origem fixará a seu arbitrio, e perceberá a seu favor uma taxa, que reclamará do proprietario da marca de que se pede o registo internacional.

A esta taxa acrescerá um emolumento internacional de 100 francos, cujo producto annual será repartido em partes iguaes entre os Estados contratantes, por diligencia da Repartição Internacional, deduzidas as despezas communs determinadas pela execução d'este Convenio.

Artigo 9.º A Administração do paiz de origem notificará á Repartição Internacional as annullações, eliminações, renunciias, transmissões e outras mudanças que se operarem na propriedade da marca.

A Repartição Internacional registará estas mudanças, as notificará ás Administrações contratantes e as publicará logo do seu jornal.

Artigo 10.º As Administrações regularão, de common accordo, os pormenores relativos á execução do presente Convenio.

Artigo 11.º Os Estados da União para a protecção da propriedade industrial que não tomaram parte no presente Convenio serão, quando o solicitem, admittidos a adherir a elle, na fôrma prescripta pelo artigo 16.º da Convenção de 20 de março de 1883 para a protecção da propriedade industrial.

A Repartição Internacional, logo que fôr informada de haver um Estado adherido ao presente Convenio, dirigirá á administração d'esse Estado, em conformidade do artigo 3.º uma notificação collectiva das marcas que, ao tempo, gosarem da protecção internacional.

Esta notificação assegurará, de per si mesma, ás ditas marcas o beneficio das precedentes disposições no territorio do Estado adherente, e fixará o começo do praso de um anno, durante o qual a administração interessada pôde fazer a declaração prevista pelo artigo 5.º.

Artigo 12.º O presente Convenio será ratificado, e as suas ratificações serão trocadas em Madrid no praso maximo de seis mezes.

Entrará em vigor um mez depois da troca das ratificações, e

terá a mesma força e duração que a Convenção de 20 de março de 1883.

Em testemunho do que, os plenipotenciarios dos Estados acima enumerados assignaram o presente Convenio em Madrid, a 14 de abril de 1891.

Pela Belgica . . . — *Th. de Bounder de Melsbroeck.*

Pela Hespanha . . . — *S. Moret.*

Marqués de Aguilar.

Enrique Calleja.

Luis Mariano de Larra.

Pela França e Tunisia — *P. Cambon.*

Pela Italia . . . — *Maffei.*

Por Guatemala . . . — *J. Carreira.*

Pelos Paizes Baixos . . . — *Gericke.*

Por Portugal . . . — *Conde do Casal Ribeiro.*

Pela Suissa . . . — *Ch. E. Lardet.*

Morel.

PROTOCOLLO DE ENCERRAMENTO.

No acto da assignatura do Convenio concernente ao registo internacional das marcas de fabrica ou de commercio, concluido em data de hoje, os Plenipotenciarios dos Estados que adheriram ao dito Convenio concordaram no seguinte :

Tendo surgido duvidas sobre o alcance do artigo 5.º, fica entendido que a faculdade de recusa, que este artigo deixa ás Administrações, não prejudica as disposições do artigo 6.º da Convenção de 20 de março de 1883 e do § 4.º do Protocollo de Encerramento que a acompanha, disposições que se tornam applicaveis ás marcas depositadas na Repartição Internacional, como o foram e o serão ainda ás depositadas directamente em todos os Paizes contratantes.

O presente protocollo terá a mesma força e duração do convenio a que se refere.

Em testemunho do que, os Plenipotenciarios abaixo assignados firmaram o presente Protocollo de Encerramento em Madrid, 14 de abril de 1891.

- Pela Belgica . . . — *Th. de Bounder de Melsbroeck.*
 Pela Hespanha . . . — *S. Moret.*
 Marqués de Aguilar.
 Enrique Calleja.
 Luis Mariano de Larra.
- Pela França e Tunisia — *P. Cambon.*
 Pela Guatemala . . . — *J. Carrera.*
 Pela Italia — *Maffei.*
 Pelos Paizes Baixos — *Gericke.*
 Por Portugal . . . — *Conde do Casal Ribeiro.*
 Pela Suissa — *Ch. E. Lardet.*
 Morel.

