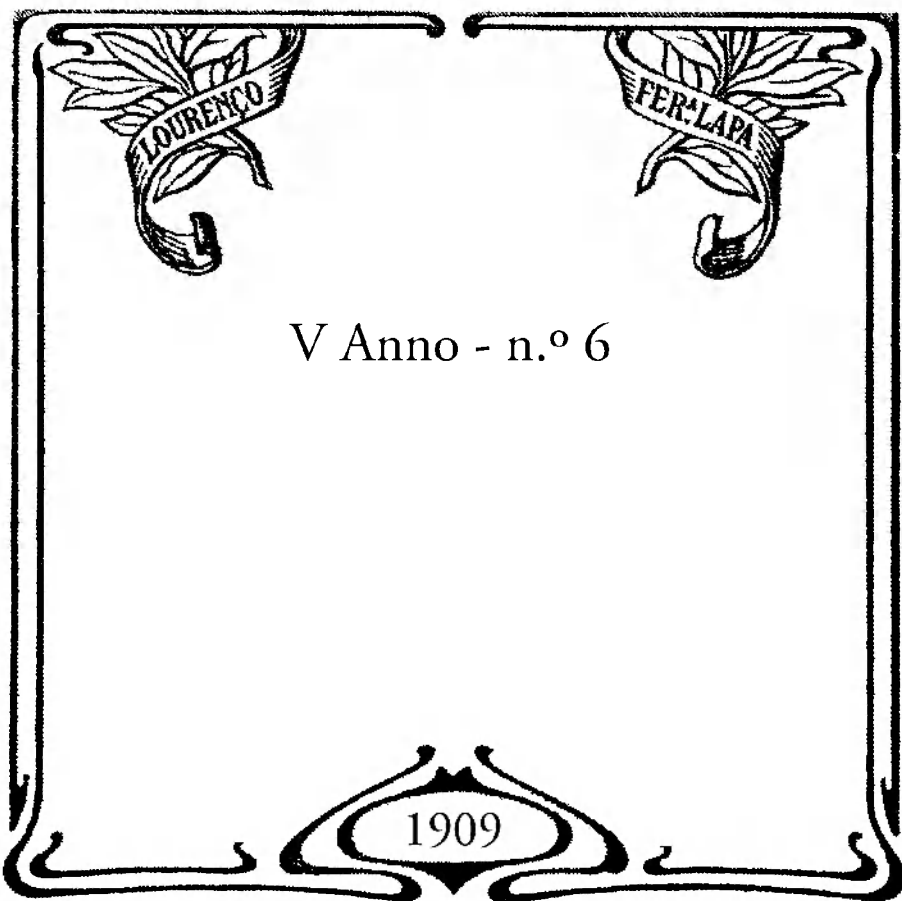




REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



V Anno - n.º 6

1909



(Publicação mensal)

5.º Anno — N.º 6

Junho de 1909

FUNDADORES REDACTORES E PROPRIETARIOS

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

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

PROF. ALBERTO D'AGUIAR.

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

PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

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

COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

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

EDITOR:
JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:
APRIGIO DANTAS

Redacção, administração e composição

Typ. OCCIDENTAL DE PIMENTA, LOPES & VIANNA

Rua da Fabrica, 80

PORTO

SUMMARIO DO N.º 6.

Chimica sanitaria:

- Sur la détermination de quelques acides végétaux organiques,
par Gunner Jörgensen pag. 193
A conservação do leite pela agua oxygenada, pelo dr. José de
Seixas Palma 209

Chimica geral:

- Paginas para os estudantes dos cursos secundarios: agentes de
redução.—I. Carbono—Hydrogenio—Metaes 212

Variiedades:

- Commissão de lentes da Academia Polytechnica. — Curso livre
de chimica elemental na Academia dos Estudos Livres em Lisboa,
pelo dr. Cardoso Pereira. — Em honra de Amedeo Avogadro. — Os
cognacs no Brazil. 218-221

Necrologia:

- Couderchon (Joseph). — Rocha Peixoto (Antonio Augusto). 221

Litteratura scientifica:

- A antiguidade da porcellana no Oriente e a introdução d'ella
na Europa, pelo Visconde de Villa Maior (Julio Maximo d'Oliveira
Piimentel) 222-224

EXPEDIENTE

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

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

Rua da Fabrica, 80—PORTO.

A Administração.

Sur la détermination de quelques acides végétaux organiques

PAR

Gunner Jorgensen

Sous-directeur du laboratoire de l'État danois pour le contrôle
des denrées alimentaires, à Copenhague

Depuis la publication de mon premier travail sur ce sujet ⁽¹⁾, j'ai encore effectué quelques recherches à ce sujet, qui ont aussi augmenté mes expériences à plusieurs points de vue, ce qui m'a également décidé à apporter quelques modifications dans la marche des recherches.

A. Description du procédé

Pour des raisons de pratique je reproduis ici tout le procédé dans la forme modifiée, attendu qu'autrement il ne serait pas facile d'avoir un aperçu clair et net de la marche du procédé, qui est assez compliqué. Les solutions de réactifs employées sont une solution d'acétate de plomb à 20 ‰, une solution de chlorure de baryum à 10 ‰, de l'acide sulfurique à 4 ‰, de l'alcool à 90 ‰ en volume et de l'alcool à 61 ‰ en volume (alcool dilué).

On prend pour le travail 100 ccm. de vin, 25 ccm. de jus de fruits et 50 ccm. de sirop doux.

La solution est à-peu-près neutralisée avec de la soude caustique (quand elle est très riche en sucre, elle est diluée, au préalable), puis elle est précipitée par un excès d'acétate de plomb (généralement il suffira de 10 à 15 ccm. de la solution d'acétate de plomb); après l'agitation on traite à un égal volume d'alcool à 90 ‰.

Le lendemain le liquide est filtré à travers un filtre de grandeur convenable et, après l'égouttement, la majeure partie du précipité est ramenée à l'aide d'une spatule en verre dans le flacon de précipitation, où elle est agitée avec de l'alcool dilué. De cette façon le précipité est lavé à plusieurs reprises jusqu'à ce

⁽¹⁾ Publié dans le *Zeitschrift für Unters. der Nahrung und Genussmittel*, 1907, t. 13, p. 241.

que le liquide filtré soit à peu près incolore et ne renferme plus que de faibles quantités de plomb et de sucre ou d'autres substances organiques. Généralement 3 à 4 lavages suffisent; pour empêcher dans la mesure du possible que le précipité ne s'agglomère, il faut que l'entonnoir soit recouvert d'une plaque de verre, surtout si, par exemple, le précipité doit rester la nuit sur le filtre. Le lavage étant terminé, on ramène le filtre avec le précipité dans le flacon, on traite avec 50 à 100 ccm. d'eau, on porte à l'ébullition et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution jusqu'à ce qu'elle soit refroidie, sur quoi il faut l'agiter à bien des reprises. Pour compléter la décomposition des sels de plomb, on porte encore une fois à l'ébullition et on traite de la même façon à l'hydrogène sulfuré. Presque toujours après ce traitement les acides sont complètement mis en liberté, sur quoi on sépare par filtration le sulfure de plomb et on lave ensuite avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On évapore le liquide filtré au bain-marie à 30—40 ccm., puis on neutralise ou on rend faiblement alcalin avec de la potasse caustique liquide, en employant le papier de tournesol, et on continue à concentrer jusqu'à 10 ccm. Sans filtrer, on amène le liquide dans un cylindre gradué, la capsule est rincée avec de l'eau jusqu'à ce que le volume forme 15 à 20 ccm.; après avoir traité ensuite avec un volume double d'alcool à 90 % en volume et après avoir vivement agité, on abandonne la nuit. En général cette quantité de liquide suffit pour la solution du tartrate et du citrate de potasse, de telle sorte qu'après la filtration il suffira de laver le précipité avec 50 ccm. de l'alcool dilué; sinon, on lave le résidu avec de l'eau chaude et on précipite encore une fois avec le double volume d'alcool à 90 % en volume.

1. Détermination de l'acide tartrique

Le liquide filtré ainsi que le liquide de lavage est traité avec 3 ccm. d'acide acétique glacial et est agité de temps en temps, en laissant reposer pendant 48 heures. Si au bout de ce temps il n'y a que peu ou pas de cristaux, on laisse pour plus de sécurité reposer encore plus longtemps. C'est par ce procédé que se sépare l'acide tartrique quand il y en a, et ceci sous forme de cristaux

faiblement colorés du tartrate acide de potasse, qui après le filtrage avec de petites quantités d'alcool dilué sont lavés jusqu'à la réaction neutre du liquide filtré. Le filtre ainsi que les cristaux sont ramenés dans le flacon de précipitation, ils sont séchés et titrés à chaud avec de la soude caustique décinormale en se servant de phénolphthaléine; chaque ccm. de soude caustique décinormale correspond à 0,015 gr. d'acide tartrique.

Pour *l'identification de l'acide tartrique* on traite le liquide titré avec un peu de chlorure de calcium et on filtre immédiatement. En laissant reposer il y a une cristallisation de tartrate de chaux, qui se reconnaît par sa manière caractéristique de se comporter vis-à-vis de la soude caustique.

