



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



I Anno - n.º 1

1950



Órgão da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

SÉRIE IV — ANO I — JANEIRO A MARÇO — 1950 — N.º 1

Editor : PROF. ABÍLIO BARREIRO — Administrador : DR. C. CASTRO FERNANDES

SUMÁRIO

EDITORIAL — Origens da Revista e da S. P. Q. F. — A. B.

DOSEAMENTOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS — PROF. A. PEREIRA FORJAZ.
UM NOVO MÉTODO GRAVIMÉTRICO DE DOSEAMENTO DE ESTANHO — R. GUEDES DE CARVALHO.

LE POINT DE VUE DOCTRINAL DANS LES RECHERCHES THEORIQUES SUR LES CIMENTS (conferência) par PROF. HENRI LAFUMA.

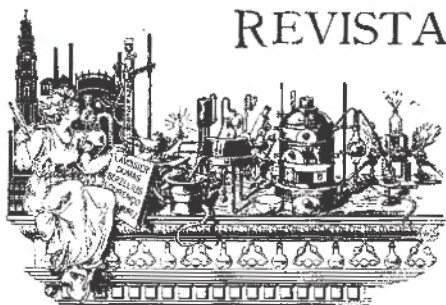
RECENTES PROGRESSOS NO TRATAMENTO DE COUROS (resumo da conferência) por R. E. HUNNAM.

INFORMAÇÕES:

- Revista das Revistas.
- Biblioteca.
- Actas das Sessões.
- Relatório e Contas.

Dirigir toda a **correspondência** destinada: à **Redacção** ao Prof. Abílio Barreiro, à **Administração**, incluindo as importâncias das assinaturas, ao Dr. Castro Fernandes.

LABORATÓRIO FERREIRA DA SILVA — FACULDADE DE CIÊNCIAS
P O R T O



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

IV SÉRIE — I ANO — 1950
(VOL. XXXIII DA COLECCÃO)

Editorial

No último quartel do século passado, um facto culminante que levantou uma grande esperança destinada a um golpe rude e imprevisito, assinala a história da química portuguesa: a criação do Laboratório Químico Municipal do Porto, por iniciativa, em 1881, do glorioso Presidente, o Dr. CORREIA DE BARROS. donde resultou, em 1905, a fundação da Revista de Química Pura e Aplicada, pelo Prof. FERREIRA DA SILVA e seus auxiliares do L. Q. M., Prof. A. AGUIAR e J. P. SALGADO, e, em 1911, a fundação da Sociedade Química Portuguesa, por FERREIRA DA SILVA.

O L. Q. M. P., sob os moldes do de Paris, destinava-se a «precar o consumidor contra a fraude». E o Prof. FERREIRA DA SILVA, em 1882, assumiu a sua direcção na «esperança de que ao novo laboratório seriam facultados, com alguma largueza, os recursos materiais e os meios de estudo indispensáveis para realizar trabalhos de algum valor, e que ainda faltavam nos laboratórios das escolas oficiais, onde os locais eram insuficientes e as dotações e pessoal insignificantes».

Que as Câmaras, até à de 1907, corresponderam a esta expectativa, integrando-se completamente no elevado pensamento do Director, provam-no a largueza com que foram subsidiados os trabalhos preliminares, incluindo a viagem do indigitado Director a Paris, em comissão da Câmara, em Setembro de 1883 e a actividade do laboratório nos 23 anos, de 1884 a 1907, em que esteve aberto.

Durante este período, desempenhando brilhantemente a sua missão, foi «um centro de consulta e de propaganda científica para onde convergiram as atenções dos cientistas nacionais e estrangeiros, pela justeza e rigor das suas apreciações»; «foi uma verdadeira escola de química,

onde praticaram, apaixonando-se por esses estudos, modificando e orientando a sua vida profissional, vários cultores das ciências químicas».

A Revista de Química Pura e Aplicada, aparecendo em 1905 nesse centro científico, nessa escola prática de labor apaixonado, pretendia, no seu primeiro programa, «arquivar o que já produzem os nossos laboratórios, orientar os que trabalham, nos progressos incessantemente realizados e de que dão conta as publicações congêneres estrangeiras, publicar artigos de explanação científica doutrinária ou experimental que possam ser de utilidade aos alunos de química geral e especial e aos que desejam ficar ao corrente dos progressos mais notáveis das ciências químicas».

A este apelo acorreram logo, de Lisboa, Porto e Coimbra, como colaboradores principais, inscritos nas capas dos primeiros números, os Profs. Conselheiro ACHILES MACHADO, Dr. ÁLVARO BASTO, CHARLES LEPIERRE, EDUARDO BURNAY, HUGO MASTBAUM, Conselheiro JOSÉ DIOGO ARROIO, JOSÉ DA PONTE E SOUSA, LUÍS REBELO DA SILVA, RODRIGUES DINIS, SANTOS E SILVA, Dr. SOUSA GOMES e Conselheiro VIRGÍLIO MACHADO.

No ano de 1907, prevendo ou sabendo o cataclismo da extinção que se preparava, FERREIRA DA SILVA fez transcrever, no lugar de honra do primeiro número da Revista, — e com a nota de que essas considerações se applicavam «mais ainda a Portugal do que à nação nossa vizinha» —, um artigo do professor de química biológica da Universidade de Madrid, JOSÉ R. CARRACIDO, sobre o «estado actual das ciências físico-químicas em Espanha», publicado num jornal da capital espanhola, e que começa por este período: «É um facto infelizmente notório a separação da nossa Pátria de todo o trabalho realizado pela Europa desde o século XVII, para conhecer, applicando o método experimental, as condições em que se realizam os processos da Natureza; e, perante o prolongamento da separação, há lugar a crer-se na incapacidade dos espanhóis em se submeterem à severa disciplina da vida do laboratório».

Mas o aviso de CARRACIDO, que FERREIRA DA SILVA trazia, de nada serviu entre nós, a onda de hostilidades continuava a levantar-se em Portugal, e aquele padrão glorioso do vereador esquecido, Dr. CORREIA DE BARROS, em que se tinha elevado, deslumbrante, na Europa, um sábio químico português e outros se preparavam, foi-se abaixo nesse mesmo ano porque diz o relator da proposta da extinção, com data de 25 de Abril de 1907, «a Câmara Municipal do Porto era a única do Reino que mantinha Laboratório químico» e, com exclamação, «cerca de 30 p. c. das análises

foram para estudos químicos!». E assim, o primeiro laboratório Municipal do País que, para aperfeiçoamento das suas funções, se tornou também uma escola, não pôde servir de exemplo e modelo a outros: extinguiu-se por ser o primeiro e por ser uma escola!

Os centros culturais, «as associações agrícolas, comerciais e científicas do País, a imprensa científica nacional e estrangeira e muitos químicos e professores eminentes» protestaram a sua estranheza perante tal medida, mas o facto consumou-se.

Com a extinção do Laboratório Municipal, por deliberação camarária de 25-IV e 2-V de 1907, confirmada em 1910 pela extinção do cargo de Director, encerra-se o período áureo da química aplicada em Portugal, e termina verdadeiramente a carreira de investigador químico de FERREIRA DA SILVA.

Di-lo ele mesmo no prefácio do livro A Questão do Laboratório Municipal de Química do Porto, por estes termos: «...a verdade toda é que, sem a existência do L. M. e sem os elementos de trabalho que ele proporcionara, não teriam sido prestados esses serviços (refere-se à «notável folha de serviços», que, em descargo de consciência, lhe foi atribuída por alguns), nem a actividade de quem o dirigia teria sido encaminhada para os assuntos da química aplicada, de cujo estudo resultou proveito para os interesses da Ciência e do País».

Di-lo o seu discípulo dilecto, Prof. de Medicina, Dr. ALBERTO DE AGUIAR, por estas palavras: «em pleno período de glória, mais para o País do que para ele, lhe cortaram os meios de acção, extinguindo o L. Q. M., seu baluarte científico, testemunha e factor das suas glórias»; «a extinção do laboratório, inutilizando a sua energia, foi o germe da doença que o vitimou».

Di-lo o seu inseparável e dedicado auxiliar Prof. J. P. SALGADO: «A partir dessa época (da extinção do Laboratório), porém, começou em decadência física, apesar da sua grande robustez...».

Confirma-o, finalmente, dum maneira irrefutável, a Revista de Química Pura e Aplicada, de que FERREIRA DA SILVA foi «colaborador dominante e muitas vezes único».

Desde a sua origem, a vida da Revista de Química, com as suas esperanças e os seus desenganos, tem sido a vida dos nossos laboratórios,

e, como consequência, a vida dos nossos químicos. A primeira e a segunda séries, que vão até 1920, são a vida científica de FERREIRA DA SILVA, ajudado pelos seus auxiliares do L. Q. M.; a terceira série é o esforço dominante do Prof. ALBERTO DE ACUIAR e termina com a perda da sua actividade física em 1942.

De 1905 a 1907 a Revista é mensal e os volumes anuais, excedendo 500 páginas, são preenchidos com mais de metade dos trabalhos originais, por FERREIRA DA SILVA e seus auxiliares. Predominam entre os outros colaboradores H. MASTBAUM, REBELO DA SILVA e AQUILES MACHADO, que todos tinham a superintendência de laboratórios. É escusado dizer que os colaboradores que a não tinham, nunca tiveram nem podiam ter colaboração efectiva, visto que a boa vontade nunca podia suprir a falta de meios de trabalho.

Desde 1907, que foi o ano da extinção, o número de volumes e de páginas anuais da Revista torna-se menor, e a actividade de FERREIRA DA SILVA, embora predominante, sem meios de trabalho e absorvido na defesa do Laboratório Químico Municipal, vai diminuindo.

*

* *

Perdidas todas as esperanças de salvar da «bancarrota a riqueza científica que acumulava no L. Q. M. e não podendo conquistar outras», FERREIRA DA SILVA larga um pouco de mão a química aplicada a que se votara e concentra-se apaixonadamente no ensino, arroteando a seara intelectual da Pátria e pondo ao sol as raízes das ervas daninhas que a esterilizavam, na Oração Inaugural da Universidade do Porto, do ano de 1911-12; ao mesmo tempo que prepara o manifesto público iniludível da colheita científica de cada mês e de cada ano, pela organização da Sociedade de Química Portuguesa, com as suas sessões científicas mensais e a responsabilidade colectiva dum boletim, a Revista de Química Pura e Aplicada, até ao seu órgão pessoal.

Na Oração de Sapiência, com o título A importância e a dignidade da ciência e as exigências da cultura científica, pronunciada a 1 de Dezembro de 1911, FERREIRA DA SILVA, depois duma apologia admirável à ciência do «mundo material», começa por esta frase, que lembra a de

CARRACIDO já transcrita, em relação à Espanha: «e porque a importância e dignidade das ciências são tamanhas, causa estranheza e é motivo de pesar, consignar o facto da quase ausência de nomes portugueses no livro de honra onde se inscrevem os investigadores das leis naturais». Prova que isto não resulta da raça nem do clima, juntando às razões de CARRACIDO, muitas outras e, depois de mostrar a insuficiência, em pessoal e material, dos nossos laboratórios de ensino, FERREIRA DA SILVA diz: «No meio dos embaraços e dificuldades do trabalho experimental, é esta (situação de não precisar de laboratórios) uma situação privilegiada, que é para invejar ao nosso eminente Reitor, Dr. GOMES TEIXEIRA, e aos seus colegas das matemáticas puras». Lembra as palavras do químico LOUIS HENRI, à memória do matemático LOUIS FILIPE GILBERT, que me apraz também transcrever: «no meio das dificuldades e dos embaraços do trabalho experimental, tenho muitas vezes invejado a sorte dos professores de matemáticas. Desembaraçados de toda a ligação material, livres como o ar, eles são perfeitamente autónomos, nenhum obstáculo exterior vem entrar o voo dos seus pensamentos, nem deter-lhes a realização».

Ao mesmo tempo FERREIRA DA SILVA organizou a Sociedade Química Portuguesa, que tomou por sede a capital, adoptou como boletim e levou para lá esta Revista, durante os anos de 1912 e 1913, «talvez à procura de condições económicas mais favoráveis». Desde então a colaboração de FERREIRA DA SILVA quase se restringe a notas bibliográficas, homenagens e notas científicas que são ecos saudosos dos tempos do L. Q. M.

Em 1914 a Revista regressa ao Porto, centro da região mais populosa e mais industrial do País, embora sejam ainda de Lisboa, CARDOSO PEREIRA e H. MASTBAUM, os colaboradores mais assíduos.

O triunfo pessoal de F. S., em 1916, com a guarda do material do L. Q. M. P., dada pela Câmara ao Laboratório Químico da Faculdade de Ciências de que era director e a reintegração no lugar de Director do extinto Laboratório por sentença do S. T. A., confirmada por Decreto de 23 de Setembro de 1916, assinado por BERNARDINO MACHADO, não detiveram a sua queda orgânica irremediável.

Nos quatro anos seguintes os seus artigos incidiram quase todos sobre trabalhos efectuados no tempo do L. Q. M. P., em 1892 e 93.

Depois de 1920 a Revista ficou suspensa e FERREIRA DA SILVA sucumbia em 1923.

O Laboratório de Análises da Faculdade de Ciências, em cujas caves repousam os restos do Laboratório Químico Municipal, a sua melhor obra, como as ossadas de um herói nas criptas dum mausoléu, receberam o nome de FERREIRA DA SILVA e num corredor ou galeria imprópria, a que não puderam ainda ser dados os cuidados necessários, está a sua rica biblioteca tornada cada vez mais antiquada, sem a renovação e a actualização indispensáveis.

Durante a sua vida, colectividades e individualidades nacionais e estrangeiras cobriram-no de homenagens, com títulos, condecorações e outras honrarias, terminando com um busto em bronze no Laboratório do seu nome e, mais tarde, um monumento na sua terra natal. Mas, quanto não gozaria ele melhor a vida e não seriam mais felizes ele, a Família e, sobretudo, a Pátria, se, ainda que sequestrado numa obscuridade convencional, o tivessem deixado trabalhar em sossego e fazer prosperar ainda mais um laboratório bem apetrechado, como foi o L. Q. M. do Porto, conforme as aspirações do seu espírito?

É a justiça deste sentimento humano e puro que cumpre restituir à memória do nosso mais ilustre químico, cuja vida foi uma lição formidável de verdade, não ainda entendida entre nós, tão vizinhos da Espanha, onde o simples aviso de CARRACIDO foi logo atentamente ouvido e praticamente considerado, como recorda, com sentida mágoa, o Prof. Doutor ÁLVARO BASTO, no seu discurso de homenagem a FERREIRA DA SILVA, em 1922: «Demais, é bom repetir, a investigação científica desinteressada exige condições materiais que o Estado não tem procurado proporcionar e cuja falta tanta esperança tem esterilizado. Bom seria que, a este respeito, se meditassem os exemplos da nossa vizinha Espanha...».

*

* *

No meio deste vazio asfixiante, desta surdez impenetrável, o Prof. Doutor ALBERTO DE AGUIAR, filho espiritual do L. Q. M., e também, desde 1905, experimentado no seu notável Laboratório particular e, desde 1916, na respectiva Revista de Semeótica Laboratorial, «discípulo dilecto», que, em numerosos trabalhos, foi colaborador de FERREIRA DA SILVA, recobrando nova esperança no prestígio da própria escola, retoma

a Revista com uma terceira série, e, para congregar esforços, aponta o exemplo do Mestre. Teve então a primeira ilusão: ALBERTO DE AGUIAR não reparou que apontava um gigante prostrado, com a derrota bem desenhada pelo estatuário naquela fisionomia profundamente perscrutadora do seu busto de bronze, em que, através duma paz de consciência que exprime o triunfo subjectivo da sua vida, há a observação atenta do contraste entre a incompreensão daninha que lhe tinha cortado cruelmente a vida científica e esmagado a vida física e a apoteose que o vai envolvendo, quase a arrancar-lhe dos lábios as palavras do Crucificado: «Perdoai-lhes, Senhor, eles não sabem o que fazem!»

Para quem quer ter uma vida feliz e triunfante, e todos nós a desejamos, o exemplo não colhia e a desilusão não se fez esperar, com a suspensão forçada da Revista em 1926 e 27.

Em 1926 a Sociedade é reorganizada com o nome de Sociedade Portuguesa de Química e Física. E o Ministro da Instrução, SANTOS SILVA, concede o subsídio de 4 contos para o ano de 1926-27. Mas a Direcção já reconhece que «as condições não melhoraram nem no ponto de vista material nem no ponto de vista científico. Pelo contrário, além das perdas irreparáveis de FERREIRA DA SILVA e ÁLVARO BASTO, é cada vez maior o depauperamento dos nossos laboratórios...». E isto explica que o ritmo da colaboração na Revista, logo em 1930, começa a diminuir para três, dois e um fascículo por ano.

Em 1934 o Núcleo de Lisboa, — que sempre tem zelado perseverantemente a regularidade da Revista, sentindo a persistência obstinada das causas que a perturbam, em contraste com as revistas estrangeiras, congêneres, — delegou numa comissão de catedráticos de química e física a representação às Instâncias Superiores para a supressão urgente destas causas, pelo melhor apetrechamento dos laboratórios de ensino: «os nossos laboratórios escolares dispõem, quando muito, do estritamente necessário para o ensino... O Melhor apetrechamento desses laboratórios, permitindo os trabalhos de investigação, é sem dúvida dispendioso, mas é urgente prover de remédio a sua insuficiência para aproveitamento da riqueza de aptidões de que provadamente dispomos...».

E, congregados os esforços de todos os núcleos, a Revista animou-se com quatro e três fascículos anuais em 35, 36 e 37. Mas, como triste presságio, faleceu nesse ano de 37 o saudoso Prof. EGAS F. PINTO BASTO, que tinha começado a cultivar brilhantemente um modesto campo de inves-

tigação recebido em 31, do Instituto de Climatologia e Hidrologia: e, no ano seguinte, 1938, a Revista resumia-se a um volume anual que, apesar de nova representação, em 39, no sentido da primeira, do Núcleo de Lisboa, se manteve até 42, ficando, desde então, reduzida ao silêncio com a morte do Prof. AQUILES MACHADO e a inactividade do Prof. ALBERTO DE AGUIAR.

No relatório da Direcção de 1928, pela pena autorizada de ALBERTO DE AGUIAR, reflectem-se, e é tempo de recordar e completar, em resumo, para uma vista mais clara de conjunto, as alternativas de esperanças e desenganos, de ilusões e desilusões, que se sucederam, desde a origem, na história da Revista e da Sociedade Portuguesa de Química e Física.

Da esperança de 1905, com a fundação da Revista, justificada pela «remodelação dos estudos da química nos nossos estabelecimentos de ensino superior, a criação de novas cadeiras de química farmacêutica, bromatológica e toxicológica nas escolas de Farmácia, a instituição dos cursos de química sanitária pelas recentes reformas do ensino da higiene, a organização e melhoramento dos laboratórios das escolas médicas de Lisboa, Coimbra e Porto». Do desengano, durante «6 anos de luta e esforço, mais conducentes ao desânimo e ao abandono do que ao trabalho e à iniciativa», pela demissão do Director, confirmando a extinção do L. M., pela «penúria verdadeiramente vergonhosa das nossas instalações laboratoriais» (1909), tornando «deficiente a produção científica que se procurou compensar com uma secção de química prática elementar, à espera de melhores dias».

Da esperança de melhores dias, com que se organizou, em 1911, a Sociedade de Química Portuguesa e FERREIRA DA SILVA, na direcção da Faculdade de Ciências, pronunciou a oração inaugural da Universidade do Porto, que foi um brado clamoroso a favor da ciência e dos professores. Da desilusão de 1915, em que «a Sociedade, ainda opulenta de energias morais, teve de interromper a publicação da Revista por falta de condições materiais».

Da esperança de 1916, em que, «mercê do auxílio da Direcção Geral da Agricultura com 100 assinaturas garantidas e do Ministério da Instrução, começou a segunda série da Revista, cada vez mais difícil, até 1920, em que foram publicados só dois pequenos fascículos, levados à imprensa da Universidade de Coimbra, na esperança de serem pagos

pelo Estado. Da desilusão, pela retrada do pequeno apoio que, durante alguns anos, o Estado deu à Sociedade e pelos sacrifícios dos Sócios Fundadores, em mais de 7 contos, que tiveram de adiantar para pagamento daqueles fascículos, ficando a Revista suspensa durante os anos de 1921, 22 e 23, em que F. S. sucumbia.

Da esperança de 1924, levantada, por ALBERTO DE AGUIAR, sobre a memória do Mestre; do desengano, logo em 1925, com a publicação de um pequeno volume colaborado quase só por Coimbra e a suspensão nos anos de 26 e 27 em que «não se pode pensar sequer na publicação da Revista».

Da esperança de 1926 com o subsídio de 4 contos à Sociedade, reorganiza sob o nome de Sociedade Portuguesa de Química e Física, que publicou quatro fascículos anuais em 28 e 29, baixando em seguida para um volume annual em 33 e 34.

Finalmente, por impulso do Núcleo de Lisboa, nova animação com quatro fascículos anuais em 35 e 36, para baixar, logo em 38, a um pequeno volume e terminar definitivamente em 42; apesar do antigo subsídio anual de 3.600\$00 mantido até hoje pelo Instituto para a Alta Cultura.

É que, à falta de material e pessoal, de que falava FERREIRA DA SILVA, em 1911, e tem persistido ou aumentado, acresce a falta desesperada do tempo, que se tem agravado sucessivamente na proporção do aumento de frequência; só em química da Faculdade de Ciências do Porto: 232 alunos em 1911-12, para 625 em 34-35, 601 em 38-39, 1.102 em 1945-46; e até a atracção irresistível das indústrias que não deixam sossegar no ensino os químicos e físicos mais distintos.

Depois de FERREIRA DA SILVA e ÁLVARO BASTO, durante este longo período em que, por falta de recursos económicos e científicos, a Sociedade Portuguesa de Química e Física e a Revista foram emudecendo até um silêncio absoluto, a morte acaba de colher-nos, da velha guarda, em estado de profunda desilusão, o que havia de melhor: CARDOSO PEREIRA em 1940, AQUILES MACHADO, que ainda teve a homenagem do último fascículo da Revista, em 42, HUGO MASTBAUM e CHARLES LEPIERRE em 1945, REBELO DA SILVA e ÁLVARO MACHADO em 1946, e, finalmente, os dois restantes fundadores da Revista de Química, PEREIRA SALGADO

em 1946, e ALBERTO DE AGUIAR em 1948, aos quais ainda não foi feita a devida consagração.