PROTOCOLLO CONCERNENTE Á DOTAÇÃO DA REPARTIÇÃO INTERNACIONAL
 DA UNIÃO PARA A PROTECÇÃO DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL, CON-
 CLUIDO ENTRE A BELGICA, BRAZIL, HESPANHA, ESTADOS UNIDOS
 DA AMERICA, FRANÇA, GRAN-BRETANHA, GUATEMALA, ITALIA, NO-
 RUEGA, PAIZES BAIXOS, PORTUGAL, SUECIA, SUISSA E TUNISIA.

Os abaixo assignados, Plenipotenciarios dos Estados acima enu-
 merados, vista a Declaração adoptada em 12 de março de 1883 pela
 Conferencia Internacional, reunida em Paris para a protecção da pro-
 priedade industrial, ajnstaram, de commum accordo e sob reserva de
 ratificação, o Protocollo seguinte :

Art. 1.º O primeiro paragrapho do n.º 6 do Protocollo de en-
 cerramento annexo á Convenção Internacional de 20 de março de
 1883, para a protecção da propriedade industrial, é derogado e substi-
 tuído pela disposição seguinte:

«As despesas da Repartição Internacional, instituida pelo artigo
 13.º, serão a cargo commum dos Estados contratantes, não podendo
 em caso algum exceder a somma de 60:000 francos por anno.»

Art. 2.º O presente Protocollo será ratificado, e as competentes
 ratificações serão trocadas em Madrid no praso maximo de seis mezes.

Entrará em vigor um méz depois da troca das ratificações, e
 terá a mesma força e duração da Convenção de 20 de março de 1883,
 de que será considerado como fazendo parte integrante.

Em testemunho do que, os Plenipotenciarios dos Estados acima
 enumerados assignaram o presente Protocollo a 15 de abril de 1891.

- Pela Belgica — *Th. de Bounder de Melsbroeck.*
 Pelo Brazil — *Luiz F. de Abreu.*
 Pela Hespanha. — *S. Moret.*
 Marqués de Aguilar.
 Enrique Calleja.
 Luis Mariano de Larra.
 Pelos Estados Unidos da America — *E. Burd Grubb.*
 Pela França e Tunísia — *P. Cambon.*
 Pela Gran-Bretanha — *Francis Clare Ford.*
 Por Guatemala. — *J. Carrera.*
 Pela Italia — *Maffei.*
 Pela Noruega — *Arild Huitfeldt.*
 Pelos Paizes Baixos — *Gericke.*
 Por Portugal — *Conde do Casal Ribeiro.*
 Pela Suecia. — *Arild Huitfeldt.*
 Pela Suissa. — *Ch. E. Lardet.*
 Morel.

E, sendo-me presentes os referidos convenios e protocollos, cujo teor fica acima inserido, bem visto, considerado e examinado por mim tudo o que n'elles se contém, e tendo sido approvados pelas cortes geraes, os ratifico e confirmo, assim no todo como em cada uma das suas partes, clausulas e estipulações, e pela presente os dou por firmes e validos para haverem de produzir os seus devidos effeitos, promettendo observal-os e cumpril-os invariavelmente e fazel-os cumprir e observar por qualquer modo que possa ser.

Em testemunho e firmeza do sobredito, fiz passar a presente carta, por mim assignada com o sêllo grande das minhas armas e referendada pelo ministro e secretario d'estado abaixo assignado.

Dada no paço das Necessidades, em 11 de outubro de 1893. =
 EL-REI (com rubrica e guarda). = *Ernesto Rodolpho Hintze Ribeiro.*

O instrumento da ratificação d'estes actos foi depositado em Berne, a 14 de novembro de 1893, e feita pelo conselho federal suisso a devida communicação ás potencias interessadas.

