

Paginas para estudantes dos cursos secundarios

Programma das lições practicas e revisões de chimica na 6.^a classe do Lyceu Rodrigues de Freitas, no anno lectivo de 1910-1911

PELO

Prof. José Pereira Salgado

Na regencia da disciplina de chimica na 6.^a classe dos lyceus em que o programma é theorico e relativamente pequeno, ha margem para o professor fazer lições practicas uma ou duas vezes por semana.

No actual anno lectivo, tendo a meu cargo duas turmas dessa classe, resolvi modificar a orientação das lições practicas que em annos anteriores tinha realisado, por um programma em que synthetisasse os conhecimentos adquiridos na chimica descriptiva dada nas classes passadas.

Os alumnos nesta altura conhecem já uma extensa lista de corpos e as suas principaes propriedades; possuem as noções fundamentaes que servem de base á classificação dos compostos em funcções chimicas mineraes, e desenvolvimento sufficiente para poderem fazer um apanhado dos seus conhecimentos de modo a reunir em typos geraes todos os phenomenos ou reacções chimicas.

Não parecia rasoavel que nessas classes se passasse o tempo a repetir a preparação de corpos simples e compostos já conhecidos das outras classes e a verificar as suas propriedades.

Os alumnos que no Lyceu Rodrigues de Freitas frequentam as tres classes anteriores, assistem em geral a essas preparações. É muito possivel que alguns alumnos da 6.^a classe, vindos de Lyceus Nacionaes, nunca as tenham executado ou visto executar. Entendo que não deve ser isso motivo para estar a repetir de uma maneira systematica essas preparações.

Na orientação por mim dada, a proposito de qualquer corpo conhecido, citava o seu processo de preparação investigando mesmo dos alumnos os seus conhecimentos a proposito desse corpo.

Fazia portanto revisões sobre o assumpto e até algumas vezes tive de preparar certos corpos para com elles realisar as experiencias que tinha em vista.

Ditas estas palavras justificativas passo a expor o programma que segui, explanando summariamente algumas das principaes experiencias realizadas perante os alumnos.

I. CORPOS SIMPLES

Sua divisão habitual em *metalloides* e *metaes* :

1. Summula dos caracteres physicos desses elementos: estado physico, côr, dureza, etc., para mostrar a distincção entre metaes e metalloides, com os exemplares á vista.

2. Modificações desses elementos ao contacto do ar: (*oxydação*).

Facilidade em as oxydar directamente:

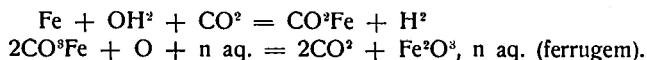
a) *Pelo ar secco* :

1. *A frio: Experiencias*: -phosphoro (lentamente), potassio, ferro reduzido (combustão espontanea),

2. *A quente: Experiencias*: -combustão do hydrogenio, enxofre, phosphoro (immediata), arsenio, antimonio, carbono, magnesio - com a demonstração dos caracteres dos oxydos formados particularmente sobre o papel de tornesol.

b) *Pelo ar humido* :

Experiencias: - com o ferro e zinco - Esta oxydação é devida á influencia simultanea do oxygenio do ar, da humidade e do anhydrido carbonico. Com o *ferro* dá-se do modo seguinte:



c) Demonstração da facilidade com que os metaes que se oxydam directamente ao ar, decompõe a agua para se oxydar.

Experiencias: 1. *Sodio e potassio* (sobre a agua a frio), mostrando com o primeiro destes elementos que a agua se decompõe libertando-se o hydrogenio, que foi colhido em uma proveta e incendiado; e verificação com os solutos de phenolphthaleina e tornesol de que a agua adquiria propriedades alcalinas pela dissolução do oxydo formado.

2. *Ferro e cobre* ao rubro, com o vapor da agua, produzindo-se do mesmo modo o hydrogenio; mostrar a transformação que soffreram estes metaes.

d) Combustão dos elementos no oxygenio, para mostrar que, com os metalloides, se formaram compostos de caracter acido e com os metaes compostos de caracter basico, quando os oxydos eram soluveis ou parcialmente soluveis.

Experiencias: 1. Em frascos cheios de oxygenio, tendo uma pouca de agua queimar o enxofre, carbono e phosphoro. Mergulhar nos vapores dessa combustão tiras de papel de tornesol azul humedecidas; verificar que passavam a vermelho e a agua contida no fundo do frasco avermelhava a tintura azul de tornesol. Corpos soluveis de caracter *acido*.

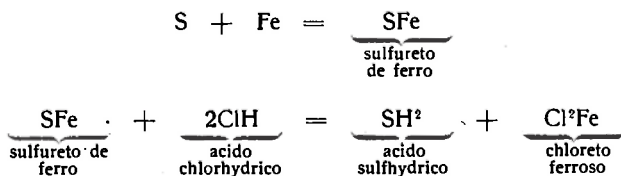
2. Queimar em frascos com oxygenio e tendo agua, o sodio, magnesio e ferro. O liquido do primeiro é limpido e avermelha fortemente com a tintura de phenolphthaleina, — corpo de caracter *basico* e fortemente alcalino; o segundo fica turvo e toma leve cor rosada, — corpo *basico* e levemente alcalino, por ser muito pouco solúvel na agua; o terceiro não adquire cor, — corpo insolúvel na agua e não tendo caracter basico alcalino.

II. CORPOS COMPOSTOS

Definição de misturas e compostos chimicamente definidos explicando as diferenças.

Experiencias: 1. Misturar intimamente o enxofre pulverisado e limalha de ferro. Uma parte lançada num cadinho foi aquecida até fusão do enxofre. Deixar arrefecer, destacar a massa do cadinho e mostrar a diferença de aspecto e de caracteres. Ao passo que da mistura simples se podia separar o ferro do enxofre com um magnete, ou o enxofre do ferro por meio do sulfureto de carbono, da massa da fusão no cadinho não se separava o ferro nem o enxofre por aquelles meios.

Essa massa tratada por acido chlorhydrico desenvolvia acido sulfhydrico, pela decomposição do composto chimicamente definido formado (sulfureto de ferro).



2. Com a polvora ordinaria, mistura de carvão, enxofre e nitro, mostrar que os corpos que entram na sua composição, podem por simples solventes separar-se.

Tratar um pouco de polvora com agua e filtrar; o soluto aquoso evaporado á seccura deixou um residuo branco, que era o nitro.

A parte que ficou no filtro, foi tratada pelo sulfureto de carbono e o soluto sulfocarbonado evaporado cuidadosamente, deixou um residuo amarello que era o enxofre. Ficou uma parte insolúvel e negra sobre o filtro que depois de secca, ardia sem deixar residuo (carvão).

3. Com o ar, referindo ás experiencias já citadas das combustões devidas ao oxygenio nelle existente.

4. Com o chloreto de sodio, mostrar que sendo constituído pelo chloro e sodio, não possuía nenhuma das propriedades já referidas desses elementos.

III. CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS COMPOSTOS EM FUNCÇÕES CHIMICAS

Classificação dos compostos em ácidos, anhydridos, bases, oxydos metallicos, saes e corpos neutros, definindo cada um dos grupos e exemplificando os caracteres com os corpos conhecidos.

IV. PHENOMENOS OU REACÇÕES CHIMICAS

O estudo dos phenomenos ou reacções chimicas foi orientado pela ordem seguinte: *phenomenos de oxydação, phenomenos de redução*, para mostrar com elles os typos geraes de phenomenos chimicos: *combinações, decomposições e substituições*, seguindo depois as *duplas decomposições e transformações isomericas*.

V. OXYDAÇÃO DE ELEMENTOS E COMPOSTOS. PRINCIPAES AGENTES

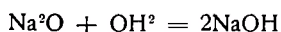
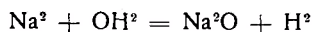
Oxydação.—No sentido restricto, é o processo que consiste em ceder oxygenio aos elementos ou compostos. Mas em chimica a sua significação é mais larga; é o processo em que os elementos ou compostos se combinam com elementos ou grupos electronegativos.

1. *Oxydação directa* pelo ar e oxygenio livre, já demonstrada pelas experiencias citadas em I, 2, a) a d).

2. *Pelo ozono*.—Em capsula de porcellana contendo um pouco de permanganato de potassio, lançar acido sulfurico concentrado. Humedecer na massa fluida uma vareta de vidro e approxima-la d'uma lampada de alcool ou de alcool contido em outra capsula—Combustão immediata deste corpo.

Na acção do acido sulfurico sobre permanganato forma-se o ozono, que oxyda tão energicamente o alcool, que opera a sua combustão.

