



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VI Anno - n.º 4

1910



(Publicação mensal)

6.º Anno — N.º 4

Abril de 1910

FUNDADORES REDACTORES E PROPRIETARIOS

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

Director do Laboratorio Chímico e Posto Photometrico Municipal, Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria na Escola de Pharmacia.

PROF. ALBERTO D'ÁGUIAR

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 4

Chimica analytica :

Exame das substancias explosivas, traduzido e prefaciado pelo Dr. Hugo Mastbaum pag. 105

Chimica agricola :

Les moyens artificiels, superphosphate, salpêtre aérien, etc., qui permettent de rendre perpetuellement fertiles les champs et les prés; traducção de Eug. Ackermann » 113

Chimica pharmaceutica :

Generalidades sobre a analyse quantitativa e suas applicações; por Annibal Cunha » 97

Bibliographia :

Chimica analytica: Étude de quelques fécules coloniales. — *Chimica sanitaria*: Contribution à l'étude bactériologique du lait de la ville de Lisbonne. — *Chimica pharmaceutica*: A situação legal dos aspirantes a pharmaceuticos. — *Diversos*: Educadores portuguezes-bosquejo historico de puericultura. — Fauna aquicola de Portugal » 124-426

Revista dos Jornaes :

Chimica sanitaria: Sur l'analyse des alcools et eaux-de-vie. — *Diversos*: Industrias açoreanas — o tabaco nos Açores. — Effeitos de tremores de terra nas fabricas de Alhandra. — Instituições em beneficio dos operarios nos districtos de Aveiro, Vizeu, Guarda, Coimbra e Castello Branco. — Relatorio dos serviços da 1.ª circumscripção dos serviços technicos da industria no anno de 1903. — Estudo sobre o consumo do ouro e prata na 3.ª circumscripção dos serviços technicos da industria » 126-128

Variedades :

Excursão scientifica: O reitor da Universidade de Genebra no Porto » 128

Necrologia :

Prof. Richard Abegg » 128

EXPEDIENTE

Pedimos a todos os nossos estimaveis assignantes, que se acham em debito de annos anteriores, a fineza de mandar satisfazer as respectivas importancias a esta Administração, afim de regularisarmos a nossa escripturação.

Prevenimos tambem que vamos proceder á cobrança do corrente anno e que temos á venda, ao preço de 500 réis, capas especiaes para encadernação da Revista.

Rua da Fabrica, 80—Porto.

A Administração.

Generalidades sobre a analyse quantitativa e suas applicações ⁽¹⁾

Apontamentos de chimica pharmaceutica, coordenados, de harmonia com os programmas da Escola Superior de Pharmacia do Porto, para uso dos pharmaceuticos e estudantes de pharmacia

POR

Annibal Cunha

PREPARADOR DA MESMA ESCOLA

Noções preliminares

Na analyse chimica quantitativa empregam-se tres methodos differentes: *O methodo ponderal* ou *gravimetrico*, o *methodo volumetrico* e os *methodos physicos* (DENIGÈS).

Os methodos physicos comprehendem os doseamentos determinados pelos effeitos obtidos pela acção da luz (*Polarimetria*, *Refractometria* e *Spectometria*), pela acção da electricidade (*Rheostatimetria*) e pela acção da gravidade e das forças moleculares. (*Densimetria*, *capillarimetria*, *homætropia*, *ebullimetria*, etc.).

Methodo ponderal

O methodo ponderal consiste quasi sempre em precipitar o elemento a dosear por meio de reagentes apropriados, e determinar depois a sua quantidade multiplicando o peso d'esse precipitado pelo *factor chimico*, que é a relação entre o corpo que

(¹) Para melhor esclarecimento da materia tratada, *vide-- Analyse quantitativa de chimica mineral e organica*, por A. J. FERREIRA DA SILVA, 3.^a edição, 1907; *Questões de Urologia*, pelo DR. ALBERTO DE AGUIAR; *Guide pratique pour l'analyse du lait*, par J. M. PERRIN et P. PERRIN; *Vade Mecum du Chimiste*, 1803; *Manuel Suisse des denrées alimentaires*, 1900; *La pratique des essais commerciaux*, par HALPHEN-ARNAULD; *Traité pratique d'analyse des denrées alimentaires*, par GÉRARD et BONN, 1908; *Analyses des matieres alimentaires*, par M. GIRARD, 1904; *Memento du chimiste*, par A. HALLER et CH. GIRARD, 1907; *Precis des examens de laboratoire*, par L. BARD, 1908; *Guide pratique de l'expert chimiste en denrées alimentaires*, par G. PELLERIN, 1906; *Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires*, par A. VILLIERS, EUG. COLLIN et M. FAYOLLE, 1909; *Chimie analytique*, par GEORGES DENIGÈS, 1903; *Aide-memoire de chimie physiologique*, par le DOCTEUR N. SCHULZ, 1906; *Pharmacie Chimique*, par CRÓLAS et MOREAU, etc.

se doseia e o corpo que se insolubilisa. Quando o elemento a dosear é volatil (CO^2 , AzH^3 e agua de crystallisação, etc.), determina-se a percentagem *por perda de peso*, provocando préviamente a volatilisação da substancia em apparatus de peso conhecido.

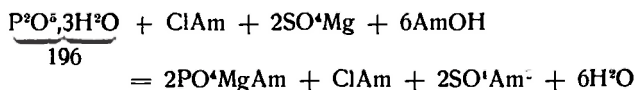
Calculo das analyses ponderaes

O calculo das analyses ponderaes consiste em determinar o peso do elemento a dosear contido na quantidade da substancia a analysar, e referir este peso ao volume total do liquido ou a um peso determinado da substancia solida que se analysa.

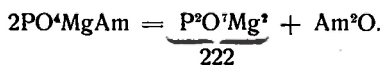
Para determinar o peso da substancia contida na quantidade analysada, divide-se o peso atomico ou o peso molecular do corpo que se quer dosear pelo peso molecular do corpo precipitado e multiplica-se o resultado pelo P dado pela balança, e por um simples calculo determina-se a percentagem em peso ou em volume.

Supponhamos que se quer dosear a quantidade do acido phosphorico contida em V^{cc} d'um soluto.

Precipita-se o acido contido em X^{cc} d'este soluto pela mistura magnesiana



e calcina-se este precipitado para transformar o phosphato ammonio-magnesiano em pyrophosphato de magnesia:



D'estas equações chemicas vê-se que duas moleculas de acido phosphorico ($2\text{PO}^4\text{H}^3 = 196$ gr.), equivalentes a 142 de P^2O^5 , correspondem a 222 gr. de $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ e que o *factor da*

analyse é $\frac{2\text{PO}^4\text{H}^3}{\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2}$, expresso em acido phosphorico (PO^4H^3)

ou $\frac{\text{P}^2\text{O}^5}{\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2}$, expresso em anhydrido phosphorico (P^2O^5).

Sendo P o peso do pyrophosphato de magnesio correspondente ao acido phosphorico contido em X^{cc} de soluto acido que se precipitou pela mistura magnesiana, será essa quantidade d'acido expressa em P²O⁵:

$$P \times \frac{P^2O^7Mg^2}{P^2O^5} = P \times \frac{142}{222} = P'$$

visto que se 222 gr. de P²O⁷Mg² correspondem a 142 de P²O⁵:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ gr. } \gg \gg \gg \text{ a } \frac{142}{222} \text{ de } \gg \\ \text{e P gr. } \gg \gg \gg P \times \frac{142}{222} \text{ de } \gg \end{array}$$

Por uma simples proporção verifica-se que:

$$P \times \frac{142}{222} = \frac{V^{cc}}{X^{cc}} = P''$$

é a quantidade do acido phosphorico, expresso em P²O⁵, existente em V^{cc} de soluto acido.

Representando por M o peso atomico ou peso molecular do corpo que se quer dosear e por M' o peso molecular do corpo que se insolubilisa, temos d'um modo geral:

$$P' = P \times \frac{M}{M'} \text{ e } P'' = P \times \frac{M}{M'} \times \frac{V}{X}$$

Methodo volumetrico

O *methodo volumetrico* comprehende a *hydrovolumetria*, a *gazometria* e a *stereometria*; e tem por fim avaliar o corpo que se quer dosear, no primeiro caso pelo volume de solutos titulados empregados no doseamento, no segundo pelo volume d'um gaz desenvolvido sob a influencia d'um reagente e no terceiro pelo volume occupado por um precipitado.

A *hydrovolumetria* comprehende a *titulometria* (ensaio por solutos titulados), a *colorometria* (ensaio por intensidade de coloração), a *diaphonometria* (ensaio por opalescencia) e a *chorisimetria* (de χωρισις, por separação).

A *colorometria* determina a proporção d'uma substancia contida n'um soluto aquoso pela intensidade da coloração d'esse soluto.