Alem de Portugal, ratificaram ja o convenio concernente á repressão das falsas indicações de proveniencia das mercadorias a França e Tunísia, a Gran-Bretanha, a Hespanha e a Suissa; o convenio concernente ao registo internacional das marcas de fabrica ou de com-

mercio a Belgica, a França e Tunisia, a Hespanha, os Paizes Baixos e a Suissa; o protocollo concernente á dotação da secretaria internacional da união a Belgica, os Estados Unidos da America, a França e Tunisia, a Gran-Bretanha, a Hespanha, a Noruega, a Suecia, os Paizes Baixos e a Suissa.

(*Diario do governo*, n.os 268 e 273, de 25 de novembro e 1 de dezembro de 1893.)

2.^a Conferencia internacional de unificação dos methodos d'analyses dos productos alimentares (7 a 14 de Outubro de 1912).

Como seguimento á Conferencia internacional de 1910, de que demos noticia n'esta *Revista* (t. vi, 1910, p. 222 e t. viii, 1912, p. 20), reuniu-se em Paris, de 7 a 14 de outubro de 1912, uma outra, para completar o programma da primeira.

Foi representante de Portugal o Snr. Dr. LAMBERTINI PINTO, que tomou parte nos debates.

A conferencia elaborou e approvou uma convenção e um regulamento, cujo texto aqui damos.

CONVENTION INTERNATIONALE POUR LA CREATION D'UN BUREAU INTERNATIONAL PERMANENT DE CHIMIE ANALYTIQUE CONCERNANT LES MATIÈRES DESTINÉES À L'ALIMENTATION DE L'HOMME ET DES ANIMAUX

LES SOUVERAINS, CHEFS D'ÉTAT ET GOUVERNEMENTS DES PUISSANCES CI-APRÈS DESIGNÉES, désireux d'établir une réglementation internationale pour l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires sur les bases arrêtées lors de la Conférence internationale réunie à Paris le 27 juin 1910, ont résolu de conclure une Convention en vue de la création d'un Bureau international permanent de chimie analytique et sont convenus des dispositions suivantes:

Article premier. Les Hautes Parties contractantes s'engagent à fonder et entretenir à frais communs, un Bureau international de chimie analytique concernant les matières destinées à l'alimentation de l'homme et des animaux dont le siège est à Paris.

Art. 2. Le Bureau international fonctionne sous l'autorité et le contrôle d'un Comité formé de délégués des Gouvernements contractants. La composition et les attributions de ce Comité international,

ainsi que l'organisation et les pouvoirs du dit Bureau, sont déterminés par les statuts organiques qui sont annexés aux présents arrangements et sont considérés comme en faisant partie intégrante.

Art. 3. Le Bureau international de chimie analytique est chargé :

1.° De vérifier toutes les méthodes d'analyse chimique et en général tous les procédés scientifiques ayant pour but de déterminer la nature et la quantité des principes contenus dans les matières destinées à l'alimentation de l'homme et des animaux ;

2.° De comparer entre eux les procédés ou les méthodes d'analyse en usage dans les différents pays, d'établir la concordance qui peut exister entre ces procédés ou ces méthodes, afin de combattre les falsifications et de faciliter les échanges internationaux ;

3.° De mettre à la disposition des États contractants les moyens d'étudier sur place les procédés ou les méthodes d'analyse qui auront été préconisées par le Bureau international de chimie analytique ;

4.° De procéder à une étude préliminaire des questions devant être discutées par le Comité.

Art. 4. Le personnel du Bureau se composera d'un Directeur, de deux Sous-Directeurs et d'un nombre de chimistes et d'employés nécessaires.

Les nominations du personnel du Bureau seront notifiées par le Comité international aux Gouvernements des Hautes Parties contractantes.

Art. 5. Tous les frais d'établissement et d'installation du Bureau international de chimie analytique, ainsi que les dépenses annuelles d'entretien et celles du Comité, seront couvertes par les contributions des États contractants, d'après une échelle fixée par le Règlement annexé à la présente Convention.

Art. 6. Le Gouvernement de la République française prendra les dispositions nécessaires pour faciliter l'acquisition, l'appropriation, ou, s'il y a lieu, la construction d'un bâtiment spécialement affecté à cette destination, dans les conditions déterminées par le Règlement annexé à la présente Convention.

