



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



II Anno - n.º 5

1906



## Sur la radioactivité des sources hydro-médicinales azotées d'Espagne (1)

PAR

M. José Muñoz del Castillo

Professeur de Mécanique chimique à l'Université Centrale de Madrid

Les sources azotées peuvent se caractériser de la manière suivante: elles sont oligo-métalliques; elles renferment très peu d'oxygène dissous et libre en comparaison avec le nitrogène; et leur efficacité dans les maladies de l'appareil respiratoire est considérée comme hors de doute.

Nous qui avons, à l'heure présente, étudié toutes les eaux minérales d'Espagne qui appartiennent à ce groupe, nous estimons qu'il manque dans la définition antérieure une circonstance très importante: celle que les eaux dont il est question sont radioactives.

La comparaison des renseignements contenus dans le tableau ci-joint (p. 164) permet d'établir à quel point il n'est pas exagéré de qualifier de très importante la présence de l'émanation dans ces sources.

Elles possèdent, en effet, excepté celles d'Urberuaga de Ubil-la, des quantités d'azote dissous qui varient de 15 à 21 centimètres cubes par litre d'eau; et comme c'est ce que contiennent généralement les eaux potables, on ne peut attribuer à ce nitrogène aucune efficacité spéciale thérapeutique. Selon la température et la pression atmosphérique, le liquide, au moment d'émerger, dégagera ou absorbera un peu d'azote au contact de l'air, mais toujours en très petite quantité.

---

(1) Communication faite au xv Congrès International de médecine, à Lisbonne, avril, 1906.

Au contraire, au moment où l'eau chargée du gaz-émanation jaillira, comme ce gaz n'est pas contenu dans l'atmosphère, il s'y dégagera très rapidement, de la même manière qu'une boisson chargée d'acide carbonique, quand elle est mise en contact avec l'air, y lance violemment l'anhydride qu'elle contient en excès.

Les inhalations dans les établissements balnéaires des sources azotées sont, donc, en toute rigueur, d'émanation radioactive et non d'azote.

En général, ces sources dégagent également des mélanges gazeux, dans lesquels le nitrogène domine d'une manière absolue. Mais remarquons que leur spécialisation thérapeutique ne dépend nullement de ce fait, comme cela est du reste naturel; car, sauf l'exception évidente des eaux d'Aliseda et, à un degré moindre, celle d'Urberuaga, les dites quantités d'azote sont insuffisantes pour modifier d'une façon un peu appréciable la composition de l'air atmosphérique. Ce nitrogène spontané peut être plutôt considéré comme un auxiliaire qui accélère le dégagement de l'émanation. C'est à ce même effet que doit concourir l'anhydride carbonique, surtout dans les eaux de Caldas d'Oviedo.

L'importance qu'on a prétendu attribuer à l'altitude est insoutenable, étant donné que celle-ci varie de 60 à 1712 mètres, sans influencer sur la spécialisation. On connaît parfaitement les cas dans lesquels sont favorables ou nuisibles les grandes et les petites altitudes. On peut, tout au plus, tenir compte qu'aux grandes altitudes, qui sont soumises à des pressions atmosphériques moins fortes, le dégagement de l'émanation sera plus rapide; bien que ce fait doive être en rapport avec la quantité d'émanation que contiennent les eaux, au point de vue de l'efficacité thérapeutique.

La température, puisqu'elle varie de 9° à 45°, et l'ionisation des sels dissous, puisqu'elle est du même ordre que celle de

beaucoup d'eaux potables, ne justifient pas davantage le succès thérapeutique des sources en question.

Les faits expérimentaux et les remarques qui précèdent permettent donc d'établir provisoirement les conclusions suivantes :

1.º L'efficacité, bien démontrée, des eaux naturelles azotées a pour principal facteur la radioactivité. L'ignorance de l'existence des corps actifs, et la pauvreté des eaux en minéralisation expliquent que l'on ait, au début, pensé à l'azote comme agent spécial des effets thérapeutiques qu'on ne pouvait attribuer à aucune autre substance.

2.º La radioactivation hydrologique du corps, qui s'opère simultanément par l'eau absorbée comme boisson, par les inhalations et par les bains, met l'organisme dans un état propre à subir les plus grands effets de l'action thérapeutique de la radioactivité et la parfaite collaboration des autres facteurs: azote, ions, température, altitude, etc., qui, dans chaque source et dans chaque cas, influent sur les résultats, dans les limites de la spécialisation.

3.º La dénomination de sources azotées pourrait être remplacée par celle de sources essentiellement radioactives, ou, au moins, par celle de sources *radio-azotées*, si on ne veut pas perdre la tradition taxonomique primitive, et si l'on considère opportun de continuer à rappeler la circonstance que dans ces eaux le nitrogène exclut presque complètement l'oxygène.

## Sources radio-azotées d'Espagne

Noms des sources et des établissements balnéaires	Altitude en mètres	Température en degrés centigrades	Résidu par litre en grammes	Gaz dissous par litre, en centimètres cubes				Gaz spontanés et nitrogène qu'ils contiennent	Radioactivité	
				N	O	CO <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> S			
Caldas de Oviedos .	75	43	0,248	16,2	2,7	60	—	Non déterminés. . . . .	Elle la possède	
Fuente Amargosa .	360 à 470	21	0,234	17,7	17,2	0,6	—	Quantité totale indéterminée: le 97,3 p. <sup>0</sup> / <sub>100</sub> est du nitrogène	Elle la possède	
Pantecosa (fontes de)	1636 à 1712	El Higado .	27,5	0,120	20,7	—	0,4	—	Quantité totale indéterminée: le 99,8 p. <sup>0</sup> / <sub>100</sub> est du nitrogène	Elle la possède
		Los Herpes .	25,5	0,113	16,6	0,16	0,7	—	—	Elle la possède
		San Agustin .	30	0,126	15,7	0,15	0,5	—	Quantité totale indéterminée: le 98,6 p. <sup>0</sup> / <sub>100</sub> est du nitrogène	Elle la possède
		El Estómago .	31	0,156	17,7	—	0,3	1,77	Quantité totale indéterminée: le 99,8 p. <sup>0</sup> / <sub>100</sub> est du nitrogène	—
		La Laguna .	26	0,154	16,3	—	—	0,4	—	—
San José de la Aliseda .	700	19	0,136	19,6	—	26,9	—	20365 litres par jour: le 96 p. <sup>0</sup> / <sub>100</sub> est du nitrogène . . .	Elle la possède	
Santa Tereza de Avila .	1172 à 1236	9	0,177	16,8	2,4	24,2	—	Quantité totale indéterminée: tout est du nitrogène . . .	Elle la possède	
Urberuaga de Ubilla . (trois sources)	60	27	0,314	32,1	1,5	11,6	—	107 litres par jour: le 97 p. <sup>0</sup> / <sub>100</sub> , en moyenne, est du nitrogène	Les trois la possèdent	

## Une rectification historique à propos de l'affaire Urbino de Freitas

(Observations sur la Toxicologie du professeur LEWIN)

PAR LE PROF.

A. J. Ferreira da Silva

Dans l'édition française du traité toxicologie du professeur LEWIN, publiée en 1903 et augmentée par le Dr. POUCHET, on lit les phrases suivantes, au chapitre qui s'occupe des poisons de la putrefaction :

*« Dans trois procès criminels en Italie, des alcaloïdes retirés des cadavres et regardés par les premiers experts comme : delphinine, morphine et strychnine, ont été reconnus comme étant des ptomaines ; et, en Portugal, des chimistes ont cru avoir démontré, dans le procès Urbino de Freitas, la présence d'alcaloïdes végétaux, tandis que, ainsi que d'autres et moi l'avons prouvé, il était impossible que ce fussent des alcaloïdes végétaux <sup>(1)</sup> ».*

Ces paroles sont à peine accompagnées d'une citation du livre publié à Coimbre en 1893 sous le titre de : « DA ROCHA : O problema medico-legal ».

Les personnes qui ont suivi la question médico-légale Urbino de Freitas savent que l'intervention du savant professeur de l'Université de Berlin se réduisit à une simple lettre de quelques lignes.

Celui qui la signe semble avoir parcouru avec si peu d'attention les rapports des experts, qu'il leur attribue la découverte d'alcaloïdes végétaux dans l'urine et dans les viscères de la fille du Dr. Urbino de Freitas, ainsi que dans ceux de José Antonio Sampaio Junior.

Voici, en effet, les paroles de M. le DR. LEWIN dans sa lettre du 15 maio de 1892 : « ... *habe ich die wissenschaftliche Ueberzeugung bekommen, dass die chemische Untersuchung der Leichentheile in keiner Weise dargethan hat, dass die aus Urin und*

<sup>(1)</sup> LEWIN (L.), *Traité de toxicologie, traduit et annoté par G. POUCHET* ; Paris, 1903 ; p. 998.

*Eingeweiden von Mario Guilherme Augusto de Sampaio, der Tochter des Dr. Vicente Urbino de Freitas und des José Antonio Sampaio Junior dargestellte Producte, diejenigen Pflanzenalkaloide waren, für welche sie ausgegeben wurden».*

En réalité, voici ce que disent les experts portugais au sujet des viscères de José Antonio Sampaio :

«*L'analyse chimique a révélé l'existence de substances alcaloïdiques de la classe des ptomaines, et non d'alcaloïdes végétaux* (1)».