A *diaphonometria* serve para avaliar a percentagem d'um corpo que está em suspensão n'um liquido, pelo seu grau de opalindade.

A *chorisimetria* emprega-se para aferir, pelo volume de liquidos que se separam pela addição de reagentes, a quantidade do corpo que se pretende dosear (DENIGÈS).

D'estes methodos volumetricos apenas nos occuparemos da *titulometria* ou *volumetria* propriamente dita.

Titulometria

A *titulometria* é um methodo d'analyse quantitativa que consiste em determinar a proporção da substancia a analysar pelo volume exacto do reagente empregado até ao termo final da reacção. Este reagente é de titulo conhecido, visto que n'estes doseamentos se empregam sempre solutos titulados, isto é, solutos que contêm um peso conhecido do reagente n'um determinado volume de soluto.

a) Solutos titulados:

Estes solutos dizem-se *normaes* ou N⁽¹⁾ quando contêm por litro, á temperatura de 15° C, um peso de substancia chimica egual ao *equivalente-gramma* (E) d'esta substancia, expresso em grammas.

As fracções d'este soluto $\frac{N}{P}$ dizem-se *semi-normaes* $\left(\frac{N}{2}\right)$, *decinormaes* $\left(\frac{N}{10}\right)$ e *centinormaes* $\left(\frac{N}{100}\right)$, conforme P é egual a 2, a 10 e a 100.

Casos ha em que convem empregar solutos mais concentrados, como 2N (soluto bi-normal), etc.

(1) Para se não confundir o N (normal) com o symbolo do azoto, pode-se usar N₁, nos casos em que haja confusão.

Chamam-se *empiricos* os solutos titulados que não contêm por litro o equivalente-gramma da substancia. Estes solutos são muitas vezes preparados de modo a que cada 1 cc. da solução corresponde a um milligramma ou a um centigramma do corpo a dosear.

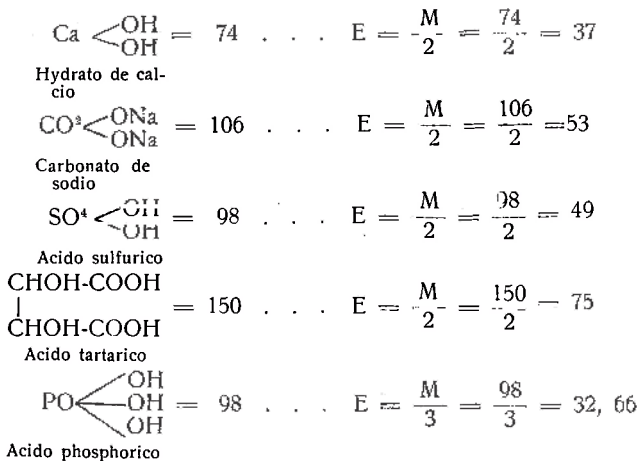
O equivalente-gramma d'um corpo é a quantidade d'esse corpo correspondente a 1 gr. de hydrogenio em peso. Determina-se nos corpos simples dividindo o seu peso atomico pela sua valencia, e nos corpos compostos dividindo o seu peso molecular (M) pela sua valencia ou pela sua basicidade.

Assim: o soluto normal de hydrogenio deveria conter por litro 1 gr. de H, e o soluto normal de iodo conterà E = 127 gr. d'iodo, isto é, o atomo-gramma por 1000 cc.

Um soluto normal (N) de acido chlorhydrico conterà 36,5 gr. de acido chlorhydrico Cl por litro, visto que este acido contém 1 parte de H para 35,5 partes de Cl; e, portanto, 36,5 gr. de HCl correspondem a 1 gr. de hydrogenio.

O soluto normal de soda caustica contém por litro a molecula-gramma de soda NaOH, ou sejam 40 gr. (Na = 23, O = 16 e H = 1), porque, sendo a soda uma base monacida, o seu equivalente-gramma (E) é igual ao seu peso molecular (M) NaOH.

Nos corpos bivalentes e trivalentes, que contém respectivamente 2 e 3 atomos de H substituiveis, o seu equivalente-gramma é igual a $\frac{1}{2}$, e a $\frac{1}{3}$ do seu peso molecular (M):



Como se vê, os solutos normaes do carbonato de sodio, do acido sulfurico, do acido tartarico, etc., contêm por litro metade do seu peso molecular-gramma, ou seja $E = 53$ gr., $E = 49$ gr., $E = 75$ gr.

O *titulo* d'estes solutos, isto é, a quantidade do reagente contida em cada cc., é representada por 0,053 gr. para o carbonato de sodio CO^3Na^2 , por 0,049 gr. para o acido sulfurico H^2SO^4 e por 0,075 gr. para o acido tartarico $\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6$:

$$T = \frac{1/2 \text{ CO}^3\text{Na}^2}{1000} \text{ gr.} = \frac{53}{1000} \text{ gr.} = 0,053 \text{ gr.}$$

$$T = \frac{1/2 \text{ H}^2\text{SO}^4}{1000} \text{ gr.} = \frac{49}{1000} \text{ gr.} = 0,049 \text{ gr.}$$

$$T = \frac{1/6 \text{ C}^4\text{O}^6\text{H}^6}{1000} \text{ gr.} = \frac{75}{1000} \text{ gr.} = 0,075 \text{ gr.}$$

O titulo dos solutos normaes é, como se vê, o equivalente-milligramma.

Os solutos normaes teem, pois, a vantagem de se corresponderem volume a volume, e de facilitarem assim os calculos nas analyses quantitativas (1).

Uma solução normal alcalina deve saturar uma quantidade igual d'outra solução acida normal, ou a quantidade de acidos correspondentes a essa solução e vice-versa:

1 cc. de soluto normal de NaOH ou de CO^3Na^2 satura 1 cc. dos solutos normaes de HCl , de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, de H^2SO^4 , de $\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6$, e corresponde a 0,0365 gr. de HCl , a 0,060 gr. de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, a 0,049 gr. de H^2SO^4 , a 0,075 gr. de $\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^6$.

Torna-se, pois, indispensavel na analyse quantitativa volu-

(1) Nem sempre esta correspondencia é exacta, pois algumas vezes se classificam de normaes solutos que, embora não tenham por litro o equivalente-gramma do reagente, correspondem ao equivalente-gramma do corpo que se doseia. Assim:

Soluto normal de hyposulfito de sodio não é o que contém por litro o equivalente-gramma de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ mas sim o que corresponde por litro ao equivalente-gramma do iodo ($T = \frac{\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + 5\text{H}^2\text{O}}{1000} \dots \frac{\text{I}}{1000}$).

Do mesmo modo, solutos normaes dos corpos que actuam como oxidantes ou como reductores são os que desprehemdem ou absorvem por litro o equivalente-gramma do oxygenio. O soluto normal de permanganato de potassio é o que contém por litro $\frac{2\text{MnO}^4\text{K}}{10}$ ($2\text{MnO}^4\text{K} = \text{Mn}^2\text{O}^7, \text{K}^2\text{O} = 2\text{MnO} + \text{K}^2\text{O} + \text{O}^3$), visto que 2 moleculas de permanganato de potassio desprehemdem 5 atomos ou 10 equivalentes de oxygenio.

metrica medir com precisão o volume dos solutos titulados, deitando-os gotta a gotta na solução a dosear, por meio d'uma bureta graduada em decimos de cc., afim de se não empregar *reagentes de mais nem de menos* até ao termo final da reacção.

b) Reagentes indicadores:

O termo final da reacção é algumas vezes indicado pela mudança da côr dos proprios solutos, e pela formação e suspensão de precipitados; outras vezes é determinado por meio de reagentes indicadores, que se addicionam ao liquido a dosear; e ainda outras vezes por toque sobre reagentes especiaes. Estes reagentes indicadores evidenciam o final da reacção pelo apparecimento, reaparecimento e mudança de côr, e pela formação do precipitado permanente ou por simples turvação, etc., como teremos occasião de verificar na *alcalimetria*, *acidimetria*, *cyanimetria*, no doseamento do iodo pelo $S^2O^3Na^2$ e no da agua oxygenada pelo permanganato de potassio, etc.

c) Methodos d'analyse volumetrica:

Na analyse quantitativa volumetrica póde empregar-se o doseamento *directo*, *inverso* e *indirecta ou por differença*.

Na analyse *directa*, deita-se o reagente sobre um volume conhecido de soluto a dosear; na analyse *inversa*, deita-se o soluto a dosear sobre um volume exacto de soluto do reagente; e na analyse *indirecta por excesso ou por differença*, addiciona-se á substancia a dosear um excesso do reagente, que se doseia depois por outro reagente adequado.

Os methodos volumetricos usados nas analyses quantitativas comprehendem as analyses:

Por saturação.— Acidimetria, alcalimetria, etc.:

Por precipitação.— Doseamento dos chloretos, phosphatos, etc.