Art. 7. Les sommes représentant la part contributive de chacun des États contractants seront versées au commencement de chaque année, par l'intermédiaire du Ministre des Affaires Étrangères de la République française, à la Caisse des Dépôts et Consignations, d'où elles seront retirées au fur et à mesure des besoins, sur mandat du Directeur du Bureau.

Art. 8. Les Gouvernements qui n'ont pas signé le présent arrangement sont admis à y adhérer sur leur demande. Cette adhésion sera notifiée par la voie diplomatique au Gouvernement de la République française, et par celui-ci aux autres Gouvernements contractants; elle comportera l'engagement de participer par une contribution aux frais du Bureau, dans les conditions visées par l'article 5.

Art. 9. Les Hautes Parties contractantes se réservent la faculté d'apporter d'un commun accord à la présente Convention toutes les modifications dont l'expérience démontrerait l'utilité.

Art. 10. Le présent arrangement est conclu pour une période de douze années. A l'expiration de ce terme, il continuera à demeurer exécutoire pour de nouvelles périodes de douze années entre les États qui n'auront pas notifié, une année avant l'échéance de chaque période, l'intention de faire cesser les effets en ce qui les concerne.

Art. 11. Le présent arrangement sera ratifié et les ratifications seront déposées à Paris aussitôt que faire se pourra; il sera mis à exécution à partir de la date à laquelle le dépôt de ratification aura été effectué.

Art. 12. La présente Convention, qui portera la date du 16 octobre 1912, pourra être signée à Paris jusqu'au 15 avril 1913 par les Plénipotentiaires des Puissances représentées à la Conférence de Paris du 27 juin 1910.

EN FOI DE QUOI, les Plénipotentiaires respectifs l'ont signé et y ont apposé le cachet de leurs armes.

Fait à Paris, le _____ en un seul exemplaire qui restera déposé dans les archives du Gouvernement de la République française et dont les copies certifiées conformes seront remises, par la voie diplomatique, aux Parties contractantes.

RÈGLEMENT

Article premier. Une CONFERENCE INTERNATIONALE, formée des délégués des Gouvernements des Hautes Parties contractantes, se réunira tous les six ans.

Sa première réunion aura lieu à Paris trois mois après le dépôt des ratifications ou adhésions par 5 États dont 2 au moins s'inscrivant dans le 1^{er} groupe prévu à l'article 16 du présent règlement.

A chaque session, la CONFÉRENCE fixera le lieu de sa réunion suivante.

La CONFÉRENCE délibère sur tout ce qui peut concerner l'unification des méthodes d'analyse concernant les matières destinées à l'alimentation et, spécialement, sur les questions qui lui sont soumises par le Comité International visé à l'article 2 ci-après.

Art. 2. Le Comité International institué par l'article 2 de la CONVENTION est composé de représentants désignés par les États participants à raison de un représentant pour chaque État.

Art. 3. Le COMITÉ se constitue en choisissant, au scrutin secret, son Président et son Vice-Président.

Le Président et le Vice-Président sont élus pour trois ans.

Leur nomination sera notifiée aux Gouvernements des Hautes Parties contractantes.

Le COMITÉ ne peut procéder à une nouvelle élection que trois mois après que tous les membres en auront été avertis par le bureau du Comité.

Art. 4. Les votes du COMITÉ auront lieu à la majorité des voix ; en cas de partage, la voix du Président est prépondérante. Les décisions ne seront valables que si le nombre de membres présents égale au moins la moitié plus un des membres qui composent le COMITÉ.

Sous réserve de cette condition, les membres absents ont le droit de déléguer leurs votes aux membres présents qui devront justifier de cette délégation. Il en est de même pour les nominations au scrutin secret.

Art. 5. Le COMITÉ se réunit au moins une fois par an à Paris sur la convocation du Président du Comité.

Dans l'intervalle d'une session à l'autre, le COMITÉ a le droit de délibérer par correspondance.

Dans ce cas, pour que la décision soit valable, il faut que tous les membres du Comité aient été appelés à émettre leur avis et que la moitié au moins des dits membres plus un ait fait connaître sa réponse.