Le rapport de l'analyse toxicologique des viscères de la fille d'Urbino de Freitas, daté du 15 décembre 1890, n'a pas été publié par les experts, mais par leurs contradicteurs. Si M. le Dr. LEWIN l'avait lu avec soin, il aurait vu la conclusion suivante :

«*En présence des renseignements fournis par l'examen toxicologique, par l'observation des symptômes, par l'autopsie et par les expériences physiologiques, nous ne pouvons pas démontrer qu'il y ait eu empoisonnement de la fille cadette du Dr. Vicente Urbino de Freitas*».

Ce n'est que dans les viscères de Mario Sampaio que les experts ont démontré l'existence d'alcaloïdes végétaux.

Il est à regretter que M. le professeur LEWIN ait fait une critique si légère; et, encore plus que malgré lui avoir démontré l'entière faute de base son argumentation dans un livre (2) que nous lui avons envoyé, il ne l'ait pas même mentionné dans son *Traité de toxicologie*, comme il aurait dû le faire, de manière à ce que les personnes impartiales puissent juger et apprécier le procès.

Dans la lettre déjà mentionnée M. le Dr. LEWIN taxe les experts portugais d'incapacité toxicologique. Il considère les extraits obtenus par la méthode de DRAGENDORFF comme des produits en partie mal définis, et il juge les altérations rencontrées sur le cadavre comme absolument dénuées de valeur.

Mais quelque grande que soit l'autorité d'un toxicologiste,

---

(1) «*O caso medico-legal URBINO DE FREITAS*, 2.<sup>e</sup> édition portugaise, Porto, 1893, p. 267, et la traduction française de cet ouvrage, sous le titre de «*Relation médico-légale de l'affaire URBINO DE FREITAS, Porto*», 1893, p. 270.

(2) *Relation médico-légale, déjà citée*, p. 173-174.



de telles appréciations sans présentation de preuves en appui ne peuvent être considérées comme faisant foi.

La réponse que nous avons faite à M. LEWIN au sujet de sa critique, et aussi les motifs scientifiques par lesquels nous nous avons, en conscience, décidé par la présence de la delphinine et de la narcéine dans les viscères de Mario Sampaio se trouvent dans notre livre—*O caso medico-legal* Urbino de Freitas (1).

Sans insister sur ces deux alcaloïdes, que ne sont aussi facilement identifiées que la morphine, qu'il nous soit permis d'indiquer les fondements des conclusions des experts :

## I

Dans les extraits qui ont été obtenus avec les urines et les viscères de Mario, on a vérifié :

- a) La réduction fort nette de l'acide iodique;
- b) Les colorations violette et ensuite verte, bien nettes, par l'action du réactif FRÖHDE;
- c) La coloration verte caractéristique, bien nette, par l'emploi du réactif de LAFON.

## II

Les symptômes observés durant la maladie de Mario concordent avec ceux des empoisonnements dûs aux alcaloïdes de l'opium, à tel point que l'un des médecins qui observa le malade a affirmé qu'il s'agissait *sûrement* (decididamente) d'un empoisonnement par l'opium ou aucun de ses dérivés (2).

## III

Les lésions rencontrées sur le cadavre correspondent au diagnostic précédent (3).

---

(1) La critique de M. le prof. LEWIN est appréciée dans les p. 176 et 177; et les motifs de l'affirmation de la présence de la delphinine, p. 351-357.

(2) Voir—*O caso medico legal*, déjà cité, p. 310; ou la traduction française, p. 323.

(3) Voir l'ouvrage déjà cité—*O caso medico-legal*, já citado, surtout aux p. 351-357, où se trouve le résumé; ou la traduction française, p. 364-372.

## IV

Les expériences physiologiques, tant dédaignées par M. le prof. LEWIN, ont également donné des indications concordantes.

Enfin les divers faits du cas établissent nettement l'intention criminelle.

A ce sujet, et sans vouloir faire revivre une question déjà liquidée, qu'il nous soit permis de rappeler que, tout comme dans le cas si célèbre des comtes de Bocarmé, la déposition de son domestique François de Blicquy (1) vient démontrer bien clairement que le comte préparait avec du tabac le même poison que STAS avait déjà découvert dans les viscères de la victime; de même, dans les cas Urbino, la déposition de Brito e Cunha, venue après toute la discussion entre les experts et leurs contradicteurs, discussion fort longue et coupée de mille incidents, montre bien clairement, et sans aucune doute, les intentions criminelles de l'incriminé, de manière à apporter la lumière la plus complète sur la question (-). C'est pour cela, et pour d'autres preuves encore, que le procès s'est terminé par une condamnation.

M. le professeur LEWIN sait, ou devrait savoir tout cela.

Comment se fait-il alors que, dans le cas Urbino de Freitas, il ne considère pas comme prouvée la présence d'un poison végétal, la morphine, et comment se fait-il qu'il songe seulement aux poisons de la putréfaction, qui n'avait pas encore eu lieu au commencement de l'examen toxicologique?

A cette manière de procéder de M. le professeur LEWIN j'oppose celle du feu le professeur HUSEMANN, de Göttingen. On sait combien ce savant avait fait l'étude favorite des ptomaines, leur ayant consacré des articles et des mémoires variées dans l'intention de faire l'histoire complète de ce chapitre de toxicolo-

---

(1) STAS, *Œuvres complètes*; Bruxelles, 1904, t. II, p. 188-191.

(2) *O caso médico-legal Urbino de Freitas*, déjà cité, p. 505-507; et «*Relation médico-legale*», cité plus haut, p. 519-522.

Voir la narrative du cas Urbino de Freitas par le DR. A.-B. SOTTOMAYOR, sous le titre «*Urbino de Freitas*», Lisbonne, 1898, 1 op. de 88 p. in-4.º, p. 52-56.

gie. Le professeur HUSEMANN, mal informé sans doute, commença par voir dans le cas Urbino une erreur des experts, due à la confusion des ptomaines avec les alcaloïdes cadavériques; le 20 avril 1892 il écrivit une lettre à ce sujet; et dans la suite de l'*Encyclopédie d'EULENBURG* de la même année il consacre quelques lignes au cas Urbino dans cette fausse orientation, mais promettant de discuter en détail la question dans le volume suivant, après la publication de la décision judiciaire (1).

Mais il est certain que, après avoir été éclairé par les publication des experts et après sa correspondance avec l'auteur de cette note (2), il ne s'est plus jamais occupé du cas Urbino, tout en ayant continué à s'occuper, même l'année suivante, des ptomaines (3).

On aurait pu espérer que M. le professeur LEWIN ferait de même, après avoir été illucidé sur le cas; et nous espérons qu'il le fera maintenant dans la prochaine édition de son ouvrage, quand il aura examiné attentivement toutes les pièces du procès.

## Le sulfosélénite d'ammoniaque, réactif des alcaloïdes

OBSERVATIONS AU SUJET D'UN NOTE DE M. MECKE

PAR LE PROF.

A. J. Ferreira da Silva

En 1885 M. LAFON a reconnu que le sulfosélénite d'ammoniaque était un réactif très recommandable pour la caractéristique de la morphine et de la codéine, attendu qu'il donnait avec ces deux alcaloïdes un coloration verte que les autres alcaloïdes ne donnent pas (4).

Le réactif était préparé en dissolvant 1 gr. de sélénite d'ammoniaque dans 20 c.<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré.

(1) Voici mot-à-mot les paroles du DR. HUSEMANN: «*Ausführliche Beschreibung behalten wir uns nach Erledigung des Falles für das nächste Jahrbuch vor*». *Encyclopädische Jahrbücher der gesammten Heilkunde*; Wien und Leipzig, t. II, 1892, p. 571.

(2) Voir cette correspondance au «*Correio Medico*» de Lisbonne, 1894, p. 44-48.

(3) *Encyclopädische Jahrbücher*, etc., t. III, 1893, p. 599-601.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1884, t. C., p. 1543-1544.

Quelques années plus tard, en 1891, j'ai eu l'occasion d'étudier les divers réactifs des alcaloïdes; et je me suis occupé spécialement du sufosélénite d'ammoniaque, que j'ai reconnu pouvoir servir pour caractériser non seulement la morphine et la codéine, mais aussi la narcéine, la narcotine, la papavérine, l'ésérine, la berbérine et la solanine (1).

J'ai modifié légèrement la concentration de la solution du sélénite d'ammoniaque dans l'acide sulfurique, la faisant dans le proportion de  $\frac{1}{25}$  ou  $\frac{2}{50}$ .

Comme conséquence de mes essais, il arriva que le sulfosélénite d'ammoniaque, qui était à peine un réactif particulier de deux alcaloïdes, devint un réactif général des alcaloïdes, au même titre que les réactifs de FRÖHDE, MANDELIN, ERDMANN et autres.