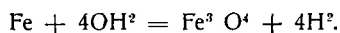
3. *Pela agua.*—Oxydação já referida do sodio pela agua a frio:



Do zinco á ebullicão:



Do ferro ao rubro:



4. Por meio de corpos ricos em oxygenio que cedem parte ou a totalidade do seu oxygenio:

a) Chlorato de potassio em fusão:

Experiencias:—1. Em tubo de ensaio resistente, lançar 1 a 2 gr. de chlorato de potassio, aquecer até fusão, adicionar ao fundido um fragmento de carvão de madeira; este arde immediatamente.

2. Em outro tubo egual porção de chlorato de potassio, fundir e adicionar um fragmento de enxofre—combustão vivissima deste elemento.

Esta experiencia foi igualmente realisada com os chloratos de sodio e de estroncio para mostrar a differença de cor da chamma produzida que é devida á combustão dos metaes dos chloratos. Com o de potassio é lilaz, com o de sodio é amarella, com o de estroncio é vermelha.

3. Materias organicas diversas; fragmentos de madeira, uma bola de papel—combustão viva e energica dessas substancias.

b) Chlorato de potassio e acido sulfurico:

Experiencia: A uma mistura de assucar e chlorato de potassio contida num pires de porcellana, adicionar cuidadosamente SO^4H^2 com uma pipeta—combustão immediata e viva do assucar ficando massa carbonosa.

c) Solutio de chlorato de potassio e acido sulfurico:

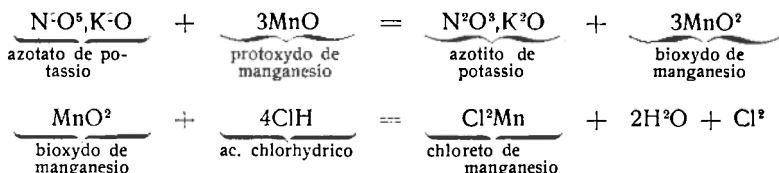
Experiencia:—A uma solução saturada a frio de chlorato de potassio

contido num copo de pé, lançar pequenos fragmentos de phosphoro ordinario, e com uma pipeta fazer chegar ao fundo do copo, a pouco e pouco, acido sulfurico concentrado—Combustão viva do phosphoro.

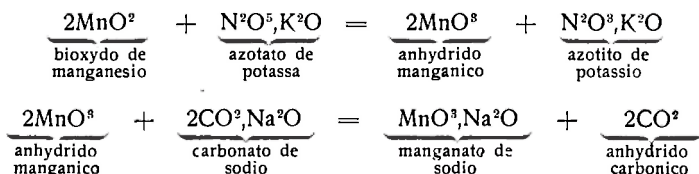
d) Azotato de potassio (nitro) em fusão:

Aproveitar a acção deste corpo para mostrar que se formam por oxydção successiva os diversos oxydos do mesmo metal.

Experiencias:—1. Um pouco de protoxydo de manganeseo (MnO), composto menos oxygenado do manganeseo, obtido a partir do chloreto, foi misturado em capsula de platina com nitro e algum carbonato de sodio; obteve-se uma massa parda escura insolavel na agua; uma parte tratada pelo acido chlorhydrico desenvolvia um gaz de cor amarellada e cheiro irritante (*chloro*), que mostrava que o corpo formado era o bi ou peroxydo de manganeseo (MnO^2):



2. A restante massa escura misturada com mais nitro e carbonato de sodio e de novo fundida, deixou uma massa verde azulada, que era soluvel na agua ficando o liquido, depois de filtrado, verde azulado—manganato alcalino—derivado do oxydo: anhydrido manganico MnO^3 , em combinação com a soda do carbonato;



3. O soluto verde azul tratado por umas gottas dum soluto muito diluido de NO^3H , toma cor violeta (acido permanganico—do anhydrido permanganico (Mn^2O^7), em combinação com a agua).

Estas transformações successivas e os caracteres dos compostos formados serviram para exemplificar tres das cathegorias de oxydos: *oxydos basicos, singulares e acidos*.

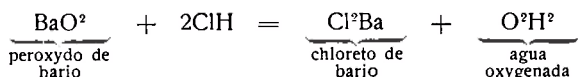
4. Uns cristaes de alumen de chromo ⁽¹⁾, proveniente de residuos das pilhas de bichromato de potassio – triturados e misturados com o nitro e carbonato de sodio, e fundidos, deixaram uma massa amarella, solúvel na agua com a mesma cor.

Este soluto acidulado por acido acetico e tratado por acetato de chumbo forma um composto insolúvel e amarello, o chromato de chumbo (CrO⁴Pb).

Passagem de sesquioxydo de chromo (Cr²O³) do alumen, a anhydrido chromico (CrO³) em combinação com o alcali de carbonato (CrO⁴Na²).

e) Agua oxygenada :

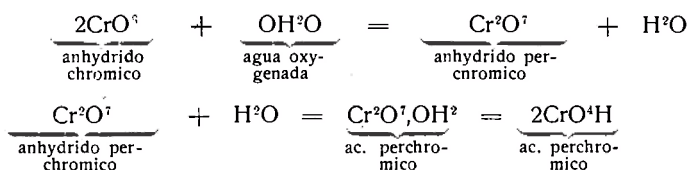
Experiencias: 1. Em tubo de ensaio contendo acido chlorhydrico muito diluido adicionar a pouco e pouco peroxydo de bario – forma-se agua oxygenada ;



sobre ella lançar gotta a gotta, o liquido amarello acidulado por acido acetico da experiencia *d)*: 4, (chromato alcalino) e agitar levemente; obtem-se cor azul intensa, desapparecendo pouco depois, com desprendimento de oxygenio.

Adicionando ao liquido ether, que fica sobrenadando á superficie, este dissolve e retém a cor azul.

Passagem do anhydrido chromico CrO³ a anhydrido perchromico Cr²O⁷



2. Um pouco de sulfureto de chumbo SPb (negro), tratado pela agua oxygenada passou dentro em pouco tempo a branco (SO⁴Pb)

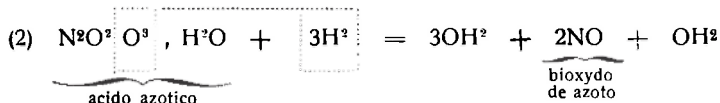
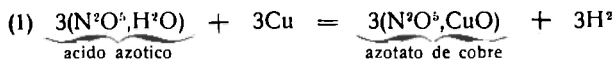


f) Acido azotico :

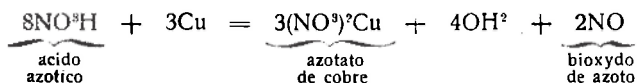
Experiencias: 1. *Com o cobre.* Em tubo de ensaio lançar um a dois centimetros cubicos de acido azotico concentrado e uns fragmentos de cobre;

⁽¹⁾ A proposito do alumen de chromo foi explicada aos alumnos a theoria da sua formação nas pilhas á custa do bichromato de potassio e acido sulfurico – e dum modo geral o que se devia entender por a palavra *alumen*.

desenvolvimento de vapores vermelhos rutilantes, desappareição do cobre metálico ficando o liquido, diluido com agua, com a côr azul. Azotato de cobre. $(\text{NO}^3)^2\text{Cu}$. A reacção dá-se pela fórmula seguinte:



em resumo:



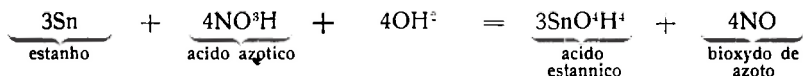
A equação (1) indica que, pela acção do acido azotico sobre o cobre, se deveria libertar o hydrogenio, o que não succede, porque este elemento é oxydado pelo acido azotico dando agua e bioxydo de azoto (NO), como mostra a equação (2). Este facto explica a razão do acido azotico não poder servir para a preparação do hydrogenio.

A producção dos vapores rutilantes é devida á combinação do bioxydo com o oxygenio do ar:



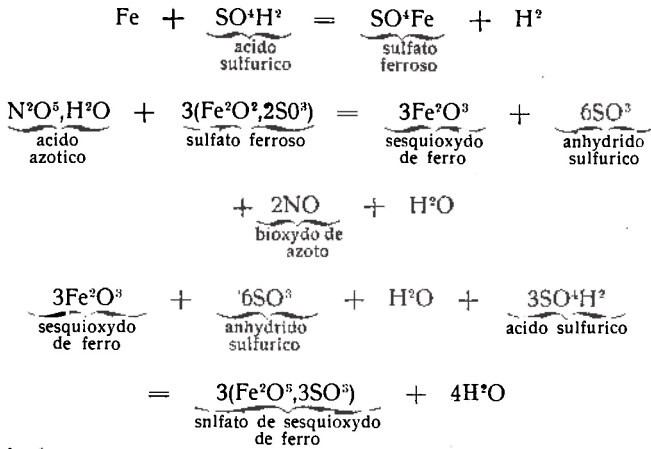
2. *Com o zinco*—A mesma porção de acido e um fragmento de zinco dão do mesmo modo vapores rutilantes e um liquido incolor (azotato de zinco). As reacções são analogas ás obtidas com o cobre.