Art. 6. Toutes les communications du COMITÉ avec les Gouvernements des Hautes Parties contractantes auront lieu par l'intermédiaire de leurs représentants diplomatiques à Paris.

Toutes les communications du COMITÉ avec le Gouvernement de la République Française auront lieu par l'intermédiaire du Ministère des Affaires Étrangères.

Art. 7. Le COMITÉ est chargé de l'établissement du BUREAU INTERNATIONAL DE CHIMIE ANALYTIQUE, institué par l'article 1^{er} de la Convention.

Le BUREAU INTERNATIONAL sera établi dans un bâtiment spécialement affecté à sa destination.

Il comprendra des laboratoires communs et des laboratoires particuliers, une bibliothèque, des archives, des collections de produits d'origine, des cabinets de travail pour les fonctionnaires et des logements pour le personnel de garde et de service.

Art. 8. Le COMITÉ est chargé de l'acquisition et de l'appropriation de ce bâtiment, ainsi que de l'installation des services auxquels il est destiné.

Dans le cas où le COMITÉ ne trouverait pas à acquérir un bâtiment convenable, il en sera construit un sous sa direction et sur ses plans.

Art. 9. Le Gouvernement de la République Française prendra, sur la demande du Comité, les dispositions nécessaires pour faire reconnaître le Bureau comme établissement d'utilité publique, et il accordera la franchise douanière aux appareils et produits qui lui seront destinés.

Art. 10. Les frais d'acquisition et de construction du bâtiment et les dépenses d'installation et d'achat des instruments et des appareils ne pourront dépasser ensemble la somme de 500,000 francs.

Art. 11. Le Directeur du BUREAU INTERNATIONAL ainsi que les Sous-Directeurs sont nommés au scrutin secret par le COMITÉ.

Art. 12. Le Directeur du BUREAU INTERNATIONAL a voix consultative au sein du COMITÉ.

Il nomme et révoque les chimistes et les employés du BUREAU INTERNATIONAL, conformément aux conditions fixées par un Règlement intérieur élaboré par le Comité.

La composition du personnel du Bureau est internationale.

Chacun des États contractants a le droit d'envoyer à ses frais, dans les Laboratoires du BUREAU INTERNATIONAL, deux chimistes pour y faire un stage, qui ne dépassera pas deux années.

Art. 13. La dotation annuelle du BUREAU INTERNATIONAL est fixée à 150,000 francs au maximum.

Le COMITÉ est chargé d'établir, sur la proposition du Directeur du BUREAU INTERNATIONAL, le budget annuel, mais sans pouvoir dépasser cette somme de 150,000 francs. Ce budget est porté chaque

année dans un Rapport spécial financier, à la connaissance des Gouvernements des Hautes Parties contractantes.

Dans le cas où le comité jugerait nécessaire d'apporter une modification, soit à la dotation annuelle, soit au mode de calcul des contributions déterminées par l'article 17 du présent règlement, il devrait soumettre ce projet de modification aux Gouvernements, de façon à leur permettre de donner en temps utile les instructions nécessaires à leurs délégués à la CONFERENCE suivante, afin que celle-ci puisse délibérer valablement. La décision sera valable seulement dans la cas où chacun des États contractants n'aura pas exprimé, ou n'exprimera, dans la CONFERENCE, aucun avis contraire.

Art. 14. Le Directeur du BUREAU INTERNATIONAL adressera, avant chaque session, au COMITÉ :

- 1.° Un rapport financier sur les comptes des exercices précédents, dont il lui sera, après vérification, donné décharge ;
- 2.° Un rapport sur l'état du matériel ;
- 3.° Un rapport général sur les travaux accomplis depuis la session précédente ;
- 4.° Un projet général des travaux à entreprendre.

Le BUREAU INTERNATIONAL est placé sous le contrôle du COMITÉ lui-même pendant ses réunions. Dans l'intervalle des sessions, ce contrôle est effectué par le Président du COMITÉ ou par le Vice-Président délégué à cet effet par le Président.

