



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



III Anno - n.º 5

1907



(Publicação mensal)

3.º Anno — N.º 5

15 de Maio de 1907

FUNDADORES REDACTORES E PROPRIETARIOS

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

PROF. ALBERTO D'AGUIAR

Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria na Escola de Pharmacia, Director do (extincto) Laboratorio Chimico Municipal do Porto, etc.

Lente de pathologia geral na Escola Medica-Cirurgica e de chimica pharmaceutica na Escola de Pharmacia, Chimico do (extincto) Laboratorio Municipal do Porto, etc.

JOSÉ PEREIRA SALGADO

Demonstrador de chimica na Academia Polytechnica e Chimico do (extincto) Laboratorio Municipal do Porto

COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

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

EDITOR :

JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR :

APRIGIO DANTAS

Redacção e administração

Typ. OCCIDENTAL de Pimenta, Lopes & Vianna

Rua da Fabrica, 80

PORTO

SUMMARIO DO N.º 5

A respeito do Laboratorio Municipal do Porto, pelo prof. A. J. Ferreira da Silva		pag.	169		
Chimica analytica e technica:					
O ensaio do aluminio, pelos prof. A. J. Ferreira da Silva e Alberto d'Aguiar		»	172		
Chimica sanitaria:					
Analyses de vinagres portuguezes e observações sobre os methodos para a analyse dos vinagres, pelo Dr. Hugo Mastbaum.		»	178		
A theoria atomica. — Recordações historicas — Berthelot e Naquet		»	183-185		
Revista dos jornaes:					
<i>Chimica geral:</i> — Comparação entre os phenomenos chimicos determinados por um aquecimento resultante de causas puramente calorificas e as devidas a um aquecimento produzido por acções electricas. — <i>Chimica organica:</i> Sobre os calores de combustão e de formação d'alguns principios immediatos azotados desempenhando papel physiologico. — Pesquisas sobre a combinação entre o carbono e o azoto elementares. — Sobre uma reacção do acido cacodylico e dos cacodylatos. — <i>Chimica mineralogica:</i> O archipelago dos Açores (L'archipel des Açores). — <i>Chimica sanitaria:</i> Sobre os leites de vacca fornecidos em Trento ao consumo publico. — Sobre a redução dos nitratos nos mostos e nos vinhos. — Sobre a presença do acido borico nos vinhos genuinos da Sicilia. (Sulla presenza dell'acido borico nei vini genuini della Sicilia). — O acido salicylico constituinte normal dos vinhos — Sobre a diffusão do acido salicylico no reino vegetal. (Sulla diffusione dell'acido salicylico nel regno vegetale). — Sobre a doença do amargo dos vinhos (Sur la maladie de l'amerlume des vins. — <i>Chimica technica:</i> Sobre a presença d'aldehydes nos queijos e sobre o seu papel na formação do amargo. — <i>Chimica pharmaceutica:</i> Doseamento dos phenoes nos medicamentos — A note on the official process for the determination of morphine in opium and tincture of opium. — <i>Hydrologia:</i> Das causas que modificam o doseamento do fluor nas aguas mineraes. — O fluor nas aguas mineraes. (Le fluor dans les eaux minérales). — O premio Nobel ao dr. Ramon y Cajal				»	185-194
Consultas		»	194-195		
Variedades:					
Laboratorio municipal de chimica. — A pesquisa do sangue pelo methodo de Lecha Marzo		»	195-196		
Direcção da Fiscalisação dos Productos Agricolas		»	196		
Laboratorio Chimico Municipal do Porto		»	197		
Litteratura scientifica:					
A synthese do acido formico, por M. Berthelot.		»	198-200		

A respeito do Laboratorio Chimico Municipal do Porto

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

A instituição dos Laboratorios Chimicos, destinado a auxiliar o serviço de fiscalisação dos generos alimenticios, é de data relativamente recente em Portugal.

Á Camara Municipal do Porto cabe a honra de ter tomado, ha 23 annos, a dianteira na ideia de fundar um instituto d'esta ordem entre nós; é tambem hoje a unica municipalidade do continente que ainda o sustenta. O Laboratorio Municipal de Lisboa, creado em 1882, depois de diversas vicissitudes, passou para o estado e é hoje representado pelo Laboratorio d'hygiene do Instituto Central.

Ha muitas pessoas que ainda desconhecem, no momento presente, a importancia e necessidade d'estes laboratorios; outras imaginam que havendo laboratorios do estado no Porto, um agricola, outro de hygiene, o municipal se poderia dispensar; e ainda ha alguns que pensam ser muito consideravel o encargo que ao Municipio do Porto traz o seu laboratorio, e que essa despeza melhor e com mais proveito, poderia empregar-se na dotação de outros ramos de administração.

A este respeito cumpre esclarecer que se o Laboratorio Municipal do Porto tem já as suas tradições: prestando alguns serviços, não só ao municipio, como ao paiz, esclarecendo e rectificando, em nosso legitimo interesse, alguns pontos de chimica sanitaria, principalmente referentes a vinhos e azeites; illucidando em questões momentosas os nossos tribunaes; concorrendo para se normalisarem os serviços de fiscalisação, de sorte a evitar que, por uma inexacta interpretação, se não confundam generos sãos com generos alterados;— e se isso tem feito, é por que lhe tem sido dados os necessarios elementos de trabalho e de estudo.

Reputa-se exaggerado o dispendio, que não attingiu em média dos cinco ultimos annos a quantia de 5:800\$000 réis, e porventura se apontam algum raro exemplo de laboratorio entre nós onde o dispendio é menor. Mas não se repara em que officinas

de trabalho estão defeituosamente montadas; e não satisfazendo, por isso, ao seu fim, não podem ser dadas como modelo.

Cumpre recorrer no exemplo ás nações cultas, onde os serviços estão convenientemente organizados e em que tem presidido um cuidado particular á organização e installação de laboratorios officiaes.

Ora n'um d'esses paizes, a Belgica, que é o mais proprio para confrontos por ser paiz pequeno, o estado, além de recorrer aos serviços de mais de quarenta laboratorios de institutos de ensino, de municipios ou particulares, sustenta oito laboratorios denominados *Laboratorios do Estado*, é o dispendio com o seu custeio em cidades menos populosas que o Porto com menos de 100:000 habitantes, é superior ao do Porto: basta citar o de Lovânia, cidade de 39:500 habitantes que gasta 5:852\$000 réis, o de Mons, com 25:200 almas, 6:309\$000 réis e o de Gembloux, com 3:640 habitantes apenas, que custa 6:545\$800 réis (1).

Mesmo em Portugal, os laboratorios onde alguma coisa se tem feito, dispendem muito mais do que o do Porto. O de analyses chimico-fiscaes tem despeza superior a 13 contos de réis; o de hygiene do Instituto Central só em pessoal dispende mais de 5:500\$000 réis; o laboratorio de analyses chimicas do hospital de S. José está contemplado no orçamento do ministerio do Reino de 1904-1905 com 8:087\$000 réis.

O Laboratorio Municipal do Porto, gastando menos, tem já uma bibliotheca especial, que nenhum laboratorio nacional, e de certo muitos laboratorios estrangeiros, a tem tão rica; tambem dispõe de muito material scientifico, que, evidentemente, é preciso sempre reformar e reparar.

Para o conservar n'este pé é indispensavel, pelo menos não lhe cercear as dotações, que não são por fórma alguma exaggeradas, como pensam muitas pessoas desconhecedoras das exigencias d'estes estabelecimentos.

É indispensavel tambem provel-o de pessoal trabalhador

(1) Estes esclarecimentos sobre os laboratorios do Estado da Belgica foram-me fornecidos pelo illustre funcionario que n'aquelle paiz preside a esses serviços, o snr. B. ANDRÉ, a quem aqui consigno o meu agradecimento.

mais numeroso e melhor remunerado, para alargar a esphera da sua acção.

Em realidade, Portugal está *pobrrissimo* de laboratorios para o serviço de fiscalisação dos generos alimenticios e de productos agricolas; e, em regra, os poucos que existem estão detestavelmente installados e são miseravelmente dotados, resultando d'ahi a imperfeição do seu exercicio: a unica excepção é o laboratorio da Estação chimico-agricola de Lisboa. De sorte que a Camara Municipal do Porto, mantendo o seu laboratorio em condições superiores, melhorando-o na sua installação material e tornando sua organisação mais adequada aos interesses do municipio, deu um bom exemplo e fez obra de progresso.

Só cegos não veem que a chimica illaqueia cada vez mais a sociedade actual nas diversas manifestações da sua actividade.

A medicina e a hygiene, os tribunaes civis e criminaes, a industria fabril e a extractiva, o commercio-interno e o de exportação, a cada passo se veem hoje na necessidade de colher escla-recimentos que só a chimica lhes pôde fornecer.

Embora não quizessemos, tinhamos de ser arrastados na onda d'este movimento, que vem de todo o mundo culto com quem temos relações intellectuaes e de negocios.