3. *Com o estanho*—Dois centimetros cubicos de acido azotico diluido contido em um tubo de ensaio, addicionado de um pouco de estanho reduzido a folhas finas, dá desenvolvimento de vapores rutilantes, ficando um residuo branco insolavel na agua (acido estannico).

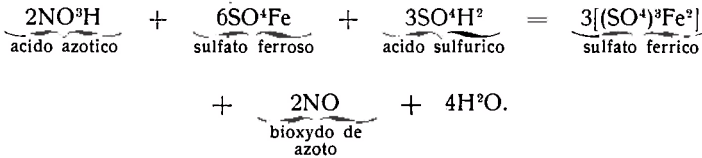


4. *Com um sal ferroso*—Um pouco de limalha de ferro foi tratada pelo acido sulfurico diluido até quasi dissolução. Uma parte do liquido limpido e incolor tratada por umas gottas de acido azotico e aquecida, adquiriu

côr amarella; oxydação operando a passagem do sal de protoxydo de ferro a sal de sesquioxydo:



resumindo:



Mostrar que realmente se deu a transformação do sal ferroso em ferrico, com as reacções com o ferrocyaneto de potassio e ferricyaneto de potassio dando respectivamente com os saes ferrosos, precipitado branco e azul intenso, e com os ferricos precipitado azul e coloração parda.

g) Oxydos metallicos actuando como oxydantes:

Bioxydo de chumbo (PbO^2) e *oxydo salino* (Pb^3O^4) vulgarmente conhecidos pelos nomes de *oxydo pulga* o primeiro e *minio* o segundo.

Experiencias: 1. Em tubo de ensaio contendo uns 2 ou 3 c³ de acido azotico concentrado, addicionar uma pequena porção dum daquelles oxydos e umas gottas dum soluto muito diluido de um sal manganoso (chloreto de manganeseo) e ferver. Deixando depôr a parte insolúvel o liquido adquirir

a côr violete. Oxydação intensa do protoxydo de manganésio. (MnO) do sal manganeso transformando-o em anhydrido permanganico (Mn^2O^7).

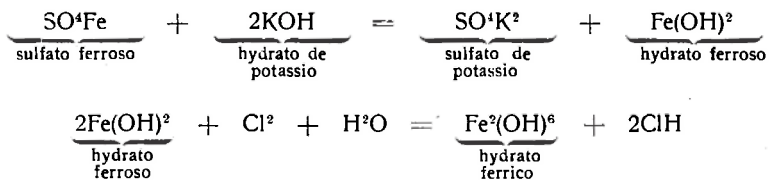
2. Adicionando a um pouco de soluto violete do alumen de chromo (sal das pilhas), contido num tubo de ensaio, um pouco de bioxydo de chumbo e soda caustica e fervendo, o liquido filtrado adquire a côr amarella.

Passagem do sesquioxydo de chromo (Cr^2O^3) do alumen, a anhydrido chromico (CrO^3), que se combina com a soda formando chromato alcalino (CrO^+Na^2). Verificar que o liquido amarello é realmente este corpo pelo modo indicado na experiencia d) 4.

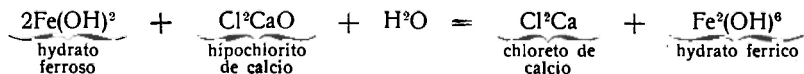
5) Oxydações indirectas pelo chloro gazoso, agua de chloro e hypochloritos.

O chloro gazoso, a agua de chloro e os hypochloritos actuaem como oxydantes, sobre certos oxydos, transformando-os em oxydos superiores.

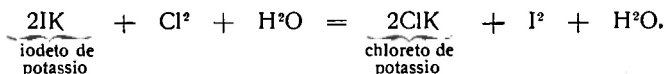
Experiencias: 1. A solução de ferro em acido sulfurico diluido, tratada pela potassa caustica dá um precipitado branco de hydrato ferroso, $Fe(OH)^2$; adicionado de agua de chloro a côr muda a pardo avermelhada passando ao estado de hydrato ferrico, $Fe^2(OH)^6$.



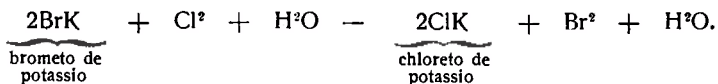
2. Com um soluto de hypochlorito de calcio (cal chlorada do commercio) a reacção dá-se dum modo analogo:



3. Uma solução de iodeto de potassio tratada pela agua do chloro libertou o iodo, que se reconheceu pela sua solubilidade no sulfureto de carbono que ficava, no fundo do tubo, corado de violete amethysta.



4. Uma solução de brometo de potássio tratada pela agua de chloro, libertou o bromo, egualmente reconhecivel pela coloração alaranjada dada ao sulfureto de carbono.

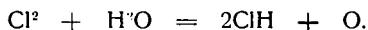


5. Uma folha de ouro batido, introduzida num tubo de ensaio contendo agua de chloro, dissolveu-se pouco tempo depois, ficando o liquido amarello dourado (chloreto de ouro (Cl^3Au)).

Demonstrar que se formou chloreto de ouro, pela evaporação á seccura do soluto, dissolução em pequena porção de agua, e tratamento d'um soluto muito diluido de chloreto estannoso, parcialmente oxydado, por umas gottas d'aquella solução. Coloração purpurina. (*Purpura de Cassius*).

6. Ainda foram demonstradas as suas propriedades oxydantes sobre as materias corantes organicas, que descoram com a agua de chloro, pelo facto da combinação d'este elemento com o hydrogenio que entra na constituição d'aquellas materias.

A theoria da acção oxydante do chloro ou agua de chloro foi explicada summariamente com o que se passa com a solução aquosa de chloro que passado algum tempo desaparece ficando em seu logar o acido chlorhydrico (1):

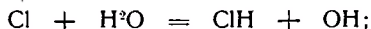


VII. PHENOMENOS E AGENTES DE REDUCÇÃO

Entre os principaes reductores empregados em chimica foram citados o carbono, o hydrogenio, os metaes, o acido sulfhydrico, o gaz sulfuroso, certos saes, etc.

a) *Carbono*—O mais importante dos agentes reductores pela sua applicação á extracção de metaes dos minerios.

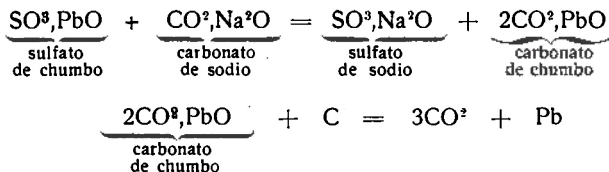
(1) Puz de parte a explicação do DR. JORGENSEN sobre a oxydação operada pelos oxhydrilos com que este auctor pretende explicar todos estes phenomenos de oxydação; segundo elle, a acção do chloro sobre a agua, seria a seguinte:



o oxhydrilo no *estado nascente* é que actua sobre a substancia a oxydar. (*Revista de chimica pura e applicada*. vol. v, 1909, p. 275).

Experiencias:—1. Um sal de chumbo (SO^4Pb) misturado com o carbonato de sodio e carvão de madeira em pó, foi aquecido ao rubro num cadinho; obteve-se no fundo do cadinho um *botão*, ou *regulo de chumbo*, de aspecto metallico, de côr parda azulada, brilhante quando cortado, malleavel e deixando traços negros sobre o papel.

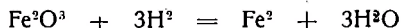
As reacções são as seguintes:



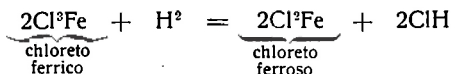
2. Um sal de cobre (SO^4Cu) reduzido a pó e misturado com carbonato de sodio secco, foi aquecido sobre carvão á chamma do maçarico. A massa que ficou da fusão destacada do carvão, triturada num almofariz e lavada repetidas vezes com agua, deixou uma porção de palhetas metallicas vermelhas brilhantes (cobre metallico), que tratadas por acido azotico, desenvolviam vapores rutilantes, ficando o liquido azul (azotato de cobre $(\text{NO}^3)^2\text{Cu}$).

b) Hydrogenio—Reduz os oxydos metallicos com formação de agua e libertação de metal ou de oxydos inferiores; os chloretos ao maximo em chloretos ao mínimo, pela formação de acido chlorhydrico, etc.

Experiencias:—1. Fazendo passar uma corrente de hydrogenio sobre o oxydo ferrico (Fe^2O^3) contido em um tubo de vidro aquecido ao rubro, obteve-se o ferro reduzido, espontaneamente inflamavel ao ar (ferro pyroforico).