2. Détermination de l'acide succinique

Le liquide filtré du bitartrate de potasse, ainsi que le liquide de lavage, ou bien, s'il n'y a pas d'acide tartrique, la solution elle-même est évaporée jusqu'à 5 ccm. Ces 5 ccm. sont introduits dans un cylindre gradué de 50 ccm., on lave la capsule avec de l'eau et avec 1 ccm. d'acide chlorhydrique dilué et on amène le tout à un volume de 10 ccm. Le liquide acide est agité 5 fois dans un entonnoir à séparation avec chaque fois 50 ccm. d'éther, on élimine par distillation l'éther des couches éthérées claires séparées et le résidu est chauffé jusqu'à volatilisation de l'acide acétique. On redissout ce résidu dans 9 ccm. d'eau, on traite à 1 ccm. d'acide chlorhydrique dilué et on épuise à nouveau l'acide succinique de la solution en agitant 5 fois avec chaque fois 50 ccm. d'éther. On retire par la distillation l'éther de la solution éthérée et ensuite on titre avec de la soude caustique décinormale le résidu qui aura été séché jusqu'à la disparition de l'odeur de l'acide acétique. Pour les vins fermentés ordinaires je n'ai pas procédé à une purification de l'acide succinique poussée au-delà. Mais s'il y a des boissons avec de très faibles quantités, ou même avec pas du tout d'acide succinique, et surtout dans les cas où le résidu n'est pas nettement en cristaux sous forme d'aiguilles, il ne faudra pas omettre une purification poussée plus loin de la même manière; cependant l'on n'a pas besoin de remplir la solution aqueuse jusqu'à 10 ccm., mais alors on amène par exemple

la solution acidulée à 5 ccm. et on agite chaque fois avec 25 ccm. d'éther.

En tant que le résidu n'a pas consisté pour la majeure partie en acide succinique, une purification produite par de nouveaux épuisements produit une forte baisse dans la consommation du liquide de titrage, dont chaque ccm. correspond à 0,0059 gr. d'acide succinique.

Pour *identifier l'acide succinique*, qui est en général assez fortement coloré, on peut traiter le liquide titré avec un peu de solution de chlorure de baryum, puis filtrer au bout de peu de temps le tannate de baryum qui aurait pu se précipiter, et précipiter ensuite le succinate de baryte à l'aide du double volume d'alcool à 90 %. Quand on est en présence de succinate de baryte, le précipité amorphe devient compact en chauffant et en abandonnant un certain temps; aussi la majeure partie du liquide peut être décantée. On dissout alors le précipité dans un peu d'eau acidulée avec une goutte d'acide chlorhydrique dilué et on précipite la solution à chaud avec une goutte de solution d'ammoniaque. Alors le succinate de baryte se sépare en cristaux compacts, en général un peu colorés. Après décantation du liquide et après traitement avec un peu d'eau, une goutte de solution de perchlorure de fer produit au bout de quelque temps un précipité volumineux et brun, qui peut gélatiniser complètement la solution. On peut aussi traiter directement la solution titrée par quelques gouttes de solution de perchlorure de fer et filtrer sur l'amianté le précipité gélatineux qui souvent est noir, puis on peut laver, sécher, et, après mélange avec du pyrosulfate de potasse, chauffer dans un tube à essai sec. On obtient ainsi un sublimé cristallin, que l'on pourra étudier de plus près.

5. Détermination de l'acide citrique

La 2.^e dissolution aqueuse qui reste des épuisements à l'éther est tout d'abord introduite dans un cylindre gradué de 50 ccm. et est neutralisée avec la soude caustique, ou très faiblement saturée de cette dernière. Généralement il faut employer pour cela du papier tournesol comme indicateur; ce n'est que dans les

cas les plus rares que la solution est si peu colorée qu'il y ait moyen de voir la transition à la phénolphthaléine.

On complète la solution à 40 ccm. et on traite à 10 ccm. de solution de chlorure de baryum. Si après l'agitation et le repos le précipité est devenu fort et volumineux, il peut renfermer du citrate de baryum et, dans ce cas, on lave le tout dans un grand ballon gradué, on traite avec plus de solution de chlorure de baryum, on remplit jusqu'à la marque et on ne travaille qu'avec une partie du liquide filtré (par exemple, 72 ccm.; comparer plus-bas). Mais si le précipité se dépose par contre de façon assez compacte, il consiste dans les sels de baryte de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et des acides tanniques colorants. On filtre la solution au clair dans un cylindre gradué de 100 ccm. de capacité et on lave avec l'eau jusqu'à ce que le liquide filtré comprenne 72 ccm. Ces 72 ccm. sont complétés à 100 ccm. par de l'alcool à 90 % en volume; le tout est bien agité et laissé de côté. La teneur en alcool du liquide obtenu en traitant 5 volumes d'eau par de l'alcool jusqu'à obtenir 7 volumes est d'environ 26 % en volume.

La *séparation de l'acide citrique et de l'acide malique* repose sur les rapports de solution qui suivent:

a) Le citrate de baryte est très difficilement soluble dans de l'alcool à 26 % en volume, et, pour de très grandes quantités de liquide, il est bon de ne tenir compte que d'une faible solubilité.

b) Le malate de baryte est bien plus soluble dans de l'alcool à 26 % en volume; cependant 100 ccm. de liquide ne sont pas toujours suffisants pour la dissolution du malate de baryte qui existe.

c) Quand le précipité de citrate de baryte est grand, le malate de baryte est précipité avec; il est donc nécessaire de dissoudre le précipité dans de l'eau et de le précipiter encore une fois avec de l'alcool.

On procède donc de la façon suivante:

1. Si dans l'addition de 18 ccm. d'alcool aux 72 ccm. de la solution aqueuse il ne se produit au bout d'au moins 1 heure qu'un précipité faiblement coloré, on filtre ce dernier et on le lave avec 25 ccm. d'alcool à 26 % au volume. Ce cas se produit presque toujours pour les vins rouges ordinaires.

2. Mais si l'addition d'alcool produit un dépôt considérable au bout du repos, on ramène après le filtrage l'entonnoir sur le cylindre gradué, et on dissout le précipité en l'arrosant avec de l'eau, au besoin en agitant avec une petite spatule en verre, de telle sorte que le volume du liquide soit de nouveau de 72 ccm. ou de 50 ccm. pour un dépôt plus faible, lesquels 50 ccm. seront encore précipités avec 28 ou 20 ccm. d'alcool. Pour les vins de liqueur qui généralement renferment plus d'acide malique que les vins rouges, cette double précipitation suffit dans la plupart des cas.

3. Si après la double précipitation il reste un résidu insoluble considérable, on répète encore une fois la même solution et précipitation; et si alors encore on n'obtient pas de solution presque complète, c'est qu'il y a probablement de l'acide citrique.

4. Pour décider de cette question on peut traiter le liquide filtré de la 3.^e précipitation pour rechercher jusqu'à quel point il y a encore un sel de baryte facilement soluble; et dans ce cas il faut redissoudre le précipité et le reprécipiter. Mais je n'ai jamais eu dans les cas dans lesquels j'ai travaillé avec les quantités ici indiquées des divers vins ou sucs une si grande quantité d'acide malique que 300 ccm. d'alcool à 26 % en volume n'aient pas suffi pour dissoudre cet acide.

S'il devait rester un résidu un peu plus considérable, on peut y déterminer quantitativement l'acide citrique contenu en dissolvant dans l'eau le résidu insoluble qui par les dissolutions, précipitations et filtrations a été pour la plus grande partie débarrassé des acides tanniques colorés; après la dissolution le liquide obtenu est acidulé à l'acide nitrique et on précipité par l'acide sulfurique en solution bouillante. En abandonnant à chaud jusqu'à ce que le sulfate de baryte soit devenu en gros grains, on amène ce dernier sur un filtre, on le calcine et on le pèse. Un gramme de sulfate de baryte correspond à 0,548 gr. d'acide citrique anhydre.

Identification de l'acide citrique.—Si le résidu insoluble dans l'alcool à 26 % en volume est trop faible pour que cela vaille la peine de faire un dosage, on effectue la réaction de STAHRÉ (1)

(1) *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1897, 36, 195.

de la façon suivante : le résidu est traité sur le filtre, et en agitant, à l'aide d'une petite spatule en verre, avec quelques centimètres cubes d'eau ; et la solution aqueuse généralement colorée en jaune est traitée avec une goutte d'acide nitrique dilué ; après avoir chauffé légèrement, on ajoute une goutte de solution de permanganate de potasse et on abandonne le liquide jusqu'à ce que tout le manganèse ait été réduit à l'état de sel manganéux, ce qui peut se produire au besoin par une goutte d'acide oxalique. La solution claire est ensuite traitée avec quelques gouttes d'eau de brome, et ensuite abandonnée.

En présence d'acide citrique, le liquide se trouble tôt ou tard par suite de la précipitation de pentabromacétone. Pour le contrôle on vérifie si le liquide agité avec de l'éther devient parfaitement clair. De cette façon on peut reconnaître des fractions de milligramme d'acide citrique. On procède de la même façon avec une plus grande ou avec une plus petite partie du liquide filtré du sulfate de baryte, si l'on a exécuté un dosage d'acide citrique. S'il y a de grandes quantités d'acide citrique, on peut également se servir pour l'identification de la manière de se comporter caractéristique du citrate de chaux.

Dans ce cas, on précipite la solution avec un petit excès de chlorure de baryum et ensuite de carbonate de soude. Le liquide filtré du précipité de sulfate et de carbonate de baryte est neutralisé à l'acide acétique et le citrate de chaux est précipité au chlorure de calcium et à l'alcool. On dissout dans l'eau froide ou dans l'acide chlorhydrique dilué le précipité lavé ; dans ce dernier cas, on sursature par de l'ammoniaque et on fait bouillir, ce qui produit une séparation de citrate de chaux cristallin. Cependant la réaction de STAHLER est tout aussi caractéristique et sûre, et, en tant qu'on n'emploie pour la réaction qu'une fraction du liquide filtré, on peut estimer jusqu'à un certain degré la quantité d'acide citrique.