*

* *

A melhor homenagem que se pode prestar à memória destes homens votados às ciências da matéria e da energia, de cujo estudo os elementos indispensáveis, muito mais importantes e dispendiosos que os das outras ciências, são sempre miseravelmente escassos e avaramente regateados, é lutar até à vitória pelo seu ideal, para os podermos levar em triunfo ao panteão dos heróis, afastando-os da vala-comum do esquecimento, em que, mais cedo ou mais tarde, desaparecem as vítimas de todas as causas perdidas.

Essa missão, mais do que a qualquer outra entidade, incumbe à Sociedade Portuguesa de Química e Física, criada e sustentada por eles até ao último fôlego da sua vida e herdeira universal das suas tradições honrosas, sobretudo, naquelas privações do indispensável ao estudo das ciências fundamentais, a que se votaram e que só os químicos e os físicos suportam e compreendem verdadeiramente.

Para isso, a Direcção desta Sociedade (núcleo do Porto), — exercendo a sua actividade num pequeno gabinete de sobreloja, cedido pela Faculdade de Ciências, com a ínfima superfície de cerca de 17 metros quadrados de pavimento e as paredes completamente forradas com estantes cheias de livros e revistas, sem espaço para mais, — aproveitando o ano Santo, de 1950, vésperas do centenário do nascimento de FERREIRA DA SILVA, julga-se na obrigação inadiável de começar por garantir a sua própria vida (com os fins designados pelos estatutos, particularmente à instalação de uma biblioteca e gabinete de leitura para os Sócios e a publicação da Revista), pelo estabelecimento de condições residenciais, económicas e científicas, tendo como epílogo a consagração individualizada dos nossos físico-químicos mais eminentes.

Das condições residenciais, pela aquisição dum edificio próprio, que lhe permita a instalação condigna dos seus serviços, assegurando a todos os Sócios um conforto mais convidativo, e que poderia chamar-se a Casa da Química, como em França e no Brasil.

Das condições económicas, pela aquisição de um património cujo rendimento a liberte dos encargos a que estão sujeitas as direcções e das contingências políticas e sociais.

Das condições científicas pelo culto acrisolado da ciência, que é a religião da verdade, como dizia PASTEUR, procurando restabelecer o ambiente que há perto de 70 anos permitiu a fundação do L. Q. M. P. e o sustentou até há 43 anos e falta agora no nosso meio, inverosimilmente surdo e cego à evidência de que os progressos sociais se devem às físico-químicas e que todos os sacrifícios feitos aos seus laboratórios fecundos, elas os pagam com prodigalidade sem limites, não só em bem-estar, a toda a humanidade, o que é mais importante, mas também na sagração dos sábios, ao legitimo orgulho nacional.

GILBERT, célebre professor da Universidade de Louvain disse um dia: «toda a instituição digna deste nome, coisa de se conservar à altura da ciência e mesmo de contribuir para as suas descobertas, deve saber, à custa de grandes sacrifícios, dotar largamente os seus laboratórios e as suas colecções. Se entende que isto custa muito caro, poderá produzir sonhadores e comércio de diplomas: mas não tem o direito de falar em ciências».

As nações grandes e pequenas que realizam este pensamento, orgulham-se dos seus sábios. Para citar senão as nações menos populosas e os sábios da moderna ciência atómica (cópia de CASTELFRANCHI): a Dinamarca, de BOHR e HEISENBERG, a Holanda, de KRAMERS, ZEEMAN, UHLNBECK, GOUDSMIT, a Suíça de SCHRÖDINGER, BERTHOUD, WEYL, etc., etc.

Nós também compreendemos e realizamos outrora o pensamento expresso por GILBERT, no ramo da análise química aplicada. Foi no tempo do L. Q. M. P., de 1884 a 1907, a que já chamamos o período áureo da química portuguesa, e também tivemos então o nosso sábio químico consagrado que recebia consultas de sábios estrangeiros e, depois dele, muitos outros que viram as esperanças esterilizadas, como dizia ÁLVARO BASTO, por deficiência de condições laboratoriais.

Pois bem! A residência da Sociedade ou Casa da Química, com a sua biblioteca e gabinete de leitura, — tomando à sua guarda, numa espécie de museu, o material inutilizável do antigo Laboratório Químico Municipal do Porto e recordações bibliográficas, mais ou menos dispersas, de FERREIRA DA SILVA — seria o Panteão sagrado da química e da física,

onde os seus cultores que gozaram o prazer de trabalhar, durante mais ou menos tempo, com algum conforto de condições laboratoriais, teriam a consagração merecida pela obra realizada; e aqueles que, sem esse conforto, em esforços inúteis para o conquistar, sofreram suplícios de Tântalo, teriam a sua legítima vingança e também a homenagem merecida, nas conquistas científicas das novas gerações, mais favorecidas.

É este o nosso programa de 1950, para cuja realização contamos com a boa-vontade de todos.

1-I-1950.

A. B.

Doseamentos espectrofotométricos

PELO

Prof. A. Pereira Forjaz

I

Vitamina A

Unidades e padrões.—Em 1934 adoptou-se (1) como *unidade internacional* (U. I. ou I. U. ou I. E.) de vitamina A, $C^{20}H^{29}OH$, 0,60 γ (representando γ ou μ . g. *um micrograma*, 10^{-6} g) de β *caroteno* (P. f. $184,0^{\circ} - 184,5^{\circ}$), $C^{40}H^{56}$. Fizeram-se *padrões* com óleo de fígado de bacalhau. Um com a actividade de 500 U. I.-g, correspondendo 2 mg. à U. I., outro seis vezes mais activo (logo deveria ter 3.000 U. I.-g; tal o da Farmacopeia Americana, realmente reduzida a actividade a 2.152 U. I.-g). Devem ser conservados (2), na obscuridade e no frigorífico ($0-2^{\circ}$). Meia molécula do caroteno (pro-vitamina) dá uma molécula de vitamina. Outras unidades têm sido usadas, desde a primitiva: a *unidade-rato* (~ 4 U. I.); *unidade-azul* (B. U. ~ 32 U. I.); *Sherman* ($\sim 1,5$ U. I.); *C. L. O.* (*cod liver oil* ~ 10 B. U.), *U. S. P.* (da *United States Pharmacopeia* $\sim 0,719$ U. I.). A preparação de vitamina A «*Vogan*» que pode servir de referência contém, por cm^3 , que pesa 0,952 g., 120.000 U. I. Utilizámos, com o mesmo objectivo, «*Adatone*» e «*Amunine*».

Reacções coradas.—A vitamina A dá com o tricloreto de antimónio uma coloração azul (máxima uns 10 segundos decorridos

após a mistura), registada por Carr e Price (3); embora não específica é considerada uma reacção-tipo. O complexo corado tem faixas de absorção em 580 m μ e 617 m μ (ou 620 m μ), sendo esta última muito nítida. Também com o cloreto de arsénio (4) dá coloração purpúrea (reacção de Rosenheim). Em 1948 Malowan aconselhou o uso do tetracloreto de titânio (5), e muitos outros reagentes têm sido ensaiados: o ácido tricloro-acético, em presença de peróxido de benzoilo e de resorcina, dá coloração vermelha, etc.

Doseamento espectrofotométrico. — O doseamento espectrofotométrico da vitamina A tem já dado lugar a interessantes trabalhos do Prof. Andrade de Gouveia, de Coimbra, sobre óleos de fígado de bacalhau de empresas de pesca portuguesas (6), sobre óleos de fígado de atum de empresas de pesca do Algarve (7), sobre o vinho tinto da Bairrada (8), etc. Também o conhecido vitaminologista inglês Prof. Morton publicou recentemente na Revista da Faculdade de Ciências de Coimbra (v. xvii, 1948) um artigo sobre o assunto.

No laboratório do Instituto Português de Conservas de Peixe, em colaboração com a D.^{ra} Lucilia de Brito, estamos fazendo determinações semelhantes, empregando o espectrofotómetro universal Coleman, modelo 14. A técnica é conhecida (v. g. Twyman and Allsopp, *The Practice of Spectrophotometry*, etc).

Continuamos a referir-mo-nos à vitamina A, embora ela se desdobre pelo menos em duas, A₁ e A₂, a primeira caracterizada pela absorção selectiva no ultravioleta em 325 m μ e absorção do complexo *Cl³Sb-Vitamina* em 617 m μ e a segunda com absorções selectivas em 350 m μ e 285 m μ e absorção do complexo *Cl³Sb-Vitamina* em 693 m μ :

$$\frac{[A_2]}{[A_1]} = \frac{E \text{ 693 m}\mu}{E \text{ 620 m}\mu - \frac{1}{7} E \text{ 693 m}\mu}$$

Os óleos são previamente saponificados, dissolvidos em álcool absoluto, com potassa decanormal, extraíndo-se a vitamina com éter

recentemente destilado e removendo-se este em corrente de azoto. O residuo é, habitualmente, dissolvido em clorofórmio.

Ainda sujeitos a revisão são os valores mais usados dos coeficientes de extinção:

$$E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/\text{o}} 328\text{ m}\mu = 1.600 \quad E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/\text{o}} 617\text{ m}\mu = 5.000.$$

Assim, com a vitamina A cristalizada obtida por Holmes e Colbert em 1937, empregando álcool metílico, baixa temperatura e atmosfera de azoto, a substância, acicular, embora solvatada, deu $E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/\text{o}} 325\text{ m}\mu = 2.100$, e, portanto, como é P. M. = 286, vem

$$E_{1\text{ cm}}^{M, 1\text{ }^{\circ}/\text{o}} 328\text{ m}\mu = \frac{286 \times 1.600}{19} = 60.060 \sim 60.000.$$

Do insaponificável do óleo de baleia (e também do insaponificável dos óleos de alguns peixes) tem-se extraído um componente com absorção selectiva em 285-290 m μ que talvez corresponda a uma nova vitamina, a A₃ (considerando-se a A identificada com a A₁).

Os peixes de água salgada contêm principalmente vitamina A (ou A₁), ao passo que a vitamina A₂ se tem encontrado nos peixes de água doce e A₃, sobretudo, nos cetáceos.

A Farmacopeia dos Estados Unidos (U. S. P.) utiliza como óleo de fígado de bacalhau padrão I (internacional) para a vitamina A um óleo, já atrás referido, que deveria ter a actividade ou potência de 3.000 U. I.-g, a qual foi fixada numa antiga unidade (micrograma de caroteno); considera-se deteriorado (Morton, 1942 (9)) e sendo ψ a potência do óleo I. U. S. P. a potência em U. I. obtém-se dividindo ψ por 1,39 ($\pm 0,03$) — devendo por isso, trabalhando espectrofotometricamente com o insaponificável dos óleos, adoptar-se como factor de transformação 18,35. Os valores mais recentes dados pelo Prof. Morton, são:

$$E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/\text{o}} 617\text{ m}\mu = 6.000 \pm 200; \quad E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/\text{o}} 325\text{ m}\mu = 1.880 \pm 40;$$

factor bio-espectrofotométrico de conversão $1.690 \pm 10 \%$, considerando-se aconselhável o valor 1.700.

A potência ou actividade da vitamina A vem, pois, igual a $1690.1880 = 3,18.10^6$ U. I.-g ($\pm 10 \%$).

Para extracção dos óleos o Prof. Gouveia nos seus mais modernos trabalhos, que Morton classifica de « muito interessantes e importantes », parte de 20-40 g de fígados, que esmaga e homogeniza em almofariz, mistura com sulfato de sódio anidro (cerca de dois terços em peso) e deixa durante uma noite em exsicador de vácuo. A massa seca depois de pulverizada é exaurida com éter do petróleo (p. e. 40-60°) durante seis horas; a solução etérea exsicada com o sulfato de sódio anidro é destilada, primeiro sob pressão ordinária, depois sob pressão reduzida (10). Num atum, de 60 kg, cujo fígado (de peso 1,1 kg) deu 14,5 % de óleo, achou $E_{1,1m}^{1.0/0} 325 \text{ m}\mu = 162,9$, portanto $(162,9 \times 1.700) 276.930$ U. I.-g, e 8,6 % ($276.930:3200000$) de vitamina A no óleo (1,26 % no fígado). No atuarro o valor máximo foi de 82.790 U. I.-g. Na albacora 58.480. Na cachorreta chega-se a obter 160.650 U. I.-g (todos peixes de direito). No peixe de revés diminui a quantidade de óleo mas aumenta a taxa em vitamina, donde resulta que a quantidade desta, no fígado, fica praticamente constante. Embora se admita que o óleo de fígado de bacalhau tenha taxas de vitamina A compreendidas entre 0,01 % e 0,05 % (Bacharach-Smith), o mesmo Prof. Andrade de Gouveia estudou um óleo, não purificado, com $E_{1cm}^{1.0/0} 328 \text{ m}\mu = 1,156$ e 0,072 % de vitamina A (1.850 U. I.-g), e, purificado, com $E_{1cm}^{1.0/0} 328 \text{ m}\mu = 1,049$ e 0,065 % de vitamina A (1.678 U. I.-g).

Num óleo de Matosinhos, obtido a partir dos detritos da sardinha achámos, por 100 g, 4.119 U. I. Num outro, da Safol (Olhão), obtido com detritos de peixes diversos, 7.283 U. I. Por 100 g de sardinha fresca tem-se admitido 250 U. I. de vitamina A; por 100 g de sardinha de conserva 750 U. I. Trabalhando só com os fígados é de prever, aproximadamente, um valor da ordem de 112.000 U. I.-g sujeito a correcção (o peso médio da sardinha não se afasta muito de 30, sendo o das vísceras aproximadamente 8 %).

Fizemos o doseamento espectrofotométrico da vitamina A « Azevedos ». Numa ampola a 2 cm³ deviam corresponder 500.000 U. I. Tomamos $\frac{1}{10}$ de cm³ ($\diamond 25.000$ U. I.) e diluímos a 25 cm³ (soluto I).

Cada cm^3 do soluto I corresponderia a 1.000 U. I. Tomámos 5 cm^3 do soluto I e diluímos de novo (em clorofórmio) a 100 cm^3 (soluto II). Cada cm^3 devia corresponder, no soluto II, a 50 U. I. Submetido um cm^3 à reacção de Carr-Price (10 cm^3 do reagente) a leitura feita no aparelho após 10 segundos deu à transmissão igual a 37. Com a calibragem prévia do aparelho, feita em papel logarítmico, a esta leitura logo se vê corresponderem 54 U. I. Nos 2 cm^3 da ampola existiam, pois, 540.000 U. I. Cada cm^3 pesa 0,8763 g, portanto a actividade do produto é 308.000 U.I.-g.

A natureza do dissolvente tem grande influência nesta ordem de estudos, chegando-se a considerar o efeito dos solventes polares e tendo-se apurado, partindo do óleo de fígado de bacalhau, e empregando o insaponificável, que os resultados obtidos com o álcool isopropílico eram muito mais elevados (mais do dobro) do que com o ciclo hexano (11).

Em medições fotocolorimétricas, ou simplesmente colorimétricas, menos exactas, tem-se admitido que a cor dum soluto aquoso de dicromato de potássio a 0,025 % corresponde à cor dum soluto, em éter do petróleo, de β caroteno, 0,158 mg por 100 cm^3 .

Os grandes progressos da espectrofotometria e da fotocolorimetria justificam que os especialistas contemporâneos estejam relembrando com propriedade as palavras proféticas de Berthelot: *Les données numériques qui caractérisent l'absorption inégale des diverses lumières conduiront peut-être prochainement à une méthode d'analyse chimique universelle.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) M.^{me} RANDOIN: Le standard international et l'unité de vitamine A. Bull. Soc. Ch. Biol., t. xv, p. 637 (1933). Idem: Relat. da 2.^a conf. intern. sobre a padronização das vitaminas. Idem: t. xvii, p. 67 (1935).
- (2) BELSURCA: Vitamines et corps gras. Bul. des matières grasses de l'Institut Colonial de Marseille, t. xix, p. 153 (1935).
- (3) BLOCHER: Journ. t. xx, p. 497 (1926).
- (4) Journal Soc. Chem. Ind., t. xlv, p. 531 (1925).

- (5) Journal of the American Pharmaceutical Association, v. xxxvii, n.º 2, p. 88 (1948).
- (6) Revista da Faculdade de Ciências de Coimbra, v. vi, n.º 2 (1937).
- (7) Idem: v. xi, n.º 1 (1943).
- (8) Idem: v. viii, n.º 1 (1940).
- (9) The applic. of absorption spectra to the study of vitamins, hormones and coenzimes.
- (10) Determinações quantitativas de vitamina A, pelo método espectrofotométrico, 1943, p. 11.
- (11) ADAMSON e EVERS: Analyst, 1941, LXVI, p. 106 107.

II

Vitamina B₁₂

Empregámos um soluto com $15 \gamma - \text{cm}^3^{-1}$, seja $\sim 0,0015 \%$. Efectivamente $15 \gamma / \text{cm}^3$ é $15 \cdot 10^{-6} \text{ g} - \text{cm}^3^{-1} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 1.000 \text{ cm}^3$ ou $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \sim 0,0015 \%$.

Observado ao espectrofotómetro verifica-se a absorção máxima no ultravioleta, em $361 \text{ m}\mu$, a que corresponde um coeficiente de extinção:

$$E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } 0/0} 361 \text{ m}\mu = 207.$$

Com célula de 1 cm , em quartzo, teremos um desvio de 100, para a água, até $53,2$, para o nosso soluto, ao qual corresponde a densidade óptica $0,3$. O título, suposto desconhecido será, pois, $\frac{0,3}{207}$, seja $0,00145 \%$.

A substância tem os seguintes máximos adicionais: $278 \text{ m}\mu$, com $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } 0/0} 278 = 118$ e $548 \text{ m}\mu$, com $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ } 0/0} = 66$.

Para se dar conta da quebra de rigor que se efectua nestas outras zonas selectivas diremos que o mesmo soluto deu em $548 \text{ m}\mu$ uma transmissão igual a $75,3$, seja uma densidade óptica igual a $0,12$ a que corresponde uma variação muito sensível.

Complexo imperfeito de cobalto contendo azote e fósforo, é dispensável, no seu doseamento, recorrer a qualquer redução cromática, por exemplo, com o acetonitroso β naftol.

O estudo que fizemos já deu lugar a outros trabalhos estrangeiros, o último inserto no jornal da Sociedade Química Americana, de Maio de 1949 (f. 71, ps. 1854-1856).

III

Cloromicetina

A cloromicetina — Cloramfenicol Parke Davis & C.^o — apresenta-se em cristais aciculares, brancos ou branco-acinzentados, ou ainda em formas tabulares com sabor amargo. Pouco solúvel na água, é, pelo contrário, muito solúvel em álcool. Tem uma zona de fusão 149-153° C. Ao passo que é dextrogira em solução alcoólica, actua como levogira numa solução de acetato de etilo. Trabalhando com cloromicetina previamente exsiccada a 105° durante duas horas, empregando álcool absoluto e um soluto alcoólico que, a 25° C, contenha por 10 cm³, 0,500 g do antibiótico, em tubo de 2 cm, acha-se um poder rotatório, para 589 m μ , $\begin{matrix} > +17,0^{\circ} \\ < +20,0 \end{matrix}$.

O doseamento espectrofotométrico pode fazer-se dissolvendo 0,020 g do antibiótico em 1.000 cm³ de água. Acha-se, a 278 m μ , o coeficiente de extinção:

$$E_{1\text{ cm}}^{1\%} 278\text{ m}\mu = 298.$$

O doseamento principiou por fazer-se, nos laboratórios americanos, com « Coleman Júnior » ou com um « Lumetron », a 37° C, em culturas de *Shigella paradysenteriae*, por turbidimetria. A dosagem anteriormente referida é feita em Beekman ou em Coleman universal.

Suponhamos agora que tratamos 1 cm³ do soluto aquoso a 0,5 % com aparas de alumínio, juntando 2 gotas de ácido clorídrico concentrado.

Adicionando, em seguida, 0,5 cm³ de um soluto aquoso concentrado e recente de nitrito de sódio e cerca de 1 cm³ duma solução, também recente e concentrada, de β naftol em soda alcoólica, obtemos uma coloração vermelha.

Diluímos com água até completarmos 3 cm³ e submetemos este soluto, em que o produto resultante da cloromicetina é vermelho, em cuja diluição a cloromicetina primitiva estava a 0,1 0/0, ao ensaio espectrofotométrico.

Registramos, no quadro seguinte, os resultados obtidos:

λ (Comprimento de onda)	T (Transmissão)	D (Densidade óptica)
350	17,0	0,77
400 (máximo de absorção)	12,5	0,90
450	13,0	0,88
500	19,0	0,73
550	32,5	0,48
600	60,0	0,16
650 (máximo de absorção)	86,0	0,06
700	85,0	0,07
750	82,0	0,08
800	72,0	0,01

24 horas depois, em 350 m μ , já T = 25,0. Denominámos cronocolorimetria a técnica em que o doseamento se faz em função da variação da cor.

IV

Rutina

R. V. Swann, em *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, de Maio de 1949, tratou da dosagem da rutina e da quercitina nas misturas.

É sabido que a *rutina* ou *citrina* ou *Vitamina P* é um glicosido flavónico, tetrafenol, anti-hemorrágico, que por hidrólise com ácido diluído dá quercitina, ramnose e glicose, em proporções equimoleculares.

Verificámos que o Cl^3Fe , aq. dá com a substância uma coloração verde que não se altera agitando com éter; que Cl^2OCa , aq. dá uma coloração alaranjada que vira ao amarelo-pálido pela acção dos ácidos, dando, em Mandelin, também coloração alaranjada.

Swann pesa 0,050 g da rutina que dissolve em etanol (95°) num balão de 50 cm^3 diluindo até obter soluto alcoólico com densidade óptica compreendida entre 0,40 e 0,60, para $\lambda = 362,5 \text{ m}\mu$. Junta 0,5 cm^3 de ácido acético 0,2 M. A comparação faz-se com a mistura álcool-ácido acético, empregando um «Corning», N.º 9.863 (seja PC_3), como filtro. Calcula E 347, E 362,5, E 375. Os seus resultados resumem-se no seguinte quadro:

Razão E 347, E 375	Razão E 375, E 362,5	% de rutina	% de quercitina
0,9936	0,871	100	0
0,9823	0,876	99	1
0,9722	0,881	98	2
0,9618	0,886	97	3
0,9520	0,891	96	4
0,9419	0,895	95	5
0,9330	0,900	94	6

Se a técnica de Swann tem interesse em análise química farmacológica também o tem como instrumento de estudo do fenómeno da hidrólise, doutros fenómenos semelhantes e dos equilíbrios químicos em geral.