2. Um sal ferrico (chloreto ferrico, Cl^3Fe) contido em um tubo de ensaio, foi acidulado por acido sulfurico e adicionado duns fragmentos de zinco para produzir hydrogenio. A cor amarella avermelhada do sal ferrico desapareceu e mudou o esverdeado. O liquido tratado pelo ferrocyaneto e ferricyaneto de potassio deu os precipitados correspondentes aos saes ferrosos já indicados na experiencia *f)* 4.



c) Metaes. Alguns metaes são empregados em metallurgia para reduzir por via secca os minerios com separação dos respectivos metaes.

Por via humida podemos separar das suas soluções salinas os metaes menos electropositivos pelos mais electropositivos.

Experiencias:—1. Em pequenos copos de experiencias foram collocadas soluções aciduladas dos seguintes saes e pela seguinte ordem:

1.^o *Chloreto estannoso*, 2.^o *acetato de chumbo*, 3.^o *sulfato de cobre*, 4.^o *chloreto mercurico* e 5.^o *azotato de prata*, aos quaes se addicionou um fragmento de zinco. Notou-se em cada um dos copos a formação de depositos metallicos caracteristicos; no 1.^o formação dum deposito cinzento escuro de aspecto esponjoso adherente ao zinco (estanho metallico), que separado e dissolvido em ClH, formou o chloreto estannoso reconhecivel pela reacção com o chloreto mercurico (formação de precipitado pardo de mercurio dividido, que se agglomerou em globulos pela ebullicão com acido chlorhydrico); no 2.^o, precipitado escuro em floccos (chumbo Pb) que separado se dissolvia em acido azotico, com desenvolvimento de vapores rutilantes e formação do azotato de chumbo (NO³)²Pb; no 3.^o, o liquido azul descorou formando-se um precipitado vermelho pardacento de cobre metallico, que separado e tratado por acido azotico se dissolvia desenvolvendo vapores rutilantes ficando o liquido azul, azotato de cobre, (NO³)²Cu; no 4.^o, deposição de mercurio metallico de aspecto brilhante, sobre o zinco; no 5.^o, formação de precipitado escuro de prata reduzida, que se dissolvia em acido azotico com desenvolvimento de vapores rutilantes.

2. A um soluto de sulfato de cobre introduziu-se uma lamina de ferro. A parte mergulhada ficou vermelha, pela deposição do cobre metallico.

3. A uma lamina de cobre bem limpa addicionou-se um pouco de soluto de chloreto mercurico. Produziu uma mancha escura que lavada e limpa com um panno ficou branca e brilhante. Deposição do mercurio sobre o cobre.

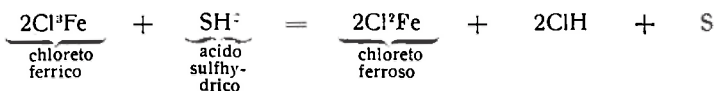
4. A um soluto diluido dum sal de prata (azotato), contido num frasco pequeno addicionou-se uma pequena porção de mercurio, de modo a cobrir o fundo, e deixou-se em repouso durante dois dias. Formação de agulhas longas muito brilhantes sahindo do mercurio para o liquido (*Arvore de Diana*).

Como complemento d'estas experiencias foi verificado que um metal não libertava outro das suas soluções, se a ordem indicada na experiencia 1 fosse trocada. Assim: o chumbo não liberta o estanho; o cobre não liberta o chumbo, nem o estanho; o mercurio não liberta o cobre, o chumbo ou o estanho.

d) Acido sulphydrico—O acido sulphydrico gazoso actuando sobre certos saes ao maximo redu-los a saes ao minimo com separação de enxofre.

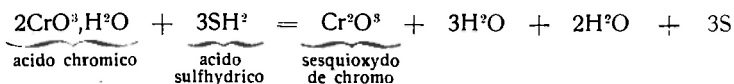
Experiencias:—1. Fazendo passar uma corrente de acido sulphydrico por um soluto de chloreto ferrico acidulado por acido chlorhydrico, a côr ama-

rella muda a esverdeado, e o liquido turva. Depois da filtração o soluto dá as reacções dos saes ferrosos.



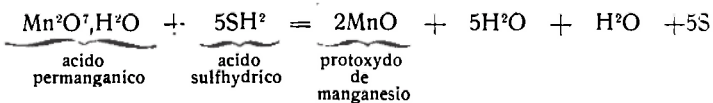
2. Fazendo passar a corrente do SH^2 por um soluto de chromato de potassio acidulado por ClH , a côr amarello-avermelhada do liquido mudou a verde ficando o liquido turva. Passagem do anhydrido chromico (CrO^3) do chromato a sesquioxido de chromo (Cr^2O^3), em combinação com o acido chlorhydrico, formando o chloreto de chromo, verde (Cl^6Cr^2).

Reacções:



3. Fazendo passar uma corrente de gaz sulfhydrico por um soluto de permanganato de potassio acidulado por acido chlorhydrico a côr violete desaparece, ficando o liquido turvo; por filtração fica limpido e incolôr. Reducção do anhydrido permanganico (Mn^2O^7) do permanganato, a protoxydo de manganeseo (MnO) em combinação com o acido chlorhydrico, formando chloreto manganeseo (Cl^2Mn).

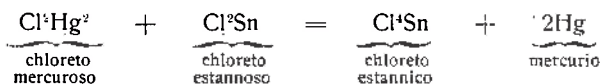
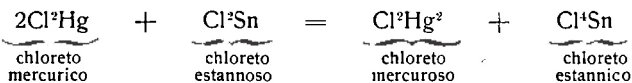
Reacções:



e) *Chloreto estannoso*: Este sal é um reductor energico pela tendencia que tem a transformar-se em chloreto estannico.

Experiencia:— Adicionando a um soluto de chloreto mercurico (Cl^2Hg) um soluto de chloreto estannoso (Cl^2Sn), fórma-se a principio um precipitado branco de chloreto mercurioso, que com um excesso de sal estannoso e a quente passa rapidamente a pardo, devido á separação do mercurio dividido. Este precipitado pardo, pulverulento, transforma-se em globulos de mercurio metallico decantando o liquido e fervendo o deposito com acido chlorhydrico diluido.

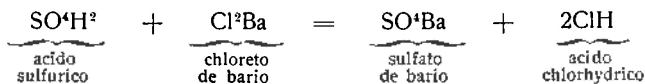
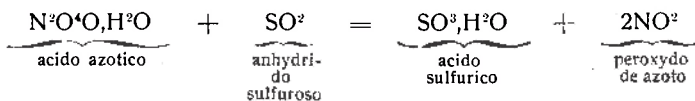
Reacções:



f) *Anhydrido sulfuroso*: Este gaz é um reductor energico pela tendencia que tem em transformar-se em acido sulfurico.

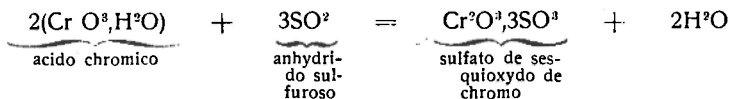
Experiencias:— 1. Dirigindo uma corrente de gaz sulfuroso sobre acido azotico concentrado contido num copo de experiencias, formam-se immediatamente vapores rutilantes, ficando no soluto acido sulfurico, que se reconheceu, diluindo o liquido e tratando-o por um soluto de chloreto de bario; formou-se um precipitado branco de sulfato de bario (SO^4Ba).

Reacções:



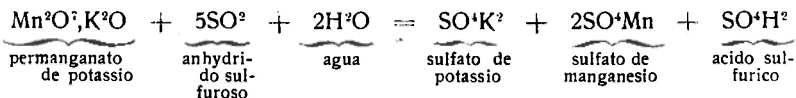
2. Fazendo passar a corrente de gaz sulfuroso por um soluto de acido chromico (amarello avermelhado) obtem-se um liquido verde. Redução do CrO^3 a Cr^2O^3 .

Reacções:



3. Fazendo igualmente passar a corrente por um soluto de permanganato de potassio, reduz o anhydrido permanganico a protoxydo de manganesio em combinação com o acido sulfurico, (SO^4Mn).

Reacções:



Na explicação theorica das diversas experiencias, procurei sempre frizar que qualquer phenomeno de oxydação se accompanha sempre duma reduccção; e vice-versa, qualquer phenomeno de reduccção é tambem um phenomeno de oxydação; depende isto do sentido em que olharmos a reacção.

Fizeram-se na pedra e por escripto numerosos exercicios sobre formulas e equações chemicas, e de problemas baseados no seu conhecimento.

Eis a parte realisada do programma que tinha orientado em suas linhas geraes, e que não pude completar por ter de deixar a regencia da 6.^a classe para tomar conta da 7.^a, devido a doença do professor que a regia.