Le fait fut tellement reconnu par les personnes compétentes que le réactif en question figure sous le nom de réactif de FERREIRA DA SILVA dans les rapports mensuels de MERCK, du moins depuis 1896 jusqu'aujourd'hui, se trouvant également encore indiqué dans le rapport d'avril de 1903 (2), dans le traité classique de chimie analytique de FRESSENIUS (3) et dans le livre de GUÉRIN (4).

Aussi, ce n'est pas sans une certaine surprise que dans le *Jahresbericht der Pharmacie* des DRS. BECKURTS et FRERICHS (5) qui a été publié en 1901, nous avons trouvé une notice sur une

(1) *Comptes rendus*, etc., 1891 t. CXII, p. 1266; *Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes*, 2.<sup>a</sup> série, n.<sup>o</sup> VI, Lisboa, 1891; *O caso medico-legal* URBINO DE FREITAS, 2.<sup>e</sup> édition, Porto, 1893.

(2) E. MERCK, *Produits chimiques*; avril 1903; Darmstadt, p. 10.

(3) FRESSENIUS (R.), *Traité d'analyse chimique qualitative*, 9.<sup>e</sup> édition française, rédigée d'après le 16.<sup>e</sup> édition allemande par le DR. L. GAUTIER; Paris, 1897, p. 594.

Dans la dernière édition française (la onzième), publiée en 1905, de l'ouvrage de FRESSENIUS on cite erronément le sulfosélénite d'ammoniaque comme *réactif* de BROCHNER. Cependant BROCHNER (pas BROCHNER) n'a pas employé, ni étudié ce réactif, mais d'autres: le sulforuthénate de potasse; le sulfuranate d'ammonium; l'acide sulfurique concentré saturé de chlore; et le sulfotellurate d'ammonium (Voir MERCK'S *Reagentien Verzeichnis*; Darmstadt, 1903, p. 19-20).

(4) GUÉRIN (G.), *Traité pratique d'analyse chimique et de recherches toxicologiques*, Paris, 1893, p. 347. L'auteur l'appelle aussi, par équivoque, réactif de SCHLAGDENHAUFFEN.

(5) *Jahresbericht der Pharmacie*, publié par la Société des pharmaciens allemands; rédigé par le DR HENRI BECKURTS avec la collaboration du DR. G. FRERICHS; 34.<sup>e</sup> année, 1899, Göttingen, 1901; p. 400-401.

soil disant *nouveau réactif* des alcaloïdes, dont M. MECKE (1) s'attribue la découverte, sans que la rédaction du dit annuaire ait fait quelques observations.

Il n'y a rien de nouveau dans le travail de M. MECKE, qui probablement ne connaissait ni les travaux antérieurs de M. LAFON, ni les miens.

Le réactif est une dissolution d'acide sélénieux dans l'acide sulfurique, à la proportion de  $\frac{1}{2}$  gr. d'acide sélénieux pour 100 gr. d'acide sulfurique. Ce réactif est équivalent à celui que nous employons, ainsi qu'on le sait; il est à peine plus dilué.

Le réactif est pour M. MECKE le plus sensible de tous ceux que l'on connaît pour les alcaloïdes de l'opium. Il a, spécialement pour la morphine et la codéine, l'avantage de donner une coloration caractéristique immédiatement et à froid. Dans la pratique des analyses chimico-légales les alcaloïdes s'obtiennent plus ou moins impurs et accompagnés de matières extractives; il est assez fréquent que, par suite de l'échauffement au contact de l'acide sulfurique, on obtienne par le présence de matières étrangères des colorations brunes qui masquent celles des alcaloïdes; eh bien! la coloration verte obtenue par l'action du réactif sur la morphine et la codéine se manifeste fort bien à froid dans une solution brunâtre. Ainsi en mélangeant 1 c<sup>3</sup> de réactif avec 1 goutte de teinture contenant 3 milligr. d'opium, on obtient une solution d'un vert pur, suffisamment intense.

L'auteur ajoute qu'il est possible de reconnaître l'opium à l'aide de cette réaction de la morphine et de la codéine, alors que les autres réactifs ne permettent pas de la reconnaître, soit par suite de quantité trop faible, soit par suite de l'action perturbatrice des autres substances qui l'accompagnent.

L'extrême sensibilité de la réaction a déjà été indiquée par M. LAFON, qui disait que la coloration verte avec la codéine est encore sensible avec moins de  $\frac{1}{10}$  de milligramme de matière.

---

(1) Le travail de M. MECKE a été publié dans *Zeitschrift für öffentliche Chemie*, 1899, t. VI, p. 351 sous le titre «un nouveau réactif pour les alcaloïdes». Dans le Répertoire de la *Chemiker-Zeitung* du DR. KRAUSE, Cöthen, 1899, p. 273, il y a un extrait de l'article.

Quand M. MECKE dit que le réactif permet de reconnaître également la narcéine, la narcotine et la papavérine, il reproduit ce que j'ai dit il y a des années.

Il est vrai qu'il parle également de la détermination de la colchicine, de la digitaline et de la vératrine; mais ces réactions, également étudiées par moi, ne me paraissent pas suffisamment spéciales, pour que je puisse les considérer comme caractéristiques de ces alcaloïdes.

Il mentionne aussi les essais avec la thébaïne, l'apomorphine et la picrotoxine, essais que je n'ai pas faits.

Afin que l'on puisse voir ici la concordance des observations faites par M. MECKE et par moi, je reproduis, dans un tableau, les résultats consignés dans nos notes respectives.

**Action de la solution sulfurique de l'acide sélénieux sur les alcaloïdes**

	M. MECKE 1899	FERREIRA DA SILVA 1891
Aconitine pure, pulvérisée. . .	Presque incolore, légèrement jaunâtre	---
Aconitine d'Allemagne	<i>Idem.</i> . . . . .	---
Aconitine pure, cristallisée . .	Incolore	Pas de coloration immédiate: ce n'est qu'au bout de 20 minutes qu'il y a une coloration légèrement rose.
Apomorphine . . . . .	Bleu-violet foncé.	---
Atropine . . . . .	Incolore. . . . .	Pas de coloration.
Brucine . . . . .	Rouge-jaunâtre	Coloration rougeâtre ou rose, devenant tout de suite orangé pâle. Au bout d'une demi-heure, la coloration devient ambrée, sans production de précipité. Au bout de trois heures, <i>idem.</i>
Caféine . . . . .	Incolore	Pas de coloration sensible. Au bout de 3 heures le liquide est rougeâtre, et il y a un léger dépôt qui n'est pas rouge.
Cocaïne . . . . .	Incolore	Ni coloration, ni précipité sensibles, pas même au bout d'une demi-heure. Au bout de 3 heures, même réaction que la caféine.
Codéine . . . . .	Bleu, passant rapidement au vert émeraude, et ensuite au vert d'olive persistant.	Coloration verte (LAFON).
Colchicine . . . . .	Coloration jaune citron intense	
Conicine . . . . .	Incolore . . . . .	

## Action de la solution sulfurique de l'acide sélénieux sur les alcaloïdes

	M. MECKE 1899	FERREIRA DA SILVA 1891
Delphine. . .	Brun-rougeâtre intense.	Coloration légèrement rougeâtre, passant au rouge-violacé. Aucun précipité au bout de 3 heures.
Digitaline . .	Jaune, passant immédiatement au rouge de digitale, s'évanouissant peu-à-peu	Pas de coloration immédiate; au bout de $\frac{1}{2}$ h., le liquide est jaunâtre; au bout de 3 heures il y a un dépôt rougeâtre.
Ésérine (Physostigmine). . .	Jaune brunâtre	Coloration jaune citrin, passant à l'orangé. Au bout de 3 heures la coloration est plus pâle.
Morphine . . .	Bleu passager, tournant ensuite au vert bleu ou au vert olive intense et persistant	Coloration bleu-verdâtre, très vive; au bout d'une demi-heure elle devient jaune marron; aucun dépôt. Au bout de 3 heures le liquide est d'un brun marron foncé, et il y avait un petit dépôt rouge sur quelque ponts à la surface de la capsule.
Narcéine . . .	Jaune verdeâtre faible, puis violet	Coloration vert-jaune, devenant brunâtre, et au bout d'une demi-heure rougeâtre. Au bout de ce temps un dépôt rouge, qui est très prononcé, après 2 à 3 heures.
Narcotine . . .	Bleu foncé verdeâtre, passant ensuite au rouge-cerise	Coloration bleuâtre, devenant violacée et ensuite rougeâtre. Au bout de $\frac{1}{2}$ heure, belle coloration rougeâtre et pas de précipité. Au bout de 3 heures, il y a un petit dépôt rouge en quelques points, à la surface de la capsule.
Nicotine . . .	Jaunâtre	—
Papavérine . .	Bleu-verdeâtre foncé, puis violet prononcé (violet de méthyle)	Couleur bleuâtre; le liquide devient ensuite vert bouteille, puis vert-jaunâtre sale, bleu-violet et puis rouge. Au fond de la capsule il y a un petit dépôt bleuâtre.
Picrotoxine . .	Presque incolore	—
Quinine . . .	Incolore.	—
Solanine . . .	Jaune rougeâtre	Coloration jaune serin et puis brunâtre; après une demi-heure li s'était formé un anneau rose; au bout de 3 heures, le liquide était violet-rouge.
Strychnine . .	Incolore.	—
Thébaïne. . .	Orange foncé, s'évanouissant peu-à-peu	—
Vératrine. . .	Jaune citron, passant ensuite au vert olive	Coloration jaunâtre peu nette, quelquefois avec une nuance verte, jaune au bout d'une demi-heure. Après 3 heures, dépôt rouge et liquide jaunâtre (réaction de coloration peu nette).