4. Détermination de l'acide malique

a) *La solution en présence ne renferme pas d'acide citrique.*—Les liquides filtrés des précipitations indiquées plus haut sont évaporés jusqu'à 7 ou 8 ccm., puis filtrés dans un cylindre

gradué de 50 ccm. de capacité et la capsule est ensuite lavée avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que la solution comprenne 17 ccm. Ensuite on traite à l'alcool jusqu'à la marque supérieure, on agite bien et on laisse reposer jusqu'au lendemain. Ensuite on filtre le précipité, on le lave à l'alcool dilué, on le dissout dans l'eau bouillante, on traite la solution par l'acide chlorhydrique et l'on précipité à chaud par un excès pas trop grand d'acide sulfurique. Après avoir abandonné à chaud, le sulfate de baryte, qui a pris une forme de gros grains, est séparé par filtration, et si le précipité de malate de baryte ainsi que sa solution aqueuse sont à peine colorés, on détermine la quantité d'acide malique en multipliant par 0,574 le poids du sulfate de baryte calciné. Si, par contre, le précipité de malate de baryte renferme du tannate de baryte coloré, on purifie le liquide qui a été filtré du sulfate de baryte en le traitant par la soude caustique jusqu'à ce que la ph nolphthale ne prenne une légère couleur rouge et en ajoutant un excès convenable de chlorure de baryum, en se rappelant qu'un ccm. de l'acide sulfurique correspond à un ccm. de la solution de chlorure de baryum. En abandonnant à chaud et en filtrant, le liquide filtré est presque incolore, parceque le sulfate de baryte précipité retient la plus grande partie de la matière colorante.

Le précipité est ensuite lavé avec de l'eau bouillante, le liquide filtré et l'eau de lavage sont de nouveau concentrés jusqu'à 7 à 8 ccm., filtrés au besoin et précipités comme plus haut avec le double volume d'alcool. Dans ce malate de baryte presque incolore on détermine la teneur en baryte, comme cela a été fait plus haut, et on en calcule ensuite l'acide malique.

b) La solution en présence renferme de l'acide citrique. — Dans ce cas le liquide filtré renferme parfois à côté de l'acide malique aussi un peu d'acide citrique, et ceci surtout quand il représente plusieurs centaines de ccm.; cependant, en ayant eu soin de veiller à une neutralité aussi exacte que possible, il n'en renfermera pas de grandes quantités.

Cependant si l'on veut tenir compte de cette teneur en acide citrique, on peut concentrer ce liquide filtré (suivant la quantité d'acide malique à attendre) jusqu'à un volume convenable, puis on peut avoir filtré si c'était nécessaire, et le liquide sera ensuite

précipité par 2 volumes d'alcool pour chaque 5 volumes de solution aqueuse. Mais si l'on craint que ce précipité ne renferme du malate de baryte, on le redissout encore une fois dans l'eau et on le précipité encore une fois avec $\frac{2}{5}$ de volume d'alcool. Si l'on a effectué une séparation de ces deux acides, on passera à la détermination de leur quantité, ainsi qu'il a été décrit plus haut.

Identification de l'acide malique.—Pour cet acide, il n'y a pas jusqu'à présent une méthode de reconnaissance sensible et facilement exécutable. Les méthodes précédentes exigent une grande quantité d'acide malique pur. Je procède ainsi qu'il suit pour la préparation d'un acide malique suffisamment pur: le liquide filtré, séparé du sulfate de baryte et qui renferme de l'acide sulfurique, est neutralisé, puis précipité par un excès convenable de chlorure de baryum. Le liquide filtré est concentré et est précipité par 2 volumes d'alcool, puis le précipité est lavé à fond par de l'alcool dilué, dissout dans l'eau et précipité par l'acétate de plomb et l'alcool. Le précipité de malate de plomb, qui est bien lavé à l'alcool dilué, est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré, et, du liquide filtré qui renferme l'acide malique libre, on prend une partie pour la préparation des cristaux des acides fumarique et maléique. Une autre partie donne avec l'acétate de plomb un précipité, qui devient mou en chauffant et cassant après le refroidissement. S'il y a d'assez grandes quantités d'acide malique, on peut également préparer les sels caractéristiques de calcium et de magnésium et établir également le poids équivalent.

B. Explication du procédé et données analytiques

1. Pour le lavage du précipité de plomb j'emploie maintenant, pour économiser le temps, de l'alcool dilué; car, en agitant avec de l'eau, un peu des sels de plomb plus facilement solubles peuvent entrer en solution, c'est pour cela qu'il ya à craindre une perte en filtrant immédiatement après l'addition d'alcool.

2. *Détermination de l'acide succinique.*—J'ai dû modifier le procédé, parceque l'on a reconnu que les indications antérieures sur la répartition de l'acide succinique entre l'eau et l'éther n'étaient pas correctes. Les essais antérieurs, qui avaient été effe-

ctués, il y a longtemps déjà, doivent être exécutés avec d'autres volumes d'eau et d'éther que ceux que j'avais jadis indiqués. C'est pour cela que j'ai fait de nouveaux essais qui ont mené aux résultats suivants:

0,3658 gr. d'acide succinique furent dissous dans 9 ccm. d'eau et dans 1 ccm. d'acide chlorhydrique à 13,2 %. La solution fut agitée 10 fois avec 50 ccm. d'éther; après la 5.^e agitation 1,5 ccm. d'eau, qui avaient été dissous par l'éther, furent de nouveau ajoutés. Les solutions étherées furent évaporées à sec et les résidus furent titrés avec la soude caustique décinormale.

La solution aqueuse renfermait d'abord 3100 milligr. d'acide succinique et 3870 milligr. d'acide chlorhydrique.

Epuisement	I	II	III	IV	V	VI
	Les solutions étherées renfermaient en millimol. d'acide succinique	Les solutions aqueuses renfermaient en millimol. d'acide succinique	Coefficient de répartition (a) de l'acide succinique entre l'éther et l'eau.	$(1-a)^n$	$(1-a)^n a$	$(1-a)^n a.3,1$
1	1,350	3,100	0,4355	1,0000	0,4554	1,412
2	0,780	1,750	0,4457	0,5446	0,2480	0,769
3	0,435	0,970	0,4485	0,2966	0,1350	0,419
4	0,255	0,535	0,4766	0,1615	0,0735	0,228
5	0,130	0,280	0,4643	0,0880	0,0401	0,124
6	0,065	0,150	0,4333	0,0479	0,0218	0,068
7	0,040	0,085	0,4706	0,0261	0,0119	0,037
8	0,022	0,045	0,4889	0,0142	0,0065	0,020
9	0,010	0,023	0,4348	0,0077	0,0035	0,011
10	0,005	0,013	0,3846	0,0042	0,0019	0,006
	Somme	0,008	moyenne des 9 premiers essais	0,0023	Somme	Somme
	3,092		0,4554		0,9977	3,094

La colonne I renferme les résultats de titrages des divers épuisements à l'éther (divisés par 20).

Les nombres de la colonne II sont obtenus par soustraction; aussi $3,100 - 1,350 = 1,750$, etc.

Les nombres de la colonne III donnent les coefficients de répartition (a), c'est-à-dire: après agitation d'une solution chlorhydrique de 1 partie d'acide succinique avec 5 fois le volume d'éther, il y a dans l'éther 0,4554 et dans l'eau 0,5446 parties.

Tout d'abord il y a un accroissement des nombres, probablement parce que le volume de la solution aqueuse diminue; à partir de l'essai 6 il y a de nouveau une diminution, mais c'est qu'ici on a aussi ajouté un peu d'eau. Les variations des derniers nombres ne doivent pas étonner, car ici la consommation du liquide de titrage n'est que de quelques dixièmes de ccm. J'ai employé pour les calculs ultérieurs la moyenne des 9 premiers essais, en les considérant comme ceux qui étaient les plus surs et qui correspondent le mieux entre eux.

La formule $(1-a)^n$ dans la colonne IV est la formule de répartition qui s'exprime ainsi en paroles: Tandis que le nombre des épuisements croît en progression arithmétique, la concentration de la solution aqueuse diminue en progression géométrique.

Le nombre 1 indique la quantité primitive de l'acide succinique, a est le coefficient de répartition (0,4554) et n est le nombre des épuisements.

La colonne V indique, d'après la loi de répartition, les quantités d'acide succinique qui se trouvent dans les divers extraits étherés; les nombres sont des nombres de différence, $1,0000 - 0,5446 = 0,4554$, etc. Sur la somme de ces nombres manquent encore 0,0023 pour donner 1,0000, mais c'est justement là la teneur de la solution aqueuse après 10 épuisements.

Dans la colonne VI on a multiplié par 3,1 les nombres de la colonne V, ces nombres devraient correspondre avec ceux de la colonne I, si les résultats d'essai étaient parfaitement exacts, bien entendu en supposant que la loi de répartition soit bien régulière. On peut bien désigner la concordance comme satisfaisante, car les essais n'ont pas été effectués avec des mesures de précaution particulières; c'est ainsi que les liquides ont été mesurés dans des cylindres gradués, tandis que la température n'a pas été maintenue constante, ensuite l'éther absorbe également de l'eau et le degré de dissociation de l'acide succinique se modifie avec la concentration.

En tout cas l'approximation est suffisante pour les analyses qui entrent en jeu et la théorie mathématique permet un calcul de répartition pour tous les rapports de concentration.

Les résultats d'une série d'essais à l'acide citrique ont été les suivants:

10 ccm. d'une solution qui renfermait 0,2167 millimol. d'acide citrique et 12,1 millimol. d'acide chlorhydrique ont été épuisés 5 fois avec chaque 50 ccm. d'éther.