Na parte referente ao programma da 6.^a classe foi realisada perante os alumnos e a proposito do principio de AVOGADRO, a demonstração das leis de BOYLE-MARIOTTE e CHARLES GAY-LUSSAC, relativas á compressibilidade e dilatação dos gazes, com um aparelho de HOFMANN, do Laboratorio Chimico da Academia Polytechnica, onde os alumnos foram juntamente com os da 3.^a turma acompanhados pelo seu professor DR. JOAQUIM CAMBEZES e com o professor de physica das tres turmas, DR. ALVARO MACHADO. Desta visita apresentaram os alumnos relatorios.

Fez-se em cada turma a determinação do peso molecular do sulfureto de carbono, pelo processo das densidades de vapor, usando para este fim do aparelho de V. MEYER.

Consigno aqui os resultados obtidos em uma destas determinações que, pela sua aproximação merecem ser registados, e que foram os seguintes:

Peso do sulfureto de carbono.	0,084 gr.
Volume de ar deslocado Vt.	26,7 c ³ .
Temperatura t	16°
Pressão barometrica P	757 mm.
Tensão de vapor de agua a 16° p	13,5 »

Redução do volume á temp. de 0° e á pressão de 760mm.:

$$V_0 = V_t \times \frac{P-p}{760} \times \frac{1}{1+t} = 24,67 \text{ c}^3$$

Peso de um egual volume de hydrogenio:

$$24^{\text{c}^3},67 \times 0,00008985 \text{ gr.} = 0,0022 \text{ gr.}$$

Donde: Densidade em relação ao hydrogenio $\frac{0,084}{0,0022} = 38,18$

Peso molecular encontrado: $2 \times 28,18 = 76,36$

Peso molecular correspondente á formula S²C = 76

Tratava igualmente de fazer umas determinações de pesos moleculares pelos processos cryoscopico e ebullioscopico, quando tive de deixar estas disciplinas. Só houve tempo de ensinar a regular o thermometro de BECKMANN.

Au sujet des essais chimiques du caoutchouc

PAR

Eugène Ackermann

Ingénieur de mines

À la fin de 1910 a paru en Allemagne le meilleur ouvrage qui ait été publié sur les questions du caoutchouc. Le livre intitulé «*Le caoutchouc et ses essais*» a été écrit par le Prof. HINRICHSSEN et l'ingénieur MEMMLER, collaborateurs à la station royale d'essai des matériaux de Gross-Lichterfelde. Après la discussion

approfondie de la partie générale, les auteurs parlent en détail, d'une part de l'analyse chimique du caoutchouc, de l'autre des essais mécaniques du caoutchouc. En ce qui concerne ces derniers, le livre est tout-à-fait unique: c'est le seul qui parle des essais de résistance du caoutchouc et des nombreuses machines employées pour ce, en étudiant spécialement l'influence qu'ont des additions de matières étrangères au point de vue de la résistance du caoutchouc.

Je vais parler ici de la partie qui intéressera spécialement les lecteurs de la *Revista*, c. à d., de l'analyse chimique du caoutchouc. Là aussi il faudra que l'on arrive à s'entendre pour l'unification internationale des procédés. Ce qui semblerait le plus approprié, ce serait tout d'abord un procédé direct pour le dosage du caoutchouc brut. Mais, dans l'état actuel de la chimie du caoutchouc, il est encore trop tôt pour employer pour cela de façon générale le procédé au tetrabromure ou au nitrosite, attendu que les résultats obtenus n'ont pas la certitude suffisante. Ces procédés ne sont réellement bons que pour le caoutchouc pur. Pour l'instant on est ramené à des procédés de dosages indirects. On détermine tout d'abord la perte au lavage, puis la quantité de résines (ou, pour mieux dire, des parties solubles dans l'acétone), ensuite la quantité d'azote d'après Kjeldahl.

D'après DITMAR voici comment on peut résumer les procédés d'analyse du caoutchouc brut :

1. Détermination de l'humidité par la dessiccation d'environ 1 g. de caoutchouc brut de l'intérieur des balles.

2. Préparation d'un échantillon moyen d'environ 10 gr. de caoutchouc brut en laminant aux cylindres.

3. Incinération d'environ 1 g. de l'échantillon moyen dans le creuset de platine pour la détermination des impuretés inorganiques.

4. Détermination de la teneur en résine d'environ 4 gr. de l'échantillon moyen desséché par extraction à l'appareil de Soxhlet ou de Zuntz.

5. Dissolution d'environ 1 gr. d'échantillon moyen, privé de résine et desséché au réfrigérant por ascensum, dans 100 ccm. de benzol au bain-marie.

6. Détermination des impuretés organiques et inorganiques

de la dissolution dans le benzol par traitement à la machine centrifuge (calcul des impuretés organiques par la différence de **6** et de **3**).

7. Calcul du caoutchouc pur par différence ou par dosage.

Quant à l'analyse quantitative du caoutchouc vulcanisé, elle est infiniment plus compliquée.

Ce sont en première ligne les déterminations suivantes qui entrent en considération : dosage de la teneur en résine, du soufre libre et combiné, du caoutchouc pur, des matières d'addition minérales et organiques ; parmi ces dernières on détermine principalement les carbures d'hydrogène paraffiniques et le «factice». Quand le produit est mélangé de poix, de gondron et d'asphalt, son analyse est encore bien plus compliquée. Pour l'instant il n'est pas possible de déduire avec certitude, d'après le nombre trouvé pour la résine de la matière vulcanisée, la teneur en résine du caoutchouc brut primitivement employé. Rien que par le mélange mécanique de la matière, lors de la préparation des mélanges dans le cours de la fabrication, puis en particulier par la vulcanisation, il y a des modifications dans la quantité des principes du caoutchouc solubles dans l'acétone. Et ces changements sont encore bien plus importants en présence de certaines additions.

Le procédé qui est probablement le plus répandu pour le dosage du soufre total est l'ancien procédé indiqué par HENRIQUES et pour lequel FRANK et MARCHWALD donnent la recette suivante : On arrose 1 gr. de l'échantillon moyen finement divisé avec 15-20 ccm. d'acide nitrique à poids spécifique de 1,4 et on chauffe peu-à-peu au bain-marie. On emploie une petite capsule en porcelaine d'environ 30 ccm. de capacité, qui est couverte par un verre de montre. Après l'oxydation on évapore à consistance sirupeuse, on traite à nouveau avec 10 ccm. d'acide nitrique et on évapore. La masse sirupeuse qui se forme est traitée, à chaud encore, avec un excès (environ 5 gr.) d'un mélange de 5 parties de soude et de 3 parties de salpêtre. Ensuite la petite capsule est couverte avec une deuxième de même grandeur, dont la partie intérieure est tournée vers la première et on chauffe avec précaution audessus d'une flamme basse de manière à éviter des petites détonations suivies de projections. La fusion est terminée au bout

de 1 — 1 $\frac{1}{2}$ heure. On laisse refroidir, on épuise à l'eau chaude et on filtre.

Par évaporation avec de l'acide chlorhydrique on sépare dans le liquide filtré l'acide chlorhydrique, on sépare dans le liquide filtré l'acide silicique qui avait été dissous. On reprend le résidu par l'eau, on sépare de l'acide silicique par filtration à travers un deuxième filtre, on acidule à l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Le résidu du premier filtre peut servir pour la recherche des oxydes métalliques. On dissout à l'acide dilué et on procède pour le reste d'après les règles connues de l'analyse quantitative. L'acide silicique qui reste sur le filtre après le traitement à l'acide est déterminé ensemble avec celui qui reste sur le deuxième filtre.

HINRICHSEN et MEMMLER considèrent le procédé de HENRIQUES comme inférieur à d'autres. Ils préfèrent le procédé de ROTHÉ et le procédé électrolytique :

Dans un becher de 100-150 ccm. de capacité on suspend comme anode (pôle positif) une petite corbeille en fil de platine rattachée à un fil de platine, dans laquelle se trouve la matière à étudier qui a été pesée (0,5—1 gr.). Comme cathode on se sert d'une spatule de platine. Ensuite on ajoute suffisamment d'acide nitrique pour que la petite corbeille en soit couverte. On emploie pour ce le mieux de l'acide nitrique à poids spécifique de 1,48; cependant la concentration doit être appropriée au plus ou moins de facilité d'attaque du mélange, de telle sorte que dans certains cas même l'emploi d'acide ordinaire concentré ou même dilué arrive à suffire. En général l'oxydation est d'autant plus rapide que l'acide est plus concentré. Cependant une production trop violente de la réaction, qui se fait sentir par une apparition lumineuse, est une limite à ce qu'on n'élève pas par trop la concentration de l'acide.

On électrolyse avec une tension de 6-8 volts. En général l'oxydation est terminée au bout de $\frac{1}{2}$ à 1 heure.