Por oxydção e reduçção.— Chlorometria, doseamento da agua oxygenada, da glucose e dos compostos de ferro.

Por formação de saes duplos:— Acido cyanhydrico e cyanetos, etc.

Iodometria.— Dosagem do iodo, etc.

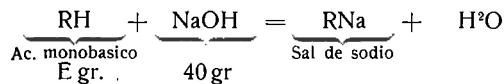
d) *Calculo das analyses volumetricas :*

O calculo das analyses volumetricas consiste em achar o peso do corpo a dosear correspondente ao volume n^{cc} do soluto titulado de reagente empregado no doseamento e, por uma proporção simples, determinar o peso P que está dissolvido no volume V do liquido analysado, para o que é indispensavel o conhecimento das formulas e da equação chimica da reacção.

Seja Pgr. a quantidade d'um acido a analysar, que se dilue com agua distillada até prefazer o volume V^{cc} , do qual 10^{cc} saturaram n^{cc} de soluto normal de NaOH ou CO^3Na^2 .

$$\text{Pgr.} \dots \dots \dots \frac{V^{\text{cc}}}{10^{\text{cc}}} : \dots \dots \dots n^{\text{cc}} \text{ de soluto N de NaOH.}$$

Representando por E o equivalente-gramma do acido que se quer dosear, esta quantidade é saturada pelo equivalente-gramma de NaOH (40 gr.) contido em 1000^{cc} de soluto normal d'este reagente:



$$\begin{array}{l} \text{Logo, se } 1000^{\text{cc}} \text{ de soluto N de NaOH saturam } \text{E gr. de acido puro} \\ 1^{\text{cc}} \text{ de } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \frac{\text{E}}{1000} \text{ gr. } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \\ \text{e } n^{\text{cc}} \text{ de } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } n \times \frac{\text{E}}{1000} \text{ gr. } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \end{array}$$

que está contido em 10^{cc} de soluto acido analysado.

Consequentemente, o acido puro contido em V^{cc} de soluto, correspondente a P gr. do acido n'elles dissolvido, será:

$$n \times \frac{\text{E}}{1000} \approx \frac{V^{\text{cc}}}{10}$$

Porque, se 10^{cc} contêm $n \frac{\text{E}}{1000}$ gr. de acido puro

$$\begin{array}{l} 1^{\text{cc}} \text{ » } n \frac{\text{E}}{1000} \times \frac{1}{10} \text{ gr. de acido puro} \\ \text{e } V^{\text{cc}} \text{ » } n \frac{\text{E}}{1000} \times \frac{V}{10} \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } \end{array}$$

Querendo determinar ainda a percentagem x de acido puro contido em 100 gr. de acido analysado, teriamos, por um calculo analogo:

$$x = n \frac{E}{1000} \times \frac{V}{10} \times \frac{100}{P} = \frac{n \times E \times V \times 100}{100 \times 10 \times P} = 10n \times \frac{E \times V}{1000 \times P}$$

Podem-se evitar estes calculos, *operando sempre com os solutos alcalinos normaes e sobre 10 cc. do liquido acido*, conseguindo que o numero de cc. do reagente gastos no doseamento multiplicado por 10 indique essa percentagem d'acido puro. Para isso basta pesar do corpo a dosear uma quantidade igual em peso ao seu equivalente-gramma e dilui-la a 1000 cc. com agua distillada, ou $\frac{1}{10}$ do equivalente-gramma e dilui-la a 100 cc.

Com effeito, para que x seja igual a $10n$, é preciso que EV seja igual $1000P$, ou, o que é o mesmo, $V = 1000$ e $P = E$, ou $V = 100$ e $P = \frac{E}{10}$, porque n'estes dois casos a relação

$$\frac{E \times V}{1000 \times P} = 1. \text{ De facto:}$$

$$\frac{E \times 1000}{1000 \times \frac{E}{10}} = \frac{E \times 1000}{1000 \times E} = 1.$$

(*Continua*).

Exame das substancias explosivas

PELO

Dr. Hugo Mastbaum

Chefe da secção dos vinhos e azeites no Laboratorio geral de analyses chimico-fiscaes

No ultimo decennio os methodos por assim dizer classicos para o exame das substancias explosivas, creados por NOBEL, BERTHELOT, ABEL, GUTMANN, etc. tem em grande parte sido substituidos por processos mais aperfeçoados, que permitem não só verificar o comportamento *qualitativo* da nitrocellulose, gelatina explosiva, etc., em determinadas condições, mas tambem seguir *quantitativamente* os phenomenos da sua decomposição.

Grande parte dos respectivos trabalhos encontram-se publicados em monographias não facilmente accessiveis, e, além d'isso, em lingua allemã; julgamos por isso prestar um pequeno serviço aos leitores d'esta *Revista*, traduzindo para este jornal as respectivas descripções e instrucções, e resumindo, em parte, os resultados dos estudos experimentaes, para os quaes osapparelhos descriptos serviram de instrumento de investigação.

Começamos pelas

INSTRUCÇÕES

Para o exame da nitrocellulose com relação ao desenvolvimento de gases azotados, pelo Prof. W. WILL, Director da *Centralstelle für wissenschaftlichtechnische Untersuchungen*, em Neubabelsberg.

Em certos casos as provas de estabilidade até agora usadas (prova a 135°, com o iodeto de zinco etc.) deixam duvidas se a nitrocellulose é ou não perfeitamente depurada, sendo então conveniente submettel-as ao ensaio adiante descripto.

I. Descripção do apparelho (Fig. 1)

1. *Apparelho para a producção do acido carbonico.*

Carrega-se um apparelho de KIPP ou de FINKENER com pedaços de marmore do tamanho d'uma avellã e o mais possivel isentos de ar. Consegue-se isto enchendo um frasco de vidro um tanto grosso com os pedaços de marmore, evacuando o frasco e deixando-o cêrca de dois dias sob vacuo, renovando-se este algumas vezes. Abre-se o frasco debaixo de agua préviamente fervida e arrefecida. Para a decomposição do marmore emprega-se acido chlorhydrico do commercio a 10 %, tambem o mais possivel despojado de ar. O apparelho está proprio para servir, logo que o gaz carbonico desenvolvido tenha expellido todo o ar, o que se consegue facilmente fechando-se e abrindo-se repetidas vezes a torneira de descarga. É conveniente verificar, por um ensaio em branco, se o gaz desenvolvido está bastante isento de ar. Um pequeno frasco de lavagem serve para reter vestigios de acido chlorhydrico arrastados pela corrente; não é preciso sec-

car o acido carbonico, quando se trata do exame de nitrocelluloses humidas.

2. *Apparelho de decomposição Z.*

Pesam-se 2,5 gr. de nitrocellulose secca por meio d'uma balança de mão ou a correspondente quantidade de nitrocellulose

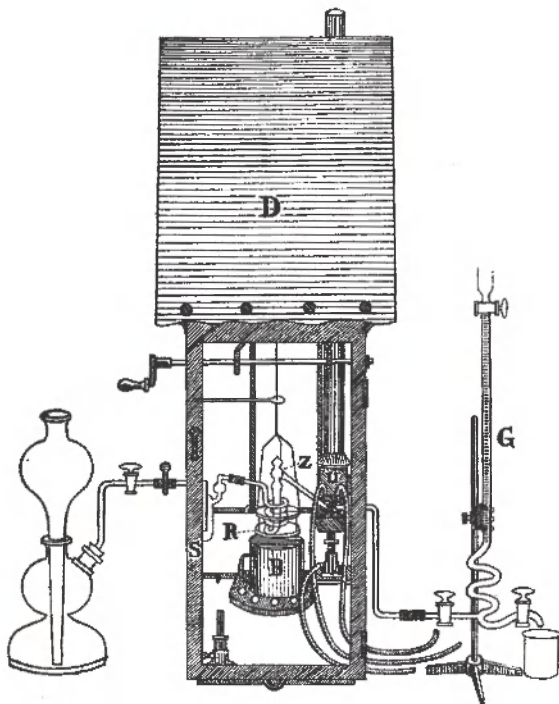


Fig. 1

humida com cêrca de 30% d'agua, e introduzem-se no aparelho de decomposição. Calca-se a amostra de maneira que a sua superfície não exceda o traço marcado no vaso. Por baixo e por cima da camada de cellulose mette-se um pequeno tampão de amianto calcinado.