Amesquinhar os nossos laboratorios, tolhel-os no seu desenvolvimento e marcha progressiva, desdenhar dos seus serviços, é fazer obra negativa, é ir ao arrepio dos interesses geraes do paiz.

A luz que elles espalham não é d'aquellas que se podem apagar hoje em dia, sob pena de succumbirmos em toda a linha na lucta de concorrência economica. Ou temos por nós mesmo de organizar esses serviços, como devem ser, ou de pagarmos bem caro a estrangeiros o tributo da nossa ignorancia e da nossa falta de senso.

A Camara Municipal do Porto, auxiliando durante os seus 23 annos o seu laboratorio, não fez obra de desperdicio ou de má administração. Para colher, é necessario semear; e se a lição dos factos tem de ser levada em linha de conta, o laboratorio invocando alguns serviços reconhecidos pela Camara e pelo paiz podia, sem receio, solicitar o auxilio e protecção necessarios para uma vida desafogada.

O ensaio do aluminio

PELOS PROF.

A. J. Ferreira da Silva e Alberto d'Aguiar

(Concluido de pag. 96 - 3.º anno)

Notemos ainda que o ataque por aquelles saes é sobretudo accentuado nas primeiras horas, revestindo-se depois o aluminio d'uma camada protectora, a que alludem todos os auctores, a qual difficulta, e mais tarde impossibilita, o ataque do metal pelo soluto alcalino.

Operando ainda com agua pura, agua bicarbonatada mineral, com chloreto de sodio em soluto concentrado, acido acetico fraco, acido citrico, acido tartarico, e com o chá d'Hamburgo (mixto de plantas purgativas com acido citrico e citratos), a frio e a quente, em ensaios meramente qualitativos, tivemos occasião de verificar o ligeiro ataque produzido pelos acidos acetico, citrico, tartarico e ainda pelo vinagre, o ataque mais nitido pelo chloreto de sodio, facto a que allude a maioria dos auctores, a maior violencia do ataque a quente, no emtanto sempre insignificante, e a pequenissima influencia da agua, mesmo bicarbonatada a não ser ao nivel do contacto da superficie liquida com o metal.

Nas experiencias de KOHN-ABREST, a que já nos referimos, feitas por immersion do aluminio durante 28 dias á temperatura do laboratorio, a perda d'aluminio em saes soluveis foi nulla com a agua destillada e computada em 0,043, 0,034, 0,033 gr. por dia, respectivamente com mistura de sal e vinagre, com vinagre e com vinagre e pimenta. A perda é em média de 3 miligr. com o vinho (branco ou tinto), acido citrico a 3 % e leite, e quasi desprezivel — 0,2 a 0,7 mgr. com chá, café, agua assucarada, chocolate, etc.

Tendo em vista egualmente os saes insoluveis, em suspensão ou incrustados no aluminio, a perda attinge 0,18 gr. com a agua salgada a 4 % e 0,087 com o rum.

N'estas mesmas experiencias o auctor demonstrou que o ataque não é mais rapido a quente, comtanto que as laminas d'aluminio fiquem inteiramente mergulhadas, revelando assim a importancia da superficie livre de que vamos tratar.

A alteração do aluminio ao nivel da superficie livre dos liquidos em que é mergulhado

Tivemos ainda occasião de apreciar n'estes ensaios, realizados mergulhando incompletamente as laminas do aluminio durante cerca de dois mezes nos respectivos solutos ensaiados, a maior energia do ataque ao nivel da superficie livre d'estes liquidos. Ao passo que na porção do aluminio completamente mergulhado o ataque era minimo, ao nivel da superficie livre do liquido o ataque era mais violento e muito energico com o vinagre e o chá d'Hamburgo, em que a lamina d'aluminio apresentava a esse nivel corrosões atravessando em alguns pontos toda a espessura do metal.

A influencia da superficie livre, tão judiciosamente apresentada por DITTE, e que elle attribue, como já tivemos occasião de referir, á acção combinada do liquido e do ar (oxygenio ou anhydrido carbonico) é um facto que observámos em todas as experiencias, e que resulta, a nosso vêr, não só da influencia do ar, mas tambem da vaporisação parcial do liquido, a qual traz consigo a maior concentração do soluto ao nivel do metal, e até mesmo a deposição de residuos salinos humidos, que muito auxiliam o ataque do aluminio.

Um outro elemento, que ainda não vimos referido por nenhum auctor, se nos affigura de accentuada influencia na explicação d'estes curiosos effeitos: é a acção biologica das mucorineas na corrosão do aluminio.

Acção dos bolores

Nas corrosões intensas que observamos ao nivel da superficie livre, com o vinagre e o chá d'Hamburgo, havia n'este ponto colonias de bolores: no vinagre estes bolores cobriam toda a superficie do liquido, envolvendo, portanto, quasi completamente o aluminio, e tambem este se encontrava corroido em toda a extensão da sua linha de nivel com o liquido; no infuso de chá d'Hamburgo havia uma unica colonia de bolor, e só n'este ponto existia uma perfuração do metal.

Em todos os outros ensaios com acidos livres, agua e chloreto de sodio, muito embora o ataque fosse mais accentuado ao nivel do contacto com a superficie liquida, não havia corrosões,

e igualmente não existiam vestígios macroscopicos de mucoríneas.

Estes efeitos, que aliás parecem não ser exclusivos do alumínio, poderão muito bem ter por origem a série de transformações químicas, ou especie de digestão dissolutiva, operadas por estes seres nos objectos da sua *entourage*.

Em estudo ulterior procuraremos demonstrar a realidade ou inconsistencia da nossa presumpção e fixar as condições d'este curioso ataque.

Ação da humidade

Foi-nos dado ainda observar a influencia da humidade sobre a conservação do alumínio.

Se molharmos o alumínio em agua commum e o deixarmos exposto ao ar sem o ter enxugado, á sua superficie ficam tenues manchas, simples residuos salinos, provenientes da evaporação das gottinhas d'agua á superficie do metal.

Se, porém, o metal humido fôr conservado em camara humida, como guardando o utensilio d'aluminio não enxuto em um recipiente fechado, observa-se com o tempo (em 15 a 20 dias) a formação de pequenas incrustações brancas d'alumina, adherentes e salientes, devida á acção demorada do residuo salino humido da agua e da influencia do ar.

É por mecanismo identico que se formam incrustações de alumina do nivel do contacto do alumínio com a superficie livre da agua, e que são atacadas as dobras e intersticios dos utensilios d'alumina onde a exsicacção da humidade é muito difficil.

Devemos finalmente observar que esta série d'acções corrosivas, mais ou menos energicas, se não realiza no uso corrente dos utensilios, pois que, na generalidade, os productos d'alimentação estão apenas em contacto com o alumínio durante tempo limitado, e não durante horas ou dias seguidos, como nas experiencias que provocámos, e que nem os alimentos, nem os accessorios n'elles empregados, têm um grau de alcalinidade ou d'acidez analoga á que utilisámos nas experiencias que praticámos para apreciar a resistencia do alumínio.

A despeito da confiança que nos devem merecer os objectos d'uso culinario ou domestico fabricados com alumínio, tão puro

quanto possível, é indubitavel que essa confiança tem de ser consciente e ponderada, para não submeter esses objectos a applicações muito compromettedoras para a conservação do aluminio, como succede com a agua salgada e liquidos acidos ou alcalinos (1).

Acção do sublimado corrosivo

É assim que nos foi presente para estudo uma bacia fortemente corroida e com incrustações pulverulentas acinzentadas, devida a ter-se conservado n'estas um soluto antiseptico de bichloreto de mercurio.

É sabido o papel do mercurio na alterabilidade dos metaes, mesmo dos difficilmente oxydaveis como o ouro; em nenhum, porém, o ataque é tão energico e curioso como no aluminio. Um vestigio de mercurio ou sal soluvel de mercurio, passando sobre uma superficie lisa d'aluminio, rapidamente a amalgama; em poucos momentos se apaga o brilho espelhante d'este amalgama: começa por embaciar-se, e rapidamente a superficie que esteve em contacto com o mercurio se cobre d'uma camada de pó muito leve, que cresce a olhos vistos em um avelludado, notavel pela rapidez com que cresce e pela leveza que o caracteriza. É alumina muito leve que resultou da oxydação do aluminio proveniente d'amalgama, rapidamente dissociado apoz a sua formação; o mercurio posto assim em liberdade ataca nova dose d'aluminio ainda não amalgamado, e a reacção continua com todo o aspecto d'uma geração e crescimento espontaneo, altamente instructivo e curioso.

Egualmente nos foram presentes umas canecas, que parece terem servido a medicamentos cuja natureza se desconhece, que deram logar á corrosão muito adiantada, cuja explicação não póde ser deduzida do exame d'estes utensilios.

(1) KOHN-ABREST calculando em 0,3 gr. a quantidade d'alumina capaz de ser dissolvida pelo caldo, permanecendo em contacto com o aluminio durante 24 horas, em uma superficie d'ataque d'uns 900 cm², diz que tal quantidade não póde ser considerada como toxica.