S'il n'y a pas de composés de plomb et s'il n'y a pas de sulfate de baryte, on évapore la solution quand l'électrolyse est terminée et on ajoute un peu de chlorure de sodium. Ce dernier sert à retenir, à l'état de sulfate, l'acide sulfurique formé lors de

l'oxydation. Le résidu sec est épuisé avec de l'acide chlorhydrique dilué, la solution filtrée est précipitée au chlorure de baryum et le sulfate de baryte est pesé.

S'il y a des composés de plomb ou de sulfate de baryte, on ajoute tout d'abord du nitrate de baryte solide afin d'avoir tout l'acide sulfurique à l'état insoluble. Quand l'électrolyse est terminée, on concentre le liquide, on dilue avec de l'eau, on filtre et on lave avec de l'eau. Le résidu qui reste sur le filtre est ensuite attaqué au carbonate alcalin, le produit fondu est épuisé à l'eau, et dans la solution aqueuse on détermine l'acide sulfurique à l'aide du chlorure de baryum.

Ce qui est particulièrement intéressant, c'est l'examen des articles en caoutchouc au point de vue de leur manière de se comporter lors de l'usage. Voici ce qu'en dit l'ouvrage de HINRICHSEN et MEMMLER :

Il y a, suivant le but spécial, des essais qui se rapportent à la résistance des articles aux actions chimiques, aux actions physiques et aux actions mécaniques.

Dans les essais chimiques il s'agit en première ligne de l'action d'acides, d'alcalis, de la vapeur d'eau, de solutions salines, p. ex., d'eau de mer, de chlore et de liquides organiques, tels que les huiles, le pétrole, etc. Dans tous les cas on procède de la façon suivante. On place dans le liquide qui entre en jeu ou bien l'échantillon finement divisé ou bien un morceau de la matière, puis l'on observe les modifications qui se produisent au bout d'un temps plus ou moins long. Dans l'action des acides, il faut particulièrement faire attention à ce qu'il n'y ait pas de dégagement de gaz par suite de la décomposition de matières de remplissage renfermant de l'acide carbonique. S'il faut des échantillons qui résistent aux alcalis, il faut qu'il n'y ait pas de factice. Il faut donc filtrer après le traitement de la matière à la solution alcaline, puis il faut aciduler à l'acide sulfurique et épuiser à l'éther, pour mettre en évidence de l'acide de «factice», qui pourrait être présent. Pour déterminer la manière de se comporter par rapport aux huiles, etc., on pèse l'échantillon avant l'essai et on détermine au bout d'un temps suffisant l'augmentation de poids qui pour de bonnes marchandises doit être aussi petite que possible.

L'examen de la manière dont se comportent les articles de

caoutchouc par rapport à des substances oxydantes est d'importance générale. Comme, dans les changements que les articles de caoutchouc subissent avec le temps sous l'influence de l'air et de la lumière, il s'agit principalement de procédés d'oxydation, l'essai indiqué peut dans certains cas, et, du moins jusqu'à un certain point, suffire comme mesure de la conservation de la matière, c. à d., on peut servir à juger de la possibilité de conservation de l'échantillon.

L'observation la plus importante serait d'exposer l'article à examiner avec un échantillon de comparaison à l'action directe des rayons du soleil, en protégeant par moitié les parties à comparer de l'action des rayons solaires et ceci à l'aide d'un fort carton. Pour des matières qui sont fortement attaquables il se forme au bout de peu de temps une peau rugueuse et la surface présente des fissures.

Comme cet essai exige relativement beaucoup de temps, et comme il dépend en outre des conditions atmosphériques, WOLFENSTEIN et WEBER ont recommandé de faire agir pendant 2 jours, à la place des rayons directs, un mélange de 20 gr. d'acétone et 60 ccm. d'eau oxygénée à 20 %. Au bout de ce temps l'échantillon est lavé à l'acétone et à l'eau, séché à 100° et pesé. Le rapport des augmentations de poids des deux matières est une mesure du degré d'oxydabilité.

Une autre forme d'essai a été décrite par DITMAR; il traite l'échantillon pendant 2 jours $\frac{1}{2}$ et à 100° avec de l'oxygène. Ici les échantillons se trouvent dans des tubes en verre qui sont disposés à l'intérieur de tubes en cuivre. Ces derniers sont dans un bain-marie de construction spéciale. Les tubes en verre peuvent en outre être raréfiés de telle sorte que les échantillons arrivent à être desséchés même en très peu de temps. Quand l'essai est terminé, on détermine la quantité de caoutchouc absorbé par l'augmentation en poids de l'échantillon.

Si de telles oxydations peuvent certainement être de valeur, dans certaines circonstances, pour la comparaison des articles en caoutchouc, il faut cependant des essais infiniment plus complets que jusqu'à présent pour pouvoir prétendre avec certitude que les essais d'oxydation concordent en effet avec les conditions de l'emmagasinage prolongé du caoutchouc. Dans la station royale

d'essai des matériaux on a donc commencé (simultainement avec les essais mécaniques) à faire aussi sur une large base l'étude de la manière de se comporter avec le temps; cela montrera jusqu'à quel point le vieillissement artificiel peut servir de mesure pour les modifications dans l'emmagasinage du caoutchouc.

Parmi les essais physiques d'articles en caoutchouc techniques il faut encore mentionner la manière de se comporter de l'échantillon à la chaleur sèche et humide. Suivant ce qui a été proposé par LOBRY DE BRUYNS, la matière ne doit pas modifier ses propriétés en chauffant pendant 2 heures dans l'étuve à 135°, ou en traitant pendant 4 heures à la vapeur d'eau surchauffée à 170°.

Pour des articles en caoutchouc terminés il y a, entre autres, les essais suivants qui sont considérés: les câbles sont examinés au point de vue de leur résistance à la pénétration électrique, les matières imperméables au point de vue de la perméabilité à l'eau et les tissus de ballons au point de vue de leur perméabilité aux gaz.

Hydrologia minero-medicinal portugêsa

(NOTAS DUMA EXCURSÃO D'ESTUDO)

POR

Antonio Augusto Mendes Corrêa

A notavel dedicação profissional do lente de clinica medica da Faculdade de Medicina do Porto, snr. DR. THIAGO D'ALMEIDA, manifestou-se mais uma vez exuberantemente no final do anno lectivo de 1910-1911 com uma excursão dos noveis medicos do curso que S. Ex.^a nesse anno regeu, a algumas das estancias hydromineraes do norte do paiz. A utilidade pratica d'essa digressão d'estudo não necessita ser encarecida, tão evidente ella se affigura a todos os espiritos, mesmo aos de leigos. Registemos, porém, nestas paginas, não todos os detalhes narrativos do passeio—porque essa missão cabe ao nosso collega AMERICO PIRES DE LIMA, que na *Gazeta dos Hospitaes do Porto*, está publicando uma série d'artigos a tal respeito—mas apenas algumas das impressões pessoases que a excursão nos suggeriu e que condensaremos em poucos periodos. Poremos de parte minuciosas refe-

rencias ás indicações therapeuticas das aguas e installações hydro-medicinaes. Esse ponto que constituiu sem duvida a parte mais importante do objecto da excursão, que visava principalmente, como era natural, a pratica clinica, encontrou largo e cabido desenvolvimento nos artigos referidos. Um assumpto merecerá especial attenção neste rapido bosquejo descriptivo: a parte chimica do estudo realisado.

A primeira parte da excursão abrangeu as importantes estancias do Gerez e de Caldellas. Um imprevisto acontecimento nos não permittiu acompanhar os nossos collegas nessa interessante visita, a que não faremos porisso mais do que esta méra referencia, porque não nos agrada descrever atravez de narrações alheias o que não vimos.

Fômos mais felizes quando se realisou a digressão a Vizella e ás Taypas, porque nos foi então permittido tomar parte nella.

Na primeira d'estas installações thermaes, á qual todos os annos afflue uma grande quantidade de doentes, colhemos uma boa impressão de conjuncto, graças á disposição do estabelecimento, á constatação dos resultados therapeuticos colhidos e aos ensinamentos ministrados pela palavra facil e correntia do DR. ABILIO TORRES, medico da Empreza. A captação do volumoso caudal das varias fontes é bem feita, assim como a canalisação distribuidora para as varias salas do estabelecimento. Este encontra-se montado de fórma a bem servir a numerosa clientella que alli concorre. Tem serviço de varias classes no balneario, onde se dão banhos d'immersão, duches, banhos de lama, banhos de pernas e de pés, irrigações nasaes e auriculares, pulverisações, gargarejos, etc.

A especialisação therapeutica d'estas aguas é o tratamento do rheumatismo e da syphilis, referindo ainda o snr. DR. ABILIO TORRES outras indicações therapeuticas de menor vulto.