V

Para-amino-salicilato de sódio

Com um soluto aquoso de para-amino-salicilato de sódio a 15 % estudou-se o comportamento óptico num aparelho universal Colleman, N.º 14 (D. 350) dos Laboratórios Azevedos, sem filtro e depois com a série de filtros, tomando a água como termo de comparação.

A equivalência actual dos filtros de espectrofotometria e a sua utilidade resumem-se no seguinte quadro:

PC - 1

Corning 3389-4308. Para fotofluorimetria e associado a UV-1, opaco além de 650 m μ .

PC - 2

Corning 3486. Fotofluorimetria. Opaco além de 530 m μ .

PC - 3

Corning 9863. Para trabalhos de λ 200-400 m μ .

PC - 4

Intercepta a zona média do espectro (para a qual a fotocélula é particularmente sensível). Empregá-lo entre 400-650 m μ .

PC - 5

Corning 2418. Empregá-lo acima de 650 (elimina as radiações abaixo de 600 m μ).

PC - 6

Corning 5060. Para ser usado entre 350 e 400 m μ .

B - 1 ou UV - 1

Corning 5874. Isola 365 m μ . Usa-se simultaneamente com PC-1

B - 2 ou UV - 2

Corning duplo: 5113 e 3389. Isola
436 m μ .

O filtro PC-7, Corning 5120, de didímio, com absorções nítidas em 529 e 587 m μ usa-se para a calibração, modernamente no extremo 610 m μ .

Muitos outros filtros se empregam hoje: PC-8, Corning 3060, absorve abaixo de 400 m μ usa-se para padrão de cor no estudo dos óleos minerais. PC-9 e PC-10 absorvem abaixo de 490 m μ e de 590 m μ respectivamente.

Sem qualquer filtro o soluto de para-amino-salicilato de sódio a 15 0/0, com $\lambda = 400$ m μ , tem uma transmissão correspondente a 100 divisões, em $\lambda = 500$ m μ , $T = 4$ (96 divisões) $d = 1,35$ (sendo a transmissão superior a 100 em 450 m μ). O *máximo de transmissão* tem lugar em volta de 750 m μ : $T = 59$, $d = 0,226$ (em 700 m μ , $T = 56$, em 800 m μ , $T = 53$). Com filtros PC-4, a transmissão continua a ser 100 em $\lambda = 400$; 5 em 500; 67,2 em 750 (máximo), quando é 59 em 700 e 60 em 800 (67 em 760 e 67 em 740). Note-mos que a zona de transmissão máxima abrange cerca de 100 m μ .

Um soluto de para-amino-salicilato de sódio a 20 0/0 dá em $\lambda = 600$ m μ com o filtro PC-4 uma transmissão igual a 5, continuando o máximo a ser em 750 m μ , 58,8.

Mas a alteração fotoquímica da droga exige que os estudos se façam tendo os solutos a mesma idade e hajam sido conservados nas mesmas condições. Sobretudo o seu xarope continua, presentemente, sujeito ao nosso estudo.

Um novo método gravimétrico de doseamento de estanho: precipitação de selenito estânico

POR

Rodrigo Guedes de Carvalho

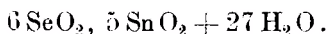
Num estudo crítico que tivemos que fazer aos diversos métodos de doseamento de estanho, ocorreu-nos a ideia de que este elemento poderia ser quantitativamente precipitado sob a forma de selenito.

Tentando analisar o conjunto de circunstâncias que nos levou a admitir esta hipótese, supomos não errar, attribuindo-o fundamentalmente aos dois factos seguintes:

a) Termos encontrado, accidentalmente, no *Dictionnaire de Chimie*, de Wurtz, a seguinte indicação:

« Selenito estânico — $(SeO_3)_2 Sn$ — sal branco, pulverulento, insolúvel na água, solúvel no ClH , que o abandona de novo quando se dilui com água. Calcinado, dá água, anidrido selenioso e deixa um residuo de óxido estânico (Berzélius)», e no suplemento 1, da mesma obra, esta outra indicação:

« Selenitos de estanho — O selenito de sódio dá numa solução de cloreto estânico, um precipitado volumoso contendo



O selenito neutro $(SeO_3)_2 Sn$, obtém-se tratando o sal precedente por 4 moléculas de ácido selenioso.»

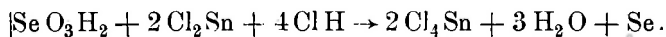
b) Recordarmo-nos que já existia em análise quantitativa, um método gravimétrico baseado na precipitação do selenito — a precipitação do zircónio pelo ácido selenioso.

Tendo-nos surgido assim a ideia, efectivámos, antes de iniciar os trabalhos do laboratório, uma pesquisa bibliográfica, tão profunda quanto nos permitiram os elementos de que dispúnhamos. Encontrámos somente três referências que podem ter relação com o assunto:

1 — Um artigo de Yoshio Narui (1), sobre a química analítica dos selenitos, em que trata dos selenitos de prata e chumbo, indicando um certo número de separações que é possível executar por meio desta precipitação, e dando mesmo um método de doseamento da prata por precipitação de SeO_3Ag_2 .

Prova-nos este artigo que, além do caso já conhecido da precipitação do zircónio, já foram também estudados os da prata e chumbo.

2 — Um trabalho de Félix Taboury e Élie Gray (2), em que se faz um doseamento ponderal indirecto do estanho, usando o ácido selenioso. Baseia-se este na redução do SeO_3H_2 a Se, vermelho, pela acção redutora do Cl_2Sn , segundo a equação:



Basta, portanto, reduzir a solução estânica a estanosa, e imediatamente em seguida, tratá-la com ácido selenioso, obtendo-se assim um precipitado vermelho de selénio, que se filtra, lava, seca a 100° e pesa.

3 — Hillebrand e Lundell (3), dizem na parte final do método de doseamento do zircónio pelo ácido selenioso:

«Secar o papel e precipitado num cadinho de platina ou porcelana, e calcinar até peso constante. O ZrO_2 pesado, conterà sempre provavelmente TiO_2 (se não se usou peróxido), e também ThO_2 , Cb_2O_5 , Ta_2O_5 e possivelmente outros óxidos como SnO_2 , se estes existirem no minério.»

Supondo, em face do resultado da nossa busca bibliográfica, que nada foi publicado referente ao uso da precipitação do selenito estânico como método de doseamento de estanho, demos início a esse estudo, sendo esta comunicação o relato dos resultados e conclusões a que chegamos.

Parte experimental

Ao iniciar os trabalhos, pretendíamos fazer as precipitações utilizando o selenito de amónio, que seria o indicado desde que vamos proceder a uma análise gravimétrica, pois tem a vantagem sobre os sais de sódio ou potássio, de não dar resíduo quando calcinado. Como, porém, não o conseguíssemos, demos início aos trabalhos com o selenito de sódio, único que então nos foi possível obter.

1.^a SÉRIE. — Preparamos as seguintes soluções:

a) *Solução de estanho* — dissolvemos 2,0004 grs. de estanho p. a., em 20 cc. de ClH (d — 1,19), tratamos por três gotas de água oxigenada para oxidar todo o sal estanoso a estânico (verificamos que 1 gota era insuficiente), e diluímos com água destilada a 1.000 cc.

1 cc. de solução estânica — 0,0020(04) grs. de Sn.

b) *Solução de selenito* — dissolvemos 10 grs. de selenito de sódio, em água, filtramos um ligeiro resíduo insolúvel que se observou, e diluiu-se o filtrado a 100 cc., obtendo-se assim uma solução a 10⁰/₀ de SeO₃Na₂.

Para cada ensaio tomaram-se 50 cc. da solução estânica, medidos com uma pipeta aferida, e, para que não houvesse diferenças motivadas por variações de temperatura, foram os tomas pipetadas todas na mesma ocasião.

Indicamos em seguida, para cada ensaio realizado, as quantidades de soluções usadas, bem como a ordem de adição das mesmas:

- Ensaio 1—50 cc. de sol. de Sn + 50 cc. de H₂O + 5 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a frio)
- Ensaio 2—50 cc. de sol. de Sn + 50 cc. de H₂O + 5 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a quente)
- Ensaio 3—50 cc. de sol. de Sn + 50 cc. de H₂O + 10 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a frio)
- Ensaio 4—50 cc. de sol. de Sn + 50 cc. de H₂O + 10 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a quente)
- Ensaio 5—50 cc. de sol. de Sn + 400 cc. de H₂O + 5 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a frio)
- Ensaio 6—50 cc. de sol. de Sn + 400 cc. de H₂O + 5 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a quente)
- Ensaio 7—50 cc. de sol. de Sn + 400 cc. de H₂O + 10 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a frio)
- Ensaio 8—50 cc. de sol. de Sn + 400 cc. de H₂O + 10 cc. de sol. de SeO₃Na₂ (a quente).

OBSERVAÇÕES:

a) a indicação *a quente*, significa que após a adição dos reagentes, se aqueceu à ebulição, durante 1 minuto;

b) a formação de precipitado é imediata em todos os ensaios, começando por uma turvação branca, que com a agitação, rapidamente se transforma em flocos brancos, de aspecto gelatinoso;

c) os ensaios 2 e 6, em que se usaram 5 cc. de selenito, e feitos a quente, ficavam, logo após a ebulição, com o precipitado perfeitamente assente, e o líquido sobrenadante límpido;

d) nos outros dois ensaios com 5 cc. de selenito (1 e 5), o líquido sobrenadante só ficou límpido no dia seguinte;

e) os ensaios feitos com 10 cc. de selenito, demoravam muito mais tempo a assentar o precipitado, não tendo este chegado mesmo a assentar, nos ensaios 7 e 8;

f) as filtrações foram executadas só ao fim de quatro dias de repouso;

g) os ensaios 1 e 2 foram fáceis de filtrar, não aderindo o precipitado ao vidro, e passando os filtrados perfeitamente límpidos; o ensaio 2 foi filtrado mais rapidamente do que o 1;

h) os ensaios 3 e 4 foram difíceis de filtrar, pois o precipitado aderiu ao vidro, e provocava uma filtração muito lenta, especialmente o ensaio 3, passando os filtrados turvos logo de início;

i) os ensaios 5 e 6 pareceram-nos análogos, em tudo, aos ensaios 1 e 2;

j) os ensaios 7 e 8, idênticos aos 3 e 4, com a única diferença que, o ensaio 8, nunca chegou a depositar o precipitado;

k) as lavagens e arrastamento dos precipitados, foi feita com água fria;

l) os papéis contendo os precipitados eram introduzidos húmidos em cadinhos de porcelana tarados, aquecidos brandamente a princípio, sobre uma placa de cartão de amianto, e mais fortemente depois, até todo o negro do papel ter desaparecido. Então eram calcinados fortemente, até constância de peso.

RESULTADOS. — O resultado teórico para cada ensaio, é de 0,1270 grs. de O_2Sn . Os resultados obtidos foram os seguintes:

Ensaio	Peso de O_2Sn obtido (grs.)	Diferença para o peso teórico (grs.)
1	0,1270	0,0000
2	0,1265	— 0,0005
3	0,1092	— 0,0178
4	0,1196	— 0,0074
5	0,1256	— 0,0014 (?)
6	0,1270	0,0000
7	0,0579	— 0,0691
8	0,0038	— 0,1232

O ensaio 5 pareceu-nos suspeito, pois supomos que houve uma perda accidental de precipitado.

CONCLUSÃO 1. — Parece haver, para uma concentração de 0,1 % de Sn, uma precipitação quantitativa, usando uma acidez clorídrica de 1 % (em volume) ou menor, e utilizando 0,05 grs. de SeO_3Na_2 . Parece, porém, que utilizando 0,10 grs. de SeO_3Na_2 , a precipitação já não é quantitativa.

A ebulição favorece a rapidez de precipitação e de filtração.

A fim de investigar a influência da acidez e da quantidade de agente precipitante, fizemos uma segunda série de experiências.

2.^a SÉRIE. — A solução de selenito que passamos a usar é de 5 %, e a solução de estanho tem 1 gr. de Sn e 10 cc. de ClH , por litro.

Ensaio 9—100 cc. de sol. de Sn + 0 cc. de ClH + 10 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 10—100 cc. de sol. de Sn + 1 cc. de ClH + 10 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 11—100 cc. de sol. de Sn + 2 cc. de ClH + 10 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 12—100 cc. de sol. de Sn + 5 cc. de ClH + 10 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 13—100 cc. de sol. de Sn + 8 cc. de ClH + 10 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 14—100 cc. de sol. de Sn + 20 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 15—100 cc. de sol. de Sn + 7,5 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 16—100 cc. de sol. de Sn + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 17—100 cc. de sol. de Sn + 2,5 cc. de sol. de SeO_3Na_2 .

OBSERVAÇÕES:

- a) o ensaio 9 foi normal em todas as fases;
- b) os ensaios 10 e 11, deram uma turvação ao adicionar a solução de selenito, e só ao fim de alguns minutos se começaram a

formar flocos, que assentavam no fundo do copo. Notou-se, porém, que o líquido permanecia turvo bastante tempo, estando limpo no dia seguinte. Quando se filtrou, embora se tivessem usado filtros de pequena porosidade, o precipitado que inicialmente caía no filtro, passava através do mesmo. Refiltraram-se, e então passaram limpidos. A filtração é morosa;

c) os ensaios 12 e 13, ficaram limpidos durante 1 a 2 minutos, após a adição do selenito, e só com agitação precipitaram. Rápidos na filtração, pois o precipitado não apresenta o aspecto gelatinoso. Passa, porém, através do filtro, mas após uma nova filtração, o filtrado é limpo;

d) com o ensaio 14, verificou-se o mesmo que com o ensaio 3. Os ensaios 15, 16 e 17, são normais.

RESULTADOS. — O peso teórico é de 0,1270 grs. de O_2Sn .

Ensaio	Peso de O_2Sn obtido (grs.)	Diferença para o peso teórico (grs.)
9	0,1267	— 0,0003
10	0,1272	+ 0,0002
11	0,1261	— 0,0009
12	0,1173	— 0,0097
13	0,0994	— 0,0276
14	0,1223	— 0,0047
15	0,1279	+ 0,0009
16	0,1275	+ 0,0005
17	0,1279	+ 0,0009

CONCLUSÃO 2. — Parece que a precipitação é quantitativa, até uma acidez de 2 % (em volume), sendo incompleta para uma acidez mais elevada.

Confirmou-se que usando mais do que 0,05 grs. de SeO_3Na_2 , para 0,1 grs. de estanho, a precipitação é incompleta.

Usando menos do que a quantidade indicada, parece haver um erro por excesso, que só podemos atribuir a uma retenção anormal de sódio.

3.^a SÉRIE. — A fim de confirmar alguns dos resultados anteriores, e experimentar modificar a acidez, conjuntamente com a quantidade de precipitante, executámos os 9 ensaios que seguem, utilizando as mesmas soluções de estanho e selenito que na 2.^a série:

Ensaio 18	— 100 cc. de sol. de Sn + 2,5 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 19	— 100 cc. de sol. de Sn + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 20	— 100 cc. de sol. de Sn + 7,5 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 21	— 100 cc. de sol. de Sn + 30,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 22	— 100 cc. de sol. de Sn + 1 cc. de ClH + 20 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 23	— 100 cc. de sol. de Sn + 2 cc. de ClH + 20 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 24	— 100 cc. de sol. de Sn + 2 cc. de ClH + 30 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 25	— 100 cc. de sol. de Sn + 5 cc. de ClH + 30 cc. de sol. de SeO_3Na_2
Ensaio 26	— 100 cc. de sol. de Sn + 8 cc. de ClH + 10 cc. de sol. de SeO_3Na_2 + 800 cc. de H_2O .

OBSERVAÇÕES:

- a) os ensaios 18, 19 e 20, decorreram normais;
- b) no ensaio 21, verificou-se só uma ligeira opalescência, e o líquido tomou um aspecto viscoso, mas não chegou a depositar qualquer precipitado, nem mesmo ao fim de quatro dias;
- c) o ensaio 22 deu um precipitado não tão flocoso como os ensaios normais, e um líquido sobrenadante perfeitamente límpido;
- d) o ensaio 23 decorreu semelhante ao anterior, observando-se, porém, uma ligeira opalescência no líquido sobrenadante;
- e) os ensaios 24 e 25 deram um precipitado muito fino, incompletamente assente no ensaio 25, e sendo os líquidos opalescentes;

f) no ensaio 26, ficou todo o liquido turvo, mas sem assentar o precipitado rapidamente, o que só se verificou no dia seguinte;

g) os ensaios 22, 23, 24 e 25, passaram parcialmente através do filtro, ou ao filtrar, ou ao lavar.

RESULTADOS. — O peso teórico é de 0,1270 grs. de O_2Sn .

Ensaio	Peso de O_2Sn obtido (grs.)	Diferença para o peso teórico (grs.)
18	0,1280	+ 0,0010
19	0,1272	+ 0,0002
20	0,1280	+ 0,0010
21	—	—
22	0,1259	— 0,0011
23	0,1254	— 0,0016
24	0,1249	— 0,0021
25	0,1204	— 0,0066
26	0,1248	— 0,0022

CONCLUSÃO 3. — Confirmam-se os resultados obtidos na 2.^a série. O aumento conjunto de acidez e precipitante, diminui a deficiência de precipitação, sem contudo a evitar.

4.^a SÉRIE. — Tendo-se verificado em quase todos os filtrados dos ensaios anteriores, passados um a dois dias, um ligeiro depósito branco, no fundo do copo, o que tornava necessária uma nova filtração, executámos os ensaios que seguem, com o duplo fim de confirmar alguns resultados já obtidos, e estudar novas condições de precipitação.

Partimos de uma solução que se preparou, dissolvendo 1,0014 grs. de estanho em 10 cc. de ClH concentrado, e diluindo a 1.000 cc. com água.

Ensaio 27—100 cc. de sol. de Sn + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 28—100 cc. de sol. de Sn + 5,0 cc. de massa filtrante + 5 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 29—100 cc. de sol. de Sn (fervente) + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2

- Ensaio 30—100 cc. de sol. de Sn + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2 , e levar à ebulição
- Ensaio 31—100 cc. de sol. de Sn + 5,0 cc. de massafiltrante + 5,0 cc. de sol. SeO_3Na_2 , e levar à ebulição
- Ensaio 32—100 cc. de sol. de Sn + 2,0 cc. de Cl H + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2
- Ensaio 33—100 cc. de sol. de Sn + 300 cc. de H_2O + 5,0 cc. de sol. de SeO_3Na_2 .

OBSERVAÇÕES:

a) A fim de apurar se o ligeiro precipitado que se notava nos filtrados, era proveniente ou não, da lavagem, neste ensaio, bem como nos n.^{os} 31, 32 e 33, recolheram-se o filtrado e as águas de lavagem, separadamente. Verificou-se assim, que os filtrados não apresentavam depósito algum, mesmo decorridos alguns dias, mas este era visível ao fim de um dia, nas águas da lavagem.

b) O ensaio 28, em que se usou massa filtrante, não mostrou que se pudesse evitar a passagem do precipitado com o seu uso, o que vem reforçar a conclusão que pode tirar-se do ensaio anterior, isto é, que esta passagem não é um fenómeno fisico de arrastamento através do papel (o que teria sido impedido pela massa filtrante), mas uma dissolução parcial do precipitado nas águas de lavagem.

c) Os ensaios 29 e 30, tendo filtrado rapidamente, provam que a precipitação com ebulição é de preferir à precipitação a frio.

d) O ensaio 32, embora filtrado somente alguns dias depois, passou logo de início turvo, o que continua a confirmar a precipitação defeituosa, para além de 3 % (em vol.) de Cl H.

e) O ensaio 33 decorreu análogo ao ensaio 27, o que demonstra não haver vantagem em operar a diluições desta ordem.

RESULTADOS. — Resultado teórico = 0,1271 grs. O_2Sn .

Ensaio	Peso de O_2 Sn obtido (grs.)	Diferença para o peso teórico (grs.)
27	0,1273	+ 0,0002
28	0,1269	- 0,0002
29	0,1275	+ 0,0004
30	0,1273	+ 0,0002
31	0,1274	+ 0,0003
32	0,1264	- 0,0007
33	0,1277	+ 0,0006

CONCLUSÃO 4. — Os resultados, embora numa forma geral por excesso, são mais próximos do valor teórico que os anteriores, porque não aproveitamos o residuo que ao fim de um dia se notava no filtrado. O ensaio 33, que deu o resultado mais elevado, era precisamente o que quase não apresentava residuo no filtrado.

Concluiu-se, como já dissemos, que a fracção que passa é proveniente da lavagem. É curioso notar que nos primeiros ensaios realizados neste trabalho, como não nos tivéssemos apercebido do facto, não recuperávamos os filtrados, mas como havia uma compensação de erros, motivada pelos resultados serem sempre por excesso, os valores obtidos apresentavam-se perfeitamente satisfatórios.

5.^a SÉRIE. — Tendo-se concluído que a passagem de precipitado através de filtro, era motivada pela lavagem com água, provavelmente portanto por uma dissolução parcial do precipitado, resolvemos experimentar outras soluções de lavagem. Assim, foram ensaiadas lavagens com soluções a 1 0/0 de acetato de amónio e de nitrato de amónio, que teriam por fim coagular o precipitado coloidal de selenito de estanho. Porém, se bem que a quantidade de precipitado que passa para o filtrado, seja menor do que quando das lavagens com água, não se consegue ainda uma insolubilização perfeita. Provado assim, que não se trata de uma peptização de selenito, o que a ser verdade teria sido evitado pelo uso das soluções salinas de lavagem, resta a hipótese de se tratar de uma dissolução do precipitado, o que seria evitado pelo uso de soluções de lavagem contendo o ião precipitante SeO_3^{2-} . Realmente, passando a usar soluções a 0,5 0/0 de SeO_3H_2 , com ou sem nitrato de amónio (1 0/0), não se observou qualquer passagem de precipitado.

Observemos que todos estes ensaios que acabamos de citar, foram qualitativos, isto é, observou-se simplesmente se havia ou não passagem de precipitado após a filtração e lavagem (os filtrados mantiveram-se em observação durante quatro dias).