M. MECKE a également observé l'action du réactif à chaud, action à laquelle je n'attache aucune importance, pas plus que lui d'ailleurs.

**Action à chaud de la solution sulfurique d'acide sélénieux  
sur les alcaloïdes (MECKE)**

Aconitine pure en poudre . . . . .	violet brun clair
Aconitine d'Allemagne . . . . .	<i>idem</i>
Aconitine pure cristallisée . . . . .	<i>idem</i>
Apomorphine . . . . .	brun foncé, petit à petit
Atropine . . . . .	presqu'incolore.
Brucine . . . . .	jaune-citron.
Cocaïne . . . . .	jaune-rosé.
Codéine . . . . .	bleu foncé, puis brun.
Caféine . . . . .	incolore.
Colchicine . . . . .	brun-jaunâtre.
Conicine . . . . .	incolore.
Delphine . . . . .	brun.
Digitaline . . . . .	bleu-violet, puis brun.
Ésérine . . . . .	rouge-brun faible.
Morphine . . . . .	<b>brun.</b>
Narcéine . . . . .	violet foncé.
Narcotine . . . . .	rouge cerise.
Nicotine . . . . .	jaunâtre.
Papavérine . . . . .	violet foncé (violet de méthyle).
Picrotoxine . . . . .	brun jaunâtre
Strychnine . . . . .	incolore.
Quinine . . . . .	brun clair.
Thébaïne . . . . .	brun foncé.
Vératine . . . . .	violet brunâtre.

M. MECKE n'a pas effectué les essais sur la berbérine, la cinchonine, la cinchonidine, la pilopcarpine, la saponine et la séné-gine, dont les résultats se trouvent dans ma note de 1891.

Une des particularités les plus importantes de l'action du sulfosélénite d'ammoniaque sur la narcéine, et qui m'a servi de bon auxiliaire dans la recherche de cet alcaloïde dans un cas médico-légal, est, selon moi, la production d'un dépôt rouge qui indique la séparation du sélénium, fait qui a passé inaperçu de M. MECKE.

Serait parce que le réactif qu'il emploie est plus dilué ?

De ce qui vient d'être exposé il résulte qu'il n'y a rien d'es-



sentiellamente nouveau, ni dans le réactif dont s'est servi M. MECKE, ni dans les résultats publiés par lui, résultats qui étaient déjà connus par les notes de M. LAFON et par les miennes.

Mais ce travail, fait certainement dans l'ignorance complète des nôtres, offre l'avantage d'être une contre-épreuve inespérée, qui démontre l'exactitude des observations que nous avons faites.

---

### O exame medico legal das manchas de sangue, e em especial o methodo de UHLENHUTH (1)

PELOS PROF.

A. J. Ferreira da Silva

e

Alberto d'Aguiar

O exame do sangue, nas variadissimas condições da sua pesquisa forense, constitue na actualidade, em seu conjuncto, um dos mais bellos problemas technicos da medicina legal. A delicadeza dos seus processos, associada á certeza das suas conclusões; o elevado grau scientifico d'alguns dos seus methodos de analyse, mórmente dos que se referem á identificação do sangue pelo methodo biologico; e as intimas ligações que prendem este assumpto ás complicadas questões da immuidade;—dão a este estudo uma alta categoria scientifica, e relacionam intimamente a medicina legal, ramo tão notavel da medicina, com as questões mais transcendententes da pathologia pura.

A reacção precipitante pelos antisoros, um dos mais notaveis methodos de differenciação biologica do sangue, nascida tão curiosamente dos trabalhos emprehendidos sobre a determinação do papel do sangue no mecanismo da immuidade, constitue sem exaggero, como muito bem diz o Prof. V. BALTHAZARD (2), a conquista mais notavel da medicina legal n'estes ultimos 20

---

(1) Relatorio apresentado ao XV Congresso de medicina em Lisboa, em 19-26 d'abril de 1905. (Vide variedades).

(2) V. BALTHAZARD: *La reaction précipitante des serums en médecine légale*. «Gazette des hôpitaux», n.º 31, mars, 1905, p. 363.

annos e uma descoberta fecunda, capaz talvez de nos levar até ao extremo de conhecer a proveniencia individual d'um dado sangue, fornecendo, por tal fórma, uma prova segura de criminalidade ou um documento valioso para esclarecer uma acção civil de paternidade (¹).

O rigor e delicadeza dos methodos de pesquisa e de identificação sanguinea assentam todos na composição característica do sangue, na existencia da hemoglobina, producto typico e inconfundivel, capaz de manter a sua individualidade chimica atravez das variadas modificações por que passa, e, finalmente, na presença ou construcção pelas cellulas do organismo de anticorpos altamente especificos, susceptiveis de revelar alguns dos componentes sanguineos pelos processos biologicos das reacções immunisantes.

O exame medico legal das manchas de sangue abrange dois problemas:

- 1.º *Saber se a mancha é de sangue.*
- 2.º *Determinar se esse sangue é humano.*

Além d'estes dois problemas, um outro, mais d'ordem testemunhal que analytico, fundado na fórma, tamanho, orientação, numero, agglomeração das manchas e, subsidiariamente, na sua mistura com substancias diversas (terra, farinha, muco, cellulas epitheliaes, elementos figurados diversos, etc.), permitirá a descoberta d'elementos valiosos para esclarecer muitas das condições geneticas das manchas de sangue.

Esta ultima feição de exame pericial das manchas de sangue, posto que muito importante, não tem, como as duas primeiras, methodos regulares de observação; é antes uma pesquisa argu-

---

(¹) Não é esta conjectura simples phantasia: justificam-n'a o facto de LANDSTEINER e RICHTER («Zeitsch. f. med. Beamte», 1903), embora sem resultado, terem tentado esta identificação, baseados na existencia de isoagglutininas; e os factos, já numerosos, da producção por um dado individuo de anticorpos variados e especificos, capazes de nos virem a fornecer, por exame comparativo, provas da identidade ou diversidade de dois sangues.

ciosa e subtil que relaciona as conclusões do exame pericial com a inquirição criminal, com que nada tem este trabalho.

O exame medico-pericial incide principalmente pela mancha em si, e procura esclarecer os dois pontos essenciaes: **a mancha é de sangue?** no caso affirmativo, **esse sangue é humano?**

### I. Processo para a caracterisação d'uma mancha de sangue

Para esclarecer o primeiro ponto são bem conhecidos os *processos chimicos* de VAN DEEN e de TEICHMANN e os resultados do *exame espectral e microscopico*.

#### *Reacção de VAN DEEN e suas modificações*

O *methodo de VAN DEEN*, tambem conhecido pelos nomes de ALMEN ou de SCHÖNBEIN (coloração azul das manchas de sangue, ou de seus solutos, pela tintura alcoolica de guaiaco e essencia de terebinthina ozonisada) tem sobretudo o valor de decidir immediatamente, no caso de ser negativa, que não são de sangue as manchas que, por alguns caracteres physicos, ficassem indecisamente determinadas.

Esta côr azul, devida á oxydação energica do *acido guaiaconico*  $C^{20}H^{24}O^5$  da *resina de guaiaco*, pela acção simultanea do peroxydo da essencia de terebinthina ozonisada (1) e da hemoglobina, vector do oxygenio (2), realisa-se egualmente com todas as secreções animaes contendo leucocytyos (pus, serosidades, mucosidades diversas, etc.). Mas, ao passo que a acção oxydante da hemoglobina só se realisa em face d'um peroxydo, a d'aquelles humores exerce-se directamente sobre a tintura de guaiaco; de modo que VITALI (3), apoiado entre outros por FICI, UTZ, GROSSO e WILLENZ (4), propõe que a solução suspeita, adicionada da tintura de guaiaco, seja mantida alguns mi-

(1) Tem o mesmo effeito a agua oxygenada e a essencia de eucalypto.

(2) WILLENZ, *Sur la recherche du sang par les procédés chimiques*, in «Rev. gen. de chim. pure et appliq.» Février, 1906, resume os trabalhos de FARUGI e VITALI, sobre o mecanismo da reacção de VAN DEEN.

(3) VITALI, «Giorn. di Farm. di Trieste», 7,193 (1903), in «Zeits f. anal. Chim.», 1904, p. 466.

(4) WILLENZ, in «Rev. gen. de chim. pure et appliq.», (loc. cit.).

nutos a 40-50° (1). Se a mistura azular, existem oxydases organicos diversos da hemoglobina e não se poderá concluir pela presença de sangue; se não azular, juntem-se umas gottas de essencia de terebinthina ozonisada ou de agua oxygenada; a coloração azul que então se obtenha será devida com certeza a sangue.

Além d'esta variante, outras tem sido propostas por HÜHNERFELD, SCHAER, WEBER, SPERZIA, tendentes a salvaguardar a reacção contra as causas d'erro motivadas pela coloração azul que diversas substancias, além das indicadas, tem sobre a resina de guaiaco (2).