Praticamente, pode-se affirmar, sob o ponto de vista hygienico, que as doses d'alumina dissolvida durante a permanencia dos alimentos durante algumas horas nos utensilios d'aluminio não excedem alguns centigrammas (0,05 gr.).

À parte, pois, o ataque provocado pelos alcalis, saes mercuriaes ou productos dotados de accentuada energia chimica, o aluminio resiste muito bem ás causas correntes d'alteração dos outros utensilios de ferro e cobre, e, ordinariamente, a não ser para as substancias apontadas, a alterabilidade não é maior do que para os outros metaes que concorrem com o aluminio na lucta pela supremacia industrial da sua applicação.

Conclusões

Tendo em vista as considerações expostas e os resultados das observações e experiencias que realisámos, julgamo-nos autorisados a resumir o estado actual da questão do aluminio, considerado sob o ponto de vista industrial nas seguintes conclusões:

1.^a O aluminio é um metal que, a despeito de theoreticamente alteravel e de possuir actividades chimicas muito energicas para alguns agentes como alcalis e saes de mercurio, resiste como qualquer outro metal, ou melhor do que elle, ás causas correntes de alteração chimica dos utensilios domesticos.

2.^a Toda e qualquer applicação do aluminio deve ser cuidada e demoradamente estudada, afim de verificar a sua utilidade e viabilidade e, sendo possivel, os seus defeitos, marcando com nitidez o condicionalismo do seu emprego. A esta applicação não deve presidir, como até aqui, o palpite ou uma prescripção insufficientemente documentada, mas um estudo prévio, consciencioso e demorado, afim de poupar desillusões, desagradaveis para quem as soffre, e que desacreditariam um metal que cada vez mais justifica a prophesia de SAINTE-CLAIRE DEVILLE, de *metal de futuro*.

3.^a Ao passo que para applicações culinarias ou outras usos domesticos, o valor do aluminio e a razão da sua relativa inalterabilidade devem residir no seu grau de pureza (¹), para applicação essencialmente mecanicas, como as d'automobilismo, é vantajoso o emprego de ligas como a de tungstenio, designadas modernamente sob o nome de *partinio*.

(¹) Segundo KOHN-ABREST a quantidade d'impurezas não influe sensivelmente no ataque do aluminio.

O estudo d'estas ligas e das suas applicações especificas está ainda por fazer, de modo que o aluminio está talvez muito longe de ter desempenhado nas applicações industriaes diversas todo o papel que é justo esperar das suas propriedades de leveza, fusi-bilidade, plasticidade, etc.

4.^a O aluminio actualmente empregado nos utensilios d'uso domestico resiste á grande maioria das reacções culinarias a que é naturalmente submettido, convindo apenas não o utilizar com substancias alcalinas ou acidas d'uma certa energia, as quaes aliás só muito excepçionalmente podem fazer parte das preparações cu-linarias (1).

5.^a Os utensilios d'aluminio não devem servir :

a) para a conservação demorada de productos alimentares, sobretudo se os liquidos, mais ou menos volateis n'ella emprega-dos, não são neutros e se o ar tem acesso franco á sua superfi-cie livre; as salmouras e os escabeches devem ser totalmente proscriptos d'esta especie de recipientes.

Exceptua-se o azeite, que nenhum auctor considera suscepti-vel d'alterar o aluminio; e toleram-se de gorduras, pingue com-tanto que a sua superficie livre esteja resguardada.

b) para a dissolução de productos de lavagem domestica, como potassa, chloreto de cal (cal chlorada), sabões muito alcali-nos (sabão amarello), cinza (barrela), etc.

c) como recipientes d'antisepticos (mórmente bichloreto de mercurio) e d'outros solutos medicamentosos. Muito embora não saibamos que esta applicação tenha sido estudada por larga e va-riada experimentação, é de bom preceito não utilizar para a pre-paração, conservação e applicação dos medicamentos (áparte cer-tas operações phármaceuticas que se deduzem das considerações expostas) seião recipientes vidrados (2).

(1) As pequenas porções de carbonato ou de bicarbonato de sodio em-pregado em culinaria, quer para avivar a côr dos legumes quer para entu-mescer as massas, podem ser consideradas como praticamente desituidas de acção sobre o aluminio, attendendo aos resultados que archivámos e á pe-queenissima perda que as soluções fracas de carbonato de sodio produzem so-bre o aluminio, mesmo depois de mantidas muito tempo, e a quente, sobre este metal.

(2) Inclue-se n'estas restricções a applicação dos utensilios d'aluminio á preparação de meios nutritivos destinados á bacteriologia, os quaes têm de soffrer temperaturas relativamente elevadas em meio mais ou menos alcalino.

6.^a Os utensilios d'aluminio devem ser bem enxutos antes de guardados, e a sua conservação em deposito deve ser feita em local bem secco.

7.^a Na fabricação dos objectos d'aluminio não se devem empregar soldaduras com metaes extranhos, e os cravos de fixação devem egualmente ser formados d'aluminio (1).

(Trabalho do Laboratorio Chimico Municipal).

Analyses de vinagres portuguezes e observações sobre os methodos para a analyse dos vinagres

PELO

Dr. Hugo Mastbaum

Director do laboratorio da Inspeção geral dos vinhos e azeites

(Continuado de pag. 152--3.º anno)

III. Methodos de analyse

Os methodos analyticos empregados foram, em geral, os prescriptos pelas Instrucções officiaes approvadas pela portaria de 31 de agosto de 1901.

O *peso especifico* do proprio vinagre assim como do liquido obtido pela destillação do vinagre préviamente neutralisado determinaram-se pelo pycnometro, a 15º C. O peso especifico do destillado forneceu pela tabella official a equivalencia em alcool.

A *acidez total* doseou-se em 10 centimetros cubicos por titulação com soda caustica normal, servindo o papel neutro de

(1) E' muitas vezes ao nivel d'estes pontos que começa o ataque dos utensilios, devido ao menor grau de pureza do aluminio empregado para os cravos de fixação e ainda pelas mais fendas ou intersticios que formam entre si as duas partes ligadas.

Sob o ponto de vista da boa conservação do metal, BALLAND recommenda, além do emprego d'um aluminio puro, a fixação das suas diversas peças com prégos do mesmo metal puro, a brunidura do metal, de modo a tornar a sua superficie bem lisa e homogenea, renunciando á *décapage* pela soda que é quasi universalmente empregada para dar ao aluminio o aspectio usual, fão apreciado, dos utensilios d'aluminio.

tornesol para verificar o ponto de saturação. Fizeram-se tambem n'esta occasião alguns ensaios com a phenolphtaleina como indicador, tanto no vinagre estreme como no vinagre préviamente diluido na proporção de 1 : 10, obtendo-se algumas vezes resultados identicos aos da titulação com o tornesol, mas com maior frequencia resultados ligeiramente mais altos (¹). Mais tarde este estudo foi continuado, fazendo-se as observações que já se acham publicadas n'esta *Revista*, vol. 1, 1905, p. 493, sob o titulo: *Sobre a determinação da força acetica dos vinagres*.

O *extracto* e as *cinzas* dosearam-se em 50 centimetros cubicos, servindo as cinzas tambem para o doseamento do *acido phosphorico*. Para este fim foram dissolvidas em algumas gottas de acido nitrico, fervendo-se a solução durante alguns instantes. Juntou-se depois uma pouca d'agua, 20 centimetros cubicos de solução de citrato d'ammoniacal e 10 da solução chloro-ammoniacal-magnesianna, como se usam para as analyses dos adubos, agitou-se durante meia hora e filtrou-se. Em alguns vinagres a exactidão d'este processo foi verificada pelo methodo do molybdato, obtendo-se resultados plenamente satisfactorios.

As cinzas de outros 50 centimetros cubicos de vinagre serviram para a determinação da *alcalinidade*, separando-se a parte soluvel das cinzas da parte insoluel. Como se sabe, este processo tem sido criticado, porque é realmente difficil e moroso obter um filtrado completamente neutro. Para conseguir, pelo menos, resultados comparaveis entre si, limitou-se o volume do filtrado a 150 centimetros cubicos, que se titularam em balões de vidro de lena servindo uma solução de lacmoide de indicador.

O *azoto* foi determinado pelo methodo de KJELDAHL. 100 c³ de vinagre concentraram-se no balão de ataque até cerca de 10 c³; juntaram-se 20 c³ de acido sulfurico concentrado e uma gottinha de mercurio. O aquecimento do conteudo do balão tem de ser conduzido com muita cautela, porque a mistura tem uma tendencia desagradavel para produzir uma espuma espessa que enche rapidamente o bojo do balão, subindo ás vezes até ao gar-

(¹) CONF. FARNSTEINER; *Ein Beitrag zur Kenntniss des Weinessigs. Zeitschrift für Nahrungs und Genussmittel*, 1899, p. 200.

galo. A adição d'uma pequena quantidade de paraffina presta bons serviços.