Dos ensaios atrás executados, concluiu-se que, de uma forma geral, os resultados obtidos eram mais elevados do que o valor teórico, cerca de $0,5 \frac{0}{10}$, o que poderia ser atribuído à formação de um pouco de SeO_4Sn durante a calcinação, ou, mais provavelmente, ao facto de o precipitado muito gelatinoso, adsorver pequenas quantidades de selenito de sódio, não elimináveis por lavagem, e que, ao calcinar, deixariam um pequeno residuo de O_2Na .

Para verificar a verdade desta hipótese, resolvemos efectuar a precipitação usando ácido selenioso, em substituição do selenito de sódio.

A preparação do ácido selenioso foi feita do seguinte modo:

Tratamos cerca de 5 grs. de selénio, numa cápsula de porcelana, com 20 cc. de ácido nítrico ($d = 1,40$). Logo que cessou a formação de vapores rutilantes, aqueceu-se a cápsula em banho de areia fraco, até o excesso de ácido ter sido eliminado, ficando um residuo branco de SeO_2 . Como não se conhecia o grau de pureza do selénio de onde se partiu, fez-se uma purificação por sublimação, aquecendo o SeO_2 obtido anteriormente, e condensando-o na parede exterior de uma cápsula arrefecida interiormente.

Pesaram-se então, rigorosamente, 2 grs. deste SeO_2 puro assim obtido, que se dissolveram em água, completando o volume final a 100 cc.

Foi esta solução a $2 \frac{0}{10}$ de SeO_2 , que se usou nos ensaios que vão seguir-se.

Preparou-se uma solução de estanho, dissolvendo 0,5016 grs. de estanho p. a., em 5 cc. de ClH conc., e diluindo em seguida a solução a 500 cc. num balão marcado. Com uma pipeta aferida de 100 cc., retiraram-se 4 tomas, que foram lançadas em copos de 200 cc. Aí, tratados por 6 gotas de água oxigenada, a 10 vols., para oxidar todo o estanho que pudesse estar ainda no estado estanoso, e em seguida, por 5 cc. da solução de ácido selenioso. Dois dos

ensaios (35 e 37) foram levados à ebulição durante 1 minuto, enquanto os outros dois (34 e 36) foram feitos a frio (tempo de precipitação = 30 minutos). Verificou-se uma muito maior facilidade de filtração dos ensaios conduzidos a quente. As lavagens foram executadas com solução a 0,5 % de SeO_2 , não se tendo verificado qualquer passagem de precipitado para o filtrado.

RESULTADOS. — O resultado teórico seria 0,1273 grs.

Ensaio	Peso de O_2Sn obtido (grs.)	Diferença para o peso teórico (grs.)
34	0,1270	— 0,0003
35	0,1272	— 0,0001
36	0,1274	+ 0,0001
37	0,1278	+ 0,0005

CONCLUSÃO 5. — Visto os resultados obtidos serem plenamente satisfatórios, poderemos concluir que, se a precipitação for feita com o ácido selenioso e a lavagem do precipitado também com uma solução diluída do mesmo ácido, não só deixa de se observar qualquer dissolução do precipitado, como também não se notam erros por excesso.

Efeito de um excesso de selenito

Para podermos estabelecer as condições de precipitação, torna-se necessário ainda, o esclarecimento de um facto que foi observado em alguns dos ensaios anteriores, e que reputamos de muito importante. Trata-se da precipitação incompleta que se verifica, quando empregamos um excesso grande de solução precipitante.

Precisávamos para isso de, primeiramente, saber a composição aproximada do precipitado. A admitir a informação do dicionário de Wurtz, atrás citada, o precipitado formado seria 6SeO_2 , 5SnO_2 + $27\text{H}_2\text{O}$.

Para verificação, precipitamos duas tomas de estanho, de 0,0509 grs. cada, dissolvidas em ClH , com 5 cc. de SeO_2 a 2 %, e mantendo uma acidez clorídrica de 1 % (em volume). Os precipitados obtidos, foram filtrados por cadinhos-filtrantes, e secos a 105° até constância de peso. Obtiveram-se os valores de 0,1028 e 0,1074, que corresponderiam, aproximadamente, à fórmula SeO_2 , SnO_2 , para o precipitado seco.

Podemos, portanto, admitir, que é necessária uma molécula de SeO_2 por cada átomo de estanho presente.

Os ensaios 17 e 18, permitem-nos afirmar que, com a quantidade estequiometricamente necessária de SeO_2 , já se consegue uma precipitação quantitativa. Com quantidades de agente precipitante superiores quatro vezes à necessária, ainda se conseguem precipitações quantitativas.

Porém, quando se usa uma quantidade oito vezes superior (ensaios 3, 4, 7, 8 e 14) a precipitação já não é total. Usando doze vezes a quantidade estequiométrica (ensaio 21) observa-se uma opalescência, porém sem qualquer precipitado.

Como tivéssemos observado neste ensaio que, devido à fraca acidez da solução estânica, e à forte alcalinidade da solução de selenito de sódio, a solução final estava alcalina, neutralizamos esta com ClH , e juntamos 3 gotas de ácido em excesso. O aspecto, todavia, manteve-se, provando-se assim, que a precipitação não se dá nem em meio alcalino, nem em meio ácido.

Efeito do ácido sulfúrico e água oxigenada

Quisemos fazer ensaios em meios sulfúricos e oxigenados, pelas razões que a seguir expomos:

a) sabendo que os iões estanho dão complexos com o ião cloreto, ocorreu-nos que poderia em meio sulfúrico, conseguir-se uma precipitação quantitativa, usando uma acidez mais elevada;

b) sabendo que na precipitação do zircónio, não devem existir iões SO_4 , que complexam aquele elemento, não permitindo a sua

precipitação, seria este um meio de evitar que se desse uma precipitação de selenito de zircônio, no caso deste último elemento existir conjuntamente com o estanho;

c) sabendo que no caso de na solução a precipitar, existirem também titânio e cério, estes precipitariam, a menos que tratássemos a solução com H_2O_2 (4), o que evita a precipitação daqueles elementos, procuramos investigar se aquele reagente teria também qualquer influência na precipitação do selenito de estanho, o que, a não se verificar, nos permitiria uma reparação de Sn de Ti + Ce.

Executaram-se os seguintes ensaios:

Ensaio 38—100 cc. de sol. de Sn + 1 cc. de SO_4H_2 + 5 cc. de H_2O_2 , a 10 vol. + 5 cc. de SeO_3Na_2 , a 5 0/0

Ensaio 39—100 cc. de sol. de Sn + 3 cc. de SO_4H_2 + 5 cc. de H_2O_2 , a 10 vol. + 5 cc. de SeO_3Na_2 , a 5 0/0

Ensaio 40—100 cc. de sol. de Sn + 5 cc. de SO_4H_2 + 5 cc. de H_2O_2 , a 10 vol. + 5 cc. de SeO_3Na_2 , a 5 0/0

Ensaio 41—100 cc. de sol. de Sn + 7 cc. de SO_4H_2 + 5 cc. de H_2O_2 , a 10 vol. + 5 cc. de SeO_3Na_2 , a 5 0/0.

OBSERVAÇÕES:

a) todos os ensaios levaram 2 cc. de pasta de papel, como coadjuvante da precipitação e lavagem, e foram fervidos 1 minuto;

b) os precipitados 38 e 39 são flocosos, e assentam rapidamente;

c) o precipitado 40 é muito ténue e não assenta, tendo passado através do filtro durante a lavagem;

d) o ensaio 41 não deu precipitado, e mesmo com aquecimento nada se observava. Somente ao começar a ebulição, se iniciou a precipitação. Passou através do filtro, mesmo durante a filtração.

RESULTADOS. — O peso teórico de O_2Sn era 0,1286 grs.

Ensaio	Peso do O_2Sn obtido (grs.)	Diferença para o peso teórico (grs.)
38	0,1293	+ 0,0007
39	0,1258	— 0,0028
40	0,0562	— 0,0724
41	0,0026	— 0,1260

Parece, portanto, poderem tirar-se as seguintes conclusões:

1 — De uma solução contendo 1 cc. de $ClH/100$ cc., à qual se adicione 1 cc. de SO_4H_2 conc./100 cc., precipita-se quantitativamente o estanho pelo selenito, mesmo com a adição de água oxigenada.

2 — Numa solução contendo 1 cc. de ClH e 3 cc. de $SO_4H_2/100$ cc., a precipitação já não é quantitativa, sendo a precipitação cada vez mais incompleta, à medida que a acidez aumenta.

Não é de crer que se possa fazer uma precipitação só de estanho, numa solução em que este elemento exista com o zircónio, pois supomos que este precipite ainda, embora incompletamente, de soluções sulfúricas, a 1 0/0 (em volume). Seria, porém, aconselhável, experimentar-se.

Efeito do ião oxalato

O tório, que muitas vezes aparece associado com o zircónio, e por vezes com o estanho, em minérios, precipita também pelo selenito. Aconselha-se para o separar do zircónio, uma dupla precipitação com oxalato de amónio, precipitando no conjunto dos filtrados o zircónio pelo selenito.

A fim de verificar a viabilidade duma separação deste tipo entre o tório e o estanho, executámos os dois ensaios seguintes:

Ensaio 42—100 cc. de sol. de Sn + 3 grs. de oxalato de amónio +
+ 5 cc. de sol. de SeO_3Na_2

Ensaio 43—idem, com 8 grs. de oxalato de amónio.

Não se observou qualquer precipitado ou turvação, mesmo após ebulição, e um repouso de quatro dias.

Conclusões

Dos ensaios executados e que acabamos de descrever, podem tirar-se as seguintes conclusões:

1 — Dentro de certos limites de acidez e de concentração de agente precipitante, o estanho é quantitativamente precipitado pelo ião SeO_3^{2-} .

2 — As condições a que aludimos em 1, são:

a) a acidez sulfúrica ou clorídrica, não deve ser superior a 2 % (em volume);

b) a quantidade de SeO_2 empregada não deve ser superior a quatro vezes a quantidade estequiometricamente necessária (admite-se a relação SeO_2/Sn).

3 — A ebulição, ou mesmo o simples aquecimento, favorecem a precipitação, e aumentam grandemente a rapidez da filtração.

4 — A lavagem do precipitado deve ser feita com uma solução que contenha o ião SeO_3^{2-} (a concentração de 0,5 % de SeO_2 é suficiente), sem o que, haverá uma dissolução parcial do precipitado.

5 — A adição de pasta de papel facilita a lavagem do precipitado.

6 — Deve preferir-se o uso do ácido selenioso ao dos selenitos alcalinos, pois com estes últimos obtêm-se geralmente resultados ligeiramente elevados, devidos à adsorção dos álcalis pelo precipitado.

7 — A água oxigenada até uma concentração de 5 cc. de H_2O_2 a 10 vols., em 100 cc. da solução, não interfere na precipitação, o que nos permite encarar a possibilidade de evitar a interferência do *titânio* e *cério*, elementos que precipitam também pelo selenito.

8 — O facto de o ião oxalato impedir a precipitação do selenito de estanho, permite-nos encarar a possibilidade de separar o *tório*, *zircónio* e estanho quando presentes numa solução. Assim, pela adição de oxalato, precipitaríamos todo o *tório* presente. Tratando em seguida o filtrado com selenito, precipitaríamos o *zircónio* (deve haver ausência completa de SO_4^{2-}). No filtrado, teríamos todo o estanho, que seria precipitado sob a forma de ácido metaestânico, ao decompor a solução oxálica pelo ácido nítrico.

9 — Alguns ensaios suplementares, efectuados sobre soluções de estanho incompletamente oxidadas, vieram provar que, a precipitação é ainda quantitativa nessas circunstâncias, desde que se utilize um ligeiro excesso de ião selenito. O precipitado apresenta uma cor rosa mais ou menos intensa, conforme existe mais ou menos ião estanoso, pois segundo a equação da página 25, o Sn^{2+} presente é oxidado a Sn^{4+} , reduzindo simultaneamente o SeO_3^{2-} a Se. O excesso de SeO_3^{2-} presente, precipitará então quantitativamente o Sn^{4+} .

Laboratório « Ferreira da Silva ».

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Abril de 1949.

BIBLIOGRAFIA

- (1) YOSHIO NARUI: « J. Chem. Soc. Japan », **61**, **62** e **63** (1940, 1941, 1942).
- (2) MARTIAL FÉLIX TABOURY e ÉLIE GRAY: « Comptes Rendues », **213**, 481 (1941).
- (3) HILLEBRAND, W. F. e LUNDELL, G. E. F.: « Applied Inorganic Analysis », New-York (1929).
- (4) THOMPSON e MELLOR: « A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis », Londres (1938).

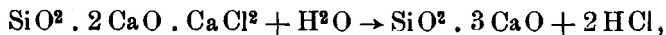
Le point de vue doctrinal dans les recherches theoriques sur les ciments

PAR

Prof. Henri Lafuma

L'origine de notre connaissance scientifique des ciments peut être fixée à la publication, en 1887, de la thèse magistrale d'Henry LE CHATELIER: «Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques», qui apportait les premières données correctes sur les constituants des ciments, leur composition et le mécanisme de leur durcissement.

Ce n'est qu'en étayant ses propres recherches de Laboratoire sur les données industrielles, parfaitement connues de lui, que LE CHATELIER a pu résoudre, dès cette époque, le problème posé. Qu'il me suffise de rappeler que s'il a pu, trente ans avant les études systématiques des chercheurs américains, découvrir le silicate tricalcique et affirmer son rôle prépondérant dans les clinkers, ce n'est pas parce qu'il avait réalisé la synthèse:



que personne au reste ne semble avoir songé à reprendre après lui, mais bien parce qu'il avait observé, dans les grappiers du TEIL, des grains répondant à peu près exactement à la composition du silicate tricalcique.

Les innombrables travaux qui ont vu le jour par la suite n'ont fait que confirmer les thèses de LE CHATELIER et en préciser les moindres détails. Le système :



a été retourné en tous sens et certains techniciens se demandent même si le sujet n'est pas épuisé et si nous n'avons pas retiré des silicates tout ce qu'ils pouvaient nous donner industriellement.

C'est précisément parce que je ne partage pas du tout cette opinion que je voudrais examiner le point de vue doctrinal dans les recherches théoriques sur les ciments. Je pense que nous entrons dans l'ère où nous allons savoir tirer un meilleur parti des connaissances théoriques sur les structures et forces de liaison que mettent en oeuvre nos matériaux. Je voudrais insister particulièrement sur l'appui que le théoricien doit demander constamment aux données de la pratique; il ne saurait être question de distinguer la science industrielle de la science théorique; de plus en plus la recherche industrielle apparaît comme l'illustration nécessaire de la recherche fondamentale.

Pour LE CHATELIER un ciment est un système chimique de constituants anhydres, instables en présence de l'eau, le système stable étant un nouveau système de constituants hydratés.

Les constituants anhydres, instables, sont toujours plus solubles que les constituants hydratés, stables. En présence d'une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre entièrement, les constituants anhydres se dissolvent jusqu'à saturation; la solution est, par conséquent, sursaturée par rapport aux constituants hydratés stables.

La cristallisation spontanée de cette solution sursaturée constitue la prise.

Cette cristallisation de constituants hydratés permet la dissolution d'une nouvelle quantité de constituants anhydres; en fait les deux processus se poursuivent simultanément, la réaction continuant, s'il y a assez d'eau, jusqu'à la transformation intégrale du système anhydre en système hydraté. A cette transformation correspond le durcissement progressif du liant, résultant du feutrage et de la soudure de fines aiguilles cristallines, formes qu'affectent généralement les cristaux qui se déposent d'une solution sursaturée.

C'est dans le cadre de cette doctrine que nous examinerons, d'une manière peut être un peu décousue et fragmentaire, différents aspects de la théorie des ciments.

Sur la composition chimique des constituants anhydres, il y a peu à dire; l'accord est pratiquement unanime sur le rôle des silicates bicalcique et tricalcique, de l'aluminate tricalcique et de l'aluminoferrite.

Le problème actuel est celui des raisons de l'hydraulicité de certains composés tels que $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ ou $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}\beta$, par exemple, et de l'inertie de certains autres comme $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}\gamma$ ou $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ par exemple.

Nous ne faisons qu'entrevoir la solution générale d'un tel problème et, sur ce point, la voie la plus féconde est probablement celle indiquée par BRANDENBERGER à partir des considérations sur les structures.

Une première tentative avait été faite par FORSEN qui a traité la chimie du ciment dans le cadre de la chimie des complexes, selon l'école de WERNER. Mais les bases expérimentales de la théorie de la coordination due à WERNER reposent principalement sur l'observation de composés dissous et ne peuvent être transposées au domaine cristallin que dans la mesure où l'édifice cristallin résulte de l'assemblage de radicaux constituants des unités structurales distinctes. Ce n'est pas le cas des silicates et aluminates, constituants des ciments; les édifices cristallins réalisent des réseaux, par liaisons indéfinies d'ions, dans lesquels il n'est pas possible de distinguer des groupements d'atomes d'ordre moléculaire. D'où la nécessité d'étudier les ciments dans le cadre de la stéréochimie de la matière cristalline dont le développement repose sur les nombreuses déterminations de structures cristallines dues principalement à W. L. BRAGG, P. NIGGLI, V. M. GOLDSCHMIDT, L. PAULING et à leurs collaborateurs.

GOLDSCHMIDT constate que les volumes des ions individuels sont pratiquement constants et peuvent être représentés par la sphère d'action. Lorsqu'il s'agit de deux éléments, comme Mg et O par exemple, le nombre d'atomes d'O, qui peut entourer ou être en contact avec l'autre atome, est fixé par les relations géométriques des rayons et par les ordres de grandeur des charges des ions res-

pectifs, qui n'entrent d'ailleurs en ligne de compte que lorsque la différence entre la densité de charge des deux ions est grande.

Le nombre d'atomes d'oxygène, qui entoure ainsi un atome d'un autre élément, définit le nombre, ou *indice de coordination*, par rapport à l'oxygène.

Le nombre de coordination d'un atome dépend donc avant tout de son rayon. Les atomes, de rayon inférieur à 0,2 Å (C, B), ont un indice de coordination de 3; les atomes de rayon compris entre 0,2 et 0,6 Å (Be, Si, Al) ont un indice de coordination de 4; les atomes de rayon compris entre 0,6 et 0,8 Å (Mg, Ti, Fe) un indice de coordination de 6; enfin le Ca, d'1 Å de rayon, un indice de coordination de 8 normalement. La transition d'un domaine de rayons à un autre n'est pas prononcée et les ions sur la limite peuvent présenter les deux types de coordination. C'est ainsi que Al a un nombre de coordination de 6 dans le corindon, de 4 dans les feldspaths.

On ne peut tirer aucune conclusion directe du rapport stoechiométrique des atomes d'un composé quant aux conditions de coordination, comme le fait souvent, d'une manière erronée la théorie des complexes; c'est ainsi que le silicium, dans les silicates cristallins, est toujours affecté de l'indice de coordination 4 par rapport à l'oxygène, jamais de l'indice 5 ou 6 comme il apparaît souvent dans la chimie des complexes et comme FORSEN l'admet.

Dans les radicaux CO^3 , SiO^3 , TiO^3 , pourtant équivalents stoechiométriquement, le carbone a un indice de coordination de 3, le silicium de 4, le titane de 6.

Nos connaissances sur les structures des silicates cristallisés sont dues principalement à BRAGG qui a montré que les types structuraux fondamentaux — résultant des modes de liaison existant entre les groupes SiO^4 qui constituent leur squelette — qui les différencient nettement les uns des autres sont en nombre relativement restreint: tétraédres SiO^4 indépendants (orthosilicates), doubles tétraédres (pyrosilicates) chaînes simples (métasilicates, pyroxènes) et doubles (amphiboles), anneaux, feuillets (micas et minéraux pbylliteux), réseaux tridimensionnels (silice cristallisée, feldspaths, zéolites).

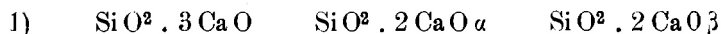
Nous ne connaissons malheureusement pas encore parfaitement la structure des silicates et aluminates de calcium qui constituent

les ciments mais il est clair que seule, l'étude expérimentale des arrangements atomiques par les rayons X est susceptible de nous éclairer, en tenant compte naturellement en même temps des faits d'ordre chimique. L'étude est rendue difficile par le fait que nous ne disposons généralement que d'agrégats de très petits cristaux, de symétries faibles.

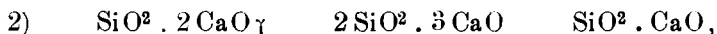
Lorsque la force de coordination devient moins grande et le nombre de coordination plus élevé, l'atome central est plus isolé et joue un rôle moins actif. La règle générale est que l'indice de coordination diminue quand la température s'élève; cela est net par exemple pour l'aluminium qui présente un indice de coordination de 4 dans les silicates qui se forment à haute température, et de 6 dans les silicates formés à basse température.

BRANDENBERGER admet que le calcium, qui aux basses températures présente normalement un indice de coordination de 5 ou 8 et joue, dans ces conditions, un rôle assez inactif, dans les trous de la structure, peut prendre, aux températures plus élevées, un indice de coordination de 4 et jouer de ce fait un rôle plus actif.

On peut alors, avec BRANDENBERGER, ranger les silicates de calcium en deux groupes:



dans lesquels l'ion calcium a un nombre de coordination bas, égal à 4, c'est-à-dire qu'il est entouré de quatre atomes d'oxygène. Ces composés réalisent un assemblage compact, leur densité est élevée, leur volume moléculaire plus petit que la somme des volumes des oxydes constituants; leur indice de réfraction est supérieur à 1,7. Ces caractéristiques sont en rapport avec l'épaisseur de l'enveloppe d'oxygène.



avec lesquels on peut ranger la gehlénite $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$, la monticellite $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$, et dans lesquels l'ion calcium a un nombre de coordination élevé, égal à 6 ou 8, c'est-à-dire qu'il est

entouré de 6 ou 8 atomes d'oxygène. Ces composés ont une faible densité, leur volume moléculaire est supérieur à la somme des volumes des oxydes constituants; leur indice de réfraction est inférieur à 1,7.

Le premier groupe correspond à des formes stables à haute température, le second à des formes stables à basse température.

La possibilité d'hydratation des composés instables du premier groupe résulte, selon BRANDENBERGER, de la possibilité pour les ions calcium, faiblement coordonnés, donc plus actifs, de fixer des groupements (OH) et d'atteindre une coordination stable aux températures plus basses. Dans le second groupe, les ions calcium sont déjà stables par eux-mêmes et ne peuvent s'hydrater facilement. C'est bien en effet la coordination d'un ion qui est un facteur prépondérant des propriétés chimiques des composés dans lesquels entre cet ion.