3. *Tubo em U.*

A perna esquerda do tubo em U recebe uma espiral de rede de cobre, a qual, como se sabe, á temperatura do rubro reduz os compostos nitrosos ao estado de azoto. Esta propriedade não pertence senão ao cobre metallico, sendo, pois, preciso, despojar

para cada ensaio as espiraes de cobre dos oxydos que porventura contenham. Consegue-se isto aquecendo as espiraes alguns minutos no bico Bunsen e mettendo-as n'um tubo de ensaio contendo algum alcool methylico puro ou acetona. É conveniente deixar as espiraes nos respectivos tubos até serem precisas. A espiral deve encher a perna do tubo em U quasi rente, sendo bom dotal-o d'um gancho de ferro para a poder retirar. Na perna esquerda do tubo em U mette-se, entre dois tampões de amianto, uma camada de oxydo de cobre em grãos finos.

As rolhas de borracha do tubo em U protegem-se da acção deleteria das espiraes aquecidas não só pelos tampões de amianto, mas tambem pelos refrigerantes do tubo em U que devem communicar com a canalisação d'agua.

4. *Tubo para a medição do gaz G.*

Este tubo é composto d'uma parte cylindrica dividida em $\frac{1}{10}$ de centim. cub. e d'uma parte inferior curvada em zig-zag que serve apenas para a absorpção do anhydrido carbonico. Depois de verificar que o aparelho veda perfeitamente, enche-se o tubo de solução de soda caustica de $d = 1,20$.

Como na divisão do tubo graduado não se tomou em consideração a influencia da columna de liquido sobre o volume de gaz, faz-se a respectiva correcção por meio d'uma tabella que indica os volumes reduzidos á altura do barometro.

Para cada ensaio é indispensavel limpar cuidadosamente o tubo de medição com agua e acido chlorhydrico, devendo tambem empregar-se uma lixivia limpida; sem estas precauções a superficie espumosa do liquido no tubo torna a leitura do nivel impossivel.

5. *Armario blindado S, banho d'oleo B, agitador R, tecto protector D.*

O armario blindado tem uma porta com vidros duplos, duas corredeças lateraes e uma chaminé para os gazes quentes da combustão. Além d'isso é provido do guindaste para o banho d'oleo, do agitador e do tecto protector. A blindagem protege o operador contra os efeitos d'uma eventual explosão.

O banho d'oleo enche-se até á distancia d'um dedo do bordo com oleo mineral ou de colza. Antes do começo do ensaio aquece-se até 135° , conservando-se esta temperatura o mais pos-

sivel constante por meio do thermometro. O agitador pôde ser actuado por um motor electrico, hydraulico, etc.

II. Modo de operar

Ligam-se os diferentes componentes do apparatus pela forma representada na gravura (molham-se um pouco os tubos de borracha); aquece-se o banho d'oleo a 135° e verifica-se se o apparatus veda perfeitamente. Para este fim deita-se alguma lixivia no tubo pela torneira de cima, estando as duas torneiras de baixo fechadas. Abre-se então a torneira que communica com o tubo U, devendo a columna de liquido conservar a sua altura. Claro está que esta verificação só pôde ser effectuada em quanto o apparatus está ainda livre de acido carbonico.

Estando o apparatus perfeitamente vedado, faz-se passar uma corrente de gaz carbonico até que todo o ar esteja expulso (salvo vestigios inevitaveis). Trabalhando-se com nitrocellulose humida, basta meia hora; a nitrocellulose secca reclama mais tempo, até duas horas.

O ar que se reuniu no tubo de medição deixa-se sair fechando as torneiras do anhydrido carbonico e do tubo em U e enchendo o tubo de lixivia. Fecha-se então tambem a torneira de cima, abrem-se as duas torneiras de baixo e deixa-se *imediatemente* tornar a funcionar a corrente de acido carbonico para evitar que a lixivia retroceda para o apparatus.

Regula-se a corrente do acido carbonico de maneira que a sua velocidade seja uniformemente de cêrca de 25 c³ por minuto. Se a corrente é mais forte, não ha bastante tempo para aquecer o gaz, podendo tambem passar algum acido carbonico sem ficar absorvido. Por outro lado, se a corrente é vagarosa, os productos nitrosos originados pela decomposição da nitrocellulose não são eliminados com a devida rapidez, produzindo-se uma decomposição anormal, que torna os resultados errados.

Terminados estes preparativos, começa-se a aquecer o tubo em U, verificando-se que a agua corre devidamente pelos refrigerantes e que as rolhas permanecem frias. Deixa-se então mergulhar o apparatus de decomposição no banho d'oleo, por meio do guindaste, faz-se funcionar o agitador, nota-se o tempo e o

nível da lexivia no tubo de medição e conserva-se o melhor possível a temperatura constante do banho d'óleo. Passado um quarto de hora faz-se a primeira medição do volume no tubo, repetindo-se as medições de quarto em quarto de hora, pelo menos durante quatro horas. É conveniente renovar a lixivia de soda depois de cada quarto de hora, por meio da torneira de cima.

O gaz recolhido é azoto puro, quando a temperatura da espiral de cobre se conserva bastante alta (rubro claro). No caso contrario passa tambem algum oxydo de azoto para o tubo de medição, o que se reconhece facilmente por um frasco de lavagem intercallado, carregado de solução de protochloreto de ferro (que se córa de escuro), ou pelo ensaio do gaz por meio d'uma tira de papel impregnado com iodeto de zinco.

Como já acima se disse, os volumes notados devem ser corrigidos conforme a tabella de redução.

As tabellas que seguem extrahidas d'um dos trabalhos do Prof. W. WILL dão uma ideia da marcha dos ensaios.

TABELLA 12

Designação da amostra: App. hollandez n.º:

Numero do tubo: 2

Temperatura do banho: 135° C.

Tempo	Volume em centim. cub.			OBSERVAÇÕES
	Observado	Reduzido	Diferença	
10 ^h 00'	—	—	—	
15	0,50	0,45	0,75	
30	1,30	1,20	3,60	
45	5,20	4,80	3,25	
11 ^h 00'	5,75	8,05	2,15	
15	11,—	10,20	1,65	
30	12,75	11,85	1,55	
45	14,40	13,40	1,10	
12 ^h 00'	15,55	14,50	1,00	
15	16,55	15,50	0,66	
30	17,25	16,15	0,45	
45	17,75	16,60		

TABELLA 13

Designação da amostra: Fornecimento:

Caixa n.º:

Numero do tubo: 2

Temperatura do banho: 135° C.

Tempo	Volume em centim. cub.			OBSERVAÇÕES
	Observado	Reduzido	Diferença	
12 ^h 56'	—	—	—	
1 ^h 11'	0,50	0,45	0,40	
26	0,95	0,85	0,50	
41	1,50	1,35	0,40	
56	1,95	1,75	0,40	
2 ^h 11'	2,35	2,15	0,40	
26	2,80	2,55	0,40	
41	3,20	2,95	0,35	
56	3,60	3,30	0,40	
3 ^h 11'	4,05	3,70	0,50	
26	4,55	4,20		

TABELLA 14 A

Designação da amostra: 9^a/₁

Temperatura do ar: 25° C.

Barometro: 759^{mm}/_m

Tempo	Volume em centim. cub.			OBSERVAÇÕES
	Observado	Reduzido	Diff:renga	
9 ^h 45'	—	—	—	Ensaio em branco para a determinação do ar no gaz carbonico 0,08 c ^s
10 ^h 15'	0,15	—	—	
30	0,23	—	—	
45	0,30	0,25	0,08	
11 ^h 00	0,40	0,33	0,09	
15	0,48	0,42	0,07	
30	0,53	0,49		

TABELLA 14 A

Tempo	Volume em centim. cub.			OBSERVAÇÕES
	Observado	Reduzido	Diferença	
11 ^h 30'	—	—	—	
12 ^h 00	0,65	0,55	—	
15	1,12	1,02	0,47	
30	1,68	1,53	0,51	
45	2,29	2,08	0,55	
1 ^h 00	2,80	2,58	0,50	Em media. 0,54 c ³
15	3,40	3,12	0,54	A descontar ar no
30	3,98	3,66	0,54	gas carbonico. 0,08
45	4,60	4,23	0,57	0,46 c ³
2 ^h 00	5,18	4,78	0,55	
15	5,82	5,35	0,57	
30	6,40	5,92	0,57	

III. Interpretação dos resultados

1. Na decomposição das nitrocelluloses de insufficiente grau de estabilidade os volumes de gaz produzidos são consideravelmente maiores no principio do ensaio do que mais tarde (Tab. 12). Os preparados muito defeituosos costumam decompôr-se a 135° c. com rapidez explosiva.

2. Quando as diferenças observadas são uniformes durante algumas horas de ensaio, tem-se a certeza de que a nitrocellulose está sufficientemente depurada.