Para a determinação dos *ácidos fixos* evaporaram-se 10 c³ de vinagre n'uma capsula de porcellana a banho-maria até á consistencia de extracto. Juntaram-se 10 c³ de agua e tornou-se a evaporar, repetindo-se esta operação mais uma vez. O residuo foi dissolvido em 10 c³ de agua fazendo-se a titulação com soda caustica $\frac{1}{10}$ normal, com papel de tornesol como indicador. A acidez fixa foi expressa em acido tartrico.

Sob a denominação de *gommas* subsumimos a parte do extracto precipitavel pelo alcool, sendo, aliaz, certo que n'este grupo, por assim dizer, puramente analytico não entram só verdadeiras gommas, mas tambem outros componentes do extracto, como, por exemplo, o tartaro. Para o doseamento das gommas addicionaram-se a 25 c³ de vinagre 50 c³ de alcool a 95°, deixou-se em repouso até completa clarificação do liquido, filtrou-se o precipitado sobre um filtro préviamente secco e tarado, seccou-se a 100° e pesou-se.

Na determinação do *assucar reductor* dos vinagres é preciso ter em conta que os vinagres obtidos por fermentação contem uma substancia volatil de character aparentemente aldehydico, que reduz o licor de FEHLING, ligeiramente a frio e fortemente á ebullição. A substancia fem sido descoberta e estudada por FARNSTEINER ⁽¹⁾, sem que conseguisse identifical-a completamente. Fizemos tambem, em collaboração com o nosso distincto collega o dr. CARDOSO PEREIRA, alguns esforços para isolar aquella substancia volatil, empregando uma quantidade consideravel de vinagre, que nos foi cedido com a maior liberalidade pelo ex.^{mo} snr. EUGENIO DE SOUZA. Infelizmente as nossas pesquisas não conduziram á resolução do problema. Segundo uns trabalhos mais recentes de PASTUREAU ⁽²⁾ tratar-se-ia do acetylmethylcarbino $\text{CH}^3\text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$, originado pela acção do *Bacillus tartricus* de GRIMBERT e FICQUET ⁽³⁾ sobre os carbohydratos.

Em todo o caso, a presença, nos vinagres, da substancia vola-

⁽¹⁾ *Zeitschrift für Nahrungs-und Genussmittel*, 1899, p. 204.

⁽²⁾ *Chem. Centralblatt*, 1905, II, p. 349.

⁽³⁾ *Chem. Centralblatt*, 1901, I, p. 878.

til com propriedades reductoras obriga a modificar o processo commum do doseamento do assucar, devendo o vinagre ser neutralizado e evaporado, em capsula de porcellana, até cerca d'um quarto do seu volume. Restabelece-se depois o volume primitivo e procede-se conforme as Instrucções.

Aproveitámos esta occasião para effectuar nos liquidos descolorados, provenientes de varias amostras, o doseamento do assucar reductor pelo elegante methodo de KJELDAHL (1). Os resultados postos em confronto com os obtidos pelo processo das «Instrucções» foram os seguintes:

EM VINAGRES AUTHENTICOS

N.º	Instrucções	Kjeldahl	N.º	Instrucções	Kjeldahl
1	1,33 ‰	1,36 ‰	9	1,58 ‰	1,73 ‰
4	2,00 »	2,01 »	10	3,47 »	3,83 »
7	6,58 »	6,48 »	11	2,34 »	2,20 »
8	3,18 »	3,30 »	15	2,68 »	2,81 »

EM VINAGRES DO COMMERCIO

N.º	Instrucções	Kjeldahl	N.º	Instrucções	Kjeldahl	N.º	Instrucções	Kjeldahl
1	2,90	3,30	8	1,67	1,71	14	1,81	1,76
3	1,93	1,38	9	2,83	2,58	15	2,41	2,33
4	1,35	1,32	10	1,80	2,11	17	3,57	3,58
5	1,79	1,82	11	1,27	1,22	19	vestigios	0,09
6	2,37	2,35	12	0,96	0,88	20	0,54	0,59

Dos ensaios referidos—que são todos que se fizeram e não uma escolha—deve concluir-se que para a analyse dos vinagres o methodo prescripto pelas Instrucções dá resultados tão certos como o methodo um pouco mais complicado de KJELDAHL.

Tambem para o doseamento da *glycerina* nos vinagres não se póde empregar o processo prescripto para os vinhos, sem ser ligeiramente modificado. É preciso evaporar os 100 c³ de liquido

(1) Carlsberg. Lab. Meddelsler, 1895, p. 1.

submettidos ao ensaio até ao estado de xarope brando, para expellir quanto possivel o acido acetico, antes de se juntar a cal. Sem isto obtem-se pela precipitação do extracto alcoolico por meio do ether um precipitado tão abundante, ás vezes um magma tão espesso, que a continuação da analyse se torna difficil ou impossivel. O phenomeno observa-se tambem muitas vezes com vinhos em principio de azedia.

Pela evaporação do vinagre até ao estado de xarope póde haver uma ligeira perda de glycerina; comtudo esta não é tão importante, que obriga a regeitar o processo completamente.

O *cobre* doseou-se na parte mineral de 100 c³ de vinagre, incinerados com a devida cautella n'uma espaçosa capsula de platina. Dissolveram-se as cinzas em algumas gottas de acido nitrico diluido, filtrou-se a solução para um copo de Bohemia de fórma que o volume do liquido com as aguas de lavagem perfazia cerca de 50 c³, e precipitou-se o cobre por meio d'uma corrente de acido sulfhydrico. O precipitado do sulfureto de cobre, depois de ligeiramente lavado com agua sulfhydrica, seccou-se n'uma estufa e calcinou-se n'um pequeno cadinho de porcellana de cerca de 25 c³ de capacidade, procedendo-se depois á apreciação do cobre por um simples processo colorimetrico. Para este fim dissolveu-se o residuo em 1 c³ de acido nitrico, fervendo-se um instante, e juntaram-se 2 c³ de ammoniaco e 1 c³ d'agua. A intensidade de coloração da solução azul assim obtida comparou-se com a de soluções de força conhecida, preparadas por meio d'uma solução de 3,93 gr. de sulfato de cobre crystallisado em 1 litro d'agua. Cada centimetro cubico d'esta solução corresponde a 1 milligramma de cobre. D'esta solução deitou-se a respectiva porção—0,1 a 1 c³—n'um cadinho de porcellana, juntou-se 1 c³ de acido nitrico e 2 de ammoniaco, perfazia-se eventualmente com agua o volume de 4 centimetros cubicos e comparou-se o tom obtido com o do ensaio do vinagre. Depois de pouca pratica chegou-se a avaliar nitidamente a quantidade de cobre até aos meios decimos de milligramma com 2 a 3 tentativas apenas.

O *acido tartarico* total foi doseado segundo o processo officialmente prescripto para a analyse dos vinhos, supprimindo-se apenas o addicionamento do acido acetico, que era evidentemente desnecessario.

Nos vinagres de origem authentica effectuou-se ainda um ensaio que tem por fim descobrir a presença de *substancias empyreumaticas*, como se podem encontrar em vinagres de madeira mal depurados. Destillaram-se 100 c³ de vinagre préviamente neutralizado, recebendo-se 10 c³ de destillado, a que se juntou 1 c³ de permanganato de potassio a 1 ‰. No caso da existencia de substancias empyreumaticas; o permanganato é immediatamente descorado; em vinagres naturaes a côr produzida pelo permanganato persiste ou desvanece só passado algum tempo. Como hoje em dia os acidos aceticos de madeira que servem para a preparação de vinagres, as chamadas *essencias de vinagre*, são sempre muito bem rectificadas, a reacção do permanganato perdeu muito do seu valor e cahiu em desuso. O mesmo se pôde dizer da pesquisa do *furfurol*, que ainda por cima pôde occasionar confusões e interpretações erradas, como se conclue do estudo que n'esta *Revista* (1) publicamos sob o titulo: *Sobre a pesquisa do acido acetico pyrolenhoso nos vinagres*.

(Continúa).

A theoria atomica—Recordações historicas Berthelot e Naquet

Já vae longe o tempo em que se contestavam as vantagens da notação atomica em chimica.

Em França, onde a adopção official de tal notação se fez mais tarde, travou-se em 1877 uma viva discussão entre WURTZ, o chefe da Escola atomica e BERTHELOT e SAINTE-CLAIRE DEVILLE, que n'este pleito eram conservadores, optando pela notação em equivalentes.

Talvez seja interessante referir aqui as principaes peças d'essa memoravel polemica que foram:

1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.).—*Remarques sur une Note de M. TROOST, concernant l'équivalent en volumes des substances vaporisables.*—*C. R.*, t. LXXXIV, p. 711-713 (Séance du 9 avril 1877).

(1) 1905, p. 200.

2) WURTZ (AD.). — *Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère.* — C. R., t. LXXXIV, p. 977-983 (Séance du 7 mai 1877).

3) SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — *Sur la loi des volumes de Gay-Lussac.* — C. R., t. LXXXIV, p. 1108-1112 (Séance du 21 mai 1877).