Il y aurait en somme une étroite similitude entre l'hydratation du silicate $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}\beta$ à la température ordinaire et sa transformation, à 675° , en silicate γ : $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}\beta \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}\gamma$ pour autant que les deux processus impliquent le changement de coordination de l'ion calcium. La structure différente des silicates β et γ explique ainsi le comportement chimique différent des deux variétés.

Cet exemple nous conduit à dire quelques mots des réactions à l'état solide d'une importance primordiale dans le processus de cuisson des ciments. Sur ce point encore nous commençons seulement la prospection d'un immense domaine.

Il a été difficile de dégager l'esprit des chimistes du vieil adage scholastique «*corpora non agunt nisi fluida*». Pour que des réactions dans les mélanges solides puissent avoir lieu il faut un minimum de mobilité des composants et, dans des conditions favorables, les transformations peuvent être rapidement quantitatives.

TAMMANN pensait qu'une réaction à l'état solide ne pouvait s'amorcer que si la température atteignait celle de la recristallisation spontanée de l'un des corps en présence. La recristallisation, c'est-à-dire l'accroissement de dimension des grains d'une poudre fine, ne s'opère en principe qu'entre cristaux d'une même espèce

chimique. Les signes extérieurs du grossissement des grains sont une augmentation du poids spécifique, une diminution de la réactivité, des resserrements d'ions, en somme la modification de la structure interne de la substance solide, avec tendance à l'obtention d'un cristal homogène. La température « critique » à laquelle s'amorce cette recristallisation, dépend de la finesse du grain, mais est en relation étroite avec la température absolue de fusion T° ; pour les silicates, elle serait relativement élevée — on indique généralement 0,8 à 0,9 T° — alors qu'elle ne serait que de 0,5 à 0,6 T° pour de nombreux sels, et seulement de 0,3 à 0,4 T° pour les métaux.

TAMMANN, qui s'est attaché à établir les bases thermodynamiques de la théorie des réactions à l'état solide, indique que ces réactions ne peuvent avoir lieu que dans le sens où il y a dégagement de chaleur: donc pourraient seules se produire à l'état solide les réactions exothermiques.

Je voudrais montrer que des faits familiers aux techniciens des industries des silicates sont susceptibles de modifier certaines conceptions des théoriciens des réactions à l'état solide.

La transformation du silicate bicalcique β en silicate bicalcique γ , qui consiste en une modification de la structure cristalline à 675° doit être considérée comme une véritable réaction chimique à l'état solide, si l'on admet un changement du nombre de coordination de l'ion calcium. Ce point de vue heurte les conceptions thermodynamiques de TAMMANN relatives à la possibilité, à l'état solide des seules réactions exothermiques. Si la transformation est exothermique dans un sens, et elle l'est au refroidissement, elle est nécessairement endothermique en sens inverse: elle ne s'en produit pas moins à l'état solide.

Si l'on compare la température de cette transformation de 675°, à la température de fusion du silicate bicalcique de 2130°, on est loin de la règle de 0,8 T° ; mais au voisinage de 0,4 T° . La règle rappelée ci-dessus n'est donc correcte que dans la mesure où elle traduit la facilité de réaliser un édifice cristallin simple, ou la facilité de transformer un édifice cristallin en un autre voisin. On sait précisément que le silicate bicalcique est le premier composé qui apparaît au cours de la cuisson des mélanges de silice et de chaux quelqués que soient les proportions en présence et l'on peut penser

que si ce silicate se forme le premier c'est parce que son édifice cristallin (tétraèdres indépendants des orthosilicates) est plus simple, donc plus facile à réaliser que celui des autres silicates. Au reste, dans les cuissons auxquelles nous faisons allusion, l'orthosilicate apparaît à des températures inférieures à 900°.

Le second point de la thèse de LE CHATELIER est relatif au mécanisme de l'hydratation des constituants anhydres et à la nécessité de leur dissolution préalable. Cette nécessité a été et est encore souvent contestée. La principale objection venait de l'absence de la silice dans la phase liquide; mais il a été reconnu finalement que tous les composés des liants hydrauliques sont au moins très légèrement solubles dans l'eau; rien ne s'oppose donc à admettre que toutes les nouvelles formations obtenues peuvent l'être à partir des composants du ciment entrant en solution, s'hydratant et se séparant de la solution. La question qui se pose est donc de savoir si ce processus a réellement lieu pour tous les composants ou s'il n'y a pas une hydratation directe, un peu dans la forme imaginée initialement par MICHAËLIS qui croyait que les silicates riches en chaux, sans entrer en solution, abandonnaient à l'eau une partie de leur chaux, laissant un résidu poreux servant de support au gel de silicate de calcium hydraté qui se forme peu à peu. Ce point de vue a été repris, et légèrement modifié par KÜHL et JESSER en particulier. JESSER aboutit à cette conclusion que la réaction entre les composants des liants et l'eau produit de nouveaux composés chimiques, mais que le volume des particules du produit initial est conservé et que le granule individuel du ciment subsiste dans le mortier durci; toute nouvelle formation, dérivée de l'hydratation, ne s'est pas séparée à partir d'une solution, mais résulte de l'addition directe de l'eau aux composés anhydres. Dans l'hydratation des silicates, il s'agirait de réactions topochimiques — conformes aux possibilités d'interchangeabilité des constituants de certains réseaux — c'est-à-dire de phénomènes limités localement, se produisant à la surface des granules de ciment, sans qu'il y ait dissolution de ceux-ci. Grâce à ces phénomènes topochimiques, le granule de ciment est soumis à un changement chimique permanent sans disparaître cependant entièrement; la particule anhydre se conserve en tant qu'individu dans le ciment durci.

Quel que soit l'attrait de telles conceptions, elles paraissent inacceptables. En l'occurrence on ne saurait retenir le fait, pourtant familier, que l'hydratation de la chaux vive, qui se fait sans dissolution préalable, non seulement n'entraîne aucun durcissement, mais provoque même une expansion par pulvérisation. L'objection tombe si le réseau de l'oxyde de calcium ne présente aucun caractère zéolitique. Le durcissement des ciments alumineux, suivant un mécanisme dont personne ne conteste la conformité aux vues de LE CHATELIER, atténue déjà fortement la généralité des idées de JESSER; mais elles se heurtent surtout au fait expérimental de la disparition progressive, au cours de l'hydratation, du grain de ciment anhydre.

Dans leur étude de l'hydratation des ciments, présentée au Congrès de Chimie Industrielle de Bruxelles en 1948, LHOPITALLIER et MELLE JAMES ont suivi l'hydratation de particules calibrées de ciment comprises entre 100 et 200 microns liées par des particules inférieures à 30 microns.

Après 24 heures de durcissement, les éprouvettes sont démontées, puis immergées dans l'eau à 18°. Après 7 jours, une des faces est polie, examinée, puis replacée dans l'eau. L'examen est fait au microscope métallographique à faible grossissement ($\times 150$); les éprouvettes ont été examinées périodiquement d'abord tous les mois, ensuite tous les deux mois pendant un an. Naturellement la surface examinée reçoit un léger polissage avant examen, la couche enlevée étant de l'ordre de $1/100^{\text{me}}$ de mm.

On mesure ainsi la vitesse d'hydratation du ciment par la diminution des dimensions moyennes d'un nombre suffisant de grains; on constate en effet que la fraction non hydratée des particules de ciment apparaît en clair, la fraction hydratée en sombre. En particulier l'hydratation des particules de clinker inférieures à 30 microns est complète en moins de 70 jours et, après hydratation complète, ces particules ne sont plus visibles au microscope. On ne peut donc dire avec JESSER que la particule anhydre se conserve en tant qu'individu dans le ciment durci. Les hydrates constituent une masse de fond non réfléchissante, l'aspect micrographique des éprouvettes est alors celui d'une masse de fond noir sur lequel se détache la partie non hydratée des plus grosses particules (100 — 200 microns) et la proportion et les dimensions de ces particules brillantes diminuent

au fur et à mesure que l'hydratation progresse. L'hydratation ne présente donc pas les caractères d'une réaction topochimique qui respecterait pratiquement la structure du grain.

Dans la doctrine de LE CHATELIER, la dissolution donne aux molécules, aux ions dirions-nous plus correctement, la mobilité nécessaire à leur arrangement géométrique régulier qui caractérise la cristallisation.

L'état cristallin des composés hydratés des ciments durcis n'a pas toujours été admis sans réserve et MICHAËLIS a soutenu le caractère colloïdal du silicate de calcium hydraté. L'interminable discussion qui s'est élevée à ce sujet tenait à ce qu'on donnait alors au mot colloïdal le sens d'amorphe. La contradiction a été levée le jour où l'on a reconnu que le mot de colloïde désigne seulement un état de division, laissant pendante la structure de la phase dispersée, qui peut être aussi bien cristalline qu'amorphe. Le silicate de calcium hydraté est bien cristallin comme l'ont montré les travaux de CHASSEVENT qui ont précisé dans quelles conditions on obtenait un spectrogramme X caractéristique. Ce point de vue a été confirmé par les observations, au microscope électronique, des physico-chimistes allemands, puis américains, et il est hors de doute aujourd'hui que les hydrates qui se forment au cours du durcissement des ciments sont cristallisés. On doit même se demander si l'on n'est pas allé trop loin dans ce sens et si certaines photographies électroniques américaines sont correctement interprétées, si en particulier certaines longues aiguilles cristallines regardées comme silicate de calcium hydraté, le sont réellement. Les conditions de préparation pour l'observation au microscope électronique laissent place à une certaine incertitude et l'on peut se demander si ces aiguilles ne sont pas purement et simplement un aluminat ou un sulfoaluminat parfaitement visibles, au microscope ordinaire, dans les ciments hydratés en présence d'un grand excès d'eau.

On pourrait rouvrir la querelle de la théorie colloïdale et de la théorie cristalloïdale à propos des ciments alumineux. Compte tenu des proportions des constituants en présence et de la formation, au cours de l'hydratation, d'une aluminat polycalcique il y a nécessairement dépôt d'une partie de l'alumine, sous forme, comme le fait remarquer KÜHL, d'hydroxyde d'aluminium colloïdal et, pour

KÜHL, de même que, dans le ciment portland; le silicate de calcium colloïdal est le facteur actif, de même l'hydroxyde d'aluminium colloïdal est, pour les ciments alumineux, le facteur réel et essentiel du durcissement et contribue aux propriétés caractéristiques de ce ciment lorsqu'il fait sa prise. Une pareille affirmation est difficilement compatible avec les données pratiques familières au technicien et dont le théoricien, comme nous le soutenons, ne devrait jamais faire abstraction. Il ne s'agit pas de contester le rôle que peut jouer le gel d'alumine colloïdale dans le durcissement des ciments alumineux, mais d'indiquer les données qui en limitent l'importance dans le cadre d'une théorie générale des ciments. Remarquons d'abord qu'ici, au début de l'hydratation, le mot colloïdal pourrait être pris dans son sens ancien: on sait qu'à l'origine le gel d'alumine hydratée est formé de grains extrêmement fins d'alumine anhydre *amorphe* retenant l'eau par adsorption superficielle; peu à peu l'hydrate $\text{Al}(\text{OH})_3$ se forme et prend la structure d'un colloïde cristallin; on rentre donc bien dans le cadre des idées de LE CHATELIER, sous la forme qu'avait développée BAYKOFF. Mais le fait qui me paraît limiter l'importance de ce gel d'alumine hydratée, dans le durcissement des ciments alumineux, est la chute de résistance que ceux-ci éprouvent rapidement quand on les maintient dans l'eau à une température de l'ordre de 50° . Il paraît difficile de ne pas rattacher cette chute de résistance à la transformation de l'aluminate hydraté hexagonal en aluminate cubique, alors qu'une telle température paraît sans effet appréciable sur les caractéristiques du gel d'alumine hydratée.

C'est sur la composition chimique des hydrates formés au cours de l'hydratation des ciments que les indications de LE CHATELIER ont été le plus modifiées par les travaux ultérieurs. Ces travaux ont été fort nombreux et souvent contradictoires, au moins en apparence. Il n'entre pas dans mon intention de les résumer ici; qu'il me suffise d'indiquer que l'on admet l'existence de toute une série de silicates, d'aluminates, de sels doubles dont les caractéristiques se précisent peu à peu, grâce à l'aide fournie par les méthodes puissantes d'examen aux rayons X. Le problème actuel est d'identifier les composés qui prennent naissance dans les conditions normales de durcissement. C'est ainsi que dans le cas des ciments alumineux, l'aluminate

hydraté, qui se forme, présente un spectre X qui ne s'identifie pas parfaitement avec celui de l'aluminate bicalcique hydraté préparé par voie indirecte dont on admettait la formation. Il y a encore là des problèmes à résoudre et dans l'étude desquels il est nécessaire de respecter les conditions mêmes d'hydratation normale des ciments.

La connaissance de la composition exacte des sels hydratés formés pourrait paraître à priori assez secondaire pour la théorie des bétons; cette composition conditionne cependant la proportion d'eau que peuvent fixer chimiquement les ciments; son rôle peut, à ce titre, être des plus important.

Voici, pour fixer les idées, les proportions d'eau que renferment les principaux de ces sels, exprimées en % de matière anhydre:

CaO . H ² O	32.1 %
SiO ² . CaO . H ² O	15.5 »
2 SiO ² . 3 CaO . 3 H ² O	30.7 »
Al ² O ³ . 3 H ² O	52.9 »
Al ² O ³ . 2 CaO . 7 H ² O	58.8 »
Al ² O ³ . 4 CaO . 12 H ² O	66.2 »
Al ² O ³ . 3 CaO . 3 SO ⁴ Ca . 30 H ² O	79.6 »
Al ² O ³ . 3 CaO . 6 H ² O	40.0 »

Ces proportions d'eau ne sont d'ailleurs pas constantes; beaucoup de ces sels se comportent comme des zéolites: sans changement de structure cristalline, leur taux d'hydratation varie avec la température et la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de conservation.

Pour préciser, voici, à la température ordinaire, et suivant la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère de conservation, les quantités d'eau retenues, exprimées en molécules et rapportées à une molécule de sel anhydre:

SiO ² . CaO	1	à	3	molécules d'eau
Al ² O ³ . 4 CaO (hexagonal).	7	»	12	»
Al ² O ³ . 2 CaO	5	»	9	»
Al ² O ³ . 3 CaO . 3 SO ⁴ Ca .	6,5	»	30	»
Al ² O ³ . 3 CaO (cubique)	6	»		»
CaO	1	»		»

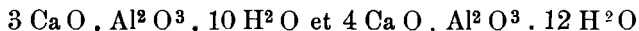
Les deux derniers exemples, où, malgré des finesses comparables, les quantités d'eau retenues ne varient pas de plus de 0,15 molécules, montrent bien que, pour les autres, il ne s'agit pas seulement d'eau adsorbée.

Là encore les conditions structurales peuvent apporter des données d'un intérêt primordial pour la théorie des ciments. J'emprunterai à BRANDENBERGER l'exemple des aluminates de calcium hydratés et des sels doubles.

Le composé $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, étudié par THORWALDSON cristallise dans le système cubique; sa formule structurale paraît bien être $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$, en accord avec la représentation de FORSEN qui le regarde comme un sel de l'acide $\text{H}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, selon la systématique de WERNER, et en accord avec la déshydratation, en ce qu'elle attribue à tous les groupes (OH) des places équivalentes et ménage dans le réseau des liaisons égales. L'élimination de l'eau de la combinaison doit donc être accompagnée d'une rupture de l'édifice cristallin et ne doit avoir lieu qu'à une température élevée, comme on le vérifie en fait.

Les radicaux $\text{Al}(\text{OH})_6$ se rangent de telle sorte qu'il en résulte un squelette en réseau de groupes (OH) formant la base de la structure, dans laquelle semble venir s'insérer les atomes de Ca à une distance quelque peu supérieure des groupes (OH) à celle des atomes d'Aluminium.

Par contre on ne peut suivre FORSEN lorsqu'il fait dériver les aluminates hexagonaux lamellaires



de l'acide $\text{H}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, le premier étant le sel normal et le second un sel basique, et l'aluminate hexagonal $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ de l'acide $\text{H}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Contrairement à ces différences notables de structure admises par FORSEN, ces trois corps cristallins ainsi d'ailleurs que l'aluminate $6 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$, présentent des types de radiogrammes X concordants, ne manifestant que des différences d'importance secondaire dans l'intensité et dans la position de quelques raies. Il y a certainement une parenté très étroite de structure de ces combinaisons dans leurs traits principaux, d'ailleurs manifestée par la similitude morphologique.

Ainsi, selon BRANDENBERGER, les aluminates hexagonaux peuvent s'écrire :

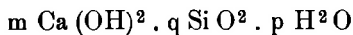


comme s'ils étaient formés de couches d'hydrates de chaux et d'alumine, selon un arrangement, probablement compliqué en raison des différences des paramètres de leurs réseaux, avec un nombre variable p de molécules d'eau zéolitique.

Les deux hydroxydes possédant une symétrie hexagonale, il est facile de comprendre la symétrie hexagonale des aluminates. Ainsi deviendrait explicable aussi le fait que les aluminates hexagonaux sont capables de poursuivre leur croissance sous forme d'hydrate $\text{Ca}(\text{OH})^2$, lorsque la concentration en chaux augmente fortement, d'où SUNDIUS avait déjà conclu à l'isomorphie entre les aluminates de calcium hydratés hexagonaux et l'hydrate de chaux. De même l'instabilité de ces composés hexagonaux, que j'ai étudié moi-même, et leur carbonatation, notablement plus facile que celle de l'aluminate cubique, s'accordent avec ce plan structural. La carbonatation s'effectue facilement chez les aluminates hexagonaux parce qu'une partie des groupes (OH) se trouve liée directement au calcium, alors que, dans l'aluminate cubique, les groupes (OH) paraissent tous coordonnés autour de l'aluminium et se trouvent en rapport secondaire avec le calcium, situé à une distance quelque peu supérieure. Enfin, les mêmes considérations doivent à mon sens, donner l'explication des propriétés tout à fait différentes de l'aluminate cubique et des aluminates hexagonaux quant à leur qualité de ciment.

On pourrait faire les mêmes critiques à la conception de FORSEN concernant les sels doubles, tel que le sel de Candlot, qui sont tous proches des aluminates hydratés au point de vue morphologique. Sans une recherche de structure cristalline, il ne sera pas possible de donner une interprétation cohérente de ces nombreux sels doubles qui n'ont, comme les aluminates et les silicates, d'existence chimique autonome que sous forme de réseaux cristallins et dans lesquels on peut admettre l'existence de couches alternées d'hydroxydes, comme dans les aluminates, et de sels de calcium, du fait des analogies de diagrammes.

On peut représenter les silicates hydratés, dans les conditions ordinaires de pression et de température, par une formule analogue à celle donnée aux aluminates par BRANDENBERGER:



on sait en effet que la silice ne forme pas d'hydrate.

Les ciments complètement hydratés, retiennent à 130°, une quantité d'eau conforme à la formule:



c'est leur limite inférieure d'hydratation, vers laquelle tend le ciment hydraté conservé indéfiniment en atmosphère sèche.

Les mêmes ciments complètement hydratés, et conservés à la température ordinaire, en atmosphère humide ou dans l'eau, présentent la composition de leur limite supérieure d'hydratation:



qui est égale à environ 1,8 fois leur limite inférieure d'hydratation.

La grande différence entre les limites inférieure et supérieure d'hydratation n'est pas toujours soupçonnée des techniciens; elle est la source de sérieuses difficultés dans l'interprétation de certaines expériences sur le béton et il y a de bonnes raisons de penser que le vieillissement du béton (en l'absence évidemment de toute carbonatation) s'accompagne de l'évolution de l'hydratation vers la limite inférieure, même en milieu humide.

Dans les ciments, les sels anhydres sont relativement solubles, les sels hydratés pratiquement insolubles; les deux conditions sont également nécessaires; la première, pour permettre la prise: un sel anhydre insoluble serait inerte (laitier de haut-fourneau); la seconde, pour permettre la conservation du ciment au contact de l'eau: un sel hydraté soluble serait altérable (plâtre).

Des composés fortement hydratés assurent au béton une compacité aussi élevée que possible et cela pose une question dont les thermodynamiciens se doivent de nous donner la réponse: il est

remarquable que des hydrates aussi riches en eau que ceux des ciments hydratés (30 à 80 % d'eau) soient insolubles. Les sels pareillement hydratés sont généralement solubles dans l'eau et les silicates naturels hydratés, bien connus pour leur insolubilité, sont beaucoup plus pauvres en eau. Il y a là un problème analogue à celui de la cellulose en chimie organique: la cellulose, seule des produits organiques riche en groupements oxhydriles, est insoluble dans l'eau.

En ce qui concerne maintenant le durcissement proprement dit il est certain que les indications de LE CHATELIER sont trop sommaires; ce n'est que beaucoup plus tard qu'ont vu le jour les premières théories scientifiques sur les forces de cohésion et d'adhérence et nous n'en sommes aujourd'hui qu'au début de l'application de ces données à la théorie des ciments. Il n'entre certes pas dans mes intentions de vous parler ici des liaisons interatomiques, liaisons ioniques ou hétéropolaires, liaisons covalentes ou homéopolaires, liaisons de coordination qui jouent un grand rôle dans les phénomènes de cohésion, ni des liaisons de VAN DER WALS qui jouent assurément un rôle primordial dans les phénomènes d'adhérence.

Je voudrais seulement souligner l'écart énorme entre les résistances pratiquement obtenues et les valeurs des forces mises en jeu. Nos essais de compression ou de traction des bétons ne manifestent nullement la résistance intrinsèque de la matière, mais seulement une déféctuosité moyenne de sa structure. Pour préciser sur un exemple, pris dans un autre domaine, la théorie indique, pour le chlorure de sodium, une résistance à l'écrasement de l'ordre de 20 t./cm², alors qu'on trouve fréquemment, pour les cristaux de sel marin, des chiffres de 40 à 50 kg/cm². JOFFÉ a montré que la divergence tenait à des déféctuosités de la structure superficielle des cristaux, déféctuosités amorçant les ruptures prématurées. En dissolvant la surface pour enlever les amorces de fissures, et en choisissant soigneusement de très petits cristaux, JOFFÉ et STRANSKI ont observé des valeurs de résistance à l'écrasement de 16 à 18 t./cm².