Epuisement	I	II	III	IV	V	VI
	Les solutions étherées renfermant en millimol. d'acide citrique	Les solutions aqueuses renfermaient en millimol. d'acide citrique	Coefficient de répartition (a) de l'acide citrique entre l'éther et l'eau	$(1-a)^n$	$(1-a)^n a$	$(1-a)^n a \cdot 0,2167$
1	0,0100	0,2167	0,0161	1,0000	0,0473	0,0103
2	0,0100	0,2067	0,0484	0,9527	0,0450	0,0098
3	0,0100	0,1967	0,0508	0,9077	0,0429	0,0093
4	0,0083	0,1867	0,0445	0,8648	0,0408	0,0088
5	0,0083	0,1784	0,0465	0,8240	0,0389	0,0084
	Somme 0,0466	0,1701	Moyenne 0,04726	0,7851	Somme 0,2149	Somme 0,0466

Les désignations correspondent à celles de la série précédente d'essais à l'acide succinique.

Il en résulte que le coefficient de répartition n'est que d'environ $\frac{1}{10}$ de celui de l'acide succinique dans la série d'expériences précédente, quoique la concentration de l'acide chlorhydrique ait été environ 4 fois aussi forte.

J'ai également effectué des essais d'épuisement avec l'acide malique, quoique cependant d'une façon un peu différente.

1 milligr. d'acide malique a été épuisé 5 fois avec 5 fois le volume d'éther de sa solution chlorhydrique. L'éther a été distillé des extraits étherés mélangés et après le titrage du résidu la solution a été épuisée de la même manière. Ce traitement fut encore une fois réitéré.

Les résultats des trois titrages étaient les suivants:

Solution étherée	Milligr. d'acide malique	Coefficient de répartition après 5 épuisements
I	0,290	0,290
II	0,087	0,300
III	0,027	0,310
		Moyenne. . . 0,300

Il en résulte que $(1 - a)^5 = 0,7$, d'où l'on trouve que $1 - a = 0,9312$.

Le coefficient de répartition a , dans le sens indiqué plus haut (voir acide succinique, colonne III) est donc $= 0,0688$, nombre qui est presque 1 fois $\frac{1}{2}$ aussi grand que celui de l'acide citrique.

Nous avons donc maintenant toutes les données nécessaires pour le calcul de la séparation de l'acide succinique et des autres acides. En travaillant d'après le procédé indiqué précédemment (p. 195), c'est-à-dire en faisant 2×5 épuisements, comme je l'ai fait pour les analyses de vin indiquées dans ce travail, la précision des résultats se calcule de la façon suivante, en prenant partout les quantités primitivement présentes des divers acides égales à 1 :

Au bout de 5 épuisements il reste encore dans la solution aqueuse $(1 - a)^5 = 0,0479$ d'acide succinique, donc il en est passé dans l'éther $0,9521$ et après la répétition des épuisements de cette partie de l'acide, il reste dans l'éther $0,9521^2 = 0,9065$ d'acide succinique. Entre outre après les 5 épuisements la solution aqueuse renferme $0,9312^5 = 0,7$ de l'acide malique, dans l'éther il y en a donc $0,3$ et au bout d'un nouvel épuisement $0,3^2 = 0,09$. Ce procédé donne, donc, des valeurs qui se rapprochent des véritables avec une précision d'environ 91 % et les 9 autres % se retrouvent pour l'autre acide.

Comme généralement ce ne sont que de petites quantités de ces acides que l'on retrouve dans les vins, cette méthode de compensation est probablement suffisamment exacte pour ces cas. Mais une augmentation de la précision peut s'augmenter à volonté par une augmentation du nombre des épuisements. J'ai effectué à ce sujet quelques calculs que je reproduis ici, en faisant remarquer pour la compréhension de la 1.^{ère} colonne du tableau qui suit, que, par exemple, 3×6 épuisements veut dire que la solution acide présente doit être épuisée 6 fois avec 5 fois son volume d'éther et qu'ensuite le résidu après la distillation de l'éther et après dissolution dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique doit être traité de même et qu'ensuite le 2^e résidu d'éther doit être soumis encore une 3^e fois au même traitement.

Épuisement	Acide succinique	Acide citrique	Acide malique
2 × 5	0,9065	0,0463	0,0899
3 × 6	0,9237	0,0160	0,0421
4 × 6	0,8996	0,0040	0,0147
5 × 7	0,9310	0,0020	0,0094
6 × 7	0,9048	0,0002	0,0014

Il en résulte que la séparation de l'acide succinique de l'acide citrique est plus facile à effectuer que celle de l'acide malique.

S'il s'agit de la détermination d'une quantité relativement très faible d'acide succinique à côté de grandes quantités d'un des autres acides, on peut, après la fin de l'analyse, faire une correction pour la quantité de l'autre acide renfermé dans l'extrait étheré. A-t-on, par exemple effectué 5 × 7 épuisements dans l'investigation d'un jus de framboises à 0,01 gr. d'acide succinique et 1 gr. d'acide citrique, le dernier résidu étheré consiste en 0,009 gr. d'acide succinique et 0,002 gr. d'acide citrique. Ce n'est probablement que bien rarement que de pareils cas se présentent dans la pratique; mais ici c'est le principe d'une méthode applicable qui est développé (comparer également avec l'ex posé plus loin).

3. *Détermination de l'acide malique.*—Pour rechercher les modes de précipitation du malate de baryte en présence des acides et des bases, j'ai effectué quelques recherches qui ont donné les résultats suivants :

5 solutions de malate de soude, dont chacune renfermait 0,067 gr. d'acide malique et qui réagissaient de façon neutre avec la phénolphthaléine, ont été traitées avec 3 ccm. de solution de chlorure de baryum et éventuellement avec de la soude caustique ou de l'acide acétique, puis elles sont complétées avec de l'eau à 17 ccm. et ensuite avec de l'alcool jusqu'à 50 ccm. Le lendemain on filtre les précipités, on lave avec 50 ccm. d'alcool dilué et on précipité ces solutions à l'acide sulfurique dilué. D'après les quantités en poids d'acide sulfurique on a calculé les quantités d'acide malique.

C'est ainsi que l'on a trouvé :

La solution avait été traitée	Normalité de la solution totale	Acide malique trouve	Pourcentage des quantités ajoutées
par de l'eau.	0	0,0634 g.	95 %
par 2 ccm. de soude caustique décinormale	0,004	0,0646 »	96 »
par 4 » » » » »	0,008	0,0666 »	99 »
par 1 » d'acide acétique normal . . .	0,020	0,0568 »	85 »
par 2 » » » » »	0,040	0,0440 »	66 »

Il en résulte que la solution ne doit pas avoir une réaction acide; au contraire la réaction doit être plutôt faiblement alcaline. Cependant il est à remarquer que les 2 liquides filtrés alcalins se troublaient en les mélangeant au liquide de lavage et que les sels correspondants de baryte n'étaient pas bien clairement solubles dans l'eau; donc les réactifs n'étaient pas complètement libres d'acide carbonique.

En présence de grandes quantités de soude caustique la précipitation du malate de baryte à l'aide d'alcool est très incomplète, ce qui résulte d'un essai dans lequel une solution de malate de baryte lavé, renfermant 0,034 gr. d'acide malique, a été traitée comme il a été décrit plus haut; cependant l'alcalinité de la solution totale a été 0,16 ccm. de solution normale. On n'a retrouvé que 0,009 gr. d'acide malique, c'est à dire 26 % de la quantité ajoutée.

Une autre circonstance qui influe également sur la précision des résultats est la tendance du sulfate de baryte d'absorber d'autres sels de baryte. C'est cette capacité d'absorption par rapport aux acides tanniques colorants que j'emploie également pour la purification de la solution du malate de baryte, ainsi qu'il a été décrit (page 201); pour ce la solution qui renferme en dehors de l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique, de l'acide malique et de l'acide tannique, est rendue légèrement alcaline avec de la soude caustique et est traitée au chlorure de baryum. La solution est ainsi presque complètement décolorée. Il était donc bien naturel de craindre une capacité d'absorption du sulfate de baryte même par rapport au malate de baryte; en

effet, j'ai pu établir expérimentalement une telle absorption et à l'échelle suivante, ainsi que cela résulte de la série d'essais qui suit :

5 solutions de malate de baryte, renfermant chacune 0,134 gr. d'acide malique, furent traitées avec différentes quantités d'acide sulfurique à 4 %, puis elles furent neutralisées à l'acide de la soude caustique, traitées avec des quantités convenables de chlorure de baryum et filtrées à chaud après avoir été laissées déposer; dans cette opération les volumes totaux du liquide représentaient 80 à 100 ccm. du liquide.

Les précipités furent lavés 5 fois à l'eau froide, les liquides filtrés furent concentrés avec l'eau de lavage et les malates de baryte furent précipités à l'alcool et leur teneur en baryum fut déterminée; d'où l'on calcula ensuite les quantités d'acide malique présentes dans les solutions.

Les résultats ont été les suivants :

Acide sulfurique à 4 % ajouté	Acide malique en solution	Acide malique absorbé	1 molécule de sulfate de baryte a absorbé en molécules de malate de baryte
0 ccm.	0,1308 g.	—	—
1 "	0,1179 »	0,0129 g.	0,236
2 "	0,1056 »	0,0252 »	0,230
4 "	0,0809 »	0,0499 »	0,228
8 "	0,0485 »	0,0823 »	0,188

Pour le calcul de la vraie répartition du malate de baryte entre la phase solide et liquide on ne peut pas employer cette série d'essais, car premièrement les volumes des solutions ne sont pas très connus, et parceque secondement les précipités ont été lavés. Mais la capacité d'absorption du sulfate de baryte par rapport au malate de baryte est si grande, qu'il est nécessaire d'en tenir compte; par des lavages réitérés, surtout à l'eau chaude, on peut toujours éliminer de plus en plus du malate de baryte du précipité, et c'est pourquoi j'ai aussi recommandé le lavage à l'aide de l'eau chaude.