Le Président du Comité adressera, de son côté, à tous les Gouvernements des Hautes Parties contractantes, un rapport annuel sur la situation administrative et financière du service, et contenant la prévision des dépenses de l'exercice suivant, ainsi que le tableau des parts contributives des États contractants.

Les renseignements et les travaux du BUREAU INTERNATIONAL sont portés à la connaissance des États participants par la voie d'un bulletin, ou par des communications spéciales qui leur seront adressées, soit d'office, soit sur leur demande.

Art. 15. Le Bulletin, qui paraît au moins une fois par an, comprend notamment :

- 1.° Les lois et règlements généraux ou locaux promulgués dans les différents pays concernant les matières alimentaires propres à l'homme et aux animaux ;
- 2.° Les renseignements concernant les fraudes ou falsifications ;

3.° Les renseignements concernant les travaux exécutés dans les laboratoires ;

4.° Les indications bibliographiques.

La langue officielle du BUREAU INTERNATIONAL et du Bulletin est la langue française. Le Comité pourra décider que des parties du Bulletin seront publiées en d'autres langues.

Art. 16. L'échelle des contributions, dont il est question à l'article 5 de la CONVENTION, est établie sur la base de la dotation fixée à l'article 13 du présent règlement et sur celle de la population, conformément au tableau suivant :

	POPULATION EN MILLIONS D'HABITANTS	PARTS CONTRIBUTIVES
1 ^{er} groupe	plus de 35	15
2 ^e groupe	de 25 à 35	12
3 ^e groupe	de 15 à 25	9
4 ^e groupe	de 10 à 15	6
5 ^e groupe	de 3 à 10	3
6 ^e groupe	moins de 3	1

Toutefois, la contribution normale de chaque État ne peut pas être supérieure à 20,000 francs, quel que soit le chiffre de la population.

Il est loisible à tout État de s'inscrire pour une part contributive supérieure à celle qui correspond au chiffre de sa population.

Les parts contributives, ainsi calculées, sont valables pour toute la période de temps comprise entre deux CONFÉRENCES consécutives, et ne peuvent être modifiées, dans l'intervalle, que dans les cas suivants :

a. Si l'un des États adhérents a laissé passer trois années successives sans faire de versements ;

b. Si, au contraire, un État antérieurement retardataire de plus de trois ans ayant versé ses contributions arriérées, il y a lieu de restituer aux autres Gouvernements les avances faites par eux ;

c. Ou si, enfin, un nouvel État a accédé à la CONVENTION.

Si un État ayant adhéré à la CONVENTION déclare en vouloir étendre le bénéfice à une ou plusieurs de ses colonies non autonomes, le chiffre de la population desdites colonies sera ajouté à celui de l'État pour le calcul de l'échelle des contributions.

Lorsqu'une colonie reconnue autonome désirera adhérer à la CONVENTION, elle sera considérée, en ce qui concerne son entrée à

cette CONVENTION, suivant la decision de la Métropole, soit comme une dépendance de celle-ci, soit comme un État contractant.

Art. 17. Le présent règlement aura même force et même valeur que la CONVENTION à laquelle il est annexé.

Fait à Paris, le 19 en un seul exemplaire qui restera déposé dans les Archives du Gouvernement de la République Française et dont les copies, certifiées conformes, seront remises par la voie diplomatique aux Puissances contractantes.

Os chimicos de Vergara, e nomeadamente Proust. — O fallecido chimico hespanhol D. JUAN FAGES Y VERGILI tomou para thema do seu discurso de recepção na Real Academia de Sciencias de Madrid em 27 de junho de 1909 — *Os chimicos de Vergara e suas obras.*

Vergara é uma modesta cidade das provincias vascongadas; tem uma população de pouco mais de 6000 habitantes; e os guias referem-se vagamente ao seu «Real Seminario, outr'ora celebre», onde se encontra uma estatua de Santo Ignacio.