Entre ellas, a de WEBER modificada, pôde ser applicada, sobretudo nos casos da mancha ser antiga ou estar assente sobre ferro ou aço: esgotar a mancha suspeita por acido acetico e uma solução etherea de hydrato de chloral a 70-80 %/o, evaporar o liquido para eliminar o ether, neutralisar pela soda, aquecer para evaporar o chloroformio formado durante a neutralisação, e submeter uma parte do precipitado obtido, constituido por materia corante de sangue, isenta de saes ferrosos, á reacção de VAN DEEN.

#### Reacção de TEICHMANN

*O methodo de TEICHMANN*, proposto pelo auctor em 1853, decisivo sob todos os pontos de vista, permette affirmar, com segurança, a natureza sanguinea de qualquer mancha, que, convenientemente tratada, der os *crystaes* inconfundiveis de *chlorhydrato de hematina*, *crystaes d'hemina* ou *crystaes de TEICHMANN* (3); tem apenas este methodo o inconveniente de nem sempre ser seguido de bom exito, como quando a mancha está misturada com ferrugem, dando em resultado não se

(1) A acção oxydasica dos humores organicos tem o seu maximo de actividade sobre a resina de guaiaco entre 40-50°; acima d'esta temperatura essa actividade decresce até 60-70° e é finalmente destruida a cerca de 100°. Pelo contrario o sangue, mesmo aquecido a 120° e depois esfriado, não perde a propriedade de provocar a formação do azul de guaiaco  $C^{20}H^{30}O^6$  por intermedio da agua oxygenada ou essencia de terebinthina.

(2) Saes ferrosos, sulfocyanetos, oxydases de farinhas e legumes e mesmo, segundo TARUGI, in «Gaz. chim. ital.», 1903; p. 216-223, aldehydes, anhydridos d'acidos organicos, arsenitos, etc.

(3) Ou de *iodo-hematina*, segundo o methodo de STRZYSOWSKI: *Traité d'hématologie* par F. BEZANÇON et M. LABBÉE, Paris, 1904, p. 46.

poder affirmar com segurança que se não trata de sangue, sempre que se obtenha resultado negativo com este methodo.

*Exame espectral e modificação de KRATTER e ZIEMKE*

O exame espectral é absolutamente caracteristico; e, quer se observe o espectro da *hemoglobina*, caso o sangue esteja ainda sufficientemente conservado, quer o da *methemoglobina* ou da *hematina*, no caso de alteração mais ou menos adiantada da mancha, possuímos nas mudanças que o espectro soffre, quando o soluto observado é tratado pelos alcalis e pelos reductores, elementos seguros para affirmar a existencia da materia corante do sangue, e portanto, as mais das vezes, do proprio sangue.

Apresenta este methodo a difficuldade de nem sempre poder ser applicado a manchas de dissolução difficil: são conhecidas a agua ou soluções salinas que dissolvem a *oxyhemoglobina* e ainda a *methemoglobina* das manchas recentes ou pouco alteradas e que pelos reductores passam a *hemoglobina* ou *oxyhemoglobina reduzida*; a solução alcalina de potassa caustica a 1 %, bom dissolvente da *hematina* das manchas antigas, dando o espectro da *hematina alcalina*, passando pelos reductores ao estado de *hemochromogenio*; e, finalmente, o cyaneto de potássio que dissolve a *hematina*, originando a *cyanohematina*, transformavel em *cyanohemochromogenio* pela acção dos reductores (1).

Manchas ha, como as que soffreram a acção do calor,—por exemplo as existentes na roupa passada a ferro—, que se não dissolvem n'estes solutos. Para ellas propozeram ultimamente KRATTER e ZIEMKE (2) o tratamento por acido sulfurico concentrado, de modo a obter um soluto acido de *hematoporphyrina*, cujo espectro, embora caracteristico, é bastante esbaftido para ser nitidamente observado, sobre tudo se o soluto não é bem limpido, como frequentemente succede com este trata-

---

(1) Dado o forte poder solvente das soluções concentradas de hydrato de chloral (a 70-75 %) para a materia corante do sangue, seria conveniente tentar o estudo do exame espectral do sangue n'este soluto.

(2) «Vierteljahreschrift. f. gericht. Medizin», 1892-1901, in HUGO MARX: *Praktische Ergebnisse aus dem Gebiete der gerichtlichen Medizin (der forensische Blutnachweis)*, «Berl. Klin. Wochenschrift», Marz, 1905, u.o. 10.

mento. Para taes casos recommendam DOMINICES, ZIEMKE e THOMAS (1) a alcalinisação do soluto acido, e SCHULTZ a reduccção da mancha antiga com zinco e soluto fraco de potassa a banho-maria, para obter o espectro da hemato-porphyrina alcalina.

Com estes novos methodos, que necessitam ser cuidadosamente applicados, vista a variabilidade que, segundo SCHULTZ, possui o espectro da hemato-porphyrina (2) consegue-se generalisar o emprego da espectroscopia ás manchas insolúveis e a obter elementos que permittem descobrir manchas de sangue em materiaes que soffreram, propositada ou accidentalmente, um começo de carbonisação.

#### *Exame microscopico*

*O exame microscopico da mancha*, confirmativo da sua natureza sanguinea, desde que se encontrem sufficientemente intactos os seus elementos morphologicos caracteristicos, deve ser sempre tentado, tanto mais que elle pôde fornecer elementos secundarios, altamente esclarecedores da acção criminal. Para tal exame convém empregar reagentes que, sem alterar fortemente a fórma dos globulos rubros, nem dissolver a sua hemoglobina, os dissociem sufficientemente para permittir a observação dos seus caracteres.

Entre os numerosos liquidos aconselhados para tal fim (3) são recommendaveis os simples solutos physiologicos de chloreto de sodio, ou, no caso de impossibilidade de desagregação da crosta ou mancha de sangue, o emprego d'uma solução concentrada de potassa (34 %, segundo WIRCHOW)

(1) E. ZIEMKE, (Vierteljahreschrift. f. gericht. Med.), 22, 23, in «Zeitschrift f. analyt. Chim.», 1902, p. 398) indica o tratamento da mancha, durante 24 horas, com ac. sulfurico concentrado, filtração por lã de vidro, diluição com agua e neutralisação pelo ammoniaco: o precipitado assim obtido, dissolvido em alcool ammoniacal, é examinado ao espectroscopio.

(2) ARTHUR SCHULTZ («Arch. f. Anat. u. Physiol.», 1904, Supplément II, p. 271, in «Zeits. f. anal. Chim.», 1905) refere-se ainda á variabilidade do espectro da hemato-porphyrina, segundo a concentração, maneira d'operar e presença de substancias extranhas, como acidos organicos e grande numero de productos inorganicos.

(3) RICHTER («Friedreich's Blätter f. gericht. med.», 1900, in HUGO MARX, loc. cit.) resume 40 processos para tal tratamento.

ou ainda, segundo MARX, o uso combinado da quinina e potassa, com um pouco d'eosina (1).

#### *Novas reacções do sangue*

Além d'estes methodos mais ou menos classicos de determinação da natureza sanguinea d'uma mancha, outros se têm proposto ultimamente, dignos de serem conhecidos pelos analyistas forenses, não só porque teem applicações que os tornam recommendaveis em certos casos, mas tambem porque convém serem largamente ensaiados para se apreciar com segurança todo o seu valor e alcance.

São elles: o de KLUNGE, de fundamento analogo ao da reacção de VAN DEEN; o de RIEGLER, que permite tornar sensiveis as modificações que os reductores fazem soffrer á materia corante do sangue; o de RICHTER, baseado na acção decomponente do sangue sobre a agua oxygenada; e, finalmente, numerosas reacções corantes, ainda em estudo, reveladoras da acção oxydasica do sangue.

#### *Reacção com a aloína*

A *reacção de KLUNGE* (2), igualmente conhecida pela designação de SCHAEER-ROSSEL (3), d'um mecanismo analogo á da reacção de VAN-DEEN, consiste na *coloração vermelha que toma a tintura alcoolica de aloína recente* (vermelho d'aloína) *sob a acção combinada do sangue e da essencia de terebinthina ozonizada*. O seu auctor aconselha o emprego do hydrato de chloral (sol. a 70 a 75 %) para dissolver a mancha e a aloína (solução fraca); juntar as duas soluções, e adicionar a essencia de terebinthina ozonizada: passado algum tempo observa-se uma coloração vermelha no limite de separação dos dois liquidos.

Embora esta reacção seja mais lenta que a de VAN-DEEN, é, no emtanto, muito sensivel e susceptivel das mesmas variantes

---

(1) Partes eguaes de solutos de potassa a 30 % e de chlorhydrato de quinina a 0,10%, com um pouco d'eosina («Wien med. Presse», 1903, in «Zeitschrift f. anal. Chim.», 1905, p. 582).

(2) «Zeitschrift f. anal. Chemie», 1903, p. 7.

(3) VILLENZ, *Recherche du sang par les procédés chimiques*. «Rev. de chim. pure et appliqué», n.º 4, Février 1906.

d'esta ultima, podendo, portanto, prestar serviços como auxiliar dos outros methodos de investigação de sangue.