4) WURTZ (AD.). — *Sur la loi des volumes de Gay-Lussac, réponse à M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.* — C. R., id., p. 1183-1189 (Séance du 28 mai 1877).

5) BERTHELOT. — *Réponse à la note de M. WURTZ, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique.* — C. R., id., p. 1189-1195 (Séance du 28 mai 1877).

6) SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — *Sur les densités des vapeurs.* — C. R., id., p. 1256-1261 (Séance du 4 juin 1877).

7) WURTZ (AD.). — *Recherches sur la loi d'Avogadro.* — C. R., id., p. 1262-1263 (Même séance).

8) WURTZ (AD.). — *Sur la notation atomique; réponse à M. BERTHELOT* — C. R., id., p. 1264-1268 (Même séance).

9) BERTHELOT. — *Atomes et équivalents; réponse à M. WURTZ.* — C. R., id., p. 1269-1274 (Même séance).

10) FIZEAU. — *Observations relatives à la loi de DULONG et PETIT.* — C. R., id., p. 1274-1275 (Même séance).

11) BERTHELOT. — *Réponse à M. FIZEAU au sujet de la loi de DULONG et PETIT.* — C. R., id., p. 1275-1276 (Même séance).

12) WURTZ (AD.). — *Sur les densités des vapeurs; réponse à M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.* — C. R., id., p. 1347-1349. (Séance du 11 juin 1877).

13) WURTZ (AD.). — *Sur la notation atomique; réponse à M. BERTHELOT.* — C. R., id., p. 1349-1352 (Même séance).

14) BERTHELOT. — *Sur notation de BERZELIUS.* — C. R., id., p. 1407-1408 (Séance du 18 juin 1877).

15) BERTHELOT. — *Sur l'équivalent des composés organiques.* — C. R., id., p. 1472-1473 (Séance du 25 juin 1877).

É interessante, a proposito da theoria atomica, lêr a narrativa seguinte, feita por NAQUET, d'uma conversa que este chimico tivera com BERTHELOT sobre a opposição d'este á theoria atomica.

É o proprio NAQUET que conta que sendo collega de BERTHELOT no Senado em 1884 lhe perguntára porque se obstinava

elle em fazer $O = 8$, escrevendo sempre o oxygenio com um expoente par.

«Formulando assim, dizia-lhe NAQUET, tendes o duplo inconveniente de complicar as vossas formulas e de fallar uma linguagem differente da que fallam os outros chimicos, e isto sem nenhuma compensação».

«É que, respondeu BERTHELOT, eu não quero vêr a chimica «degenerar em religião. Não quero que se acredite na existencia «real dos atomos como os christãos crêem na presença real de «Jesus Christo na hostia consagrada».

«E como eu lhe respondesse que aos olhos de todos nós, a theoria atomica era um simples artificio do espirito, proprio para agrupar os factos conhecidos e provocar a descoberta de factos novos, como eu affirmasse bem alto que nenhum de nós tinha jámais tido o pensamento de vêr em nossos atomos entidades reaes», elle replicou vivamente: «WURTZ viu-os».

«Esta palestra exprime bem (continua NAQUET), sob uma fórmula humoristica, o perigo que ha em aceitar as hypotheses indemonstraveis como verdades objectivas, e a fazer de sua objectividade o fundamento de um systema philosophico.

«Cahindo n'este escolho, a sciencia toma immediatamente, segundo a phrase de BERTHELOT, o character religioso.

«Como a religião, torna-se imutavel».

(NAQUET, *Le dernier ouvrage sur CHALES GERHARDT*, in *Moniteur scientifique*, 4.^e série, t. XIV, 1900, p. 792-793).

Revista dos jornaes

BERTHELOT.—Comparação entre os phenomenos chimicos determinados por um aquecimento resultante de causas puramente calorificas e as devidas a um aquecimento produzido por acções electricas. — Não se deve assemelhar completamente o mecanismo e a theoria das reacções produzidas pelo aquecimento determinado pela electricidade ao das reacções entre os mesmos corpos levados á mesma temperatura por um aquecimento propriamente dito, devido a causas puramente calorificas, tal como o que é

provocado pela irradiação dos corpos solidos incandescentes dos nossos fornos, ou mesmo por pura convecção. Com effeito, no primeiro caso ha, além do calor as acções electricas, devidas tanto á electrolyse ordinaria, como á conductabilidade electrica gazosa, concebida como ionisação dos corpos compostos, ou das proprias moleculas.

As influencias electricas são capazes de modificar profundamente a natureza das energias concorrentes e a theoria dos phenomenos.—(*C. R.*, t. CXLIV, n.º 2, 14-1-907, p. 53).

BERTHELOT e LANDRIEU.—**Sobre os calores de combustão e de formação d'alguns principios immediatos azotados desempenhando papel physiologico.**—Nota dando o calor de combustão e de formações da hematuria, bilirubina e da hemoglobina do cavallo.—(*C. R.*, t. CXLIV, n.º 9, 4-3-907, p. 457-459).

BERTHELOT.—**Pesquisas sobre a combinação entre o carbono e o azoto elementares.**—O carbono puro não se combina directamente com o azoto para formar o cyanogenio. A demonstração indirecta d'este facto está em que não se produz absolutamente nenhum equilibrio estavel entre o azoto e o carbono puro solido ou vaporizado no trajecto da faisca electrica, quando se decompõe pelas faiscas electricas o cyanogenio puro. Não se podem, pois, applicar aqui os calculos e as equações ordinarias da thermodynamica para caracterizar os equilibrios.—(*C. R.*, t. CXLIX, n.º 7, de 18-2-907, p. 354-357).

BOUGAULT (J.).—**Sobre uma reacção do acido cacodylico e dos cacodylatos.**—(*Journ. de pharm et de chimie*, 6.ª série, t. XVII, 1903, p. 97).

BOUVIER (E. L.).—**O archipelago dos Açores (L'archipel des Açores).**—O snr. ROUVIER, professor no Museo de historia natural de Paris e membro do Instituto fez, em 1905, no vapor «Princesse-Alice», com o principe de Monaco, uma excursão ao nosso archipelago dos Açores.

Como naturalista, conta as curiosidades naturaes do archipelago e os sentimentos que experimentou na viagem.

A parte mais interessante da sua narrativa refere-se á aldeia das Sete Cidades e á região das Furnas.

Furnas é para elle «de um esplendor sem igual». Allude á substancia depositada nos arredores da aldeia das Furnas, e que é uma especie de silica hydratada—a *micHELITE*, muito analoga á geyselite dos geysers da Islandia.

Refere-se ao caracter hospitaleiro e aos costumes patriarcaes dos Açores e aos estabelecimentos meteriologicos dirigidos com tanta competencia pelo nosso compatriota MATTOS CHAVES, que o acompanhou em parte das suas excursões.

O artigo é acompanhado de 15 magnificas gravuras, representando paysagens e costumes das ilhas.—(*Revue générale des sciences pures et appliquées*, 17.^e année, 15 octobre 1906, p. 845 e 860).

BENTIVOGLIO (DOTT. GIULIO)—**Sobre os leites de vacca fornecidos em Trento ao consumo publico** (*Sul latte di vacca fornito in Taranto alla publica consumazione*).—Em Trento não ha grandes vaccarias para abastecer a população; todos os dias as vaccas são conduzidas em giro pelas ruas da cidade.

A sahida das vaccas faz-se regularmente duas vezes por dia; das 6 ás 9 da manhã e das 4 ás 6 da tarde no outono e inverno; muito mais cedo de manhã, e duas horas antes do pôr do sol no estio.

São 78 as vaccas dos arredores da cidade destinadas á produçção do leite; e 11 as de fóra da cidade: ao todo são 89 vacas que produzem em média 3:200 hectolitros de leite por anno.

A alimentação das vaccas deixa a desejar, diz o auctor; o tratamento d'ellas está confiado a creados com pouca habilidade technica.

O preço de 80 a 100 réis o litro, segundo os vendedores e as estações; mas este preço eleva-se muitas vezes bastante pela pouca exactidão da medida fornecida ao consumidor (¹).

Faltam pastagens, onde os animaes estivessem em liberdade.

(¹) *Cá e lá...*

Os curraes são geralmente pequenos, escuros, mal arejados, húmidos, não satisfazendo a nenhum são preceito de hygiene.

O auctor fez os seus ensaios sobre o leite do mercado; e analysou o leite da primeira mungidura, da intermedia e da ultima, e encontrou as seguintes maximas e minimas :

OSCILLAÇÃO DIARIA DO LEITE DO MERCADO

		VALORES	Peso especifico a 15°	Gordura %	Extracto	Agua
Leite do mercado	Primeira mungidura	Maximos.	1,0342	2,27	11,73	92,85
		Medios	1,0317	1,36	10,14	89,85
		Minimos	1,0256	0,64	8,15	88,27
	Mungidura intermedia	Maximos.	1,0342	4,71	14,23	89,78
		Medios	1,0324	3,01	12,41	87,57
		Minimos	1,0280	2,15	10,22	85,77
	Ultima mungidura	Maximos.	1,0350	6,49	16,72	87,83
		Medios	1,0320	5,00	14,35	85,64
		Minimos	1,0298	3,14	12,17	83,38
		Media complexa geral	1,0320	3,12	12,30	87,68

O auctor conclue :

1.º O leite do mercado na sua composição geral não está muito abaixo da média dos outros paizes.