3. Tratando-se de verificar a quantidade absoluta do azoto produzido pela decomposição d'uma nitrocellulose, p. e., a minima da decomposição d'uma nitrocellulose que se encontra no estado-limite (*Grenzzustand*) (Tab. 14), torna-se necessario:

- a) pesar exactamente a quantidade de nitrocellulose submetida ao ensaio;
- b) determinar a percentagem do ar contido no gaz carbonico, fazendo-se a respectiva deducção nos volumes de gaz observados;

- c) observar a temperatura do ar e a pressão barometrica, para reduzir os volumes observados ás condições normaes de 0°C de temperatura e 760 ^m/_m de barometro;
- d) calcular pelos volumes corrigidos os milligrammas de azoto correspondentes.

4. Com relação ao exame das nitrocelluloses que se encontram no estado-limite, mas não na minima de decomposição, veja-se o capitulo II do trabalho original de WILL.

**Les moyens artificiels, superphosphate, salpêtre aérien, etc.,
qui permettent de rendre perpetuellement fertiles
les champs et les prés**

PAR LE PROFESSEUR

Lassar-Cohn

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

Eugène Ackermann

Ingénieur de mines

(Concluido de p. 89 – 6.º anno)

Satisfait du résultat par lui-même, on ne faisait d'abord pas cas des scories. Les recherches qui furent faites peu-à-peu montrèrent cependant que la scorie renfermait presque 20 % d'acide phosphorique, et, ce qui est particulièrement important, qu'à la haute température de l'appareil il se formait un phosphate de chaux soluble dans les liquides qui circulent dans le sol (par suite de leur teneur en acide carbonique et par suite de leur grand pouvoir de désagrégation des roches).

Ces scories sont en tout cas assez solubles pour qu'elles puissent servir directement à l'alimentation des plantes. Elles n'out donc qu'à être réduites en poudre impalpable pour pouvoir servir d'engrais artificiel. Il est inutile d'attaquer ces scories à l'acide

sulfurique comme pour le superphosphate. Aussi dans le cas présent l'acide phosphorique est particulièrement économique.

Si le superphosphate est spécialement employé pour la culture des céréales et des betteraves, la poudre phosphatée THOMAS l'est spécialement pour fumer les prés, etc. En 1908 les agriculteurs allemands en ont acheté 1.300.000 tonnes, c. à. d., la moitié de la quantité produite sur terre.

III

Nous allons passer maintenant à la manière de nous procurer *la potasse*.

La potasse s'obtient par la voie minière; en ce qui concerne ses gisements, il n'y en a qu'un seul de réellement important qui se trouve à l'ouest de l'Allemagne, mais heureusement sans dépasser la frontière. Aussi l'Allemagne a-t-elle le monopole incontesté de ce trésor naturel.

La première mine de potasse a été installée par le gouvernement prussien à Stassfurt, à proximité de Magdebourg. La préparation du sel ordinaire par les sources qui se trouvent à Stassfurt est une antique exploitation qui a apporté jadis beaucoup de richesse dans la région.

Cependant les conditions se sont modifiées, dans le cours des siècles, par des entreprises concurrentes dans les petits états allemands voisins qui fermèrent leurs frontières au sel de Stassfurt, de telle sorte que sa préparation ne rapportait finalement plus rien. En 1796 le gouvernement acheta pour 255.000 marks les restes de l'ancienne industrie, avec tous les droits miniers, des 24 propriétaires qui restaient.

Cependant la fabrication du sel par le fisc ne semble pas avoir été bien prospère dans la région, et dès 1799 on avait l'intention d'établir à Stassfurt une filature de laine afin de procurer du pain et des travaux aux ouvriers appauvris. Toutefois ce plan ne fut pas réalisé. Les troubles des guerres de Napoléon 1^{er} furent particulièrement défavorables à la continuation de la fabrication du sel, qui ne fut reprise, d'après les anciennes méthodes, qu'en 1815 et qui fut continuée de cette manière jusqu'en 1839, époque à laquelle on commença à essayer d'extraire par les mé-

thodes minières le sel gemme qui, d'après les indications des sources salées, devait exister en profondeur. On commença par un sondage, et l'on trouva finalement du sel gemme, mais recouvert d'une couche épaisse de sel amer. En 1851 commença l'approfondissement du premier puits, duquel on retira beaucoup de sel amer bigarré avant d'arriver au sel gemme.

Comme la frontière d'Anhalt est tout près du puits, le gouvernement d'Anhalt commença également dès 1857 la construction d'une saline qui est à un peu moins de 1.200 mètres du premier puits prussien qui porte le nom de Leopoldshall.

Lors de l'extraction aux deux endroits on jetait pendant de longues années les sels amers qui se trouvaient au-dessus de ce sel gemme. Mais les recherches ultérieures montrèrent que ces sels amers reufermaient une forte proportion de potasse. Or, comme entre temps les idées de LIEBIG avaient trouvé toujours plus d'adhérents, des gens entreprenants, parmi lesquels il faut citer en première ligne le professeur FRANK, se décidèrent à offrir à l'agriculture ces sels sous forme purifiée.

A l'état brut ils sont pour la majeure partie impropres à fumer les champs. La purification consiste essentiellement dans le fait que la matière brute, telle qu'elle sort de la terre, est dissoute dans l'eau chaude de manière à laisser les impuretés de toute nature. Le liquide clair décanté est laissé refroidir de telle manière que le sel de potasse pur, approprié à l'agriculture, vient à cristalliser. Malgré la simplicité de la description, ces travaux exigent beaucoup d'expérience.

Il y a également plusieurs fabrications accessoires qui ont été ajoutées à la simple purification; aussi aujourd'hui les industries chimiques existent sur une vaste échelle dans la région en question. C'est ainsi que les eaux-mères des sels bruts (on entend par eaux-mères chaque liquide dont quelque chose vient à cristalliser) renferment du brome, par ex., et tout le papier européen au gélatino-bromure d'argent est préparé avec le brome de Stassfurt.

Depuis, la demande en sel potassique a également augmentée sans interruption. Mais le nombre également croissant des fabriques menaça de rabaisser les prix au-dessous de toute mesure raisonnable, par suite de la surproduction des sels de potasse. Alors les autres mines, qui entre temps s'étaient formées, se

réunirent avec les fabriques sous la direction du fisc pour la formation d'un syndicat de potasse. Ce dernier a réellement fait du bien. Il n'a jamais essayé de maintenir les prix de potasse plus haut qu'un prix raisonnable ne l'exigeait. D'autre part tous ceux qui participaient à l'industrie de la potasse avaient, pour ainsi dire, un revenu assuré. Cela stimula toujours plus à la formation d'autres mines de potasse et d'autres fabriques de purification de potasse, lesquelles demandèrent ensuite leur admission dans le syndicat.

Mais comme finalement la consommation en potasse a sa limite maxima, et comme la quantité vendable devait être répartie parmi les nouvelles entreprises, les anciennes fabriques commencèrent à perdre peu-à-peu. Leurs parts devinrent successivement si petites qu'elles ne pouvaient plus utiliser suffisamment leurs installations; elles avaient donc des frais généraux beaucoup trop élevés. Ceci amena la dissolution du syndicat en juillet 1909; sa reconstitution sur une nouvelle base, à laquelle on travaille cependant très activement, semble être bien difficile.

Ici le fisc est doublement intéressé, d'une part par ses propriétés minières et de l'autre comme représentant des intérêts agricoles de l'Allemagne. C'est ainsi qu'il cherche par tous les moyens à empêcher que l'agriculture allemande ait à payer des prix trop élevés pour la potasse et que la production, qui va au-delà de la consommation à l'intérieur, ne soit gaspillée à des prix trop bas à l'étranger. On a même parlé d'un droit d'exportation à échelle croissante (ceci a été écrit en novembre 1909). Les droits seraient d'autant plus élevés que la potasse serait vendue meilleur marché à l'étranger, de telle sorte qu'elle ne puisse jamais être vendue meilleur marché qu'à l'agriculture allemande, car ce produit est également devenu tout-à-fait indispensable dans beaucoup de régions de l'étranger.

Ce qui suit va donner une idée de l'étendue de la fabrication de la potasse dans la région de Stassfurt. Nous avons déjà mentionné les eaux-mères de cette industrie. Elles consistent pour la majeure partie en chlorure de magnésium resté soluble dans l'eau. Ainsi qu'il a déjà été indiqué, une petite partie est travaillée pour en retirer du brome; toutefois, comme le chlorure de magnésium n'a lui-même qu'un emploi limité, on en laisse couler

la plus grande partie dans la rivière la plus proche. Ces eaux d'écoulement arrivent finalement dans l'Elbe. La haute teneur de l'eau en chlorure se fait sentir nonseulement à Magdebourg, mais aussi à Hambourg, lors des eaux basses de l'été, de telle sorte que certaines fabriques en souffrent même dans cette dernière ville.

IV

Nous passons maintenant à la fin de la question la plus compliquée, mais aussi la plus intéressante de la science des engrais artificiels, c. à. d., aux relations qui existent entre les plantes et *l'azote*.