*Reacção de RIEGLER*

Segundo RIEGLER (1), se a solução da mancha fôr tratada pelo sulfato de hydrazina em solução alcalino-alcoolica (5 gr. de sulfato de hydrazina em 100 c<sup>3</sup> de soda a 10%, com 100 c<sup>3</sup> d'alcool a 96°) na proporção de 10 c<sup>3</sup> de reagente para algumas gottas do soluto de sangue (5 a 10, segundo a concentração), a reducção da hematina torna-se visivel, tomando o soluto uma côr variando entre o vermelho-purpura e o de roseo; agitando o tubo, a oxydação dá-se á custa do oxygenio do ar, e a coloração volta á primitiva (de amarello-acastanhada a esverdeada), retomando, pelo repouso, a côr avermelhada, pela acção do reductor, que obriga de novo a passar lentamente a hematina alcalina a hemochromogenio.

Estas mudanças, que se podem repetir varias vezes, se forem nitidamente apreciaveis, são absolutamente caracteristicas da materia corante do sangue, e tem o mesmo valor da observação espectroscopica, que dispensam, por serem as modificações de côr visiveis á vista desarmada.

A despeito do auctor e PALLESKE terem ensaiado este methodo em varias amostras de sangue humano e de animaes de sangue frio, observando os seus bons resultados em sangue secco, putrefacto e mais ou menos alterado, e em manchas não muito antigas, e terem verificado a ausencia de reacção com o soluto de fuchsina, de campeche e de succos de fructos, não deve esta reacção ser tida como absolutamente conquistada pela medicina legal, mas sim como uma reacção digna de ser experimentada, de modo a poder ser applicada com segurança nos casos em que a falta de espectroscopio não deixa empregar este precioso recurso analytico.

---

(1) «Zeitschrift f. anal. Chemie», 1904, p. 539.—Dr. PALLESK: *Die Riegler-sche Blutprobe und der Werth für die gerichtl. Medizin.* «Aerzliche Sachverständigen Zeit.», n.º 19 october, 1905.



*Reacção da agua oxygenada*

O *methodo* de RICHTER (1), conhecido egualmente pelos nomes de SCHILLING (2), VANDEVELDE et LEBOUcq (3), confirmado por PALLESKE (4), basea-se na decomposição rapida da agua oxygenada, sob a fórma de espuma branca, quando se mistura o sangue com cerca do duplo do seu volume d'agua oxygenada; a sua sensibilidade vae até ao ponto de se vêr e ouvir o desenvolvimento gazoso com sangue diluido na proporção de 1 gotta para 1.500 gr. d'agua, desde que se lhe addicione cautelosamente a agua oxygenada, por meio d'uma pipeta levada até ao fundo do tubo.

Com as manchas, a reacção obtem-se ou lançando pequenos fragmentos da crôsta sanguinea na agua oxygenada, ou humedecendo com esta o objecto portador da mancha, ou ainda pulverisando a agua oxygenada sobre o tecido ou objecto manchado de sangue. Com as crostas sanguineas, lançadas n'este reagente, assiste-se ao entumescimento gazoso da mancha e ao desenvolvimento de finissimas bolhas, tendo como centro o fragmento de sangue.

As manchas humedecidas ou pulverisadas com agua oxygenada tornam-se brancas pela espuma gazosa que ao seu nivel se fórma, e, se as manchas sendo muito minimas, assentam sobre um tecido escuro que as encubra, este methodo tem a preciosa vantagem de as descobrir como pontos brancos bem visiveis, desde que a agua oxygenada é posta ao seu contacto.

(Continúa).

---

(1) «Monatsschrift f. Ohrenheilkunde», 38 Jahrg., n.º 7.

(2) «Therap. Monatshefte», 18-634, in «Zeitschrift f. anal. Chim.», 1905, p. 582.

(3) «Rev. gen. de chim. pure et appliquée», loc. cit.

(4) DR. PALLESKE, *Eine neue Methode des Blutnachweis?* «Vierteljahresschrift f. gericht. Medizin», April, 1905, p. 331.

## Tinta para escrever sobre o vidro

POR

J. Salgado

Quem usar a fórmula de preparação da tinta para escrever sobre vidro, que vem mencionada quer na antiga «*Agenda du chimiste*» franceza, cuja publicação cessou com a do anno de 1898, quer na referida no «*Chemiker-Kalender*» allemão (2.<sup>a</sup> parte) (1), e que consiste em neutralisar o acido fluorhydrico pela ammonia, juntar outro tanto acido fluorhydrico, e engrossar o soluto com algum sulfato de bario, reduzido a pó muito fino, escrevendo com penna metallica, obtem em realidade uma escripta em branco, que é pouco firme, e que facilmente se destaca por simples lavagem com agua.

Feita esta lavagem, como indicava a *Agenda* franceza, é certo que o vidro fica gravado; mas a gravura mal se percebe, por ser transparente, não ser mate; de sorte que é preciso orientar convenientemente os objectos do vidro em relação á luz incidente, para se poder vêr a corrosão sobre o vidro. Evidentemente, uma tal tinta não é pratica.

É preciso, pois, modificar a composição d'aquella fórmula afim de se obter gravura mate sobre o vidro.

Realisa-se isto com a addição do acido acetico; e em vez de preparar na occasião o fluoreto de ammonio, o melhor é empregar o que se encontra no commercio.

Eis as proporções que nos pareceram mais convenientes:

Fluoreto de ammonio . . . . .	10 gr.
Acido fluorhydrico a 40 ‰ . . . . .	14 »
Acido acetico . . . . .	17 c <sup>s</sup>

Collocar o fluoreto d'ammonio em capsula de platina ou de chumbo; juntar-lhe o acido fluorhydrico, agitar bem; depois addicionar o acido acetico. Juntar agua a pouco e pouco, de modo a desfazer bem a massa.

(1) *Chemiker-Kalender*, 1906, II Theil, Berlin, 1906, p. 516.

Addicionar o sulfato de barita em pó muito fino, misturar de modo a não ficarem grumos alguns, até a tinta ter leve consistencia.

Escrever com penna metallica.

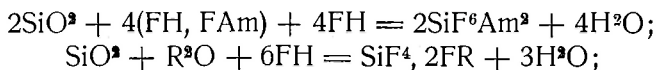
A tinta deve ser conservada em vasos de chumbo, cautchú ou platina, bem rollhados.

Agitar bem antes de servir.

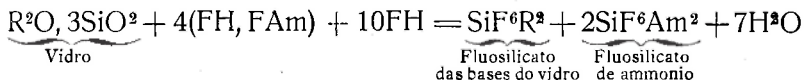
A theoria d'esta operação é a seguinte:

Os vidros ordinarios são silicatos de bases alcalinas e alcalino-terrosas, cuja composição corresponde sensivelmente á fórmula chimica  $R^2O, 3SiO^2$  ( $R = Na$  ou  $K$ , e sendo  $ca = 20$ ) (1).

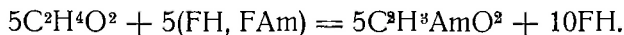
Usando da fórmula de preparação indicada nas Agendas, a reacção do fluorhydrato acido de ammonio sobre o vidro poderá ser representada pelas equações seguintes:



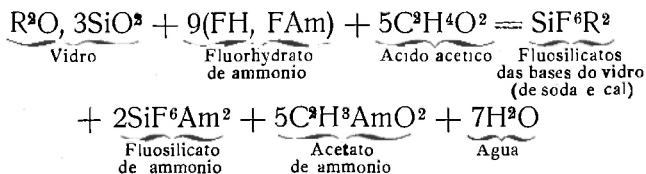
em resumo:



Pelo emprego do acido acetico tudo se passa como se se dêsse uma nova reacção, que é a decomposição do fluorhydrato de ammonio, com producção de acetato de ammonio e acido fluorhydrico; a equação é a seguinte:



Addicionando esta equação á anterior, obtemos, em resumo :



(1) WAGNER, FISCHER e GAUTIER, *Traité de chimie industrielle*, 4.<sup>e</sup> edit. française, Paris, 1903, t. II, p. 3 e 67.

Assim utiliza-se completamente o fluorhydrato de ammonio sem haver acido fluorhydrico livre, que é inconveniente para a gravura. Além d'isso a solubilidade dos fluosilicatos de sodio e de calcio, que *formam o fundo da gravura*, é diminuida pela presença do acetato de sodio.

---

### Bibliographia

PÉCHEUX (H.)—**L'oxygène et l'ozone, les acides minéraux, l'ammoniaque, les vitriols, les aluns.**— 1 vol. in-16 de 98 pag. avec figures. Cartonado 1 fr. 50. (Livraria J. B. BAILLIÈRE ET FILS, 19, rue Hautefeuille, Paris.)—N'este livrinho, concebido no mesmo espirito elementar e de clareza dos outros que temos já apresentado aos leitores, trata o auctor, que é professor da Escola de artes e officios d'Aix, do *oxygenio*, o corpo principal da chimica quer sob o ponto theorico, quer das suas numerosas applicações nas combustões industriaes ou das utilizadas na iluminação. Apoz o *oxygenio*, tem naturalmente o seu logar o *ozono*, que é uma variedade allotropica do *oxygenio*, o *oxygenio condensado*.