(Conclue).

A conservação do leite pela agua oxygenada

Perhydrasemilch

PELO

Dr. José de Seixas Palma

A conservação do leite baseada nas propriedades antisepticas da agua oxygenada tinha sido primeiramente ensaiada por RENARD, BUDDÉ, EICHHOLZ, ROSAM, BAUMANN, WADE SUGG, VAUDEVELDE e outros. Mas só pelos trabalhos scientificos de RÖMER e MUCH se conseguiu emfim tornar practico este meio d'esterilisação e tirar ao processo o fôro exclusivo d'uma especulação scientifica.

No «*Beiträge zur Klinik der Tuberkulose*» Bd. V. Heft 3. Stuber's Verlag. Würzburg, com o titulo: *Über ein Verfahren zur Gewinnung einer von lebensfähigen Keimen freien, in ihren genuinen Eigenschaften im Wesentlichen unveränderten Kuhmilch*, publicavam MUCH e RÖMER um methodo de esterilisação do leite a crú, que denominaram *Perhydraseverfahren*, e o leite assim obtido *Perhydrasemilch*.

RÖMER e MUCH pretendem com o seu processo conservar o leite no seu estado crú por um tempo no qual o leite conservado naturalmente crú ou fervido estaria deteriorado.

O leite oxygenado prepara-se pelo methodo de RÖMER e MUCH pela fórmula seguinte:

1.º Deitam-se nas vasilhas de porcellana, ou vidro em que se vae mugir o leite tanta agua oxygenada que a cada litro de leite caiba 1 gr. de agua oxygenada H^2O^2 . Do perhydrol de Merck, que é 30 %, teriamos a empregar 3 $\frac{1}{3}$ ccm.

2.º Desprezando as primeiras porções, muge-se o leite para a vasilha que já tem a quantidade de H^2O^2 que lhe corresponde.

3.º O mais cedo 18^h depois de mugido; aquece-se o leite durante 1^h á temperatura de 52º C.

4.º Passada meia hora depois d'este aquecimento, isto é, pelo menos 19^h e meia depois de mugido, deitam-se 0,2 ccm. de *Hepinormal* por cada litro de leite. A medição de *Hepin* deve-se executar com o auxilio d'uma pipeta graduada, quando se tenha a empregar menos que 1 ccm. d'ella; havendo a empregar a moi-

res quantidades, deve-se servir d'uma proveta graduada até 5-10 ccm. de capacidade.

A solução de *Hepin* deve-se deitar gotta a gotta no leite depois de arrefecido a uma temperatura inferior a 35°, mexendo-se continuamente com uma vareta para favorecer o desprendimento do oxygenio.

Quando o leite oxygenado é destinado á alimentação infantil, tem que se engarrafar em frascos esterilizados e hermeticamente fechados.

6.º O leite oxygenado deve ser guardado ao abrigo da luz directa do sol e da luz diffusa, isto é, na obscuridade ou debaixo da acção dos raios verdes ou vermelhos.

7.º Se o leite tiver que ser transportado a grande distancia, recommenda-se envial-o com a agua oxygenada, e só no lugar do destino juntar-se o *Hepin*.

Na preparação do leite esterilizado deve-se operar o mais asepticamente possível. Todas as vasilhas e aparelhos que lhe são destinados devem-se esterilizar antes, e evitar toda a adulteração do leite depois da junção de *Hepin*.

No «*Zeitschrift für Fleisch und Milchhygiene*», XVIII Jahrgang, 1907, synthetisa o DR. HERMANN STRELINGER a sua admiração pelo leite oxygenado nas seguintes phrases que extractamos:

«O nosso leite tem em primeira linha o fim de, n'aquelles casos em que a mãe não póde amamentar o filho, constituir para a creança um alimento baseado em principios scientificos e reconhecido como ideal e completamente seguro.

«O nosso leite tem como fim principal desviar o recém-nascido da Scylla da mortandade e da Charybdis da tuberculose. Nós desejamos que este progresso no dominio da hygiene do leite e alimentação infantil se torne familiar entre todos os povos civilizados e com isso—talvez só ao fim de alguns annos—se consiga debellar a grande mortalidade infantil, resultando d'ahi uma acção benefica sobre o desenvolvimento da geração futura».

«O DR. ALADAR VON FAY, sub-delegado de saude, communicou o muito satisfactorio resultado da analyse do *Perhydrasemilch* feita no Instituto bacteriologico do Real ministerio do

Reino da Hungria. Pensamos que o *Perhydrasemethode* é o melhor d'entre todos os processos de conservação do leite».

RÖMER e MUCH continuaram as suas investigações sobre o *Perhydrasemilch*; assim publicavam no «*Berl. Klin. Wochenschrift*», 1906, Nr. 30-31, um trabalho com o titulo «*Ueber beleuchtete Perhydrasemilch*».

RÖMER e MUCH observaram pela primeira vez que a acção dos raios solares é prejudicial ao leite. Esta alteração diz respeito ás substancias gordas, que já em 10 minutos são por elles alteradas bem visivelmente. Os raios do espectro mais perigosos para a sua constituição são os azues, os violetes e os ultravioletes; por isso recommendam conservar todo e qualquer leite sempre ao abrigo da luz, ou debaixo da acção chimica dos raios verdes ou vermelhos.

N'um discurso que RÖMER proferiu a 14 de agosto de 1906 disse: «En étudiant l'effet de la lumière sur le lait il nous faut admirer la sagesse de la nature qui a disposé toutes leurs affaires si sagement qu'un aliment comme le lait, si altérable par la lumière, passe tout de suite du corps de la mère à la bouche de l'enfant sans être exposé à la lumière. C'est l'homme qui, en voulant corriger les lois de la nature, a causé des dangers qu'on ne doit pas oublier dans l'avenir».

CLOËZ (*C. R.*, t. 61, p. 321), já tinha achado effeitos identicos pela acção da luz sobre o azeite. Segundo CLOËZ a oxydação dos oleos é favorecida pelos raios luminosos em ordem decrescente d'intensidade de incolor ao amarelo: incolor ➤ azul ➤ violete ➤ encarnado ➤ verde ➤ amarelo.

É vulgar a venda do leite esterilizado e de azeite em frascos incolores depois de terem estado durante semanas e mezes expostos á luz e ao sol nos mostradores dos estabelecimentos. Esta deve ser uma das principaes causas do *ranço* do leite esterilizado e do azeite «fino», quando vendidos em garrafas improprias.

(*Continua*).

Paginas para os estudantes dos cursos secundarios

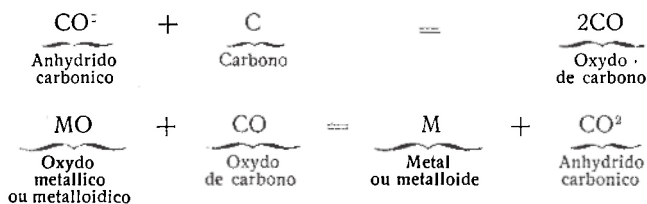
Agentes de redução

Os principaes agentes reductores são—o carbono, o hydrogenio, os metaes, o acido sulfhydrico, o anhydrido sulfuroso, o acido hodhydrico, o oxydo carbono e alguns oxydos e chloretos inferiores.

I. Carbono

De todos os agentes reductores é o carbono o mais importante.—A temperatura sufficientemente elevada põe em liberdade muitos metalloides, por exemplo o *phosphoro*, e todos os metaes (á excepção do magnésio) dos seus *oxydos*, *hydroxydos* e *carbonatos*.

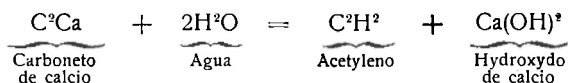
Os *hydroxydos* e os *carbonatos* cedem em geral, a alta temperatura, em primeiro logar respectivamente a agua e o anhydrido carbonico; este ultimo, em presença do carbono, desenvolve-se com maior facilidade que do ordinario, porque se pôde combinar com o proprio carbono, formando oxydo de carbono, o qual por sua vez, actua como reductor sobre o oxydo metallico:



É por este modo que se obtem a maior parte dos metaes communs, e especialmente o *estanho*, o *chumbo*, o *ferro*, o *zinco*, e ainda o *sodio*, o *potassio* e outros. Este processo de redução effectua-se em fornos de diverso genero, nos quaes se aquece fortemente o mineral contendo oxygenio em mistura com o carvão. Os metaes fundidos escoam pela parte inferior do forno, se são fixos; ou destillam, se são volateis, como o *zinco*, o *cadmio*, o *sodio* e o *potassio*. N'este ultimo caso os vapores são condensados em aparelhos de varia fórma.

Não é raro acontecer que o metal separado se combine com o carbono, para formar um carboneto metallico; o ferro, por exemplo, combina-se em parte, formando um *carboneto de ferro* CFe^3 , e o calcio formando o *carboneto de calcio* C^2Ca .

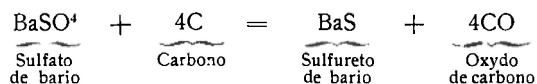
Este ultimo adquiriu desde o fim do seculo passado uma grande importancia, pelo facto de se transformar, pela acção da agua, em cal hydratada ou hydroxydo de calcio, e n'um carboneto de hydrogenio, o *acetyleno*, que arde com uma chamma muito brilhante:



Aquecendo fortemente o *anhydrido carbonico* com o carbono, este redu-lo, como acima se disse, transformando-o em oxydo de carbono.

Este processo chimico realisa-se muitas vezes nos nossos fogões de aquecimento, se n'elles se accumulou grande quantidade de carvão. O acido carbonico que se fórma perto das grelhas é desoxydado pelo carvão incandescente e transforma-se em oxydo de carbono, o qual depois, acima dos carvões, arde com chamma azul, transformando-se novamente em anhydrido carbonico.