2.º Para regularisar a venda sobre o mercado, é necessario a solicita applicação do regulamento local de hygiene que impõe a mungidura completa, supprimindo a fraccionada.

3.º Para melhorar a producção, exige-se rigorosa vigilancia sobre a alimentação e sobre os ambientes destinados ao asylo perenne dos animaes productores do leite.

(*La stazioni sperimentali agrarie italiane*; vol. XXXVIII, fasc. VII-VIII, 1905, p. 668-676).

ROSSI (F.) e SCURTI (F.).—**Sobre a redução dos nitratos nos mostos e nos vinhos.**—O auctor emprehendeu estudos sobre os vinhos para avaliar a segurança da reacção de KOPP (solução sulfurica de dephenylamina) na apreciação do aguamento do vinho.

A sua conclusão é a seguinte:

«Durante a fermentação dos mostos de uva não ha phenomeno algum de desnitrificação, e a pesquisa do aguamento feito sobre a base da presença dos nitratos, segundo EGGER, é digna de ser tida em séria consideração.

Se porém, se trata de vinhos mal conservados, e em estado de alteração ainda que seja incipiente, então o ensa ioperde o seu valor.—(*Gazetta chimica italiana*, anno xxxvi, 1906, p. 632-635).

AZZARELLO (E.). — **Sobre a presença do acido borico nos vinhos genuinos da Sicilia. (Sulla presenza dell'acido borico nei vini genuini della Sicilia).** — Em 1858 já BECHI tinha indicado a presença do acido borico nas cinzas de alguns vegetaes. Muitos annos depois este acido foi encontrado em alguns vinhos da California, que a principio foram suspeitos de falsificação; mas, reconhecida depois a sua absoluta germinidade, foi forçoso admittir que o boro passava naturalmente do solo, contendo boratos nativos, para o organismo das videiras. De ulteriores investigações sobre vinhos genuinos e plantas procedentes de outras localidades (Estados-Unidos, Hespanha, França, Belgica e California), onde não existem jazigos de boratos, resultou, porém, que o acido borico é um constituinte normal e necessario das plantas, ainda quando estes vegetem em terreno que apenas contenha vestigios de boratos.

Entre os liquidos vegetaes, o vinho é o mais rico sem acido borico.

Existe já uma litteratura extensa sobre o acido borico nos vinhos de outras nações; mas nada se tinha feito ainda sobre o mesmo ponto sobre os vinhos do continente italiano.

O auctor emprehendeu esse estudo sobre os vinhos da Sicilia.

Depois de indicar os methodos seguidos, apresenta os resultados da analyse.

As amostras analysadas foram em numero de 84; todas tinham acido borico; e nas seis mais ricas as porções de boro (expressa em acido borico), foram de 0,0191 a 0,0391 ‰.—(*Gazetta chimica italiana*, anno xxxvi, 1906, p. 575-587).

PARIS (G.).—**O acido salicylico, constituinte normal dos vinhos.**—O auctor é o director do laboratorio de chimica agraria da R. Escola œnologica de Avellino.

Como resumo das suas analyses e das realizadas em outros paizes e no nosso diz: «Aos novos constituintes encontrados nos vinhos naturaes é necessario juntar um outro—o acido salicylico: vinhos genuinos produzidos na adega experimental d'esta Escola, opportunamente ensaiados, deram a reacção do acido salicylico. E a reacção foi mais intensa com os vinhos tintos do que com os brancos».

O acido salicylico não se encontra nos vinhos no estado livre, ou de sal fraco, mas sob a fórma de composto estavel, do qual o acido se liberta quando se fazem ferver uns 100 c³ de vinho em balão munido de refrigerante de refluxo, e por meia hora, em presença de 2 c³ de acido sulfurico concentrado. Depois d'este tratamento o vinho cede ao sulfureto de carbono uma substancia que se dissolve na agua e que tratada com o chloreto ferrico dá a coloração violeta, que caracteriza o acido salicylico.

O snr. PARIS prefere o sulfureto de carbono á mistura ethereo-petrolica, por isso que os ethers dissolvem os acidos œnolicos e materias cõrantes do vinho, que com o perchloreto de ferro podem dar cõres mascarando a que dá o acido salicylico.

Diz tambem o auctor que nenhum dos solventes utilizados para a pesquisa do acido salicylico, quer seja o sulfureto de carbono, quer o ether, quer a mistura ethereo-petrolica, quer o chloroformio, quer o benzol,—extrahe dos solutos, de um modo completo, o acido salicylico dissolvido; e promette em um novo trabalho mostrar qual dos dissolventes é, sob esse ponto de vista mais conveniente.

O auctor promette tambem proseguir nas suas indagações; e dá depois uma resenha historica sobre o assumpto, alludindo á questão dos vinhos portuguezes no Brazil em 1900.—(*Giornale di Viticoltura-Enologia, Agricoltura e Industrie Agrarie*, anno XIII, 1905; Avellino; 1905, p. 61-64).

GRIMALDI (DOTT. SIRO).—**Sobre a diffusão do acido salicylico no reino vegetal. (Sulla diffusione dell'acido salicilico nel regno vegetale).**—O auctor teve occasião de examinar um vinho mosto

de cerejas grandes (*Cerasus vulgaris* MILL.) no qual encontrou o acido salicylico natural, com muita probabilidade no estado de ether methylsalicylico; e chama a attenção para o facto, que «tem uma grande importancia sob o ponto de vista da pesquisa das falsificações nas preparações feitas com base de mosto de cerejas, porque estes productos poderiam ser erroneamente julgados como tendo sido submettidos á acção dos antisepticos, e naturalmente poderiam cair sob a alçada das disposições comminadas pelos regulamentos sanitarios vigentes».

As cerejas contém normal e naturalmente a proporção minima de 0,1 mg. até á proporção maxima de 0,45 a 0,50 mg. por kilog. de fructa.

O facto levou o auctor a prestar attenção ás experiencias feitas anteriormente sobre o assumpto da presença natural do acido salicylico no reino vegetal.

O snr. GRIMALDI publica a bibliographia d'estes trabalhos, e menciona nomeadamente os realizados em Portugal. Esperamos que elle aproveitará consultando o livro publicado á custa do governo portuguez sobre a questão dos vinhos portuguezes no Brazil, em que collaboraram os snrs. PELLET e FERREIRA DA SILVA, para rectificar algumas apreciações menos exactas sobre a parte que competiu aos chimicos das diversas nacionalidades sobre a questão.

Narra, depois, que tendo tido occasião de analysar uma amostra de vinho das uvas americanas chamadas Isabella, fornecidas por uma variedade da especie *Vitis Labrusca* LINN. e que pelo seu muito accentuado sabor a morango é conhecida em Siena pelo nome de *uva morango*, ahi encontrou o acido salicylico. Tambem o encontrou n'uma amostra de fructo do *Rubus idæus* LINN. procedente do Monte Amiata.

O auctor promete voltar, com mais dados analyticos, a este thema, «que interessa um dos mais importantes capitulos da bromatologia». — (*Le stazione sperimentali agrarie italiane*, vol. XXXVIII, fasc. VII e VIII, 1905, p. 618-621).

TRILLAT. — **Sobre a doença do amargo dos vinhos (Sur la maladie de l'amérlume des vins.** — O gosto amargo dos vinhos provém de uma resinificação de aldehydes.

A doença comprehende duas phases: na primeira formam-se quantidades elevadas de aldehydos e de ammoniaco, sob a influencia da doença; na segunda oxyda-se o aldehydato de ammoniaco e transforma-se n'uma resina muito amarga.

Das analyses feitas resulta, de facto, que os vinhos amargos contem n'um momento dado doses anormaes de aldehydos e de ammoniaco.

O soluto de aldehydato de ammoniaco acidificado é susceptivel de se oxydar n'este estado com o tempo, e de formar uma resina amarga.—(*C. R.*, t. CXLIII, n.º 27, 31-12-907, p. 1244).

TRILLAT e SANTON.—**Sobre a presença d'aldehydes nos queijos e sobre o seu papel na formação do amargo.**—Os ensaios dos auctores demonstraram a presença de aldehydes nos queijos (17 a 29 mg. por kilo); estabelecem a relação que existe entre a sua presença e a apparição do amargo; fazem entrever á analogia do papel dos aldehydes no envelhecimento dos vinhos e na maturação dos queijos.—(*C. R.*, t. CXLIV, n.º 6, de 11-2-907, p. 333-335).

BARRAL (ET).—**Doseamento dos phenoes nos medicamentos.**—(*Journ. de pharm. et de chimie*, 6.ª série, t. XVII, 1903, p. 98).