Comtudo a esta pequena terra do norte da vizinha Hespanha está ligada uma das paginas mais interessantes das sciencias experimentaes. Foi ainda ahí que primeiro ensinou chimica o francez PROUST, cujo nome está ligado a uma das leis fundamentaes — *a lei das proporções definidas.*—

Como se realisou isto, é interessante narral-o resumidamente.

A nobreza vascongada, comprehendendo o alcance e utilidade das sciencias experimentaes não professadas ainda até meiodos do seculo 18.º nas universidades hespanholas, deliberou constituir uma sociedade que se denominou — *Sociedade Vascongada dos Amigos do Paiz* —, afim de promover esse estudo, e chamar a estima e attenção para os seus cultores. Esta sociedade foi projectada e esboçada em 1764, no reinado de CARLOS III, que não só concedeu, por intermedio do seu ministro GRIMALDI, a necessaria licença solicitada pelos «cavalheiros das tres provincias vascongadas para se reunirem em uma sociedade, sob o nome de *Amigos do Paiz*, afim de cultivar as letras e as artes, como tambem os louvava pela sua iniciativa. O exemplo quizera sua Magestade que fosse imitado pelos cavalheiros das demais provincias, fomentando, como faz a nobreza vascongada, uns estabelecimentos tão uteis para a gloria do Estado».

Assim se fundou uma sociedade para o progresso das sciencias, por iniciativa de particulares extranhos á administração publica, inde-

pendentes do professorado, e desconhecedores das sciencias que queriam diffundir, mas que as estimavam, e com razão, comprehendendo a sua importancia e utilidade.

Para realizar os seus fins, a sociedade vascongada adoptou tres processos diversos.

Um consistiu em reunirem-se os socios das tres provincias vascongadas, com o pessoal mais illustrado das mesmas, em *secções* ou commissões, encarregadas de estudar as necessidades de cada uma das provincias e determinar o modo de satisfazel-as. As conclusões, as memorias ou simples noticias resultantes publicavam-se todos os annos nos *Extractos das juntas geraes*. A sociedade realisava estas juntas por turno em Vergara, Bilbao e Vitória. Estes *Extractos* eram o boletim da sociedade, e como tal, distribuiam-se a todos os socios, que chegaram a ser em numero superior a 1200, e a muitas sociedades scientificas nacionaes e estrangeiras.

O outro processo foi proporcionar, para a educação da juventude, centros de instrucção de diversas categorias em localidades mais carecidas d'ella, introduzindo no ensino as sciencias experimentaes, nomeadamente a physica, a chimica e a metallurgia.

Carecendo de professorado competente e de laboratorios e material adequados para tal ensino, tiveram os corpos dirigentes d'aquella aggremação o bom-senso (que nem sempre houve em Hespanha) de não impôr matriculas novas aos alumnos, sem que houvesse professores competentes, e material e locaes apropriados para o ensino experimental.

Pensionaram-se para estudar as ditas sciencias no estrangeiro jovens estudiosos e de talento, e por forma tão vigilante, e seguramente cara, que o pensionado estava constantemente debaixo da tutela da sociedade, á qual tinha de enviar noticias frequentes dos seus progressos, e responder a consultas que lhe eram dirigidas, em harmonia com os trabalhos das commissões.

Só em Novembro de 1777 foi approvedo definitivamente pelo governo o Regulamento da Sociedade e fundado o *Real Seminario patriotico de Vergara*, por ella custeado, e subsidiado pelo Rei. Nesta Escola de Vergara ensinou chimica o já citado PROUST, e nos seus laboratorios foi isolado o wolfram, graças aos trabalhos dos irmãos de LHUYART, não menos illustres então que o chimico francez. Tambem foi chamado para ensinar physica um profissional francez, que nunca

chegou a ter a notariade de PROUST, e se chamava FRANCISCO CHAVANEAU.

LOUIS JOSEPH PROUST veio de Paris para Vergara em 1777. Era então pouco conhecido e muito novo ainda, tinha uns 22 annos.

Nos primeiros tempos occupou-se principalmente em montar o laboratorio.

Explicou lá um só curso completo de chimica, o de 1779-1780, e talvez uma parte do anno escolar anterior.