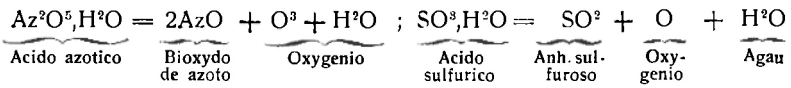
Os *sulfatos* são igualmente reduzidos a sulfuretos, pelo aquecimento com o carbono:



Notas historicas

LAVOISIER, nos annos que seguiram ao da descoberta do oxygenio (1774), foi o primeiro que descobriu e estudou a grande importancia do carbono como agente de redução, a parte que o oxygenio desempenha na combustão do carbono, do enxofre, do phosphoro e dos metaes, a oxydação dos metaes com o acido azotico e com o acido sulfurico concentrado, os quaes são cor-

relativamente desoxydados e transformados respectivamente em bioxydo de azoto AzO e em anhydrido sulfuroso SO^a :



Mas ainda em 1783 era elle só a defender as suas idéas. Existia uma série intensa de phenomenos, que não conseguia explicar, ao passo que a theoria do phlogisto concordava com elles perfeitamente.

Tanto os adeptos do phlogisto, como LAVOISIER, consideravam como demonstrado que os metaes entravam nos saes no estado de caes metallicas (oxydos). Quando, pois, o zinco se dissolvia no acido sulfurico diluido com desprendimento de hydrogenio, a theoria phlogistica explicava o facto admittindo que o metal cedia o phlogisto; LAVOISIER não podia, pelo contrario, explicar o phenomeno.

Em 1782 PRIESTLEY tinha demonstrado que as caes ou oxydos metallicos se transformavam em metal, quando eram fortemente aquecidos no hydrogenio. Ainda este facto concordava perfeitamente com a theoria phlogistica, emquanto que LAVOISIER não conseguia explica-lo.

Mas uma descoberta, feita exactamente n'aquelles annos, mudou imprevisamente o aspecto das cousas: foi a descoberta da composição da agua. Já, no estio de 1781, CAVENDISH tinha achado que, fazendo saltar a faisca electrica atravez de uma mistura de hydrogenio e oxygenio (elle usava para esta experiencia cêrca de 1^l. de hydrogenio e 1/2^l. de oxygenio), se obtinha agua; mas a memoria relativa a este facto foi lida perante a *Royal Society* sómente em 15 de janeiro de 1784. Entretanto, o resultado da experiencia de CAVENDISH tinha chegado ao conhecimento de LAVOISIER, cêrca de 1783. Ainda aqui, como já tinha succedido com o oxygenio, a descoberta foi feita pelos sectarios da theoria phlogistica; mas LAVOISIER foi o unico que lhe comprehendeu verdadeiramente a importancia e deduziu immediatamente d'ella que a agua devia ser um corpo composto, formado de oxygenio e de hydrogenio.

Parece-nos hoje a nós que, feita uma vez a experiencia, esta consequencia devia parecer natural e evidente. Pois nem CAVENDISH nem outros tiraram d'ella esta conclusão; a conclusão de LAVOISIER foi considerada como uma *explicação* inverosimil da experiencia referida. O proprio CAVENDISH considerava como provavel que o oxygenio fosse agua dephlogisticada, e que o hydrogenio fosse uma combinação da agua com o phlogisto. E assim a agua ficava sendo depois, como antes da experieucia, uma incognita *x*. Outros ainda emittiram opiniões diversas sobre a questão.

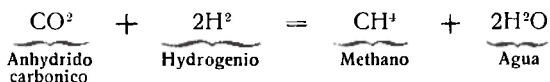
Mas LAVOISIER, elle só, não só explicou a experiencia de CAVENDISH, mas viu de repente a inteira extensão da descoberta. Tanto o desprendimento do hydrogenio na dissolução dos metaes nos acidos diluidos, como a redução dos oxydos metallicos pelo hydrogenio não eram mais que simples consequencias da composição da agua.

Hydrogenio

O hydrogenio reduz os *oxydos metallicos* com formação da agua, os *chloretos metallicos* com formação de acido chlorhydrico, mais raramente os *sulfuretos* com formação de hydrogenio sulfurado.

Assim, por forte aquecimento, o hydrogenio separa o *estanho*, o *chumbo*, o *cobre*, a *prata*, o *ferro* e outros metaes quer dos seus oxydos, quer dos chloretos; e até a *prata* do sulfureto de prata.

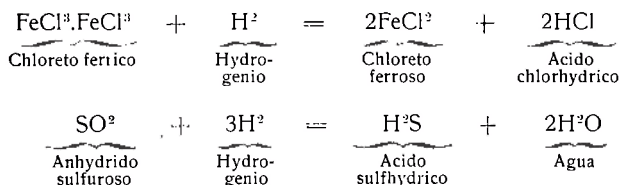
Até o anhydrido carbonico, em dadas circumstancias, póde ser reduzido a methano CH⁴ pelo hydrogenio, quando passa á temperatura de 300°, juntamente com o hydrogenio, sobre nickel finamente dividido, actuando o metal como agente do contacto ou catalysador (SABATIER e SENDERENS):



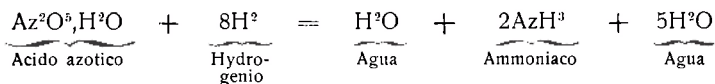
Experiencia. — Em um tubo de ensaio faz-se desenvolver ao modo ordinario o hydrogenio por meio do zinco e acido chlorhydrico. Um pouco assim do liquido põe-se um tampão de algodão hydrophylo, bastante solto. Aquecen-

do até o rubro, ao ar, uma espiral do fio de cobre, que á superficie se transforma em oxydo negro de cobre, immergindo-a no tubo, enquanto está ainda quente, no espaço cheio do hydrogenio, acima do tampão de algodão, o oxydo de cobre reduz-se instantaneamente a cobre metallico vermelho, o qual, se se retirar rapidamente a espiral, se oxyda de novo ao ar. A oxydção e reduçção podem reproduzir-se algumas vezes ainda, se a camada de oxydo de cobre é bastante delgada.

O *chloreto ferrico* é reduzido a chloreto ferroso pelo hydrogenio no estado nascente (formado pelo zinco e acido chlorhydrico), e a côr amarella do liquido passa a esverdeada; o *anhydrido sulfuroso* a acido sulfhydrico:

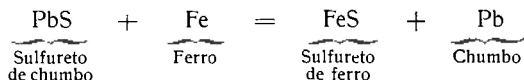


De modo analogo se póde reduzir, pelo hydrogenio nascente em meio alcalino (produzido pelo aluminio e a soda), o *acido azotico* a ammoniaco:



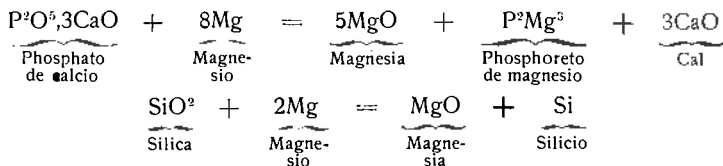
Metaes

D'entre os metaes, o *ferro* é usado algumas vezes em metalurgia para a reduçção dos sulfuretos metallicos, por exemplo do sulfureto de chumbo ou galena:

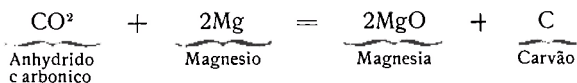


O *sodio* e o *magnesio* usam-se muitas vezes para a reduçção dos chloretos, formando-se respectivamente o chloreto de sodio e o de magnesio.

O *magnesio* reduz ainda os compostos oxygenados, como o phosphato de calcio e a silica:

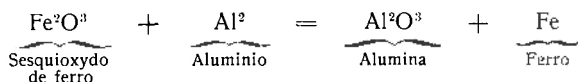


O magnésio, acceso, continúa a arder com chamma tranquilla no anhydrido carbonico, transformando-se em magnesia, com separação de carvão:



reacção inteiramente parallela á anterior.

O *aluminio* é tambem utilizado de modo analogo. Para soldar os carris dos caminhos de ferro electricos, envolvem-se as suas extremidades quasi juntas com uma mistura de aluminio e oxydo de ferro, que se incendia por um processo appropriado. O aluminio oxyda-se com um desenvolvimento de calor tão forte que o ferro reduzido funde; a esta applicação do aluminio para a preparação dos metaes e a producção de temperaturas elevadissimas para soldar os metaes, chama-se *alluminothermia*.



Os *metaes electropositivos* podem separar um metal mais fracamente electropositivo dos saes solutos salinos por via humida.

Experiencia. — Introduzindo uma vareta de ferro ou agulha de coser n'um soluto de caparrosa azul (sulfato de cobre CuSO^4), que tenha sido levemente acidulado com algumas gottas de acido sulfurico diluido, depõe-se sobre a vareta ou sobre a agulha de ferro o cobre metallico, que se reconhece pela côr vermelha, e dissolve-se uma quantidade equivalente de ferro, sob a fórmula de caparrosa de ferro (sulfato ferroso FeSO^4):



(Do DR. S. M. JORGENSEN).

(Continúa).

Variedades

Commissão de lentes da Academia Polytechnica. — Uma commissão de lentes da Academia Polytechnica do Porto, composta dos snrs. Conselheiro FERREIRA DA SILVA, DR. JOSÉ PEDRO TEIXEIRA e BENTO DE SOUZA CARQUEJA, foi expressamente cumprimentar o snr. presidente do conselho, conselheiro WENCESLAU DE LIMA, e os snrs. ministros da fazenda e da marinha, conselheiros FRANCISCO DE AZEREDO e TERRA VIANNA, que fazem parte do corpo docente d'aquella Academia. Todos os ministros receberam com muita satisfação as homenagens do conselho da Academia e exprimiram o seu agradecimento pela prova de estima e apreço que lhes era dada.