Dans un autre domaine encore, on sait que les baguettes de verre présentent une résistance à la traction de quelques kg/mm² seulement, or, les fibres industrielles de verre de 5 microns de

section présentent une résistance de 250 kgs/mm² et, pour des fibres de l'ordre du micron, obtenues au laboratoire, et bientôt industriellement, la résistance à la traction peut atteindre 1500 kg/mm²; elle peut être deux cents fois plus grande que celle du verre en masse. Il ne s'agit pas ici seulement de la suppression de défauts superficiels mais aussi de la réalisation d'une structure d'étrirage avec orientation des liaisons.

C'est en raison de possibilités plus modestes peut-être, dans le domaine des ciments, par la mise en oeuvre de processus dont nous ne soupçonnons d'ailleurs pas encore la nature, que je ne crois pas, comme je le disais en commençant, que les silicates nous aient révélé toutes leurs ressources. C'est de la confrontation des données de la pratique et des conceptions théoriques qu'on peut, à mon sens, attendre le plus de progrès dans l'avenir.

Dans l'immédiat nous savons que deux facteurs surtout limitent la résistance des bétons :

- la porosité
- l'hydratation incomplète du ciment.

Le rôle de la porosité a été précisé initialement par FERET. Sur ce point le problème qui se pose pour améliorer la résistance des bétons est de réduire les vides au minimum. On réalisera donc une granulométrie aussi parfaite que possible et on concentrera au maximum, par des moyens mécaniques tels que la vibration, le magma pâteux.

En ce qui concerne l'hydratation, on peut dire que pour des ciments analogues, les résistances dépendent directement du taux d'hydratation. C'est ainsi que A. EIGER a déterminé parallèlement les résistances mécaniques et le degré d'hydratation de plusieurs ciments à 1, 2, 3, 7 et 28 jours; le degré d'hydratation étant déduit d'une mesure de poids spécifique, tous les hydrates ayant une densité presque égale, voisine de 2,13.

Les résultats des essais de résistances en fonction du degré d'hydratation se groupent sur une courbe régulière. Le rapport des résistances à la traction et à la compression donne la relation indiquée par FERET.

La relation entre la résistance et le volume des pores dans les ciments artificiels est ainsi indépendante de la qualité du ciment et de la durée d'hydratation. On a donc affaire à deux grandeurs purement physiques: la résistance spécifique des constituants hydratés et le volume des vides diminuant cette résistance.

Il serait assurément avantageux que le béton fût gâché avec une quantité d'eau correspondant à la quantité nécessaire à l'hydratation complète du liant et sur ce point les indications données précédemment, concernant le taux d'hydratation des différents constituants des ciments, prennent tout leur intérêt.

On peut se demander maintenant quelles améliorations prochaines permettront les progrès techniques en ce qui concerne les résistances mécaniques des bétons.

Si, avec un bon agrégat, on fabrique soigneusement un béton, par des moyens normaux de chantier, on obtient une résistance à la compression de l'ordre de 500 kg/cm^2 .

Par des moyens mécaniques, tels que compression et vibration, on sait réduire considérablement le volume des vides, ce qui permet d'obtenir industriellement, pour des masses moulées, des résistances qui peuvent atteindre 1000 kg/cm^2 . Au laboratoire, on peut encore dépasser notablement ce chiffre.

En extrapolant les résistances à la compression des pâtes pures, exprimées en fonction des compacités, on arrive à des chiffres de l'ordre de 2000 à 2500 kg/cm^2 , pour une porosité nulle, d'ailleurs irréalisable sans imprégnation, puisque l'hydratation s'accompagne toujours d'une contraction, ce qui crée des vides. C'est assurément les phénomènes d'adhérence qui limitent la résistance mécanique: la cohésion des cristaux est vraisemblablement dix fois plus élevée.

Encore convient-il de remarquer qu'actuellement de tels bétons ne présentent pratiquement d'intérêt que dans l'utilisation des techniques de la précontrainte. Le chercheur qui s'attache au perfectionnement des ciments doit donc travailler en liaison étroite avec le constructeur, et le théoricien doit se préoccuper à tout moment des données de plus en plus complexes de la pratique.

C'est en effet dans la mesure où elles seront conçues et poursuivies dans le cadre d'une doctrine générale plus cohérente que les recherches modernes, dont l'extrême spécialisation est inévitable,

seront les plus efficaces. L'empirisme a fait place à la science industrielle et le théoricien ne peut plus perdre de vue que les résultats pratiques et les techniques apparaissent maintenant comme l'illustration indispensable des disciplines de base, encore improprement appelées «Science Pure».

Ces considérations, auxquelles nous nous limiterons, montrent du reste suffisamment l'importance que la cristallographie moderne est appelée à prendre dans les études théoriques sur les ciments. Comme l'écrit BRANDENBERGER «les propriétés caractéristiques des ciments sont conditionnées par la structure cristalline des espèces de cristaux qui détermine les propriétés des ciments. Ces schémas d'architecture cristalline doivent expliquer les particularités de leur stabilité, rendant compte de leur formation lors de la cuisson de la farine brute, et de leur comportement spécial vis-à-vis de l'eau. Ce n'est que par la connaissance des particularités de ces structures cristallines que l'on saura pourquoi certaines espèces cristallines peuvent posséder la qualité de ciments; ainsi sera ouvert le chemin vers une recherche systématique de toutes les espèces cristallines d'une constitution semblable, et par conséquent la voie vers une synthèse constructive dans le domaine de la chimie du ciment».

«La fusion de la théorie et de la pratique, écrivait LE CHATELIER, il y a près d'un demi-siècle, doit être la préoccupation dominante de ceux qui s'intéressent tant aux progrès de la science qu'à ceux de l'industrie. Faute d'une semblable collaboration, la science privée de tout contrôle, se perd en vaines imaginations, et l'industrie, privée d'une direction précise, s'immobilise dans des tâtonnements empiriques sans issue.»

Tel doit être de plus en plus, à mon sens, le point de vue doctrinal dans les recherches théoriques sur les ciments.

Palestra sobre recentes progressos no tratamento de couros

POR

Mr. R. E. Hunnam

Director dos Laboratórios de Couros da Imperial Chemical Industries, Ltd.

Recentes progressos no tratamento de couros

Pensando que um breve exame de algumas ideias novas na prática sobre a manufactura de couros pode ser de interesse e a fim de introduzir alguma ordem neste exame, exponho-o na ordem natural seguida no tratamento dos couros.

Antes, porém, de começar, devo salientar os princípios que regem os métodos seguidos.

Se se pretende produzir couros de boa qualidade e com a máxima resistência e corpo, a pele deve ser protegida a todo o custo.

As perdas de substância dérmica, que naturalmente ocorrem, tem lugar em todos os tratamentos húmidos antes do curtimento e a própria água simples pode hidrolisar quantidades apreciáveis de pele e por isso tem-se procurado, ultimamente, reduzir tanto quanto possível o tempo empregado em preparar as peles para o curtimento.

As peles de cabra são, porém, uma excepção. A sua estrutura natural é tão apertada que chega a ser necessário dissolvê-la parcialmente e, para o fabrico de cabrito de lustro, obtém-se o efeito por meio do tratamento pela umação.

Depois destas breves observações chegamos ao princípio do tratamento.

MOLHO. — Em muitas fábricas de curtumes este tratamento recebe a atenção devida, mas em outras é olhado como sem importância especial. Se for feito conscienciosamente o molho pode facilitar enormemente o subseqüente tratamento de calagem e torná-lo geralmente mais rápido.

Uma pele verde é muitas vezes descurada, mas deve ter-se em atenção que contém muitas substâncias que é de toda a conveniência remover, especialmente destinando-a a couros leves, como sejam o sangue e as proteínas interfibrilares.

Uma pele salgada está em igualdade de circunstâncias, acrescentando que está muitas vezes parcialmente desidratada e precisa de ser convenientemente molhada.

As peles salgadas secas e secas ao sol precisam evidentemente de ser molhadas, e é necessário, além disso, proceder à remoção das indesejáveis proteínas, etc.

Liga-se muitas vezes importância exagerada ao uso de agentes molhantes, tais como álcoois gordos sulfatados que, contudo, são de bem reduzido valor, a não ser em peles extraordinariamente gordurosas. O melhor processo de fazer a molhagem ou re-hidratação é, sem dúvida, utilizar a propriedade natural das proteínas, tais como o colagénio, de inchar em presença de ácidos ou álcalis.

A curva de inchação por meio de ácidos é muito abrupta e dificilmente controlável, mas com álcalis fracos é fácil chegar à absorção correcta de água e, por conseguinte, as soluções fracas de sulfureto de sódio, hidróxido de sódio e amónia são valiosas.

Se desejarmos remover as proteínas interfibrilares temos dois métodos principais. O primeiro é usar o sal comum e o segundo empregar amónia ou alkilaminas que, como veremos mais tarde, parece terem um efeito específico sobre as substâncias interfibrilares.

É preciso estar de sobreaviso quando se use sulfureto de sódio ou polisulfureto para molhar peles secas ao sol. Se estas não forem secas com o cuidado necessário, verifica-se muitas vezes a presença de focos de bactérias anaeróbias e estas, em presença dos agentes de redução tendem a tornar-se muito activas causando uma perda considerável de substância dérmica.

Um molho recomendável é:

a) Uma parte de cloro (hipoclorito de sódio) e 1.000 partes de água a 15-18° C.;

b) 0.2 partes de amónia ou 1 parte de dimetilamina (solução 25 0/0, e 1.000 partes de água a 15-18° C.

A primeira receita, deve notar-se, dá não só a necessária alcalinidade do hipoclorito de sódio, mas também actua como bactericida oxidante que evita em larga escala os estragos bacteriológicos especialmente nas anaeróbias. A segunda, porém, é provàvelmente melhor quando houver quantidades de proteínas interfibrilares a remover por causa do effeito específico da amina ou da amónia e, se for necessário, um bactericida, é preferível um do tipo — oxidante, tal como o triclorofenato de sódio na preparação de cerca de 1 parte para 10.000 partes de água.

Se se reconhecer a presença de sangue em quantidade é útil juntar sal comum na proporção de 5 0/0 (para a quantidade de banho).

Pelo que acima fica dito se reconhece que as peles frescas devem ser tão cuidadosamente demolhadas como as secas se pretendermos obter bons resultados subsequentes.

DEPELAGEM ou DESCABELA. — Esta operação pode fazer-se durante o processo de encalagem, mas se se quiser conservar substância dérmica, como é geralmente o objectivo da maior parte dos curtidores, é preferível remover o pêlo primeiro e fazer a encalagem em tempo reduzido.

Se for necessário conservar o pêlo recomenda-se a aplicação por processo de pintura. O emprego de aminas, tal como a dimetilamina, não se recomenda, a não ser que alguma substância dérmica deva ser perdida como na pele de cabra destinada ao cabrito de lustro, em face do processo ser demasiado lento para a maioria dos couros, dando assim tempo a desenvolverem-se hidrólises demasiadas.

Se não for necessário conservar o pêlo, recomenda-se:

«The quike Pulping Method» (o processo rápido de reduzir a polpa).

O sulfureto de sódio é, naturalmente, o material mais vulgarmente empregado na depelagem, todavia, actualmente na Inglaterra

está-se empregando cada vez mais o sulfidrato de sódio, porque este produto permite o controle rigoroso, tanto da alcalinidade como do conteúdo de ião sódio do banho e, portanto, a turgidez, produzindo assim um couro de grão muito fino (*fine grain liather*).

O sulfidrato de sódio pode substituir em proporções equimoleculares o sulfureto de sódio, visto que é na realidade o sulfidrato de sódio que se forma quando o sulfureto de sódio é dissolvido na água.

Se a aplicação tem que ser feita à escova, a pasta é preparada da mesma maneira que a pasta de sulfureto de sódio e engrossada com cal como usualmente.

Para divagar por um momento, se for recordado que a depelagem é provocada pela quebra do grupo cestino da queratina, o que é acelerado pela presença de um agente redutor, tal como o sulfidrato de sódio, verificar-se-á que a presença de cal como espessante não se torna necessária. Poder-se-iam empregar outros materiais, tais como caulino, desde que se juntasse um produto, tal como amónia, para dar a necessária concentração de ião hidróxilo. Se o segundo método for considerado, é de melhor emprego, no caso de pêlo valioso, como lá, evitando assim os estragos pela cal na lâ, e dificuldades posteriores na lavagem da lâ destinada à indústria têxtil.

Para a depelagem pela polpação (redução a polpa) ainda o sulfidrato de sódio pode substituir inteiramente o sulfureto de sódio, porém, como é mais pobre em alcalinidade cáustica, a adição de soda cáustica é recomendável a fim de aumentar o pêlo. A adição de soda cáustica é provavelmente mais facilmente feita pelo emprego de sulfureto de sódio, o qual produz hidróxido de sódio na água.

A polpação (redução a polpa) é naturalmente melhor efectuada no *foulon* que gira a não mais de uma ou duas voltas por minuto, e mesmo assim marchará cerca de 15 minutos em cada hora. Por este processo o pêlo é completamente removido no máximo de duas horas e pode depois ser lavado.

Como é do conhecimento dos curtidores, teoricamente falando, o sulfureto de cálcio, digo o hidrosulfureto de cálcio, é talvez preferível para produzir couros de grão fino, mas, como este produto não é estável, tem que ser preparado no local pelo curtidor,

quer seja pela passagem de ácido sulfídrico pela cal, quer queimando a cal na presença de sulfureto de arsénico. Francamente, a diferença entre o grão dos couros, usando o hidrosulfureto de sódio ou o hidrosulfureto de cálcio é tão pequena que é quase despercebida, salvo em circunstâncias muito especiais.

CALAGEM. — Este é um dos processos mais importantes, e, certamente, tem sido reconhecido pela indústria de curtumes como sendo a base do bom ou mau couro, mas somente penso tanto quanto a calagem é boa ou má e não que a calagem determina o tipo de couro produzido. Por exemplo, tem sido aceite há alguns anos em determinados sítios, que, uma calagem prolongada de 14 a 20 dias produzirá bom couro, para luvas de peles de carneiro e que uma calagem muito curta é somente própria para peles de grão muito apertado, tais como calfes ou mesmo camurças.

Descobriu-se agora em Inglaterra que uma curta calagem pode ser criada para qualquer classe de couro, contanto que se contra-prove a composição com banho de cal.

Os curtidores fizeram uso durante muitos anos, certamente com boa razão, dum banho de cal inicial, baseado em cal velha, e é deste que eu desejo falar.

Os curtidores há bastantes anos, examinando o efeito de vários banhos na fibra da pele, tiram uma fibra duma pele, mergulham-na em água de cal, debaixo dum microscópio e examinam de tempos a tempos durante um período de vários dias. Viu-se que muito vagarosamente, a água parecia penetrar entre as fibrilas do feixe de fibra e assim dar uma impressão de inchação, mas as fibrilas não incharam a princípio. A aparência resultante do feixe mostrava constrições em vários sítios por uma substância que podia ser reticulina, mas não havia a certeza. Contudo, depois de algum tempo mais na água de cal as fibrilas começaram a inchar e ocuparam os espaços anteriormente contendo água, e numa dada altura, quer pelo efeito da hidrólise, quer pela pressão exercida por esta fibrila agora túrgida, as constrições do feixe de fibras desapareceram.

Ora como este aspecto geral era, aparentemente, o que se pretendia obter pela encalagem, incidiu o nosso trabalho sobre a enca-

lagem inicial de peles a fim de se obter a absorção de água entre a estrutura fibrilar antes que a verdadeira turgidez sólida se desse. Descobriu-se que a adição de amónia ou amina no primeiro banho de cal fresca dava perfeitamente este resultado. Esta era semelhante à antiga técnica da cal velha, mas não apresentava as dificuldades da antiga no que respeita à perda de substância dérmica, pois esta era muito menor com a cal velha sintética que com a cal velha normal que contém toda a espécie de matérias. Notou-se também que a cal velha artificial provocava uma absorção de água muito mais rápida e a pele de carneiro completava os primeiros estágios de calagem em oito horas. A segunda calagem usada era de cal simples com a causticidade aumentada pela adição de soda cáustica.

Isto provocava a segunda fase da experiência inicial estudada no microscópio, isto é: enturgimento fibrilar e o subsequente desaparecimento das bandas de contração. Este resultado também se conseguia rapidamente e cerca de oito horas eram suficientes para uma pele de carneiro. Deve-se mencionar que o curtimento subsequente da pele de carneiro assim tratada dava um couro para luva muito bonito, embora a calagem só tivesse gasto dois dias, quer dizer, dias de trabalho.

Depois destas experiências muito trabalho se fez e a técnica tem-se aperfeiçoado, daí resultando peles melhores e mais fortes devido a muito menor perda de substâncias por efeito de hidrólise.

É de notar que num artigo do professor STIASNY, na primeira parte deste século, intitulado «A Natureza do Processo de Calagem», se fazia referência a que, quando se mergulhava uma pele em vários álcalis, tais como o hidróxido de sódio ou de bário, amónia, cal, etc., a quantidade de substância azotada dissolvida era bastante elevada, mesmo com a amónia, mas se se fizesse a mesma experiência com gelatina, a quantidade de substância azotada dissolvida da gelatina pelo mesmo álcali, revela que a amónia pouco mais dissolve que a água ordinária, enquanto que com hidróxido de sódio, por exemplo, a quantidade é muito elevada. Isto levou-nos a crer que se torna possível que a amónia e a dimetilamina ou outras aminas têm uma acção específica dispersante ou solubilizante sobre

as proteínas interfibrilares, o que é muito útil quando se pretendem couros macios e elásticos.

Embora pareça tão importante a remoção das proteínas interfibrilares, é necessário que algumas fiquem nas peles para fixar o tanino, particularmente nos couros pesados e nos empregados na indústria têxtil. A técnica de calagem com amónia ou amina pode ainda fazer-se, mas por um tempo muito mais curto, simplesmente para permitir abrir a estrutura fibrilar sem remoção exagerada dos outros materiais. Isto pode ser feito com bons resultados, mas é preciso ter em conta, considerando o conjunto deste processo, que se se provoca a turgidez das peles com um álcali cáustico antes de se abrirem as fibras por um processo mais brando, a estrutura fibrilar fica muito distorcida. É obvio, como convém concordar, que não pode haver espaço para se dar a turgidez das fibras, se estas não foram primeiramente espaçadas pela água.

Tendo em vista as considerações acima, apresenta-se a seguinte sugestão para o processo de calagem:

- 1) Banho 0.2 % amónia (.880)
2.0 % cal hidratada

(Ambos os componentes calculados sobre a quantidade de banho).

- 2) Banho 0.2 % Soda Solway
3.0 % cal hidratada

(Ambos os componentes calculados sobre a quantidade de banho).

Caso se torne necessário o 1.º banho pode ser transformado no 2.º por meio de adição de Soda Solway e cal.

O tempo de tratamento em cada banho depende das peles e pode variar entre 4 e 12 horas. O aumento ou diminuição de amónia dará, respectivamente, couros mais macios ou mais firmes.

Conquanto o assunto tenha sido tratado com uma razoável extensão, atendendo à sua importância e por julgar que não é abordado muito frequentemente, mas a fim de ilustrar melhor o tal efeito, procedeu-se à seguinte experiência:

Um lote de 40 dúzias de peles de carneiro foi despelado e encalado da maneira acima indicada e depois metade do lote, isto é:

20 dúzias de peles foram desencaladas a um pH 6.5 e curtidas num banho de cromo, terminando o curtimento com uma basicidade de 55 % schorlemmer. As outras 20 dúzias, que é bom lembrar, foram encaladas de forma igual, foram depois desencaladas e, ajustadas a um pH 4.8 e curtidas num banho idêntico de cromo com uma basicidade que terminou a 25 %. A diferença entre os dois lotes era sensível, e, enquanto o último lote deu magnífica pele para luvas, de boa elasticidade, o primeiro deu um couro mais apertado e com aparência de borracha que era idealmente apropriado para acabamento em camurça. O grande ponto é que a calagem para ambos foi apenas de dois dias de trabalho.

Achamos que o que acima se expôs merece bem a consideração de todos os curtidores, desejosos de conservar a substância dérmica, obtendo assim couros mais fortes e melhores, além de economia de tempo e do rendimento.

DESENCALAGEM. — Pouco há a dizer sobre a desencalagem das peles, excepto que é talvez bom salientar a técnica normal para activar as reacções químicas, a fim de obter uma desencalagem eficiente e rápida de peles razoavelmente encorpadas. Se o cloreto de amónia, por exemplo, for usado como agente de desencalagem, não há interesse em elevar a sua percentagem além de 1 1/2 a 2 % para evitar o trabalho, visto que esta quantidade é mais que suficiente para neutralizar completamente todo o óxido de cálcio, deixado na pele, qualquer que tenha sido a encalagem dada. É muito melhor conservar constante a percentagem sobre o peso das peles, mas sem diminuir a quantidade de água no tambor de desencalagem, a fim de ter uma solução mais forte e aumentar a rapidez da reacção química, aumentando a temperatura tanto quanto possível para a proximidade da do sangue. Se se conservar estes factores em mente, veremos que se torna possível realizar a operação da desencalagem bastante rapidamente e remover o cloreto de cálcio resultante, por simples lavagem.

Um processo prático é trabalhar as peles no tambor apenas com 70 % de água e a quantidade necessária de cloreto de amónia a 38°C e, quando o pH for o mesmo nas peles e no banho, quer dizer, em equilíbrio, diluir o banho para 200 % de água a 38°C

e continuar até atingir de novo o equilíbrio. Isto quer dizer, por conseguinte, que a neutralização se realiza em primeiro lugar, e, quando a diluição do soluto no interior das peles atingir o seu máximo naquele banho, ele pode ser vazado e as peles lavadas da forma corrente. Deve notar-se que usando o cloreto de amónia nada se lucra em analisar o couro com fenolftaleína, visto que esta simplesmente indica o pH da solução e, neste caso, como a amónia está constantemente a libertar-se, não dá indicação exacta da verdadeira neutralização do cálcio sob a forma de cal. É muito melhor proceder simplesmente, tendo o ponto de equilíbrio como contraprova até que seja descoberto um indicador colorimétrico rápido para o cálcio.

Devemos dizer que em nossa opinião o cloreto de amónia é de longe o melhor agente para desencalagem, mas também sugerimos que ele pode ser activado pela adição de pequenas quantidades de ácido clorídrico ou outros se for necessário.