Depois d'este estudo, segue o dos *acidos mineraes secundarios*, pois que os tres principaes—sulfurico, chlorhydrico e azotico—foram já objecto de uma monographia especial. Estes acidos são—o hyposulforoso, o sulfuroso, o arsenioso, o borico, o carbonico, o chromico e o manganico.

A seguir vem o *ammoniacico* e os *saes ammoniacaes*, que na industria chimica actual e nos laboratorios teem uma situação importante.

Emfim a obra termina pelo estudo dos *vitriolos* e dos *alumens*, productos chmicos empregados correntemente, uns nos laboratorios, como reagentes; outros, em hygiene, como antisepticos; outros, os *alumens*, como adstringentes e como mordentes na tinturaria.

LUNGE (Prof. Dr. G.)—**Bericht der internationalen Analysen-Kommission an den VI Internationalen Kongres für Angewandte Chemie in Rom 1906**, 1 vol. in-8.º, de iv— 421 pag.; Zurich, 1906.—

Este relatório da comissão internacional de analyses ao VI congresso internacional de chimica applicada, em Roma, insere os documentos, uns escriptos em allemão, outros em francez, outros em inglez, das diversas sub-commissões.

A questão da pesquisa e dos doseamentos dos antisepticos nos alimentos é tratada pelo snrs. Prof. LINDET e WILEY na 8.<sup>a</sup> sub-commissão; na 11.<sup>a</sup> o snr. MENOZZI insere o seu relatório sobre o methodo de analyse de materias tartaricas, que já reproduzimos n'esta *Revista* (t. I, p. 437).

Os snrs. drs. W. FRESENIUS e LUNGE apresentam estudos valiosos sobre a analyse volumetrica, sobre os indicadores, etc.

O snr. prof. CHRISTOMANOS, de Athenas, insere um estudo sobre uniformisação da apresentação dos resultados das analyses dos diversos productos, especialmente dos alimenticios.

Sobre a aferição e afilamento das medidas usadas na analyse chimica escrevem WEINSTEIN e WILEY, etc.

WAUTERS (J.) e VANDAM (L.).—**Sur des cas de falsification de beurres hollandais importés en Belgique**; 1 op. de 17 p. e 1 graphico.—O serviço de inspecção dos generos alimenticios na Belgica considerou falsificadas umas certas manteigas importadas da Hollanda na primavera de 1904, porque davam um indice de REICHERT-MEISSL inferior a 26, e todas ficavam turvas quando se faziam fundir lentamente, emquanto que as manteigas puras tem indice REICHERT-MEISSL superior a 27 e tornam-se immediatamente limpidas por fuzão tranquillã. Além d'isso, o exame microscopico á luz polarisada revelára, em algumas d'ellas, crystaes de materia gorda differentes dos da manteiga.

Era de notar que manteigas procedentes de Hollanda pela mesma epocha, mas d'outros fornecedores, se apresentavam com caracteres normaes.

O parecer do serviço da inspecção foi atacado nos tribunaes onde se julgou o delicto, sob a base de que as ditas manteigas se deviam considerar como anormaes (<sup>1</sup>). Os snrs. WAUTERS e VANDAM discutem todos os argumentos apresentados em audien-

---

(<sup>1</sup>) Esta «*Revista*», t. I, p. 455-456.

cia, e publicam a sentença do tribunal correccional de Mons, em data de 1 de março de 1905, sentença muito erudita, e resumindo d'um modo claro e preciso uma parte dos elementos de prova em materia de falsificação de manteigas.

**TSCHIRCH (A.).—Sobre o reverdecimento das conservas de legumes pelo cobre.**—A chlorophylla dos vegetaes, sob a influencia dos acidos scinde-se em uma substancia branca e em um acido, o *acido phyllocyanico*  $C^{12}H^{32}Ac^3O^3$ , o que produz o empardecimento da côr. Juntando sulfato de cobre, forma-se *phyllocyanato de cobre*, sal de cor verde intensa, que contém 9,2 % de oxydo de cobre, e é resistente á luz e aos diversos solventes —agua, acido chlorhydrico e acido acetico; é porém, solúvel no alcool. O poder corante d'este phyllocyanato de cobre é extraordinario, e comparavel ao da eosina: um soluto a  $1/200.000$  ainda tem cor azulada.

TSCHIRCH, baseado em experiencias physiologicas, reputa este composto como innocuo; e pensa poder-se empregar para o reverdecimento das ervilhas e legumes até o limite de 100 mgr. de oxydo de cobre por kilo de conserva, em forma de soluto alcoolico.

É uma variante do reverdecimento pelo cobre (*Kupferung*) das conservas.—(Do *Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene*; Wien, v Jahrg., 1891, p. 220).

**PELLET e FERREIRA DA SILVA.—O acido salicylico e a questão dos vinhos portuguezes no Brazil**, 1 vol. in-8.º de XXIII-521 p.; Coimbra, 1906.—Terminou a publicação d'este livro, feita á custa do Governo portuguez. É um repositorio de dados analyticos e de documentos de muito interesse sobre a momentosa questão da salicylagem, iniciada em 1901. O texto do snr. PELLET é, em pontos, ampliado na traducção que foi feita pelo Prof. FERREIRA DA SILVA. A parte documental, que é muito variada e interessante, comprehende notas e artigos publicados em Portugal e no Brazil, na Allemanha, em França, na Italia, nos Estados Unidos, em Inglaterra, etc. O livro, que no original contém 180 pag., conta na versão 544 pag. No proximo numero reproduziremos o prefacio do traductor.

JENKINS (E. H.)—**Report of the Connecticut agricultural experiment Station for the year ending october 31 1905; Part. II— Food Products; New Haven.**—É a enumeração dos trabalhos de chimica sanitaria realizados na Estação experimental agricola de Connecticut no ultimo anno. Este relatorio traz documentos sobre a composição dos generos alimenticios, sobresahindo os que respeitam ao leite e a especiarias, especialmente á mostarda e á baunilha.

DAFERT (Dr. F. W.) e KORNAUT (Dr. Karl.)—**Bericht über die Tätigkeit K. k. landw.-chemischen. Versuchsstation und der mit ihr vereinigten K. k. landw.-bakteriologischen und Pflanzen-Schutzstation in Wien in Jahr 1905;** 1 vol. in-8.º de 114 pag.—Relata este livro a actividade da Estação agronomica de Vienna d'Austria em 1905. Notamos que a estação se occupou do estudo de um *lactoscopio* novo de Paasch e Larsen, e lhe é favoravel (p. 23). A parte referente a ensaios culturaes é bastante extensa. Continua a ser dirigida pelo dr. BRUNO HAAS a secção dos vinhos. Sobre pessoal, dotações, trabalhos publicados, etc., dá ideia o relatorio, que deixa a impressão de uma grande actividade da parte do pessoal technico.

**Bulletin scientifique et industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils, de Grasse, 2.º série n.º 2, octobre 1905; 1 op. de 86 pag.; Evreux 1905.**—Recebemos esta interessante publicação, que continua a inserir estudos de chimica vegetal, referentes ás plantas de perfumes; estuda-se particularmente a formação, a distribuição e a circulação do oleo essencial na lorangeira de fructos doces; a essencia forma-se mais activamente nos orgãos novos, que nos que tem attingido seu pleno desenvolvimento. Na parte industrial, o boletim occupa-se das essencias do Ylang-Ylang, de rosa, de patchouli, de violetas e outras. A 3.ª parte, que é uma revista dos trabalhos recentes sobre os perfumes e os oleos essencias, insere noticias que muito interessam ao chimico industrial.

CASADO TORREBLANCA (DR. JOSÉ MARIA).—**El coeficiente de utilizacion nitrogenada en la urina** (Tesis doctoral). Madrid, 1906.—N'este interessante trabalho, o auctor, secretario da «*Gazeta medica de Granada*», estuda a eliminação comparada do azoto to-

tal e do azoto da urêa, considerando a sua relação—*coefficiente d'oxydação azotada* segundo ROBIN e ainda grande numero d'urologistas, *coefficiente de utilização azotada*, segundo o auctor, e ainda *relação azoturica* segundo o congresso de chimica de Paris em 1900,—como uma das constantes mais proprias para ajuizar da magnitude molecular da urina, e portanto da normalidade da mesma.

Para o estudo d'esta constante urinaria, *representada pela relação entre o azoto da urêa e o azoto total da urina*, utilisou para a urêa o methodo da oxydação pelo hypobromito no ureometro de P. REGNARD, e para a determinação do azoto total o methodo de KJELDAHL modificado por HENNINGER, segundo a technica de A. PETIT e MOUFET.

Apreciando o valor d'este coefficiente na creança e no adulto, em que achou o numero médio de 0,87, com oscillações variando entre 0,85-0,90, estuda-o ainda em algumas perturbações morbidas, nomeadamente na *diabetes*, nos estados *febris infecciosos* e nos casos de *intoxicação pelo phosphoro*, caracterisados estes dois ultimos por uma *hypo-oxydação* e o primeiro por uma *hyper-oxydação*, deduzindo d'ahi algumas considerações sobre a therapeutica d'estas affecções.