O local da estancia é ameno, salientando-se o Parque, collocado á beira do Rio Vizella, pela belleza da sua vegetação e arranjo dos seus canteiros floridos. Os hoteis são bons. No Sul-Americano, onde nos foi dada distincta acolhida, encontrámos excellentes commodos.

Estas aguas, segundo a classificação usual, são hyperthermaes, hyposalinas, carbonatadas sodicas, sulfureas e siliciosas.

Na sua distincta lição ao nosso curso, fez o illustre medico da empreza referencia especial ás características chemicas d'estas aguas, comparando-as com as d'outras similares. Pela analyse do snr. SANTOS E SILVA, em 1888, as aguas quentes de Vizella tem uma percentagem de cerca de 9,78 mgr. d'enxofre por 1000 gr. d'agua. É distribuido esse enxofre por 0,00960 de sulfato de potassio, 0,01875 de sulfato de sodio e 0,00922 de sulfureto de sodio.

Encontra-se o snr. DR. ABILIO TORRES na disposição de mandar fazer um estudo das propriedades radioactivas d'estas aguas, porque nesse estudo espera encontrar explicação de certos resultados da sua applicação clinica.

É um capitulo esse, que aos medicos hydrologistas, que desejam imprimir um cunho verdadeiramente scientifico aos seus trabalhos, nunca deve passar despercebido e cumpre explorar porque alli se encontrará talvez em muitos casos razão explicativa de certas vantagens therapeuticas que o conhecimento das mais características physicas e chemicas das aguas não basta sempre para dar. Lá fóra, esses estudos tem tomado grande incremento. Nas *confervas* das aguas de Neris e de Evaux constatou-se já ha muito o seu poder radioactivo (1), como de resto o mesmo se tem feito com outras aguas minero-medicinaes.

*

Ameno jardim em pleno coração do Minho, revestida de vegetação luxuriante e collocada num formoso circuito natural de que o poetico Ave e alguns montes constituem os limites, a estancia das Taypas foi, na nossa segunda excursão, o ponto para onde nos dirigimos depois da visita a Vizella. Não permite o character da narrativa que estamos traçando de corrida, entrar em considerações d'ordem litteraria e artistica sobre o encanto do aprazivel logar das Taypas. Se essa concessão nos fosse feita, crê-

(1) TENREIRO SARZEDAS - *Aguas mineraes*, p. 237.

mos bem que a belleza d'esse recanto da formosa provincia portugueza, evidenciada por exemplo num passeio á Insua, daria á nossa apagada penna inspiração miraculosa para algumas linhas d'enlevado pantheismo. Mas a nossa situação de modestos chronicistas de sciencia positiva põe um dique insuperavel á imaginação litteraria e aos devaneios estheticos.

O novo estabelecimento hydrotherapico das Taypas, ha pouco inaugurado, é pequeno — embora sufficiente para affluencia de acquistas — mas duma elegancia, hygiene e disposição geral, que causam a melhor impressão no visitante. O caudal não é tão grande como o de Vizella. A captagem é bem feita. O serviço no balneario, de primeira ordem. Ha banhos d'immersão, duches, *buvettes*, etc.

As indicações therapeuticas principaes são as doenças de pelle. A proposito deste ponto obsequiosamente forneceu o distincto medico da Empreza, snr. DR. ALBERTO DE FARIA interessantes pormenores.

Estas agua ssão hypothermaes (28° a 32° C.), hyosalinas, bicarbonatadas sodicas, sulfureas e siliciosas.

A analyse chimica, feita pelo snr. Prof. FERREIRA DA SILVA deu, na nascente da Bica, 0,01455 gr. de sulfureto de sodio por litro e o grau sulphydrometrico no logar da captagem, de 0°,15.

É interessante confrontar estas aguas com as de Vizella, tanto nas suas caracteristicas como nas suas applicações.

*

Regressámos ao Porto e com os actos de clinica medica encerravamos os nossos exames na Faculdade. Faltavam apenas as theses. O DR. THIAGO D'ALMEIDA não deixara de ser entretanto o nosso dilecto professor, apezar de concluida a sua missão official. A estima e consideração que todos lhe votavamos evidenciou-se na terceira digressão d'estudo, realisada já depois de encerrados os trabalhos do nosso 5.º anno medico. Raro terá havido tão notavel confraternisação entre professor e discipulos, e gostoso é registar a maneira como continuaram seguindo os trabalhos. O Prof. THIAGO D'ALMEIDA não deixara de ser o nosso mestre e as nossas relações com elle proseguiram no mesmo pé

de rasoavel disciplina e mutua amisade, já existentes desde os primeiros dias de frequencia da sua cadeira.

A terceira excursão incidiu em primeiro logar sobre as Pedras Salgadas. Após uma bella viagem á beira Douro e, em seguida, em plena provincia trasmontana, fômos parar á formosa estancia, onde galharda acolhida a direção da Companhia nos fez, conquistando jus irrecusavel á nossa sincera gratidão.

Todos sabem como é grande o encanto natural das Pedras Salgadas, e como a estancia tem experimentado nos ultimos annos um importante desenvolvimento, graças ao esforço perseverante das administrações da companhia exploradora. Ha alli bons hoteis, casino e um formoso parque. Os divertimentos são sem numero e os arredores prestam-se para deliciosos passeios. Este facto tem valor, pois não é inutil que os acquistas ao seu tratamento hydrologico accrescentem outro tratamento, que tenha por intuito tonificar-lhes o espirito e insufflar-lhes forças e energias nos seus organismos depauperados geralmente pelo trabalho aturado de muitos mêses nos pontos d'onde veem buscar allivio e calma n'aquella estação de veraneio e de hydrotherapia.

Nas varias nascentes da estancia fornecem-se as aguas aos consumidores em *buvettes*, munidos de reservatorios de vidro, destinados ao aproveitamento da maior quantidade possivel de gaz carbonico. As obras de captação, recentemente feitas, augmentaram o caudal e, segundo as analyses realisadas no anno corrente pelo snr. CHARLES LEPIERRE, modificaram tambem para melhor a composição chimica das aguas.

O estabelecimento é hygienico, elegante e espaçoso, e tem installações para banhos d'immersão, duches e mechanotherapia. Os banhos são geralmente mixtos, isto é, d'agua mineral com agua commum.

As indicações therapeuticas das aguas das Pedras, segundo nos foi explicado pelos snrs. DRS. ANCIÃES PROENÇA, administrador da Companhia, e ADOLPHO CRUZ, medico da mesma, são as seguintes: Doenças gastro-intestinaes, doenças da bexiga e rins, arthritismo e diabetes, e doenças de pelle. Nas dyspepsias, sobretudo nas hyposthenicas, os resultados obtidos são excellentes. Ha contraindicação d'estas aguas nas ulceras d'estomago e duodeno. Após a cicatrização, porem, a sua indicação é recommendada.

As aguas são frias, mesosalinas, bicarbonatadas-sodicas, lithinadas, gazo-carbonicas. O seu sabor é vivo e esplendido.

Já foram feitas a estas aguas diversas analyses chimicas, que mostram como é grande a sua mineralisação, especialmente em saes alcalinos. A quantidade de gaz carbonico é elevada.

As recentes obras de captação, como já dissemos, melhoraram a composição das aguas, segundo as analyses ultimamente feitas nas nascentes *Grande Alcalina* e *Penedo*.

Estas analyses referem-se á composição elementar por iões. O analysta encontrou, como elementos raros, o antimonio, o zinco, o cobre, etc.

Tambem já foi feita a investigação da sua radio-actividade sendo-lhes reconhecido um grande poder radio-activo, o que é muito importante. O assumpto continua, porem, em estudo.

Não podia ser melhor a impressão que a estancia das Pedras Salgadas em todos nós causou. Não sabemos o que encarecer, se a bizzaria do acolhimento que tivemos, se o valor das aguas e das installações, se emfim o pittoresco inexcédível do local.

*

Num dos dias da nossa grata permanencia nas Pedras fomos a Vidago, estancia importante, que não poderíamos de forma alguma deixar de visitar. A curta viagem no caminho de ferro poz-nos bem em frente d'alguns dos mais grandiosos panoramas trasmontanos. Em Vidago, *terminus* da linha ferrea, logo defrontámos, sahindo da gare, com o monumental e luxuoso *Vidago-Palace*, de construcção recente, um admiravel hotel, que não tem decerto, mesmo no estrangeiro, muitos similares.

As installações hydrotherapicas são excellentes. Visitámos os pavilhões das nascentes *Vidago* e *Vidago n.º 2*, e de regresso ás Pedras em automoveis da Empresa de Vidago visitámos igualmente a fonte de *Sabroso*, que tem uma bella installação. As offinas d'engarrafamento, estufas de desinfeção, dependencias do hotel, parque, etc., são tambem á altura do resto, que é magnifico. Está em projecto um balneario esplendido.