Ao apresentar ao snr. presidente do conselho o officio congratulatorio do conselho Academico, o professor FERREIRA DA SILVA, disse:

«É com a mais viva satisfação que os vossos collegas, e amigos de sempre, vos veem hoje no cume da governação publica d'este paiz, e gerindo a pasta por onde correm os negocios da Instrucção publica.

•Veem elles felicitar-vos e fazer votos para que da vossa passagem pelo poder resulte alguma obra grande, progressiva, de paz e de nobilitação para este paiz.

«Essa obra seria a de fomento da cultura scientifica, entre nós.

«Como FONTES iniciou o fomento dos melhoramentos materiaes, inicia o fomento das sciencias experimentaes e principalmente de investigação scientifica, de sorte que Portugal possa levantar-se do abatimento e lethargia em que se encontra n'este campo, e consiga entrar no convivio efficaz e permanente com as outras nações cultas do mundo, como já entram a Belgica, a Suissa e as pequenas, mas illustradas e felizes nações do norte, a Suecia, a Dinamarca, etc.

• «Continuai a tradição, que é o timbre mais nobre da vossa carreira, iniciada ao entrar na Academia Polytechnica do Porto. Essa notavel reforma dos estudos d'aquelle estabelecimento, realisada por vosso esforço em 1885, ha de ser sempre o padrão glorioso de vossa acção como politico. Completai-a agora por medidas mais geraes, proveitosas aos interesses moraes e materiaes do paiz, de sorte que possamos contribuir com algum peculio para o adiantamento da sciencia universal, levantando assim a nossa dignidade como nação.

«A nossa visinha Hespanha, graças aos esforços de RAMON Y CAJAL, ECHEGARAY, CARRACIDO e outros, já iniciou o seu resurgimento scientifico com a creação de uma «Junta para ampliação de estudos e investigações scientificas» e outras medidas salutaes, e vão sahindo agora dos seus laboratorios de chimica, de medicina legal, de physica e outros, mesmo de univrsidades de provincia que d'antes pouco ou nada produziam de original, trabalhos scientificos que correm mundo.

«E necessario acompanharmos este movimento, sem o qual não ha civilisação hoje em dia.

«Ao que foi leal e sempre venerador amigo de NERY DELGADO o grande

geologo nacional, ao que tem cultivado com brilho e distincção a sciencia geologica, são bem conhecidas as necessidades da nossa alta cultura scientifica e o incentivo de que é preciso anima-la.

N'elle confiam os vossos amigos e collegas, que hoje vos entregam as felicitações do corpo docente da Academia Polytechnica».

O snr. conselheiro WENCESLAU DE LIMA agradeceu commovido a manifestação de consideração, apreço e estima que lhe acabava de ser feita pelos seus collegas, manifestação que de todas lhe era a mais grata.

Não se esqueceria nunca de que era professor, e professor da Academia Polytechnica, e contava que havia sempre de zelar os interesses do ensino superior, estando na sua mente, desde que assumiu a gerencia dos negocios do ministerio do reino, prestar attenção especial á instrucção nacional, e especialmente á alta cultura scientifica, pela qual hoje se dignificam as nações.

Referindo-se a homens de sciencia portuguezes, que têm nobilitado o seu paiz, disse ter satisfação de poder contar entre elles alguns dos seus collegas da Academia Polytechnica, que, pelos seus trabalhos, são universalmente conhecidos e apreciados.

Recordaram-lhe os seus collegas os esforços que logo ao inicio da sua carreira publica fizera em favor da Academia Polytechnica, para remodelação dos seus estudos; a essa tradição havia de ser sempre fiel, entendendo que assim prestava um real serviço aos interesses Moraes e materiaes do paiz.

Confiaria a uma commissão composta dos nossos homens mais dados ao estudo d'estes assumptos a organização das bases que deverão servir de fundamento para as medidas que desejava adoptar e propor ao voto do parlamento.

O snr. presidente do conselho, depois de largamente explanar este assumpto, pediu á commissão para ser interprete do seu reconhecimento perante o conselho academico.

Curso livre de chimica elemental na Academia dos Estudos Livres (em Lisboa), pelo snr. DR. CARDOSO PEREIRA.

VI

O HYDROGENIO

(29 d'abril de 1909)

Pezo atomico do hydrogenio, para 1909 (Commissão internacional) . . . 1,008

Densidade do hydrogenio (0°; 760 mm. Hg; 45° lat., ao nivel do mar):

1.—(Sendo a do ar = 1) 0,06950

2.—(Sendo a do oxygenio = 16) 1,00600

(Apud KOHLRAUSCH, *Lehrb. d. prakt. Physik*, 1.ª edição; Berlim, 1905, p. 624).

A publicação mais completa sobre a vida e a obra de CAVENDISH (1731-1810) é a de G. WILSON, *The life of the hon. HENRY CAVENDISH, including abstracts of his more important scientific papers, and a critical inquiry into the claims of all the alleged discoverers of the composition of water*. Londres, 1851.

VII

HISTORIA DA DESCOBERTA DA COMPOSIÇÃO CHIMICA DO AR E DA AGUA

(Com experiencias)

(13 de maio de 1909)

Recommenda-se a leitura da publicação seguinte, notavel pela consciencia e imparcialidade com que está escripta: — H. KOPP, *Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers (in Beitrage zum Geschicht der Chemie; Brunswick, 1875, p. 238 e seg.)*.

Suppõe-se conhecida toda a bibliographia indicada a proposito das lições passadas.

Sobre a technica moderna da experiencia de HOFMANN (*Einleitung in die moderne Chemie*, 5.^a edição, Brunswick, 1871, p. 59 e seg.) vêr: NEWTH, *Chemical Lecture experiments*, Londres, 1905, p. 42; REYNOLD, *Experimental Chemistry, Part I, Introduction*, Londres, 1903, p. 50; e TORREY, *Elementary studies in Chemistry*; Westminster, 1900, p. 91.

A memoria de GAY-LUSSAC sobre as leis dos volumes gazosos acha-se publicada nos classicos de OSTWALD e no *Alambic Club Reprints*.

Em honra de Amedeo Avogadro. — A Academia real das sciencias de Turim constituiu uma comissão executiva para honrar a memoria do chimico italiano AVOGADRO.

As homenagens são justissimas: todos sabem a grande importancia do principio que tem o nome do illustre chimico na organização estrutural das theorias de chimica moderna; e são não só justas como necessarias, para conhecer melhor a feição do auctor, de cuja vida pouco sabemos, e do alcance de toda a sua obra.

Para esse fim a comissão organisou um comité internacional, de que é representante em Portugal o professor FERREIRA DA SILVA.

A elle poderão ser dirigidas todas as adhesões, sendo de crer que Portugal se fará representar dignamente no conceito das outras nações, que igualmente se associarão a estas homenagens.

Os cognacs no Brazil. — O Decreto n.º 7:351, de 11 de março de 1909, determina a percentagem maxima de impurezas toxicas nos cognacs e armagnacs que forem admittidos a despacho nas alfandegas da Republica do Brazil. O decreto é do theor seguinte:

«O Presidente da Republica dos Estados Unidos do Brazil, usando da auctorisação contida no art. 2.º, n.º XIV, da lei n.º 2:035 de 29 de dezembro de 1908:

«Resolve que não sejam admittidos a despacho nas alfandegas os *cognacs* e *armagnacs* que contiverem mais de 5 gr. de impurezas toxicas (etheres da série graxa, furfurool, alcools superiores, etc.) de que trata o art. 11 da lei n.º 559, de 31 de dezembro de 1908, por 1:000 gr. de alcool a 100º, ou a 2,50 gr. por 1:000 gr. de alcool a 50º; revogadas as disposições em contrario.

Rio de Janeiro, 11 de março de 1909. — O Presidente da Republica, AFFONSO AUGUSTO MOREIRA PENNA. — DAVID CAMPOS. (*Diario Official*, de 14 de março de 1909).

Couderchon (Joseph). — Falleceu em 5 de maio do corrente anno, em Paris, com 63 annos de idade o snr. COUDERCHON, engenheiro de pontes e estradas, e que desempenhou na municipalidade de Paris primeiro o logar de verificador do gaz, e depois o de Inspector da illuminação na mesma cidade.

Homem de trato delicado, e com a gentileza de pessoa verdadeiramente prestadia, com elle nos correspondiamos desde que em 1899 estivemos em Paris e visitámos os postos d'ensaio do gaz d'aquella cidade; a elle recorriamos quando precisavamos de informações, que elle nunca nos deixou de prestar com uma solicitude pouco frequente.

As ceremonias funebres realisaram-se em 8 de maio em Château-Landon (Seine-et-Marne).

As nossas condolencias a sua viuva e filho.

Rocha Peixoto (Antonio Augusto). — Regista tambem com funda saudade esta *Revista* o desapparecimento, em 2 de maio proximo passado, de ROCHA PEIXOTO, naturalista adjunto á cadeira de mineralogia e geologia da Academia Polytechnica, bibliothecario da Bibliotheca publica municipal e redactor principal da esplendida publicação — *Portugalia*. Contava apenas 43 annos (nascera em 18 de maio de 1866) e deixa uma obra de pulso e valiosa.

Exemplo digno de registo e de applauso: A camara municipal da Povoia de Varzim, d'onde era natural, prestou-lhe honras solemnes, fazendo trasladar do cemiterio de Agramonte para o d'aquella villa o seu cadaver.

Foi uma manifestação imponentissima, como provavelmente não houve outra n'aquella villa.