FARR (E. H.) e WRIGHT (R.).—**A note on the official process for the determination of morphine in opium and tincture of opium.**—É um estudo critico do methodo pela cal, devido a PORTES e LANGLOIS (*Journ. de pharm. et de chimie*, nov. 1881), do doseamento da morphina no opio e na tinctura do opio, adoptado hoje nas pharmacopêas franceza, ingleza e dos Estados-Unidos. Os auctores concluem que o methodo é o melhor para a avaliação exacta da morphina, sendo ao mesmo tempo simples.—(*Pharmaceutical journal*, 4.ª série, vol. 24, n.º 1912, de 16-2-907, p. 164).

CARLES (P.).—**Das causas que modificam o doseamento do fluor nas aguas mineraes.**—Em aguas mineraes que têm fluor, este elemento deixou de ser reconhecido, porque se perdeu durante o curso das operações, devido isso á presença da silica.

Convém, para aguas ricas em silica, desembaraça-las da silica por via alcalina. O auctor junta a 1 litro d'agua 2,50 gr. de bicarbonato de sodio puro; faz evaporar até 800 c³, filtra, e põe o liquido a filtrar durante $\frac{1}{4}$ de hora com carbonato de ammonio; a silica separa-se. Juntando ao filtratum alcalino o acetato de potassio, o chloreto de bario e o acido chlorhydrico, consoante a technica já exposta, obtem-se no precipitado o fluor.

As conclusões do auctor são as seguintes:

a) Sobre 93 amostras de aguas mineraes naturaes, no numero das quaes figura a agua do mar, a presença do fluor póde dizer-se geral, pois que só 4 ou 5 fontes deram resultados absolutamente negativos;

b) A dose média de fluor n'estas aguas é de 7 mg. por litro; mas esta média baixa a 5 mg., se se excluem da lista as aguas bicarbonatadas alcalinas e certas aguas sulfurosas;

c) Que o grau da alcalinidade da agua parece estar em relação com a dose de fluor: O grupo de Vichy é d'isso uma prova frisante, pois que sobre as onze fontes analysadas a média é de 0,015 gr., isto é, o triplo da média geral;

d) Nas aguas sulfurosas ha differenças notaveis (0,014 gr. a 0,003 gr.; e a agua de Uriage nada);

e) Nas aguas bicarbonatadas calcareas de meza, o fluor existe em média na dose de 5 mgr.

f) Na agua do mar, que deve conter em dissolução todas as especies chmicas mineraes, o fluor existe na proporção de 12 mg. por litro. — (C. R., t. CXLIV, n.º 4, 28-1-907, p. 201-203).

CARLES (P.). — O fluor nas aguas mineraes. (Le fluor dans les eaux minérales. — O auctor evapora ao $\frac{1}{10}$ alguns litros de agua e no residuo muito alcalino addiciona o acetato acido de calcio; o precipitado lavado e calcinado, addicionado de acido sulfurico, dava vapores que gravavam o vidro a frio e a quente.

Descrevendo o modo operatorio diz: «Um litro de agua é levado á ebulição em presença de um papel de tornesol; n'este momento junta-se 5 c³ de soluto de acetato de potassio em partes eguaes e 10 c³ de soluto de chloreto de bario saturado a frio; depois, por meio do acido chlorhydrico deitado gotta a gotta, dá-se ao papel uma coloração vermelha persistente; agita-se vi-

vamente para desprender o gaz carbonico e deixa-se em repouso por algumas horas. O precipitado recolhido, aquecido com acido sulfurico n'um cadinho de platina, dá vapores que gravam o vidro. A dose do fluor desprendido é apreciada por comparação do estado da gravura, com o d'uma gamma de outras gravuras feitas com doses progressivas de fluoreto de sodio crystallizado».

Versou este estudo sobre cerca de 100 amostras de aguas mineraes diferentes de Vichy, Vals, Cauterets, Lamalou, etc.

A dose maxima de fluor, computado como fluoreto de sodio, foi 18 mg. por litro (Vichy, Parc e Lardy). Apenas 6 das aguas mineraes não tinham fluor.—(C. R., t. CXLIV, n.º 1, de 7-1-907, p. 37).

O premio Nobel ao dr. Ramon y Cajal.—O premio NOBEL para sciencias medicas coube em 1906 ao illustre neurologista hespanhol RAMON Y CAJAL. O governo sueco entregou a CAJAL, conjunctamente com o premio, uma medalha de ouro commemorativa.

O nosso collega—*Porto Medico*—no seu numero de janeiro, dá as phototypias da medalha e o texto do diploma d'honra enviado a CAJAL.—(*Porto Medico*, 4.º anno, 1907, n.º 1, p. 31).

Consultas

Quaes os ultimos trabalhos sobre a depuração biologica das aguas de esgoto?

—Sobre a depuração biologica das *aguas residuarias* de uma fabrica de amido encontra-se um artigo, no numero de fevereiro de 1905 da *Revue d'hygiene et de police sanitaire*, t. XXVII, subscripto por M. N. ROLANTS, que parece ser digno de consulta para quem pretender fazer installações referentes a um hospital, ou uma fabrica (p. 97-108).

Veja-se tambem o mesmo volume, p. 369 543, 738 e 984.

N'este ultimo artigo em que se relata a discussão havida na Sociedade de Medicina publica e engenharia sanitaria, o snr. CALMETTE disse que no proseguimento da sua obra tem intenção de expor como devem ser as installações pequenas.

Ultimamente o DR. ARNOULD insere um artigo interessante sobre a depuração biologica das aguas d'esgoto na Allemanha e suas condições technicas, artigo que cumpre ser lido pelas pessoas que se tenham de occupar d'estas installações. (*Revue d'hygiène et de police sanitaire*, t. XXIX, n.º 3, mars 1907, p. 236).

Os snrs. MUNTZ e LAINÉ, n'uma nota recente (*C. R.*, t. CXLIV, n.º 9, de 4-3-907, p. 466-470) preconizam como muito mais efficazes, em vez dos leitos bacterianos de escorias, os leitos de turfa.

Trabalhos sobre a conservação do leite pela agua oxygenada.—Ha dous estudos sobre o assumpto na *Revue d'hygiène et de police sanitaire* de 1904, um do snr. ADOLPHE RENARD (p. 98); outro dos snrs. NICOLLE (C.) e DUCLAUX (E.) (p. 101).

Na revista italiana—*Rivista d'igiene*, do 1.º e 16 de novembro de 1904, p. 768 e 808, encontra-se tambem um artigo do DR. G. CAO a respeito da esterilisação do leite.

Variedades

Laboratorio municipal de chimica.— A Camara Municipal decidiu em sessão de 4 do corrente mez acabar com o Laboratorio chimico municipal. A resolução, que se baseou sobre um relatorio elaborado pelo vereador snr. Correia Pacheco, tem sido acolhida com pezar pelas corporações scientificas e pela Associação Commercial e Centro Commercial do Porto.

No proximo numero occupar-nos-hemos dos incidentes d'este caso.

A pesquisa do sangue pelo methodo de LECHA MARZO: *Processo novo para obter a chlo-hematuria.*— Este methodo já foi descripto em sua memoria de março, e de que appareceu um resumo n'esta *Revista* 2º anno, 1906, p. 349, e no *Vierteljahrsift für gerichtl. Medizin*, deve attribuir-se ao nosso collega hespanhol e não ao snr. CAFFORT.

N'este sentido tem feito as suas reclamações em hespanhol os snrs. DRS. PONGILIONI, HORNO ALCORTA, DALTABUIT, IUST DE KAMMAR, CLAVERO DEL VALLE, etc.

Em França: o snr. DR. DESTOUCHES escreveu na sua revista, *Le Courrier medical*: «Or, un médecin espagnol de Valladolid, M. ANTONIO LECHA MARZO, revendique la paternité de ce procédé et proteste avec énergie contre l'usurpation dont il est victime.

E, demonstrando em seguida a realidade d'essa usurpação, conclue: «Il

convient, donc, de rendre justice à notre confrere espagnol et de lui laisser la paternité d'un procédé qui est appelé à rendre, dans la pratique medico-légali?

Os professores DE DOMINICIS (de Pavia) e PERRANDO (de Catammia) promettem nas grandes revistas de Italia fazer valer as reclamações do nosso amigo.

Direcção da fiscalização dos productos agricolas

(Delegação do Porto)

SERVIÇOS REALISADOS EM ABRIL DE 1907

Amostras colhidas							Resultado da analyse										Levantamento de c oquis							
							Producto normal					Producto avariado			Producto falsif.									
Azeite	Farinha	Leite	Enxofre	Pão	Vinagre	Vinho	Azeite	Farinha	Leite	Enxofre	Queijo	Vinagre	Vinho	Azeite (a)	Farinha	Pão (a)		Vinagre (a)	Vinho (a)	Azeite	Farinha	Manteiga	Queijo	Vinho (b)
89	5	106	1	2	1	77	75	5	106	1	1	1	66	14	2	2	10	1	1	1	1	1	1	1

Inspecções sanitárias

Visitas							Estado em que foram encontrados os estabelecimentos e animaes inspeccionaes						
Talhos	Mercerarias	Fabricas	Aloj. d'animaes	Padarias	Animaes	Salchicharias	Alojamento d'animaes			Carnes	Animaes		
							Condições hygienicas				Estado sanitario		
							Bóas	Regulares	Más	Improprias		Bom	Suspeito
5	26	7	22	30	114	1	22	—	—	10 kg.	14	100	15

Delegação do Porto, em 11-5-907.