Em 1779 publicou uma *Introdução ao curso de chimica*. Parece que esta publicação obedeceu a uma indicação de propaganda imposta pela Sociedade vascongada; não faz prever a altura scientifica a que depois attingiu o seu auctor.

Nos *Extractos* de 1780 estão insertas tres notas de chimica devidas a PROUST: foram as primeiras d'este genero publicadas em Hespanha, comparaveis ás que então se publicavam nas revistas scientificas de outros paizes com o character de trabalhos originaes.

A 1.^a nota diz respeito aos mineraes que se denominavam espathos; apesar da analogia nos seus caracteres externos, elles teem diferenças grandes de composição; PROUST mostra, em particular, que a terra (a cal) era diferente da combinada com o acido vitriolico no espatho gypsoso (a barita) que, com o mesmo acido, se encontrava no espatho pesado, ou nos exemplares de Anzuola, que elle examinara (provavelmente a estronciana, segundo FAGES).

A 2.^a nota refere-se a uma mina de cobalto hespanhola no reino de Aragão (mina de Gistán).

A 3.^a versa sobre um assumpto de chimica organica:—o que elle chama a *resina da bilis*. PROUST contesta as analyses então conhecidas de CADET, e compara acertadamente a bilis a um sabão: é, no seu dizer, um *sabão natural*. «O alcali d'esse sabão é semelhante ao que se encontra na soda»; com grande habilidade analytica revela na bilis a presença do chloreto de sodio.

Parece a FAGES Y VIRGILI que a sahida de PROUST da Escola de Vergara não fôra de todo voluntaria; e que o pouco amor que tinha pelo ensino, a sua insubordinação aos regulamentos e o seu character independente e exigente teriam levado os «amigos Vascongadas» a dar-lhe a perceber que devia retirar-se.

Poucos annos depois, ahí por 1786, veio de novo para Hespanha, recommendado pelo grande LAVOISIER e patrocinado por CARLOS III, e professou em Segovia um curso annual de *chimica e metallurgia*,

cuja duração era de 4 mezes. Eram-lhe concedidas honorarias e vantagens como nunca antes nem depois foram proporcionadas a nenhum outro professor. Eis aqui uma prova, citada por FAGES. Em 1779 o director do Gabinete de historia natural de Madrid pediu ao ministro «40 libras de platina purificada e 3 arrobas da que vem em grãos, para satisfazer uma reclamação de D. LUIZ PROUST, afim de fazer cadinhos e outros utensilios. Além d'isso desejava PROUST continuar as suas experiencias com a platina».

De tudo o que se deduz, diz FAGES Y VIRGILI:

1.º que PROUST sabia pedir;

2.º que necessitava platina por arrobas para com ellas fazer as suas experiencias;

3.º que o governo de então era muito complacente, com PROUST pelo menos, pois lhe deu toda a platina pedida e mais 1 arroba em grão, por acresceto;

4.º que em um só laboratorio de Madrid entraram n'um dia 45 k. de platina em grãos e 18,5 k. da mesma purificada, isto é, mais platina do que possuem hoje, todos juntos, os laboratorios officiaes de Hespanha e mais do que então possuia o mais surtido em platina do estrangeiro;

5.º que já n'aquella epoca se sabia em Espanha purificar, fundir, tornar maleavel e applicar a platina com relativa facilidade.

Em Segovia residiu PROUST 13 annos, até 1799. Ahi publicou os *Anales del Real Laboratorio*.

Pela transformação do Laboratorio de Segovia em outros na capital passou depois a Madrid, onde esteve continuando as suas funcções até 1806 a 1807, durante 7 annos.

Voltou então definitivamente ao seu paiz natal, muito mais documentado e conhecido do que quando de lá veio.

Porem em França, sua patria, diz FAGES, «não foi recebido de braços abertos, como em Espanha; ali não encontrou a generosidade na retribuição dos serviços, não logrou nem do Estado nem dos particulares protecção alguma, ou só tardiamente e tão escassa, que os annos em que lá viveu foram para PROUST de grande penuria e quasi miseria».