Les graines et les autres parties des plantes qui servent à notre alimentation, telles que les céréales, les pommes de terre, les fruits, etc., renfermant, abstraction faite d'une teneur en humidité et en cendres, principalement de l'amidon, du sucre, de la matière grasse, de la cellulose et de l'albumine végétale. Les quatre premières substances ne renferment que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Au point de vue chimique leur composition est réellement trop simple pour que les véritables réactions vitales des plantes puissent s'y jouer.

Mais il en est tout autre pour l'albumine. Depuis longtemps on désigne sous le nom d'albumine des composés fortement azotés, extraordinairement compliqués et qui sont produits par les réactions vitales des plantes.

Par les végétaux l'albumine végétale arrive dans l'estomac des végétariens et y est transformée en albumine animale, en viande, par ex., qui sert ensuite de nourriture albuminoïde aux carnivores et à l'homme. Mais l'homme, ayant une alimentation mixte, a toujours une très grande proportion d'albumine végétale. En effet la farine de froment renferme environ 9 ‰, la farine de seigle 11,5 ‰, les pommes de terre à peine 2 ‰ d'albumine; dans le son de froment et dans le son de seigle il y a environ 14 ‰ et dans le foin 10 à 12 ‰ d'albumine.

Déjà LIEBIG avait compris que la plante a besoin d'azote pour la formation de son albumine. C'est lui également qui démontra que ce n'est que sous sa forme soluble que l'azote peut

être absorbé par les racines des plantes. On ne saura probablement jamais pourquoi la nature a préparé une difficulté si extraordinaire à la croissance des plantes.

Nous savons déjà que les 3 parties d'acide carbonique qui se trouvent dans 10.000 parties d'air suffisent pour fournir tout le carbone dont les plantes ont besoin; mais dans 10.000 parties d'air il y a 8.000 parties d'azote. Alors on pourrait croire que, en ce qui concerne l'azote, les plantes vivent pour ainsi dire dans l'abondance. Mais cela n'est pas le cas, puisque la nature ne leur a pas donné le dispositif pour l'absorption directe de l'azote de l'air, en contraste avec l'absorption directe de l'acide carbonique par la chlorophylle.

Or l'azote dans lequel toute vie s'éteint, quand il n'est pas mélangé suffisamment d'oxygène, comme dans l'air qui nous entoure, est une substance fort peu disposée à entrer en combinaisons chimiques; et pendant longtemps on ne savait pas comment la nature se procurait dans le sol les quantités de composés azotés solubles dans l'eau qui sont nécessaires à la croissance des plantes.

Par la chimie la question est également restée insoluble; par contre la science bien plus récente de la bactériologie a donné la solution de l'énigme. Hellriegel a, en effet, montré en 1886 (1) que les légumineuses, les haricots, les lupins, etc., ont de petits tubercules de racines dans lesquels vivent des bactéries qui par leur activité vitale transforment l'azote de l'air en combinaisons solubles dans l'eau.

Mais, en faisant abstraction de la classe de plantes citée (légumineuses), l'activité de ces bactéries est insignifiante; aussi, un apport de composés azotés solubles dans l'eau agira toujours de façon très favorable sur la croissance des plantes. par ex., des céréales. Il y a peu d'années encore on n'employait pour ce que deux substances: le sulfate d'ammoniaque, fourni par l'Europe, et le salpêtre, qui est apporté du Chili et de l'Amérique du Sud.

En ce qui concerne le sulfate d'ammoniaque, la question est

(1) Le 25 octobre 1885 BERTHELOT avait présenté à l'Académie des Sciences de Paris les résultats de ses recherches, d'après lesquelles la fixation de l'azote libre atmosphérique sur les sols se réalise moyennant des microorganismes que s'y trouvent.

la suivante. Les houilles doivent être considérées comme les restes de forêts qui ont poussé dans d'antiques périodes terrestres. Pour leur existence il fallait aussi de l'albumine végétale; et si, comme conséquence des temps infinis écoulés depuis la formation de cette albumine végétale, il n'est plus possible de démontrer son existence, nous retrouvons par contre les produits de décomposition azotés de cette albumine.

En chauffant, lors de la fabrication du gaz d'éclairage, les houilles au rouge dans des cornues, la majeure partie de leur teneur en azote est transformée en ammoniacque. La pratique a prouvé que ce qu'il y a de plus avantageux c'est de combiner à l'acide sulfurique l'ammoniacque, qui doit être éliminée du gaz d'éclairage qui autrement serait défectueux. Le sulfate d'ammoniacque est une combinaison soluble dans l'eau; aussi, par suite de sa teneur en azote, est-il à même d'activer la formation d'albumine végétale.

En dehors des usines à gaz, l'industrie sidérurgique (que nous connaissons déjà comme fournisseur de la poudre phosphatée THOMAS) fournit du sulfate d'ammoniacque comme deuxième produit accessoire utile à l'agriculture.

Les charbons de terre européens ne sont pas appropriés à la fusion directe des minerais de fer dans les hauts-fourneaux (c'est chose différente pour les charbons anthraciteux d'Amérique, qui sont bien plus durs), attendu qu'ils sont trop tendres. Ils doivent donc être transformés en coke, pour pouvoir fournir un combustible ayant suffisamment de résistance pour ne pas être écrasé par la hauteur considérable des charges dans les hauts-fourneaux. Dans cette transformation en coke il se forme également de l'ammoniacque, que les établissements sidérurgiques cèdent à l'agriculture sous forme de sulfate; rien qu'en Allemagne la quantité a été en 1908 de 285.000 tonnes.

Pour le salpêtre, auquel nous passons maintenant, on distingue deux espèces, le salpêtre potassique et le salpêtre sodique.

Le salpêtre potassique vient des Indes et jusqu'à l'adoption de la poudre sans fumée c'était le principal constituant de la poudre ordinaire. Ce salpêtre est trop coûteux pour les besoins de l'agriculture, tandis que le salpêtre sodique qui vient du Chili est bien plus économique.

Ce dernier se rencontre sur de grandes étendues d'un pays désert par suite du manque d'eau. Pour sa préparation on épuise la terre à l'eau bouillante. En laissant refroidir la solution, le salpêtre cristallise et est propre à être livré au commerce. Comme les eaux-mères renferment de l'iode, le Chili fournit également, comme produits accessoires de son industrie du salpêtre, à-peu-près tout l'iode qui est consommé dans l'univers. Pour l'État du Chili le salpêtre est une véritable mine d'or, car il lui permet de prélever un droit d'exportation dont le montant est employé à payer les intérêts des grandes emprunts qui, à l'occasion, permettent au Chili de vivre dans des conditions qui touchent, pour ainsi dire, au gaspillage.

La situation de l'industrie du salpêtre sodique ressemble sous certains rapports à celle de l'industrie potassique de l'Allemagne. Là aussi une forte tendance à la surproduction, par la construction de nouvelles fabriques, eut pour résultat que le *trust* du salpêtre fut obligé de payer de façon persistante aux nouvelles entreprises des parts, qui ne pouvaient être obtenues qu'en limitant les anciennes fabriques. Toutefois le Chili n'a pas la main énergique de notre fisc, qui est directement intéressé à l'exploitation de la potasse; aussi il est bien possible qu'au Chili il y aura peu-à-peu un combat de tous contre tous. Il est vrai que le salpêtre, devenant alors meilleur marché, l'agriculture européenne pourrait en être satisfaite, mais à condition que le salpêtre se trouve en quantités inépuisables. Or, bien au contraire des incalculables réserves de potasse de l'Allemagne, la réserve en salpêtre du Chili sera épuisée dans un siècle environ, du moins d'après l'appréciation de quelques experts; d'autres experts vont même jusqu'à dire qu'elle ne durera pas aussi longtemps (1).

Or, d'après ce que nous savons jusqu'à présent, le sulfate d'ammoniaque ne peut être obtenu pour l'instant que comme produit secondaire d'autres fabrications; il ne peut donc être obtenu que sur une échelle limitée. Alors, après épuisement du salpêtre du Chili, les rendements agricoles devraient diminuer de

(1) Les gisements seraient pratiquement inépuisables, d'après M. MOURGUES (Communication au «VI Congrès international de Chimie à Londres», 1909, in *Rev. chim. pura app.*, Porto, t. v, 1909, p. 409).

façon persistante dans tout l'univers, d'autant plus que nulle part on ne peut espérer trouver un gisement aussi favorable qu'au Chili. Bref, tout l'univers deviendrait au bout d'un millier d'années aussi désert que la Mésopotamie ou la Grèce, par ex., où le sol, fumé en outre avec une quantité tout-à-fait insuffisante de fumier d'étable, n'arrive plus à nourrir qu'une population insignifiante. Aussi les milieux compétents savent depuis longtemps qu'il faut s'efforcer de remédier par de nouveaux moyens à l'épuisement des réserves de salpêtre du Chili.