DESENGORDURAMENTO. — Gostaria de dizer algumas palavras sobre a desengorduragem, especialmente de peles leves como as de carneiro. A técnica normal era prensar as peles depois de picladas para lhes extrair a gordura ou então removê-la por meio de petróleos, aos quais se adicionava álcool ou álcool gordo sulfatado a fim de assegurar um melhor contacto entre a gordura existente na pele molhada e o petróleo (solvente).

Muitos dos agentes auxiliares do solvente têm uma certa afinidade pelas peles, visto que na sua maioria são substâncias aniónicas. Descobriu-se recentemente que algumas das substâncias não iónicas são muito melhores para este fim, visto não terem afinidade pelas peles e poderem ser facilmente removidas por lavagem. Isto leva-nos à possibilidade da desengorduragem em meio aquoso. Se um agente emulsificante não iónico é obrigado a penetrar por «foulo-nagem» numa pele contendo gordura, a emulsão resultante pode ser removida pela água, visto o emulsionante não ter afinidade pelas peles. Verificou-se que este processo dá excelentes resultados, tanto que a pele não contenha demasiados ácidos gordos livres. Se os houver surgem por vezes dificuldades, provavelmente por causa das propriedades emulsionantes específicas destes óxidos poli-etilénicos e, por isso, teve de se continuar as investigações para

descobrir as condições ótimas de aplicação do processo de desengorduramento em meio aquoso. É fácil de compreender que, se o processo aquoso der resultados satisfatórios, é muito superior ao processo ordinário do petróleo, por ser mais limpo, menos trabalhoso e permitir uma recuperação mais fácil das gorduras. Basta para isso aquecer a emulsão em água até cerca de 45° C, separando-se a água do agente emulsificante e da gordura; e deixando-a arrefecer sem agitar, a gordura fica à superfície da água.

Fica sempre uma pequena porção de agente emulsificante na gordura, mas sem nenhum detrimento para a mesma visto que terna o sabão que com ele se fabrica estável à água calcária.

ENCHIMENTO. — Trabalho de investigação realizado em Inglaterra durante os últimos um ou dois anos permitiu a formação de dispersões de sólido extremamente finas, e, no caso particular em que o cloreto de polivenilo foi todo como sólido, conseguiu-se uma dispersão tão fina que o tamanho das partículas é inferior a 0.5 micra. É bom lembrar que uma dispersão de cloreto de polivenilo, como esta, não pode ser considerada como um plástico na acepção normal do termo, visto que é simplesmente um pigmento incolor, completamente inerte e sem propriedades de formação de película por não haver nenhum plastificante presente. Além do pequeno tamanho das suas partículas, esta dispersão foi tornada estável às alterações do pH entre 1.5 e 12, e razoavelmente estável aos electrolitos. Se se juntar, contudo, mais de 3 0/0 de sal comum à dispersão de cloreto de polivenilo, embora a dispersão não se altere, tende a espessar, devido à agregação das partículas, e o seu valor tende a perder-se.

Se tivermos, porém, isto em atenção, e aplicarmos a dispersão às peles antes que esteja presente qualquer quantidade apreciável de sal, por exemplo, imediatamente após a desencalagem e lavagem ou depois da umação, pode esgotar-se o cloreto de polivenilo até uma proporção de 30 0/0 do peso da pele. Presentemente, é claro, esta proporção não tem interesse económico, mas serve para dar uma ideia da quantidade que se pode introduzir nas peles. A absorção completa pode obter-se em muito pouco tempo. No *foulon* cerca de 15 a 20 minutos chegam. O couro resultante tem muito mais

peso, e isto ajuda a obter peles mais próprias para a produção de camurças, por exemplo.

No fabrico de couros pesados descobriu-se ser possível introduzir esta matéria inerte em sola depois de curtida usando o *foulon* e mesmo no couro curtido é possível obter uma absorção de 20-25 %, aumentando desta forma o seu peso à custa de algumas das substâncias solúveis em água, atendendo a que, uma vez que o cloreto de polivenilo tenha entrado nas peles, não parece ser possível removê-lo por meio de água. Não podemos dizer a razão porque estas pequenas partículas não podem ser removidas depois de introduzidas, mas sugerem os químicos que pode ser devido a forças tais como as de VAN DER WAALS.

Esta técnica abre um grande número de possibilidades, como sem dúvida compreenderão. Refiro-me à possibilidade de obter dispersões de matérias sólidas inertes em água na forma de partículas tão finas. De facto, uma coisa que ocorreu, e está-se a trabalhar presentemente nesse sentido, é a dispersão extremamente fina de taninos de alto peso molecular, tais como o quebracho. Recordam-se, com certeza, de que o processo normal de introduzir matérias tânicas de alto peso molecular é solubilizá-las por sulfitagem ou pelo uso de aminas sintéticas. Este processo tende a reduzir o tamanho molecular, enquanto que por dispersão física é somente o tamanho das partículas que é reduzido e, contanto que se atinja um tamanho inferior a 0,5 micra, verifica-se que a penetração destas partículas na pele é, na realidade, muito fácil. O principal inconveniente, de momento, é que o tipo de agentes dispersantes empregados tem às vezes tendência para ser hidrófilo, o que torna as peles demasiado sujeitas a humedecer. Outros agentes dispersantes começam, contudo, agora a aparecer, que não são afectados neste sentido, e com estes é que se estão agora a fazer experiências

CURTIMENTO. — À parte os pontos acima indicados acerca do quebracho, muito pouco se fez, por enquanto, no sentido do processo de curtimento vegetal, mas a técnica em Inglaterra neste momento é muito a favor da contraprova de ácidos e sais nos banhos de curtimento que dão muito melhor penetração e igualdade de curtimento em muito menos tempo.

Por outro lado tem-se feito considerável progresso na curtimenta a cromo e, como sabem, sem dúvida, na mascaragem dos sais de cromo. Primitivamente supunha-se que a melhor forma de juntar os sais era juntar os sais de sódio do respectivo ácido orgânico ao preparado de curtimento ao cromo antes de deitar dentro do *foulon*. Descobriu-se, contudo, que na prática era muito melhor, e mais em conformidade com o uso geral, deitar o ácido mascarante em quantidade correctamente calculada no *foulon* com as peles e algum sal para moderar a turgidez excessiva. Por outras palavras: usando-o como um ácido de piclar leve e juntando o cromo cerca de 10 minutos depois, verificou-se que a absorção do cromo é extremamente rápida e eficiente. A fixação do cromo efectua-se a seguir e as propriedades do cromo variam conforme a basicidade a que o curtimento se completa. Isto pode ser feito pela adição normal de bicarbonato de sódio, mas é de salientar que, no caso do banho de cromo mascarado, não há necessidade de efectuar nenhuns ensaios de precipitação. A adição pode ser feita numa base calculada e todo o processo é muito mais simples e à prova de erros.

No caso de não lhes ter sido possível manter-se a par do processo de mascaragem, desejo recapitular o que temos em mente sobre esta técnica sempre que um ácido orgânico for usado como agente mascarante.

Há anos, tanto o professor PROCTOR como o professor STIANSKY sugeriram a adição de ácidos orgânicos ou sais aos banhos de cromo a fim de contraprovar as propriedades destes. Recentemente o Dr. HOLLAND, da Nova Zelândia, e nós próprios realizamos um trabalho considerável, e os professores GUSTAVSSON, THEIS e Dr. PLANT, trabalharam na teoria em que se baseia todo o processo de curtimento pelos complexos do cromo. Sobre o ponto de vista prático descobrimos que, juntando quantidades crescentes de ácidos mascarantes a um banho de cromo e medindo a seguir a absorção do cromo, atinge-se um ponto de súbito aumento de absorção que diminui a seguir com a adição de mais ácidos, mascarantes. Esse ponto máximo de absorção era exactamente o mesmo com qualquer ácido, monocarboxílico ou dicarboxílico, contanto que a relação molecular entre o carboxilo e o cromo se conservasse constante.

O trabalho do Dr. PLANT mostrou que aparentemente se forma um complexo Werner, perfeitamente específico, que é necessário a fim de dar os melhores resultados no curtimento ao cromo ($1/2$ molécula de ácido dicarboxílico para 1 molécula de Cr_2O_3).

Também verificamos, experimentado vários ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos, que o melhor parece ser o ácido adípico que, como sabem, tem um grupo COOH em cada extremidade de uma cadeia de quatro grupos CH_2 . Se fosse usada uma cadeia de maior extensão, o couro tendia a ficar demasiado macio e gorduroso à medida que a cadeia gorda começasse a produzir efeito. Como nessa altura, porém, não fosse fácil obter o ácido adípico, visto que todo o que havia era usado na manufactura do NYLON, valemo-nos do anidrido ftálico que tem, aproximadamente, o mesmo peso molecular do ácido adípico, mas tem uma cadeia fechada em vez duma cadeia aberta, e neste ponto entramos num largo campo de contro-*v*ersia sobre qual seria o melhor ácido para o efeito. Muitas pessoas inclinam-se a pensar que o ácido fórmico é o melhor e assim por diante. Segundo o nosso ponto de vista sugerimos o anidrido ftálico, primeiro por ser mais fácil de obter, e, segundo, porque o seu poder molecular tendia a dar uma molécula mais pesada que, por consequência, ajuda a dar mais consistência aos flancos e barriga. Concordamos, contudo que, para peles mais finas e muito macias como as usadas em luvaria, outros ácidos podem ser perfeitamente satisfatórios, mas no caso de ser possível obtê-lo, ainda preferimos o uso do ácido adípico.

Uma das coisas mais surpreendentes neste processo de curtimento ao cromo mascarado é a rapidez com que o curtimento se efectua. Um couro de 3 a 4 mm. pode ser penetrado e curtido por completo em 3 horas, e peles de vitela em menos tempo proporcionalmente. Também a percentagem de absorção do cromo de um determinado banho é maior sem que se tomem quaisquer precauções, enquanto que, com o processo simples de curtimento ao cromo a fim de obter uma absorção de 90-95 %, é necessário ser extremamente cauteloso quanto à contraprova de basicidade próximo do fim de curtimento, o que significa, não só tempo perdido, mas também que o processo é bastante perigoso quando se aproxima do seu fim.

Conforme indicamos acima, o tipo de couro resultante é muito

dependente da técnica do curtimento ao cromo; quanto mais elevado for o pH das peles no início, tanto mais espessos resultarão, mas, é claro, com prejuízo da área obtida.

Se as peles estão no ponto mínimo de inchação, quer dizer, o ponto iso-eléctrico em pH 4.8, resultarão couros com o máximo de área e um mínimo de espessura.

Uma basicidade de 45-50 % schorlemmer no banho de cromo dará cabedais de bom grão, 50-60 % schorlemmer dará peles mais apertadas próprias para camurças. No outro extremo de escala, terminando o curtimento a 25 %, resultarão peles muito macias e elásticas próprias para luvaria, encolhendo a uma temperatura de 85-90°C.

BANHOS GORDOS. — Este processo particular de curtir couros parece ter caído numa situação bastante rotineira, na qual se empregam óleos sulfonados, umas vezes sós, outras com adição de álcool gordo sulfatado ou óleo cru. Alguns ainda usam a velha técnica de uma emulsão de sabão e a meu ver, é a técnica de uma emulsão deste tipo que é realmente a melhor, embora claramente o sabão usado para a emulsão seja bastante sensível à presença de electrólitos, temperatura, etc., e, por conseguinte, às vezes perigosa de usar. Trabalhos recentes realizados em Inglaterra parecem indicar que será possível obter brevemente agentes emulsionantes que sejam o que se pode chamar de carácter transitório, visto que podem ser destruídos, quer por secagem, quer por aquecimento das peles ou por um tratamento subsequente, durante o qual as suas qualidades detergentes sejam anuladas. Isto significa que, uma vez a emulsão oleosa entrada na pele, pode ser decomposta em qualquer altura e conservar-se aproximadamente na posição em que ficou, o que é, provavelmente, o processo ideal de engorduramento para qualquer espécie de couro. Estes agentes emulsionantes ainda não existem, mas eu quis apenas apontar o facto para mostrar que, mesmo nestes pontos, se está a realizar um trabalho de aperfeiçoamento.

TINTO. — O tinto do couro é um vasto campo e, embora pareça razoavelmente fácil tingir couro, há um ou dois pontos que talvez necessitem de ser salientados, mesmo com o risco de nos mostrar-

mos um pouco monótonos. Descobrimos que há uma certa classe de corantes mais apropriados para este efeito. São estes os corantes azóicos, intermediários entre os corantes sólidos ao «milling» e os corantes ácidos de tinto uniforme da indústria têxtil. Por outras palavras, um corante para lã de má igualização é muitas vezes um bom corante para couro, como por exemplo, o Coomassie Yellow R 250.

Tendo isto em atenção, tentamos desenvolver uma classe de corantes que sejam todos eles corantes de superfície. Daí, esses corantes podem ser misturados em quaisquer proporções com uma razoável probabilidade de obter um tinto igual com o mesmo poder de penetração. Escolhemos corantes de superfície, visto que estamos certos serem estes que dão maior valor à cor na superfície. Se, contudo, for necessária uma penetração completa, como nas camurças, obtém-se isto facilmente tingindo com um pH mais elevado na presença de amónia ou outros álcalis. Por outro lado, se se quiser o valor máximo de tinto à superfície, como nas peles para luvaria, em que a parte de trás deve ficar branca, tratamos previamente o couro com um agente catiónico, que é, por sinal, um bom agente detergente para o couro ao cromo e junta-se o corante ácido no mesmo banho, o que pode ser feito no agitador ou no *foulon*, seguindo depois com a passagem à lixa e obtendo assim um efeito de aplicação do corante à vassoura.

O agente catiónico e os corantes aniônicos tendem a precipitar-se mutuamente, formando assim um material do tipo lake que tingem só à superfície, contanto que não haja muita agitação mecânica. Se se tingir dentro de um *foulon* deve empregar-se grandes quantidades de água, mas provavelmente o método ideal seria usar o agitador se se quiser conseguir um tinto de superfície da melhor qualidade.

Incidentalmente, os corantes básicos podem ser levados a penetrar de uma forma suficiente, usando-os em presença destes agentes catiónicos.

Muitas das dificuldades normais em tingir couro provêm da imperfeição na preparação ou curtimento das peles, desigualdade de cromagem ou desigualdade de basificação do cromo, que tendem a produzir zonas que não tingem de forma igual ao resto da pele.

Outro ponto é que os corantes para peles devem ser usados nas mais elevadas concentrações. Quer dizer, o fabricante de anilinas tem sempre a tendência para reduzir estas a certos padrões de concentração, adicionando vários electrólitos, tais como sal das cozinhas ou sulfato de sódio. Com os couros, porém, isto é bastante perigoso, visto que se usam banhos extremamente pouco volumosos, como é o caso das camurças, que são muitas vezes tingidas com um banho a 100 0/0, usando até 20 0/0 de corante. Se o corante empregado fosse de metade da concentração, teríamos que empregar 40 0/0 para obter a mesma tonalidade, mas teríamos também 20 0/0 de sal no banho, o que a uma tal concentração dificultaria a dissolução do corante, dando por conseguinte um tinto desigual e impregnando a pele com sal, o que causaria dificuldades com a cristalização superficial. Convém, portanto, ao fabricante de couros, comprar os corantes na sua mais elevada concentração.

Outro ponto importante é que os couros curtidos ao semi-cromo têm muito menos afinidade para os corantes, visto que a maior parte dos grupos disponíveis na pele estão tapados pelos materiais curtidores, sejam cromos ou vegetais. Acontece o mesmo ao mordentar o couro ao cromo e é de sugerir que se a mordentagem for necessária, deve-se tingir o couro primeiro e mordentar depois. Isto assegura a obtenção de tonalidades muito cheias com uma menor quantidade de corante do que habitualmente se usa para couros ao cromo, mordentados.

Se se quiserem obter tonalidades leves é aconselhável o pré-tratamento com um corante incolor ou do tipo ácido naphthalene sulfónico ou um simples tanino sintético, que bloqueia a maior parte das afinidades disponíveis na pele, demorando assim o tingimento superficial e dando tonalidades a que podemos chamar corantes incolores. Estes simples taninos sintéticos a que podemos chamar corantes sintéticos são muito valiosos se forem usados correctamente.

Podia-se continuar a falar por longo tempo sobre as dificuldades de tingir e formas de as remediar, mas as poucas que mencionei darão, sem dúvida, uma ideia do que tenho em mente.

ACABAMENTO. — O acabamento de couros em Inglaterra parece estar a afastar-se dos compostos de nitro-celulose para os de

pigmentos a água à base de caseína, excepto em casos muito especiais, tais como couros para estofos e marroquinaria.

Posso dizer que mais de 90 % dos acabamentos de couros em Inglaterra são dados com pigmentos a água. A ideia, de momento, parece juntar ao acabamento, a água em dispersão de resina sintética do tipo acrilato ou metacrilato, que tende a dar uma melhor aderência, flexibilidade e, possivelmente, um aumento muito pequeno de solidez à água.

É possível que, no futuro, quando os materiais forem mais abundantes, o acabamento de couros seja com uma dispersão de resina sintética deste género em água, sem a presença de caseína, visto que estas dispersões quando secam são completamente sólidas à água. A dificuldade na prática está em incorporar o pigmento na dispersão das resinas em água; trabalha-se activamente para remediar isto, e é possível que se consiga em breve, mas a falta geral de resinas impede consideravelmente o prosseguimento dos trabalhos.

Além de todos os processos passados em revista, trabalha-se também no sentido de se obter novos processos de curtir couros, dos quais por enquanto bem pouco se pode dizer, mas não há dúvida de que certas resinas têm propriedades para curtir, e, devido ainda ao seu grande peso molecular, seriam materiais muito valiosos, especialmente para a produção de couros brancos com o necessário corpo, que nem sempre é possível obter com os materiais sintéticos presentemente em uso.

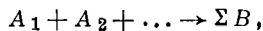
Confio em que esta palestra sobre o sentido do aperfeiçoamento dê uma ideia dos nossos interesses e, se me for possível, expandir um pouco mais sobre qualquer ponto em particular que tenha interessado, terei a máxima satisfação em o fazer.

Informações

Revista das Revistas

Constantes de velocidade de reacção. — Sobre este assunto transcrevemos em parte e em parte resumimos duas notas originais, que julgamos conveniente fazer preceder dum ligeiro esclarecimento.

A constante, k , de velocidade da reacção



em que as concentrações iniciais dos reagentes são respectivamente

$$c_1, c_2, \dots$$

e x a fracção molar de cada substância transformada no fim do tempo t , é definida, pela relação de GULDBERG e WAAGE

$$v = \frac{dx}{dt} = k(c_1 - x)(c_2 - x) \dots$$

Equação de Arrhenius. — Para valores de k . a duas temperaturas diferentes, encontrou-se empiricamente a relação

$$k_{t_2} = k_{t_1} e^{-A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Tomando os logaritmos desta expressão e comparando com a forma integrada da equação de VAN t'HOFF aplicada ao equilibrio de activação, ARRHENIUS considerou $A = q/R$, sendo q o calor de activação, o que dá a fórmula

$$\ln \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Para temperaturas muito próximas teremos

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

que tem a forma da equação de VAN t HOFF. Integrando, para q constante, vem :

$$\ln k = -q/RT + \ln Z,$$

ou
$$k = Z e^{-q/RT}$$

que é um fórmula estatística.

Procurou-se obter este resultado racionalmente por métodos puramente dinâmicos (MARCELIN), cinéticos (GOLDSCHMIDT, KRUGER, TRAUTZ, HERTZFELD), estatísticos clássicos e generalizados (MARCELIN, RICE, TOLLMAN, POLANYI) e pela teoria quântica da radiação (PERRIN). Pode ver-se uma exposição destes métodos em *As Constantes de Velocidade das Reacções*, 1927, de A. BARREIRO.

Teoria do não equilíbrio das velocidades absolutas de reacção, por BRUNO J. ZWOLINSKI e HENRY EYRING (*Journal of the Am. Ch. Society*, Nov. 1947). Na obtenção da equação de ARRHENIUS supõe-se que durante a reacção existe equilíbrio entre as moléculas normais e as activadas, do mesmo modo que nas teorias quânticas da velocidade de reacção se supõe um equilíbrio entre os vários graus de liberdade da configuração inicial.

Todavia, como este equilíbrio pode não se manter, sobretudo nas reacções gasosas homogéneas a baixas pressões, procurou-se um raciocínio mais directo abstraindo dessa hipótese.

Foi o que se fez por meio da *teoria do não equilíbrio da velocidade absoluta das reacções*. KRAMERS aplicou-a, considerando o efeito do movimento browniano dum meio sobre a probabilidade duma partícula escapar através duma barreira potencial.

Recordando que KRAMERS, pelo método da difusão mecânica clássica, obteve resultados com aproximação de cerca de 10 p. c. numa larga ordem de valores de viscosidade, os autores seguiram o mesmo caminho, mas tomaram, além disso, em conta a natureza quantificada dos níveis moleculares.

«O método consiste em considerar a passagem dos reagentes dum sistema de níveis de energia, por uma série de choques, a outro sistema de níveis correspondentes aos estados finais dos produtos».

«Supõe-se conhecidos os valores da velocidade específica k_{ij} de transição do nível i ao nível j , os quais, pelo menos em princípio, são calculáveis da teoria mecânica quântica dos cheques».

«Restringindo-nos a reacções, em que se pode desprezar as mudanças de concentração em todas as espécies, excepto em A, e designando por A_i o número das moléculas no nível i », o autor, por simples aplicação da lei das massas a transformações incompletas, «estabelece um sistema de n equações

lineares de velocidade, com coeficientes constantes, tantos quantos os níveis possíveis de energia dos reagentes e dos produtos» :

$$\begin{array}{c} \dots\dots\dots \\ \frac{dA_i}{dt} = \sum_{j=1}^n (k_{ji} A_j - k_{ij} A_i). \quad (1) \\ \dots\dots\dots \end{array}$$

«Cada um dos níveis degenerados, como os outros, é indicado por um índice diferente. E o somatório estende-se a todos os n valores, menos i , em cada equação do sistema. A solução do sistema de equações diferenciais lineares de primeira ordem com coeficientes constantes sujeita à condição de ser $\sum_{i=1}^n A_i = D$, sendo D a concentração total, obtém-se prontamente».