No cemiterio fizeram-se ouvir o presidente da camara DR. DAVID ALVES e diversos oradores, entre os quaes destacaremos o do nosso amigo DR. EDUARDO PIMENTA, que foi ouvido com religiosa attenção.

Seja-nos licito recordar um factio que, além d'outros, nos vinculou por sympathico affecto ao desditoso moço: quando foi da questão Urbino de Freitas, escreveu para o *Primeiro de Janeiro* em 1891, e publicou em opusculo um artigo que subordinou á epigraphie — *A questão Urbino* —, onde, em traços firmes e vigorosos, desenha a campanha medico-legal com toda a clareza e criterio; os que seguiram o desenvolvimento d'esse pleito, podéram depois notar com que exactidão elle a apreciou.

Talentoso, erudito, incançavel no trabalho, sagaz na investigação, rutilante na critica, — e, por cima d'isto, leal nos seus affectos — eis o que para nós era ROCHA PEIXOTO, cuja perda muito lamentamos!

FERREIRA DA SILVA.

LITTERATURA SCIENTIFICA

A antiguidade da porcellana no Oriente e a introduccão d'ella na Europa

PELO

Visconde de Villa Maior (Julio Maximo d'Oliveira Pimentel)

O mais perfeito de todos os productos ceramicos, a louça mais brilhante e vistosa que os homens têm inventado, é a *porcellana*. Pura na materia, docil nas fórmas, esplendida nos ornatos, resistente no uso, refractaria ao fogo, impenetravel aos liquidos, a porcellana encanta e surprehende nos objectos de arte, entre as alfaias mais faustosas da grandeza; e nas mãos do sabio auxilia com prestimo inimitavel as laboriosas investigações da sciencia, sem deixar de ser util e prestadia no trato ordinario da vida domestica. Assim a porcellana é o ultimo termo, o mais elevado, na série progressiva dos descobrimentos da arte cerâmica: as louças de barro nasceram com os primeiros passos da civilisação; as porcellanas brilharão só no meio das sociedades illustradas. Foi isto o que aconteceu na Europa, e não é de presumir que nas regiões orientaes da Asia, na China e no Japão, fosse diversa a marcha natural dos descobrimentos.

Quando na Europa se inventou a porcellana havia já muitos seculos que a China a fabricava; e foi d'aquellas regiões que os portuguezes a trouxeram, no começo do XVI seculo, introduzindo-a no commercio do occidente, que ainda a não conhecia.

Quem primeiro lhe deu a denominação de porcellana não se sabe ao certo: o que é verdade é que ella não tem, nem teve nunca no Oriente nome algum d'onde aquelle se podesse derivar. Os chins chamam-lhe *tsee* ou *tsee-ki*; os japonezes *yaki*; no idioma sanscripto da India, segundo F. PAULINO, a porcellana denomina-se *pignanan*.

Foram os nossos navegadores os primeiros que lhe deram o nome de *porcellana*, que era o de uma curiosa concha, vulgarmente chamada *concha de Venus*, e notavel não só pela fórma, mas ainda pela fina côr de rosa e brilhante esmalte sobre fundo branco, no que muito se assimilha áquella preciosa louça. Esta parece pois ser a etymologia mais provavel, e tem em seu favor a opinião muito auctorisada do illustre BRONGNIART.

Emprega-se hoje o termo *porcellana* para designar a louça fina, que, pela sua translucidez mais ou menos pronunciada, differe essencialmente das louças opacas, os grés e as faianças. Existem, porém, tres variedades de porcellana, tendo entre si differenças capitaes em relação á estrutura das massas, aos ingredientes de que estas se compõem, á natureza das cobertas, e finalmente aos adornos e pinturas de que são susceptíveis.

A variedade mais antiga e mais notavel de porcellana, a que entre todas

tem a primazia, é a *porcellana dura ou chineza*, que desde uma antiguidade quasi fabulosa se fabrica no celeste imperio. É a antiga louça de Saxonia, a moderna de Sevres, a louça da Vista-Alegre, a porcellana finalmente conhecida hoje de todos, e a unica que se emprega no serviço domestico.

As outras duas variedades podem chamar *porcellanas brandas*. Uma é toda artificial e de invenção puramente franceza, e o seu descobrimento deve-se a laboriosos esforços emprehidos para imitar a porcellana da China.

A *louça antiga de Sevres*, cujos vasos admiraveis e outros magnificos objectos de arte fizeram no seculo passado a prodigiosa reputação d'aquelle estabelecimento nacional, é a segunda d'estas variedades de porcellana, que o foi tambem na ordem dos descobrimentos.

A terceira finalmente é a *porcellana branda natural*, que foi inventada em Inglaterra no meio do seculo passado; é o *iron-stone-china*, quasi a unica variedade de porcellana que na Gran-Bretanha se fabrica.

Antiguidade da porcellana na China e no Japão.—Não era conhecida na Europa louça alguma que podesse comparar-se com a porcellana, quando de 1508 a 1509 os nossos navegadores a trouxeram dos ultimos confins da Asia. Na China e no Japão, onde elles a foram buscar, era já a porcellana n'esses tempos louça vulgar e empregada na fabricação de utensilios domesticos, de vasos e alfaias de grande luxo. Tivera n'aquella primeira região o seu berço, e alguns auctores querem fazer elevar a epocha do seu descobrimento a uma antiguidade fabulosa, a 2600 annos antes da nossa era, antiguidade que uma escrupulosa critica não pôde admittir.

As laboriosas investigações de sinologos de grande conceito, e principalmente as do erudito STANISLAU JULIANO, confirmam a remota antiguidade a que sobe a fabricação da louça na China, mas simplesmente da louça de barro e não da porcellana. Eis-aqui o que a tal respeito diz este sabio no seu prefacio da *Historia e fabricação da porcellana chineza*, obra traduzida por elle do original chinez.

«Os chins, é bem sabido, são o unico povo do mundo que possui uma chronologia exacta desde a mais remota antiguidade até aos nossos dias. Os seus annaes officiaes citam, como inventor da louça, o imperador HOANG-TI, que, segundo elles, subiu ao throno no anno 2698 antes da nossa era. No seu reinado havia um intendente da louça, por nome NING-FONG-TSE.

«Se descermos a uma epocha mais visinha dos tempos historicos veremos que, antes de ser imperador, no anno 2255 antes de Jesus Christo, CHUN fabricára louça em um lugar proximo do actual districto de Thiug-thao, na provincia de Chan-tong.

«Os auctores chins são de parecer unanime que os vasos de barro cozido tiveram a sua origem no reinado d'este imperador, e que são os mesmos vasos que até ás dynastias dos THSIN e dos HAN (249-202 antes de Jesus Christo) se continuaram a chamar *Pi-khi* (vasos de barro).

«Resulta d'estes documentos historicos e de uma multidão de outros, que se poderiam citar, que desde o anno 2225 até á dynastia dos HAN (202

antes de Jesus-Christo), os chins não conheciam senão os vasos de barro cozido, e que se não havia ainda inventado a porcellana.

«Foi unicamente no tempo dos HAN que teve origem a porcellana no paiz de Sing-p'ing (!)...

Como a porcellana apparecesse pela primeira vez no tempo dos HAN... segue-se que se póde collocar a epocha da sua invenção entre os annos 185 antes e 87 depois de Jesus-Christo».

Em favor da fabulosa antiguidade da invenção da porcellana chinesa têm querido alguns archeologos e egyptologos apresentar a recente descoberta de alguns pequenos vasos de porcellana evidentemente chinesa e com inscripções em caracteres chins, que foram encontrados nos tumulos da antiga Thebas do tempo dos Pharaós, que dominaram no Egypto dezoito seculos antes da era christã, dando como provado que os tumulos, em que taes vasos foram descobertos, apresentavam todos os indicios de nunca haverem sido abertos desde a primeira vez em que se fecharam. A auctoridade dos sabios eruditos que sustentaram esta opinião era na realidade poderosa, porém não pôde ella resistir á critica severa do illustre sinologo acima citado. As razões com que ella abalou a opinião d'aquelles antiquarios são de força invencivel e bastará citar apenas as mais evidentes. Os caracteres empregados nas inscripções dos vasos que se encontram nos tumulos pharaonicos pertencem á escripta inventada no tempo do imperador YUEN-TI, de 48 a 33 annos antes de Jesus-Christo e que ainda hoje figura nos prefacios das obras chinezas. As mesmas inscripções são versos tirados de poesias chins de tempos posteriores á vinda de Christo; uma d'ellas é de um poeta que viveu no tempo do imperador THANG, entre os annos 713 e 741 da nossa era, e diz assim: — *«Ming-yuei-song-tchang-tchao»*, isto é *a lua radiante brilha por entre os pinheiros* = . A de outro vaso é tirada da collecção das poesias selectas dos THANG (*Thang-chi-ho-kiai*) e deve lêr-se *«Hoa-khai-yen-i-nie»*, que quer dizer — *desabrocham-se as flores, e eis-aquí um novo anno* = .

Seria abusar dos leitores o continuar, depois de provas tão manifestas, com esta discussão para mostrar que não devemos acreditar que os vasos referidos sejam coevos dos Pharaós, nem dos tumulos em que foram descobertos, pondo de parte a explicação das circunstancias que os collocaram n'aquelles jazigos. Seja como fôr, a porcellana começou a fabricar-se, reinando HAN, entre 185 antes e 87 depois de Jesus-Christo, e os progressos d'esta fabricação parece que foram ao principio lentos e insensíveis. A partir da dynastia dos SIN, (de 581 a 618, a industria da porcellana havia adquirido já um grande esplendor na China e continuou progressiva por muitos seculos.

(Conclúe).

(!) Annaes de FEU-LIANG, liv. 8.º, fl. 44 verso.