O SUB-CHEFE DA DELEGAÇÃO

Joaquim Ferreira Rés.

Observações:

- (a) Imposição de multa.
- (b) Enviado ao Tribunal.
- (c) Abatidos.

Laboratorio Chimico Municipal

1907

Movimento no mez de abril

Amostras apresentadas		Total	Amostras concluidas		Total
Qualitativas	Quantitativas		Qualitativas	Quantitativas	
48	4	52	50	8	58

As substancias analysadas foram as seguintes:

Açúcar	Alcool	Assucar IV	Azeite	Café	C. melite	C. limbo	C. verde	C. cá	Chocolate	Dessejar. alim. a timos	Quinina alim. ve. ridas	F. rictis	Grndias a timinas	Leite	Manteiga	Messes alimenicia	Mel	Plp	Queijo	Vinagre	Vinho	Medicamento chimico	Subs. não especificadas	Total
10	—	1	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28	2	—	—	—	—	—	12	1	1	58

Designação das substancias	Classificações				Analyses especiaes
	Boas	Sotivis (Regul'res ou) med'oc'es	Más não noc'vas	Más improprias para consumo	
Aguas	2	—	—	—	—
Assucar	1	—	—	—	—
Azeite	2	—	—	—	1
Leite	20	8	—	—	—
Manteiga	2	—	—	—	—
Vinho	5	5	—	2	—
Medicamento chimico	—	—	—	—	1
Substancias não especificadas	—	—	—	—	1

Ficaram por terminar 25 amostras, a saber: 21 amostras d'agua, 2 de vinho, 1 de anti-ferment e 1 de tanino.

Porto, 1 de maio de 1907.

A synthese do acido formico

POR

M. Berthelot

O acido formico encontra-se muito espalhado na natureza: devem-lhe as formigas o seu cheiro caracteristico e as ortigas as suas propriedades irritantes; encontra-se no suor e ás vezes mesmo no sangue e nos diversos liquidos do corpo humano; finalmente encontra-se frequentemente nos tecidos animaes e vegetaes.

O acido formico não desempenha papel menos importante nas metamorphoses que soffrem os principios organicos quando submettidos á acção dos reagentes, porque se fórma por via de oxydação á custa da maior parte d'estes principios.

Interessa-nos ainda mais sob o ponto de vista da synthese organica, porque o acido formico serve de ponto de partida para a formação dos carbonetos de hydrogenio.

Vejamos o modo como somos conduzidos á synthese do acido formico: o oxydo de carbono não differe d'este acido senão pelos elementos da agua:



e o acido formico, aquecido com o acido sulfurico concentrado, decompõe-se precisamente em agua e oxydo de carbono. Basta só o calor para operar esta transformação.

Existe, portanto, entre o oxydo de carbono e o acido formico uma relação analytical de uma grande precisão, a mesma que existe entre o ethyleno e o alcool.

Trata-se de inverter esta relação: basta agora tornar a reconstituir o que se decompoz, combinar juntamente a agua e o oxydo de carbono, e reconstituir por synthese o acido formico.

A fixação dos elementos da agua pelo oxydo de carbono não se opera d'uma maneira directa: é necessario provocal-a por intervenção d'um alcali, isto é, de um corpo apto para se combinar com o acido formico que se pretende produzir. Obtem-se assim este acido no estado de formiato.

Vamos expôr nos seus pormenores esta primeira experiencia synthetica.

Em um balão de meio litro introduzem-se 10 grammas de potassa ligeiramente humedecida, estrangula-se á lampada o collo do balão de maneira a formar um funil; e dirige-se depois para o balão uma corrente de oxydo de carbono, que vae occupar o lugar do ar: quando todo o ar estiver deslocado, fecha-se o balão á lampada. Dispõem-se n'um banho d'agua 10 a 13 d'estes balões e aquecem-se a 100° durante 10 horas. No fim d'este tempo abrem-se os balões, sobre mercurio e nota-se que se fez um vacuo quasi completo: o oxydo de carbono foi absorvido pela potassa.

Dissolve-se em agua o conteúdo dos balões; sobresaeta-se com acido sulfurico diluido e destilla-se.

O liquido obtido possui o cheiro, o gosto, a volatilidade e as propriedades physicas de uma dissolução de acido formico.

Gosa tambem das mesmas propriedades chimicas, pois póde dar origem a formiatioes de bario e de chumbo, definidos pela sua composião, pela sua crystallisação e pelas suas reacções. Unindo-se aos elementos do alcool, produz ether formico (1); reduz os saes de prata e de mercurio; tratado pelo acido sulfurico desenvolve, *sem ennegrecer*, oxydo de carbono puro; enfim o seu sal de bario, destillado, dá os mesmos productos que o formiato de bario ordinario.

O conjuncto d'estes diversos caracteres não deixa nenhuma duvida sobre a identidade do acido obtido ao acido formico.

As experiencias que precedem foram repetidas e variadas de diversas maneiras, quer sob o ponto de vista dos materiaes empregados, quer das condições essenciaes.

Assim foram reproduzidas com o oxydo de carbono preparado por meio do acido oxalico, e por meio de uma mistura de cré e de coke. Tambem foram executadas em grande escala: operando com o oxydo de carbono preparado por meio do ferro e do carbonato de bario, isto é, com elementos mineraes, foram produzidas muitas centenas de grammas de formiato de bario.

A absorpção do oxydo de carbono e a formação do acido formico tambem foram realizados com o carbonato de potassio humido a 220°, e com o hydrato de bario a 100°.

Apurou-se que o lapso de 70 horas é necessario para, á temperatura de 100°, se obter uma absorpção completa do oxydo de carbono pela potassa. A acção é mesmo mais lenta, se se não opera em presenca de um grande excesso de potassa. A 220° a absorpção não exige senão 10 horas. Á temperatura ordinaria, o oxydo de carbono é egualmente absorvido por um soluto aquoso de potassa; mas esta absorpção é extremamente lenta: em quatro mezes foram absorvidos os $\frac{4}{5}$ de um volume dado de oxydo de carbono. Parece que uma agitação extremamente prolongada não activa esta combinação.

A absorpção do oxydo de carbono pela potassa é um dos exemplos mais convincentes e mais inesperados de transformação d'um dos gazes mai

(1) Partindo do formiato de chumbo, e fazendo-o reagir sobre o sulfovinato de calcio, obtem-se este ether formico.

simples da chimica mineral em um composto organico dotado de affinidades activas. Sabe-se tambem que o oxydo de carbono era reputado quasi inerte, e classificado á parte das substancias dotadas d'uma funcção chimica nitidamente caracterisada.

A este respeito, a reacção em virtude da qual o oxydo de carbono se transforma em acido formico mostra todo o partido que se pôde tirar das acções lentas e continuas exercidas entre substancias dotadas, na apparencia, de fraca affinidade reciproca. Se a combinação se fórma com lentidão, é por causa da fraqueza das affinidades postas em jogo e tambem provavelmente por causa d'uma differença notavel entre o estado molecular dos corpos primitivos e o do composto produzido. O estado inicial não se modifica senão successivamente e como que com difficuldade. D'ahi toda a efficacia das acções lentas para provocar as transformações chemicas. Graças á intervenção do tempo, põem-se em jogo as affinidades mais fracas, as que nas condições ordinarias d'acção rapida ficam latentes ou entravadas pelo estado physico dos corpos, pela cohesão, como se dizia outr'ora. Estas affinidades produzem gradualmente os phenomenos mais variados de combinação ou de decomposição, muitas vezes os mais analogos ás acções naturaes, tanto pelos seus resultados como pelo seu mecanismo.

O emprego dos *vasos fechados* presta-se maravilhosamente ao estudo das reacções lentas, porque permite collocar as substancias activantes em condições nitidamente definidas, e exclue d'uma maneira absoluta as influencias atmosphericas. Demais, e é esta a sua principal vantagem, permite prolongar indefinidamente o contacto das proprias particulas materiaes, emquanto que nas reacções ordinarias, estas particulas, se não actuarem instantaneamente, são arrastadas para longe e assim ficam subtrahidas a todo o contacto prolongado, a toda a modificação gradual, mas permanente.

É collocando-nos n'estas condições novas, substituindo o emprego lento e contínuo das affinidades fracas pelo jogo instantaneo das affinidades poderosas, mais proprias para destruir as combinações organicas do que a dar-lhes origem, que se pôde conseguir formar por synthese os productos espontaneos de organisação viva.

(Leçons de chimie professées en 1860, à la Société chimique de Paris; Paris, 1861, p. 172-176).