«Pondo no sistema anterior [em que a grandeza A_i obedece à lei dos interesses compostos (LORD KELVIN)] as soluções $A_i = B_i e^{bt}$ com B_i constante, b um parâmetro, t o tempo e $k_{ij} = b B_i \ln e$, obtém-se o sistema de equações algébricas homogêneas :

$$\begin{array}{c} \dots\dots\dots \\ \sum_{j=1}^n [k_{ij} B_j - (k_{ij} + b) B_i] = 0, \quad (2) \\ \dots\dots\dots \end{array}$$

Estas equações devem ser satisfeitas por todos os valores B_1, \dots, B_n que não se anulam. Para isto é necessário e suficiente que o parâmetro b seja uma raiz da equação auxiliar de grau n que se obtém do sistema (2) resolvendo as equações para os B_i pelo método dos determinantes. A equação auxiliar é :

$$\begin{array}{c} - \left(\sum_{j=1}^n k_{1j} + b \right) k_{21} \dots k_{n1}, \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \\ k_{1n} k_{2n} \dots - \left(\sum_{i=1}^n k_{ni} + b \right). \quad (3) \end{array}$$

A substituição do valor determinado da k raiz b_k na equação (2) fornece as soluções $B_{jk} = G_k C_{jk}$, em que para cada j e k se obtém um valor numérico de C_{jk} e G_k é a mesma constante arbitrária para todos os j .

Somando todos os integrais particulares, a solução geral do sistema (1) é :

$$\begin{array}{c} \dots\dots\dots \\ A_i = \sum_{k=1}^n B_{ik} e^{b_k t} = \sum_{k=1}^n G_k C_{ik} e^{b_k t}. \quad (4) \\ \dots\dots\dots \end{array}$$

Na equação (4), os valores de C_{ik} e b_k são conhecidos e, sendo $t=0$ e os de A_i iguais às suas concentrações iniciais, as constantes arbitrárias são calculadas prontamente. Cada A_i é então uma função do tempo completamente determinada».

A seguir os autores fazem aplicação especial deste método a um modelo de $n=4$ níveis, em que o estado inicial compreende os níveis 1 e 2 e o estado final os níveis 3 e 4, designando por 1 e 4 os níveis de mais baixa energia.

Fazendo certas convenções relativas às $n(n-1)=12$ constantes de velocidade específica, k , estas ficam reduzidas a 4, determinadas pelo estado inicial. E os valores destas, embora «plausíveis», são tomados arbitrariamente.

O determinante (3), de 4.^a ordem, fornece, em função das constantes k , os quatro valores do parâmetro b , um nulo e os outros negativos, como requerem as condições físicas.

Substituindo os k e b na equação (2) e resolvendo os integrais particulares de $A_i = B_i e^{bt}$, (com $i=1, \dots, 4$), obtém-se os $B_{jk} = G_j C_{jk}$, os C_{jk} e finalmente os G por especificação de condições suplementares.

Os valores obtidos permitiram aos autores comparar as velocidades de reacção em condições de equilíbrio e de não equilíbrio.

Para abreviar traduzimos o resumo dos autores: «Os resultados obtidos, tomando em consideração a natureza quântica dos níveis de energia molecular, no ensaio da teoria do equilíbrio das velocidades absolutas de reacção, são essencialmente em concordância com os resultados de KRAMERS». «O processo geral empregado completa a aproximação entre a difusão clássica e este problema.» «Julga-se necessário aplicar este tratamento a sistemas mais complicados ($n > 4$), de modo a indicar os aperfeiçoamentos a fazer nas teorias das velocidades de reacção».

Mecanismo das reacções químicas, por MICHAEL POLANYI (*Endeavour*, January, 1949).

Na teoria cinética foi encontrada por TRAUTZ a significação física da quantidade independente da temperatura ou *factor de sensibilidade*, z , como o número de choques por segundo entre as moléculas reagentes, nas reacções bimoleculares, e o número de flutuações da energia da ligação química primeiramente afectada, nas reacções monomoleculares.

O factor $e^{-z/kT}$, dado também pela teoria cinética, é a probabilidade dum choque ou duma flutuação ultrapassado um limite de energia q .

«Resta saber o que significa a energia ou *factor de activação* q , ou que espécie de movimento dos átomos ultrapassa este limite de energia.»

E o que experimenta resolver a *teoria da comutação electrónica*, apresentada por OGG e POLANYI em 1935, e ensaiada principalmente por EYRING e a sua escola.

O princípio desta teoria consiste em «considerar o arranjo no espaço das partículas elementares (átomos e electrões) nos estados inicial e final

duma reacção». Desde que um átomo mudou de posição rompeu uma ligação e formou outra.

«A configuração do sistema em que ocorre a mudança sem outro esforço e se dá a comutação electrónica é o estado de transição da reacção». O trabalho gasto para atingir este estado é a *energia de activação*, q .

A actividade química duma substância para uma dada transformação será tanto maior quanto menor for a força de ligação a vencer para efectuar essa transformação ($RCl + Na \rightarrow R + + Cl^- Na^+$), mas depende também do volume dos substituintes ligados a um átomo com o qual um ião procura reagir ($I^- + RCl \rightarrow IR + Cl^-$) e ainda do potencial de ionização no caso da solvólise unimolecular ($RX \rightarrow R + + X^-$).

A exposição é ilustrada por esquemas mostrando a posição dos átomos e dos electrões antes, depois e no estado de transição com duas configurações ressonantes e por curvas, as curvas de Franck-Condon, representando as energias de ligação e de repulsão dos átomos ou dos iões em função da distância entre eles.

A. B.

Biblioteca

Livros recebidos:

História das Doutrinas Económicas da Antiga Grécia — Solon e a Riqueza, por MOSES BENSABAT AMZALAK — Publicação da Academia de Ciências de Lisboa — Biblioteca de Altos Estudos.

História das Doutrinas Económicas da Antiga Grécia — Hesíodo e o seu Poema «Os trabalhos e os Dias», por MOSES BENSABAT AMZALAK — Biblioteca de Altos Estudos.

Revistas recebidas:

Anais da Faculdade de Ciências do Porto.

Anais da Faculdade de Farmácia do Porto.

Anales de Farmacia y Bioquímica.

Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento.

Anais do Instituto de Medicina Tropical.

Anuário de Pesos e Medidas.

Arquivos do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana.

Boletim da Academia das Ciências de Lisboa.

Boletim da Associação Central da Agricultura Portuguesa.

Boletim da Direcção Geral da Indústria — Publicação semanal.

Boletim da Direcção Geral da Indústria.

Boletim da Escola de Farmácia (Universidade de Coimbra).

Boletim da Ordem dos Engenheiros.

- Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa.*
Boletín de la Sociedad Química del Perú.
Boletim do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo.
British Chemical Abstracts.
A I — *General, Physical, and Inorganic Chemistry.*
A II — *Organic Chemistry.*
A III — *Physiology & Biochemistry.*
Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie.
Indice Cultural Español.
Jornal dos Farmacêuticos.
Journal of the Chemical Society — Londres.
Portugal Médico.
Publicações Pharmaceuticas (Brasil).
Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari.
Revista Agronómica.
Revista Brasileira de Química.
Revista da Faculdade de Ciências (Universidade de Coimbra).
Revista de Química e Farmácia (Brasil).
Revista da Sociedade Brasileira de Química.
Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

Sessão Administrativa de 10 de Março de 1949. Aos 10 dias do mês de Março de 1949, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da S. P. Q. F., sob a presidência do Prof. Henrique Serano, secretariado pelos Drs. António Fanzeres e Prof. Armando Laroze Rocha. Antes da ordem do dia a assembleia aprovou um voto de muito pesar por sócios falecidos desde a última reunião da Sociedade e resolveu que em sessão especial a realizar oportunamente se homenageassem os falecidos Profs. Alberto de Aguiar, José Pereira Salgado e Álvaro Rodrigues Machado, que exerceram cargos directivos neste Núcleo. O Sr. Presidente comunica em seguida que esta sessão foi expressamente convocada para a eleição dos corpos gerentes deste Núcleo durante o ano corrente e informou a assembleia que o Prof. Souza Pinto comunicou que lhe era impossível, pelos seus afazeres, continuar a fazer parte da Direcção do Núcleo, não sendo, portanto, possível a sua nomeação para Presidente do Núcleo, segundo o estabelecido pelos Estatutos. Nestas condições, propõe, de harmonia com esses Estatutos, que seja nomeado o Prof. Abílio Barreiro o que é aprovado por unanimidade. Procedeu-se então à nomeação dos demais corpos gerentes ficando a Direcção assim constituída: Vice-Presidentes: Profs. Elísio Filinto Milheiro Fernandes e Manuel Marques Teixeira de Oliveira; 1.º Secretário, Prof. Armando

Laroze Rocha ; 2.º Secretário, Eng.º Custódio Ferreira da Costa Guimarães; Tesoureiro, Eng.º José Joaquim Ferreira da Silva; Vogais efectivos: Drs. Humberto Augusto de Almeida, António Cardoso Fanzeres e José Sarmiento Vasconcelos e Castro; Vogais substitutos: Prof. António Mendonça Monteiro, Dr. Alberto Carlos de Brito e Prof. Henrique Serrano. Por proposta dos consócios, Dr. António Fanzeres e Prof. Henrique Serrano, foi admitido como sócio efectivo, o Eng.º Químico-Industrial, Adalberto Nunes da Silva Torres. Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão.

(aa) *Henrique José Serrano, António Fanzeres, Armando Laroze Rocha.*

Sessão Administrativa de 19 de Maio de 1949. Aos 19 dias do mês de Maio de 1949, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da S. P. de Q. F. com a seguinte ordem do dia: 1.º, eleição de sócios; 2.º, vários assuntos de interesse para a Sociedade. Presidiu o vice-presidente, Prof. Elísio Milheiro, secretariado pelo Dr. Cardoso Fanzeres e Eng.º Custódio Guimarães. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior. Por proposta dos consócios, Eng.º Custódio Guimarães e Prof. Laroze Rocha, foram admitidos como sócios efectivos, os Srs. Eng.º-Agrónomo César Augusto Vieira, licenciados, Joaquim Pereira e Rui Luís da Silva, e por proposta dos consócios, Dr. Humberto de Almeida e Eng.º Custódio Guimarães, a licenciada, Sr.ª D. Maria Helena de Carvalho Kol Alvarenga. O Sr. Presidente diz, que, dada a interrupção havida na publicação da *Revista de Química Pura e Aplicada*, órgão desta Sociedade, se tornava necessário discutir o problema da sua publicação futura. Depois de discutido o assunto, a assembleia manifestou o desejo de que a Direcção se entenda com o Núcleo da Sede para a publicação da *Revista* o mais breve possível. Para a Direcção, poder fundamentar devidamente a exposição a fazer, foi encarregado o consócio, Prof. Henrique Serrano, de elaborar um resumo da actividade do Núcleo do Porto, quanto à publicação da *Revista*. O Sr. Presidente diz, que, se congratula pelo grande interesse, que despertou a conferência, do Prof. Dr. Henri Lafuma, com o título: «Le point de vue doctrinal dans les recherches theoriques sur les ciments», conferência esta que se realizou em 18 p. p., e foi promovida, pela Sociedade P. Q. F. e pelo Instituto Francês.

(aa) *Elísio Milheiro, Cardoso Fanzeres, Custódio Guimarães.*

Sessão Administrativa de 19 de Dezembro de 1949. Aos 19 dias do mês de Dezembro de 1949 reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Porto da Sociedade P. Q. F., sob a presidência do Prof. Abílio Barreiro, secretariado pelos Prof. Laroze Rocha e Eng.º Custódio Guimarães.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior. O Sr. Presidente informou de que o Conselho da Direcção não tinha ainda em seu poder todos

os elementos para organizar o mapa completo do movimento da receita e despesa desde o último mapa aprovado, e, por isso, pedia, e foi concedido, que a apresentação de contas fosse adiada para a próxima reunião. O Sr. Secretário leu em seguida o relatório do Conselho da Direcção o qual foi aprovado. Foram apresentadas e aprovadas as seguintes propostas de sócios correspondentes e efectivos. Sócios correspondentes: Prof. João Cristóvão Cardoso, da Faculdade Nacional de Filosofia; Prof. Paulo Emídio Barbosa, do Laboratório de Produção Nacional; Prof. Dr. Armando José Rodrigues, do Instituto Nacional de Tecnologia; Prof. Augusto Araújo Lopes Zamith, da Escola Nacional de Química. Sócios efectivos: Eng.º Raúl João de Sá Dantas, Eng.º Rodrigo Alberto Guedes de Carvalho. Os Sócios correspondentes são todos do Rio de Janeiro. Procedeu-se então à eleição dos Corpos Gerentes para o ano de 1950 e, por proposta do Prof. Mendonça Monteiro foram eleitos por maioria os seguintes: Presidente Prof. Abílio Augusto da Silva Barreiro; Vice-Presidentes: Profs. Elísio Filinto Milheiro Fernandes e Manuel Marques Teixeira de Oliveira. 1.º Secretário: Prof. Armando Laroze Rocha; 2.º Secretário: Eng.º Custódio Ferreira da Costa Guimarães; Tesoureiro: Eng.º José Joaquim Ferreira da Silva; Vogais efectivos: Eng.º-Agrônomo César Augusto Vieira, Drs. António Cardoso Fanzeres e José Sarmento de Vasconcelos e Castro; Vogais substitutos: Prof. Henrique José Serrano, Drs. Humberto de Almeida e Alberto Carlos de Brito. O Sr. Presidente agradeceu à assembleia a confiança depositada no Conselho da Direcção que acabava de ser eleito, exprimiu o reconhecimento da grande responsabilidade assumida por esse Conselho, não só pelos encargos impostos pelo Estatuto, mas, sobretudo, com a missão que devia impor-se de obter para a Sociedade condições materiais mais desafogadas, sem possibilidade de nova suspensão do seu glorioso órgão a *Revista de Química Pura e Aplicada*. Para isso todos estavam animados a despendere com fê os esforços necessários. Finalmente o Sr. Presidente diz que, durante o período de suspensão da Sociedade e da *Revista*, faleceram vários sócios que nelas desempenharam papel muito activo; e, embora não tivesse sido designada para esta sessão a homenagem a esses mortos, a lembrança deles naquele momento pairava por tal forma no seu espírito que não podia deixar de lhes dedicar uma palavra de Saudade. São eles, depois do Prof. Aquiles Machado, a que ainda se referiu o último número da nossa *Revista* publicada em 1942, os Profs. Charles Lepierre e Álvaro Machado, e, por fim, os dois restantes fundadores da *Revista*, Profs. Pereira Salgado, e Alberto de Aguiar. Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão.

(aa) *Abílio Barreiro, Armando Laroze Rocha, Custódio Guimarães.*

Sessão Administrativa de 27 de Janeiro de 1950. Aos 27 dias do mês de Janeiro de 1950, reuniu, no Anfiteatro de Química da F. C., o Núcleo do Porto da S. P. Q. F., sob a presidência do Prof. Abílio Barreiro, secretariado pelos Prof. Laroze Rocha e Eng.º Custódio Guimarães, com a seguinte

ordem do dia: 1.º, expediente e admissão de sócios; 2.º, apresentação do mapa de receitas e despesas; 3.º, fixação dos dias e horas das sessões científicas, ordinárias, mensais; 4.º, actualização das quotas; 5.º, publicação do próximo número da *Revista*. Aberta a sessão às 18 horas, foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

O Sr. Presidente comunica que se encontra gravemente doente o vogal Dr. António Fanzeres, e propõe que fiquem exarados na acta os votos da assembleia pelo pronto restabelecimento, o que foi aprovado. Comunica ainda que tendo notícia de que o Prof. Gustavo Cordeiro Ramos, Presidente do Instituto para a Alta Cultura, foi investido no Grau de Doutor Honoris Causa pela Universidade de Santiago de Compostela, lhe enviou, por officio, as saudações da Sociedade P. Q. F. Propõe que a Sociedade se associe à consagração universal que vai sendo feita ao Prof. Egas Moniz, pela conquista do Prémio Nobel, enviando-lhe calorosas homenagens, o que foi aprovado por unanimidade. Informa também que recebeu carta do Prof. Armando José Rodrigues, sócio correspondente no Rio de Janeiro, agradecendo a sua eleição e pondo-se ao serviço da Sociedade.

Foram aprovadas as propostas de admissão dos seguintes novos sócios: Eng.ª-Química D. Maria Luísa das Dores Costa, Licenciado Duval Artur Dantas Carteador Mena, Eng.º-Agrónomo Carlos Gamelas Gomes Teixeira, Eng.º-Agrónomo António Afonso Pereira, Eng.º-Agrónomo José Viana Marques Gomes, Eng.º-Agrónomo António Lourenço de Castro Reis, Eng.º-Agrónomo Manuel Ferreira da Silva Babo, Eng.º-Agrónomo Agostinho Fernandes Guimarães, Eng.º-Agrónomo D. António de Lencastre, Eng.º-Agrónomo Alfredo José de Moraes, Eng.º-Agrónomo Alfredo Filipe Barbosa, Licenciado José Maria Ribeiro de Araújo, Eng.º-Agrónomo Manuel Pacheco de Azevedo, Licenciado Pedro de Freitas Sampaio e Castro, Eng.º-Agrónomo Amanio Barbedo Galhano, Eng.º-Agrónomo Manuel de Bessa Ribeiro, Licenciado António Henriques Lopes Leal.

O Sr. Presidente diz que tendo-se encontrado em Lisboa com o tesoureiro da Sociedade, Eng.º Ferreira da Silva e com o Prof. D. António Pereira Forjaz, estava habilitado a apresentar o mapa das receitas e despesas. Posto em discussão e votação, foi aprovado por unanimidade.

Tratando-se da actualização das quotas, os sócios presentes manifestaram a opinião de que elas devem ser elevadas a 50\$00 anuais.

Em cumprimento do artigo 9.º do Estatuto, foi resolvido que as reuniões científicas ordinárias se realizem todos os meses, escolhendo-se a primeira quarta-feira de cada mês, às 17 1/2 horas, salvo motivo de força maior, e que se comecem a realizar no próximo mês de Março.

O sócio Eng.º-Agrónomo, César Augusto Vieira, manifesta o desejo de que, em harmonia com os fins para que foi criada a Sociedade P. Q. F., se realizem visitas de estudo a Laboratórios nacionais.

O Sr. Presidente refere-se ao primeiro número da *Revista* a sair, sobre o qual trocou impressões com o Prof. D. António Pereira Forjaz.

Foi anunciado que no dia 3 de Fevereiro próximo se realizará, com a colaboração do Instituto Francês, uma conferência em que a professora do Instituto Francês de Barcelona, M.^{elle} Cordier falará sobre a «Teoria Moderna da Valência».

Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão.

(aa) *Abilio Barreiro, Larose Rocha, Custódio Guimarães.*

Relatório

EX.^{MOS} CONSÓCIOS:

A actual Direcção, eleita em Março último, encontrou a Sociedade inactiva e a *Revista* interrompida há vários anos. O seu trabalho foi, portanto, iniciar a reorganização dos serviços e congregar todos os esforços para o levantamento da Sociedade na sua vida interna e na das relações exteriores.

Com este fim, a Direcção pôs-se em contacto com o Sr. Presidente do Núcleo de Lisboa e com as pessoas mais representativas de Coimbra, sendo-lhe grato registar que encontrou, da parte de todos, a mais reconfortante boa vontade e valioso auxilio. Do muito que à Direcção compete, só lhe foi possível até agora conseguir:

1.º) A realização, no anfiteatro de Física da Faculdade de Ciências, de duas conferências, que serão publicadas no próximo número da nossa *Revista*, respectivamente, em resumo e na íntegra. A primeira em 22 de Fevereiro, pelo especialista britânico, engenheiro-químico, Sr. R. E. Hunnam E. S. O., sobre «Recentes progressos na indústria de couros»; a segunda em 13 de Maio, pelo professor engenheiro-químico, Sr. Henri Lafuma, subordinada ao tema «O ponto de vista doutrinal nas investigações teóricas dos cimentos».

2.º) Colher da boa vontade das entidades mais representativas de Lisboa e Coimbra, a convicção de que a publicação da *Revista* poderá recommençar e manter-se, conforme o voto da assembleia do nosso Núcleo em sessão administrativa de 19 de Maio.

3.º) Tentar restaurar o intercâmbio científico com o Brasil, tendo-se obtido a promessa de grande colaboração de alguns químicos brasileiros.

A Direcção, embora forçada ao adiantamento de despesas urgentes, não tomou ainda posse das receitas provenientes das dotações do Instituto para a Alta Cultura, por falta de oportunidade, nem das quotas dos sócios, por se ter deliberado a sua cobrança só depois da distribuição do próximo número do Boletim. Por isso não está ainda habilitada a apresentar, como lhe cumpria, o mapa das receitas e despesas e pede à Assembleia que lhe permita apresentá-lo na próxima sessão.

A Direcção toma a liberdade de sugerir aos novos corpos gerentes que, na reunião designada pelo artigo 9.º do nosso Estatuto, para a escolha dos dias e horas das sessões científicas mensais do Núcleo, sejam ventilados dois assuntos que considera basilares: a organização do próximo número da *Revista*, que deve sair com a maior brevidade possível, e a actualização das quotas dos sócios.

Ao depor o seu mandato, a Direcção agradece aos Ex.^{mos} Directores respectivos, a permissão de continuar a ocupar o antigo gabinete e a cedência dos anfiteatros de Química e Física, para as reuniões e conferências da Sociedade, bem como os serviços prestados pelo pessoal da Faculdade de Ciências.

Aos Ex.^{mos} Srs. Albert Hardy, químico diplomado pela Universidade Manchester, gerente da Imperial Chemical Industrie nesta cidade e Dr. Maurice Villemur, Director do Instituto Francês no Porto, a Direcção manifesta igualmente o seu reconhecimento pela valiosa colaboração e auxílios prestados para a realização das conferencias mencionadas.

Ao terminar, faz votos para que a Direcção eleita consiga dar à Sociedade o impulso que ela merece.

Porto, 19 de Dezembro de 1949.

A DIRECÇÃO.

RECEITAS:

Receita: Saldo de 1946	14.019,00
Subsídios pelo I. A. C. em 1947/48/49.	10.800,00
	<hr/>
	24.819,00

DESPESA:

Despesa de expediente e transportes pelo Núcleo de Lisboa	1.729,00	
Despesas de expediente e transportes pelo Núcleo do Porto	1.103,80	2.832,80
	<hr/>	<hr/>
Saldo para 1950.		21.986,20

O PRESIDENTE,

(a) *Abílio Barreiro.*

O TESOUREIRO,

(a) *J. J. Ferreira da Silva.*