V

Nous avons vu, dans ce qui précède, que l'air renferme en chiffres ronds 80 % d'azote. Il n'y a aucun manque d'azote sur terre; il s'agit seulement de savoir comment cette substance, si paresseuse au point de vue chimique, peut être transformée en des combinaisons chimiques solubles dans l'eau.

C'est au VI^e congrès international de Chimie appliquée, qui a eu lieu en 1909 à Londres, que l'on a fait connaître dans tous leurs détails les méthodes convenables permettant d'y arriver.

La première solution est due au professeur FRANK. En chauffant du calcaire avec du charbon on obtient de la chaux vive; mais en mélangeant de nouveau la chaux vive à du charbon et en chauffant bien plus fort, en faisant brûler à travers le mélange une lampe électrique à arc (c'est le dispositif que l'on désigne sous le nom de *four électrique*), il y a une nouvelle réaction, et il se forme du carbure de calcium. Ce dernier est extraordinairement résistant à chaud; mais il est, par contre, très instable en présence de l'eau; même avec de l'eau froide, il y a dégagement de gaz acétylène, qui brûle avec une belle flamme.

D'autre part le professeur LINDE a réussi à liquéfier l'air. Or cet air liquéfié, qui se compose presque entièrement d'oxygène et d'azote, peut, comme tous les liquides similaires, être scindé par distillation en ses deux principes constituants, et c'est ainsi que l'on peut obtenir de l'azote pur en quantités quelconques. Or le professeur FRANK a trouvé, qu'en chauffant du carbure de calcium finement pulvérisé, en un point de la masse et dans une chaudière fermée, et, en introduisant alors de l'azote dans la chau-

dière, toute la masse commence à devenir rouge à partir du point où elle était fortement chauffée et elle se transforme en une masse qui renferme environ 20 % d'azote. C'est cette masse qui depuis 1894 a été employé comme engrais par les agriculteurs. Mais comme on a reconnu que ce produit ne convient pas à toutes les cultures, quelques fabricants l'ont chauffé avec de l'eau dans des chaudières, ceci depuis le milieu de l'année 1909. De cette manière l'azote du produit se transforme en ammoniacque; aussi actuellement le sulfate d'ammoniacque, qui jusqu'à présent n'avait pu être obtenu que comme produit accessoire, peut être préparé en quantité quelconque avec de l'azote de l'air.

Une toute autre solution est due aux ingénieurs norvégiens BIRKELAND et EYDE. Supposé à son état absolument anhydre, l'acide azotique ne renferme que de l'azote et de l'oxygène, c. à. d., les deux principaux constituants de l'air. Or on sait depuis longtemps que des traces d'acide azotique se forment par le passage de l'étincelle électrique à travers l'air. Il s'agissait donc d'obtenir non plus des traces, mais des quantités d'acide azotique, de manière à ce que le procédé puisse devenir industriel. BIRKELAND et EYDE ont employé pour ce l'arc électrique, à l'aide d'aimants convenablement disposés et étirés en disques, ce qui produit pour l'œil l'impression d'un «soleil» brûlant calmement. En faisant passer par une tuyauterie de l'air sur ce «soleil», l'air arrive à renfermer 1 % d'acide azotique. En 1905 SCHÖNHERR arriva à utiliser l'arc électrique, sans avoir besoin de forces magnétiques, et, dans son procédé, qui étire l'arc lumineux jusqu'à environ 7 mètres, le rendement est déjà de 2 %. Comme la force électrique employée pour ce doit être particulièrement économique, elle doit être produite par des forces hydrauliques. Dans ce but l'Association de la fabrique badoise d'aniline et de soude (*Badische Anilin-und Soda-Fabrik*), des fabriques de matières colorantes d'Elberfeld et de la Société berlinoise par actions pour la fabrication des matières colorantes de l'aniline, association qui est absolument à la hauteur au point de vue technique et qui est en même temps la plus riche de toutes les associations de fabriques chimiques du monde, est en train d'utiliser les forces hydrauliques norvégiennes qui sont si économiques. La fabrique d'expérimentation de Christianssand travaille avec environ

600 chevaux-vapeur, une petite fabrique à Notodden est déjà en pleine exploitation; enfin une installation actuellement en construction à Telemarken est calculée pour l'utilisation d'une force de 140.000 chevaux-vapeur. D'ici quelques années cette association fournira annuellement 100.000 tonnes de salpêtre artificiel tiré de l'air. Comme la consommation de cette matière augmente chaque année d'environ 50.000 tonnes, il n'y a pas à se préoccuper de ses débouchés.

L'acide azotique engendré de cette façon n'est pas combiné à la soude, mais à la chaux, ce qui est plus économique; donc le salpêtre artificiel de l'air est de *l'azotate de chaux*. Cette substance a même l'avantage de ne pas durcir le sol, dans le cours des années, comme la soude de l'azotate de soude.

Pour montrer la valeur d'un accroissement d'emploi d'engrais artificiels azotés, il suffira de dire que, si l'Allemagne double son engrais azoté, elle sera à même non-seulement de pourvoir à toute sa consommation en blé et en pommes de terre, mais encore de fournir des quantités considérables pour l'exportation. D'ailleurs, en ce qui concerne les rendements par hectare l'Allemagne est dès à présent à la tête de l'univers. En effet, la moyenne de la récolte annuelle par hectare pour les années 1890 à 1901 a été de 892,6 kg. pour les Etats-Unis de l'Amérique du Nord, de 747,4 kg. pour la République Argentine et de 1663 kg. pour l'Allemagne. En 1908 l'Allemagne est même arrivée à produire 1955 kg. par hectare. Aussi si les États-Unis devaient développer leur agriculture et l'amener à la hauteur de l'agriculture allemande, la production en blé croîtrait énormément par l'étendue considérable de ce pays. Mais le drainage, ainsi que tout ce qui est nécessaire à la culture intensive du sol, exige tant de main-d'œuvre, qu'il est impossible de les obtenir pour le développement croissant de l'industrie américaine, car les salaires élevés qui sont usuels dans l'industrie américaine rendraient l'exploitation intensive de l'agriculture beaucoup trop coûteuse.

Bibliographia

11. PLANCHON (LOUIS) et JUILLET (ARMAND). — **Étude de quelques féculles coloniales**; Marseille, 1910; 1 vol. in-8.º de 154 p. — Este estudo foi primeiro publicado nos «*Annales du Musée colonial de Marseille*». Os auctores, na primeira parte, examinam — o valor absoluto ou relativo dos diversos processos hoje usados para estudar e reconhecer as feculas; na segunda parte descrevem as feculas das colonias francezas que tiveram entre mãos, e procuraram caracteriza-las tanto quanto possivel, segundo typos authenticos.

A primeira parte interessa todos os chimicos que tenham a occupar-se da analyse das substancias feculentas. É digno de menção o estudo feito sobre o reagente de BELLIER (p. 23-26).

F. S.

12. BORGES (I.) & AGUEDA FERREIRA (A.). — **Contribution à l'étude bacteriologique du lait de la ville de Lisbonne**; Lisboa, 1910; 1 op. de 37 p. — Trabalho do Instituto bacteriologico de Lisboa, e publicado nos «Archivos» do mesmo laboratorio, tomo III, fasc. I. É um estudo muito documentado e merecendo cuidadosa leitura.

Os auctores dosearam o extracto secco do leite pela formula de FLEISCHMANN, que só deve ser applicada com reserva para os leites portuguezes, como já tivemos occasião de consignar.

F. S.

13. PEREIRA BARBOSA (ANTONIO). — **A situação legal dos aspirantes a pharmaceuticos**; Coimbra 1910; 1 op. in-8.º de 25 p. — O auctor, que os nossos leitores conhecem, chefe dos trabalhos praticos no laboratorio chimico da Universidade de Coimbra, estuda a questão seguinte: «Os exames vagos de 1.ª e 2.ª classe terminam no presente anno lectivo, em 19 de julho? ou devem prolongar-se, sem praso determinado, emquanto houver candidatos que os requeiram, desde que á data da publicação da lei de 19 de julho de 1902 os candidatos tivessem as habilitações exigidas nos artigos 19.º e 20.º da mesma lei?»

O auctor, com muito criterio, affirma que é esta ultima a

solução que deve ter o problema. As razões apontadas convencem.

F. S.

14. NOBRE (AUGUSTO).—**Fauna aquicola de Portugal**; Lisboa, 1909.—No *Boletim da Direcção geral da Agricultura*, anno IX, n.º 4, publicou o snr. AUGUSTO NOBRE, distincto naturalista da Academia Polytechnica um estudo sobre a fauna das aguas de Portugal, que agora dá á luz em separata. É um trabalho muito interessante, acompanhado de 15 primorosas estampas, referentes aos peixes, e 2 aos batrachios de Portugal.