As aguas são indicadas para doenças do apparelho digestivo, doenças de pelle, rheumatismo, etc. Sobre o assumpto fez no salão

do *Palace Vidago* uma distincta conferencia o illustre medico da Empresa, snr. DR. AZEREDO D'ANTAS. Decerto a ella se referirá largamente nos seus artigos o meu collega PIRES DE LIMA.

Estas aguas, menos as de *Vidago n.º 2*, são frias, hyposalinas, bicarbonatadas sodicas, lithicas, e arsenicaes.

As aguas da nascente *Vidago* são no genero as mais mineralisadas do paiz. Seguem-se-lhes, em mineralisação, segundo a analyse feita pelo snr. Prof. FERREIRA DA SILVA, as de *Vidago n.º 2*, recentemente captadas. Vêm no fim da serie as de *Sabroso*, que são de composição muito analoga ás das Pedras Salgadas. Estas ultimas, entretanto, teem maior quantidade d'acido carbonico livre.

As nascentes de *Vidago* e *Vidago n.º 2* têm notaveis applicações medicinaes. A agua de *Sabroso* é uma excellente agua de mêsa.

Tambem já foi feita a investigação do poder radioactivo das aguas de *Vidago*.

Esta estancia deixou no nosso espirito excellentes impressões, que gostosamente registamos.

*

Seguiu-se na peregrinação scientifica a visita ás aguas sulfurosas da Torre (Entre-os-Rios). Desembarcados do comboio na estação de Cette foram os excursionistas em *char-á-bancs* e *landaus* para a pittoresca estancia, atravez duma região que tem indubitavelmente encantos.

Bizarro foi o acolhimento que o snr. RAMOS, gerente da empresa acquista, e o snr. DR. ALBINO BAPTISTA, medico da estancia e um dos mais distinctos entre os nossos medicos hydrologistas, nos fizeram. Não podia ser mais interessante e fertil em ensinamentos uteis a conferencia, que o illustre clinico realisou na nossa presença depois duma visita ás nascentes e ao estabelecimento balnear.

As nascentes d'Entre-os-Rios são cinco, mas a mais importante d'ellas é a da Torre propriamente dita. As suas aguas são frias, hyposalinas, sulfurosas, sodicas, carbonatadas e chloretadas. Entre as suas indicações therapeuticas sobresahe as doenças das vias respiratorias e o arthritismo.

A estancia tem dois esplendidos hotéis, um formoso parque e bellos passeios. O seu clima é de media attitude, porque ella se encontra collocada a 200 metros acima do nivel do mar, num planalto cercado, por todos os lados, de montanhas e visinho da confluencia dos rios Tamega e Douro.

O estabelecimento tem excellentes installações para banhos d'immersao, duches, inhalações, gargarejos, banhos de lama, pulverisações, etc. Conta, alem d'isso, com um serviço de massagens e gymnastica sueca, dirigido por um mecanotherapeuta habil. Alli vimos tentar-se por massagens e exercicios gymnasticos, o *redressement* de curvaturas anômalas da columna vertebral e caixa thoracica em creanças rachiticas e deformadas na sua ossatura.

Junto das nascentes ha *buvettes*, sendo a da *Torre* a mais concorrida. As aguas d'esta estancia medicinal foram analysadas chimicamente pelo snr. Prof. FERREIRA DA SILVA, e bacteriologicamente pelo snr. Prof. ALBERTO D'AGUIAR. O distincto medico da empreza, desejando acompanhar a sua conferencia de demonstrações praticas de real valor, não se limitou a apresentar as analyses feitas, antes confiou a um tecnico indicado pelo snr. Prof. FERREIRA DA SILVA a incumbencia de realizar perante os excursionistas o ensaio de sulfuração.

Esses ensaios foram realizados pelo methodo de DUPASQUIER modificado, usando dum soluto centinormal de iodo sublimado e puro, servindo de indicador o cosimento de amido e utilizando o chloreto de bario para neutralisar a alcalinidade da agua.

Em um frasco de litro deitaram-se 5. c³ de cosimento de amido, egual volume de soluto de chloreto de bario e o volume de 85 cm³ de iodo centinormal, medido por meio duma bureta. Juntaram-se depois 500 c³ de agua, rigorosamente medidos no local da nascente, ficando o liquido azul, devido ao excesso de iodo. Esse excesso foi determinado pela addição de um soluto equivalente de hyposulfito de sodio centinormal, até desappareção da cor azul; para isso foram consumidos 4,7 c³ de hyposulfito. De modo que a quantidade de iodo centinormal absorvida pelos 500 c³ de agua, foi 80,3 c³. Como a cada cent. cubico de iodo centinormal correspondem 0,0003898 gr. de sulfureto de sodio, a sulfuração da agua da nascente da Torre, expressa em sulfureto de sodio referida a 1 litro será: $160,6 \times 0,0003898 = 0,06260186$ gr.

*

As aguas de S. Vicente, visinhas das anteriores e situadas perto da estrada de Cette á Torre, foram as por ultimo visitadas na excursão. Bella acolhida lá tivemos de parte da empresa, representada pelo seu distincto clinico, snr. DR. JOSÉ BARBOSA, e nessa acolhida imprimiram uma nota alacre e vivace as damas acquistas, rasgando, com as flôres e amabilidades de que cobriram os excursionistas, um verdadeiro oasis de frescura e encanto na aridez relativa do estudo, a que elles se haviam entregado com afinco para louvar.

Da antiguidade da estancia, tão bem estudada pelo snr. DR. JOSÉ FORTES, não fallaremos, nem acompanharemos o DR. BARBOSA nas suas explicações perante as curiosas ruinas do velho balneario romano, alli existente.

As indicações therapeuticas d'estas aguas são sobretudoo das doenças de vias respiratorias e o arthritismo. O snr. DR. BARBOSA, como na Torre antes o fizera o snr. DR. BAPTISTA, citou varios casos de cura d'outras doenças, como doenças cutaneas, mas não insistiu no facto, affirmando o seu sadio criterio de que é preferivel para o bom nome da hydrologia medica portuguesa e proveito dos doentes, a maior especialisação therapeutica possivel de cada estancia.

As aguas são hypothermaes, hyposalinas, sulfurosas, chlore-tadas e carbonatadas sodicas.

Os hoteis são bons e o estabelecimento balnear está excel-lentemente installado, não lhe faltando o menor detalhe para a applicação therapeutica das famosas aguas.

As analyses chimicas e bacteriologica d'estas foi feita em 1905 pelo snr. CHARLES LEPIERRE, que publicou uma interessante monographia sobre o assumpto. Por essas analyses se concluiu que as aguas são bacteriologicamente purissimas e contêm uma elevada sulfuração, relativamente ás aguas congeneres. Os seus elementos mineralisadores são quasi identicos aos das aguas da Torre, e entre elles ha substancias raras como o lithio (600 mgr. por metro cubico) alumínio (540 mgr.), magnesio (330 mgr.), acido nitrico (310 mgr.), acido phosphorico (250 mgr.), arsenio (50 mgr.), manganez (10 mgr.), cobre (2 mgr.), antimonio (0,5

mgr.) chumbo (0,3 mgr.), zinco (0,2 mgr.), prata (0,05 mgr.), uranio (0,01 mgr.) e algumas materias organicas.

O snr. LEPIERRE analysou tambem as lamas de S. Vicente, e do conhecimento da sua flora microscopica e mineralisação concluiu occuparem ellas um logar primacial entre as lamas das estancias sulfureas portuguezas.

*

Com a visita a S. Vicente se encerrou a excursão. O regresso ao Porto fez-se sob uma impressão de verdadeiro conforto para o nosso patriotismo. É que na realidade poucos «senões» um critico em demasia rigoroso poderá pôr á maneira como nas estancias citadas se faz a exploração medicinal das suas aguas. Do conhecimento das varias analyses chimicas realizadas a essas aguas nos foi tambem possivel inferir que muito tem progredido a sciencia chimica portugueza e em resultados praticos d'incontestavel utilidade se tem affirmado esses progressos.

Ainda bem. Que estas notas desprezenciosas de méra reportagem scientifica, elaboradas sobre o joelho, sirvam ao menos para accentuar a nossa congratulação pelo que vimos.

A relação $\frac{\text{alcohol}}{\text{extracto}}$ nos vinhos portuguezes

(Resposta a uma consulta do Director do Laboratorio aduaneiro de Cette)

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

Publicamos a seguir os dois documentos seguintes, referentes á apreciação dos vinhos portuguezes, segundo a relação do alcohol para o extracto secco.

Como se vê da resposta dada ao Director do Laboratorio da Alfandega de Cette, entendemos que não póde, sem restricções, adoptar-se para tal fim o mesmo limite que é adoptado officialmente em França.