F. S.

15. FERREIRA-DEUSDADO (M. A.).—**Educadores portuguezes; bosquejo historico de puericultura**.—Coimbra, 1910; 1 vol. in-8.º de XXIV—547 p.—No anteloquio d'este formosissimo livro, tão levantado no estylo, como impregnado de espirito christão e patriotico, diz o auctor: «O escopo d'este livro ha de ser mordido de antiquado por aquelles para quem ser *homem moderno*, ter ideias avançadas, é não acreditar em Deus, blasphemar da religião e maldizer das instituições do passado».

Assim poderá acontecer. Certo, porém, é que o livro, estudando desprevenidamente as instituições e os factos, é um trabalho de boa-fé, muito erudito, e cheio de indicações valiosas, que difficilmente se encontrarão em outras obras, para a instrucção popular em Portugal. O trabalho do snr. DR. FERREIRA DEUSDADO ha de ser muito lido, e lido com prazer, quaesquer que sejam as ideias do leitor, porque o instrue e lhe eleva o pensamento e a alma.

O auctor inclina-se a que o estudo exclusivo das sciencias naturaes conduz facilmente ao superficial materialismo e á tyrannia estreita do entendimento, e não lhes dá a importancia que ellas merecem; e que só a cultura das letras e das sciencias philosophicas depura o coração e eleva o espirito. Se o auctor dissesse que o estudo *superficial* das sciencias podia conduzir ao materialismo, talvez a proposição não carecesse de reparo; mas, como a civilização moderna hoje não póde prescindir da cultura scientifica, é preciso consignar que os homens mais eminentes nas sciencias são os que mais têm amparado a crença contra os ataques, um tanto levianos, dos philosophos e litteratos. Basta citar

os fundadores e os mais notaveis representantes das sciencias — os KEPLER; os NEWTON; os LEVERRIER; os KELVIN; os FARADAY; os PASTEUR; os LINNEU, e tantos outros.

A indole d'esta *Revista* não nos permite mais amplos desenvolvimentos.

A obra começa por explanar a origem e desenvolução historica pedagogica do ensino secundario em Portugal, as fontes historicas e a evolução do ensino primario entre nós; e depois enumera os trabalhos e a feição pedagogica dos educadores do seculo XII ao seculo XV, os do seculo XVI, XVII, XVIII e XIX; no penultimo capitulo estuda a questão do ensino livre perante o estado; e no ultimo expõe, em phrase cheia de brilho e colorido, a importancia da festa escolar da arvore, o culto da bandeira e o sentimento da patria.

Tendo sido esta *Revista* honrada com a offerta d'este livro, julgamos um dever significar o apreço em que tivemos a deferencia.

F. S.

Revista dos jornaes

MASTBAUM (DR. HUGO).— **Sur l'analyse des alcools et eaux-de-vie.**— O auctor allude á falta de concordancia das analyses dos alcooes, já discutida pelo snr. BARBET no seu relatorio ao congresso de Roma (*Atti*, vol. v, p. 641 e *Bull. Ass. Chim.*, t. XXIII, 1906, p. 1286), e novamente posta em evidencia pelo snr. GARDRAT (*Monit. scient.*, t. XXIII, t. I, 1907, p. 145).

Este chimico constata de novo a pouca importancia, sob o ponto de vista industrial e hygienico, do coeﬃciente dos compostos secundarios. É especialmente impossivel classificar as aguardentes nos dois grandes grupos de «productos naturaes» e «productos industriaes», qualificando os primeiros de inoﬀensivos e os segundos de perigosos; ha nos dois campos productos perfeitos e productos improprios ao consumo; o coeﬃciente global de impurezas não póde servir para os distinguir.

Passa o snr. DR. MASTBAUM em seguida a indicar os melhores methodos para dosear: a acidez, os ethers, os aldehydos, os alcooes superiores, os oleos essenciaes, e fórmula as suas con-

clusões, que já foram apresentadas n'esta *Revista* (t. v, 1909, p. 182 e 183). — (Da *Revue de la Societé scientifique d'hygiène alimentaire et de l'alimentation rationnelle de l'homme*, t. VII, n.º 8, sept. octobre, 1909, p. 241-252).

FERREIRA CABIDO (ANNIBAL GOMES). — **Industrias Açoreanas. — O tabaco nos Açores.** — O auctor, que é o engenheiro chefe da 5.ª circumscripção dos serviços technicos na industria, historia a cultura do tabaco nos Açores desde 1812, data das primeiras tentativas, até hoje. Avalia em 116 contos de réis a importancia da industria n'aquellas ilhas. — (Do *Boletim do trabalho industrial*, n.º 35; Lisboa, 1909).

MARREAS FERREIRA (LUIZ FELICIANO). — **Efeitos de tremores de terra nas fabricas de Alhandra.** — É aos estragos produzidos nas fabricas pelos abalos de terra, nos ultimos dias de abril de 1909, que o auctor se refere. — (Do *Boletim do trabalho industrial*, n.º 32; Lisboa, 1909).

PINTO BRANDÃO (JOÃO RODRIGUES) e GIL DE MATTOS (JOAQUIM PEREIRA). — **Instituições em beneficio dos operarios nos districtos de Aveiro, Vizeu, Guarda, Coimbra e Castello Branco.** — Lisboa, 1009. — (Do *Boletim do trabalho industrial*, n.º 27; Lisboa, 1909).

VISCONDE DE VILLARINHO S. ROMÃO. — **Relatorio dos serviços da 1.ª circumscripção dos serviços technicos da industria no anno de 1908.** — Entre outros assumptos, occupa-se o auctor, no capitulo iv, do modo como é feito o afilamento dos pesos e medidas, que deixa muito a desejar. São indicados o pessoal das repartições e o estado das officinas. — (Do *Boletim do trabalho industrial*, n.º 28; Lisboa, 1909).

MARREAS FERREIRA (LUIZ FELICIANO). — **Estudos sobre o consumo do ouro e prata na 3.ª circumscripção dos serviços technicos da industria.** — O auctor allude ao consumo do ouro no periodo de 1899 a 1908.

O ouro para o paiz vem do estrangeiro, da mina da Tapada (proximo do Porto), e algum é ainda obtido pela lavagem das

areias n'alguns pontos do paiz, como n'outras eras succedia na celebre mina da Adiça, situada na Outra Banda.

O da Tapada é exclusivamente consumido no mercado do Porto.—(Do *Boletim do trabalho industrial*, n.º 34; Lisboa, 1909).

Variedades

Excursão scientifica: o reitor da Universidade de Genebra.—

Esteve entre nós nos dias 8 e 9 do corrente mez de abril o snr. DR. ROBERT CHODAT, reitor da Universidade de Genebra, onde é o professor de botanica (Morphologia, anatomia e physiologia, systematica das thallophytas). Vinha acompanhado do Privat-Docent da mesma Universidade, o snr. DR. L. COLLET, que no laboratorio de geologia ensina a sedimentação, e de 14 alumnos.

Acompanhados do snr. DR. AARÃO DE LACERDA e do snr. GONÇALO SAMPAIO, naturalista da Academia Polytechnica, fizeram excursões a Villa do Conde, ás margens do Douro, á região de Vallongo, indo desde o rio Ferreira até Ermezinde a pé.

O snr. CHODAT achou as regiões que percorreu muito interessantes sob o ponto de vista botanico, e foi encantado com as bellezas da paisagem e do ceu de Portugal.

O conselho da Academia Polytechnica, reunido no dia 9, deliberou, por proposta do director, que uma commissão de lentes fosse cumprimentar, em nome da Academia, o illustre reitor da Universidade suissa, que é ao mesmo tempo um distincto sabio na sua especialidade, pelos seus estudos de phytologia chimica, das fermentações oxydantes, das leis do crescimento das plantas, do polymorphismo das algas, etc.

A commissão, composta dos Professores DR. GOMES TEIXEIRA, FERREIRA DA SILVA, AARÃO DE LACERDA, SOUSA PINTO e BENTO CARQUEJA, desempenhou n'este mesmo dia a sua missão.

Visitou o snr. DR. CHODAT durante a sua estada aqui a Academia Polytechnica e a Escola Normal.

No proximo numero inseriremos um estudo sobre a Universidade de Genebra.

FERREIRA DA SILVA.

Necrologia

O Prof. Richard Abegg (1869-1910).—Acaba de nos ser communicada a noticia de ter fallecido o Prof. RICHARD ABEGG, da Universidade de Breslau, membro da commissão permanente das tabellas annuaes physico-chimicas e auctor de trabalhos apreciados de physico-chimica. Activo e amante de todos os generos de sport, foi victima de desastre n'uma ascensão em balão livre.

As ceremonias funebres realisaram-se no dia 7 de abril corrente em Hamburgo.

FERREIRA DA SILVA.