Do seu trabalho destacam, sob a fôrma de graphicos muito interessantes e instructivos, uns 6 casos pathologicos, em que a observação seguida do coefficiente de utilização azotada permitiu estudar as suas variantes em funcção do periodo de evolução da doença, cuja gravidade acompanha, descendo quando ella sobe, crescendo quando ella baixa.

Aparte certos pontos doutrinarios, sujeitos ainda a discussão, e a falta d'um quadro geral ou resumo de todas as suas observações e determinações analyticas, o trabalho, que tão amavelmente nos foi offerecido, representa uma contribuição valiosa para o conhecimento scientifico da elaboração azotada e para a determinação do seu papel em semeiologia urinaria.

FROES (DR. JOÃO A. G.). — **Manual de Semeiologia da urina (exame physico, chimico e histobacteriologico da urina)**; Bahia, 1902; 1 volume de 270 pag.—Este trabalho do illustre professor da Faculdade de medicina da Bahia, que só ultimamente tivemos o



prazer de conhecer, colhendo d'elle notas curiosas e pormenores technicos que não é costume encontrarem-se nos livros correntes da especialidade, representa um precioso repositório da analyse da urina, dos calculos e dos sedimentos urinarios, digno de ser lido por todos os que se dedicam á urologia, sobre tudo na sua feição semeiotica.

Destacamos, em especial, o exame geral da urina, cheio de pormenores instructivos, o exame qualitativo dos elementos anormaes resumindo muitos dos processos technicos destinados á sua pesquisa, e os capitulos da permeabilidade renal e cryoscopia, versados com perfeito conhecimento dos recursos até áquelle tempo destinados a conhecer o funcionamento glandular do rim.

Como bem diz o Prof. ALFREDO DE BRITO, director da Faculdade medica, este livro «vasado em moldes, por assim dizer, completamente novos, pondo em contribuição os mais modernos processos de pesquisas diagnosticas e interpretando os seus resultados com profundo senso clinico e admiravel intuição nosologica, e a que, só por excessiva modestia, póde caber o nome de manual, constitue um vasto e utilissimo repositório do estado actual da sciencia nos dominios da semeiotica urinaria».

Julgamos, pois, fazer um bom serviço áquelles dos nossos leitores que se interessem pela semeiologia da urina, recommendando-lhes a leitura d'este livro, de que só tardiamente, e por amavel offerecimento do auctor, tivemos conhecimento.

FROES (DR. JOÃO A. G.).—**Plessiologia clinica**; Rio de Janeiro, 1905.—Este trabalho do notavel professor de semeiologia medica na Faculdade de medicina da Bahia, a que, pela indole especial d'esta *Revista*, só muito levemente nos podemos referir, representa um interessante resumo da importancia d'este processo d'observação medica, cheio de ensinamentos muito uteis a quem deseja praticar, em todos os seus instructivos detalhes, este precioso recurso de semeiotica clinica.

Destinado sobre tudo a alumnos medicos, resume-lhes os periodos mais notaveis da historia d'este methodo, descoberto em 1761 por LEOPOLDO AUWENBRUGGER e successivamente aperfeiçoado, interpretado ou modificado por CORVISART, PIORRY, SKODA, etc., e apresenta, em capitulos successivos, a *definição da ples-*

*siologia, a classificação dos sons plessicos, a divisão da percussão segundo a sua technica, a força percutoria, o methodo e o fim da percussão, terminando por um notavel resumo sobre a apreciação critica dos methodos e processos plessicos.*

Este opusculo sobre um dos mais importantes methodos geraes de exploração clinica, resumo das lições professadas na Faculdade de medicina da Bahia, é testemunho da elevação e valor do ensino medico n'esta escola tão notavelmente ampliada, sobre tudo graças aos esforços do seu sabio director o Prof. ALFREDO DE BRITO.

**Estatistica dos serviços Municipaes da Camara Municipal do Porto relativos aos annos de 1902 1904.** Porto, 1905, 1 vol. in-8.º de 370 pag. com numerosas plantas, graphics e quadros.—Eis uma publicação que muito honra a Camara Municipal do Porto: ahi se encontram mencionados os trabalhos effectuados nas diversas repartições, com as despezas realisadas, etc. Entre esses documentos inserem-se os que dizem respeito ás obras de saneamento, sob a fiscalisação do snr. engenheiro ADRIANO ABILIO SÁ, e os relativos ao Laboratorio Municipal do Porto (p. 83 a 106).

## Variedades

**Os vencimentos dos professores das Escolas Superiores de Pharmacia, em França; a penuria do nosso professorado superior; os terços por diuturnidade de serviço.**—Nos termos do Decreto de 19 de março de 1901, os professores de 1.ª classe das Escolas de Pharmacia, vencem, em Paris, 15:000 frs. annuaes, e os de 2.ª 12:000 frs.

Nas provincias: os de 1.ª classe, 11:000 frs.; os de 2.ª, 10:000 frs., os de 3.ª, 8:000 frs., os de 4.ª, 6:000 frs.—(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6.ª série, t. XIII, 1901, p. XXIX).

Emquanto isto se faz lá fóra, o professorado superior em Portugal vive em condições verdadeiramente angustiosas. Na Universidade de Coimbra e escolas superiores um lente substituto vence, com todas as deducções que pesam sobre os seus ordenados, nos dous mezes de ferias grandes, a quantia de 27\$285, isto é, uns 900 réis diarios.

Na oração de sapiencia do snr. Professor ARAUJO GAMA, proferida no começo d'este anno lectivo na Universidade, fere-se esta nota desoladora, e o snr. Professor DANIEL DE MATTOS reforça-a (*Movimento Medico*, n.º 22, de 15 de março de 1906, p. 354 e 358) e com muita razão. Se não se prover de re-

medio a esta deploravel situação, termina o digno professor, «os institutos de ensino superior não terão como candidatos ao magisterio os melhores diplomados, porque esses terão sempre facilidade, com menor trabalho e dispendio, de encetar carreira fóra do professorado, conseguindo meios para viverem em condições regulares, em vez de procurarem o magisterio superior, engrossando a phalange dos proletarios d'esta classe tão mal remunerada pelo Estado».

Da situação afflictiva em que os deixaram os simples recursos do professorado sahem alguns accumulando diversos logares e occupações variadas. Ainda n'estes casos, salvas excepções que não podem ser invocadas, a dispersão dos esforços é em manifesto prejuizo dos interesses da cultura scientifica.

Em quanto se não faz obra mais larga e mais civilisadora, pratique-se ao menos esse acto de justiça para com os professores dos cursos superiores:—restabeçam-se os terços, e concedam-se já áquelles que entraram no magisterio com o direito a elle: trata-se do pagamento de uma divida e nada mais.

**Modo de tornar os recipientes de madeira impermeaveis á agua e aos acidos.**—Estender nas paredes do recipiente uma camada de colla forte quente, nem muito liquida, nem muito espessa. Tomar alguns c<sup>3</sup> de soluto de bichromato de potassio, de sorte que passe em contacto com todas as partes que foram tratadas pela colla. Repetir este tratamento diversas vezes; esvasiar o liquido que o recipiente contenha expôl-o á luz, até a gelatina ter tomado uma côr escura.—(LAFFARGUE, *Recettes et procédés utiles*, 5.<sup>e</sup> série, p. 266).

Empregar um soluto moderadamente concentrado de silicato de potassa e applicar um grande numero de camadas sobre a madeira, em local muito secco e quente. Entre a applicação de 2 camadas deve mediar um intervalo de 24 horas. Póde juntar-se ao silicato de potassa um pouco de argilla.—(GASTON TISSANDIER, *Recettes et procédés utiles*, t. 1, p. 239).

**Dotação do Laboratorio Nacional de analyses do Rio de Janeiro.**—Segundo o ultimo orçamento do Brazil, o Laboratorio Nacional de analyses do Rio de Janeiro custa ao estado (verba n.º 13 do Ministerio da Fazenda) a quantia de 137.400\$000 réis.

**Dotação média do Laboratorio Municipal do Porto.**—A dotação média do Laboratorio Municipal do Porto, durante os cinco ultimos annos (1900 a 1905), incluindo obras de conservação e reparação, pessoal e material foi de 5.760\$221 réis.

**Congresso de Medicina em Lisboa.**—Entre a apparição do nosso ultimo numero e d'este, nos dias 19 a 26 de abril, realisou-se em Lisboa o XVI Congresso Internacional de Medicina.

É unanime a opinião favoravel sobre a organização dos trabalhos do Congresso, pela qual felicitamos calorosamente as commissões organisadoras, e muito especialmente os snrs. Conselheiro COSTA ALLEMÃO e Professor BOMBARDA, cuja actividade foi inexcedivel.

Entre as resoluções tomadas no Congresso e que respeitam ao desenvolvimento das sciencias chímicas, figura a que foi proposta pelo nosso emittente collega e amigo DR. CARRACIDO que diz respeito ao ensino autonomo da chimica biologica em Portugal. Oxalá os nossos governos tornem pratica essa creação, que já é realisada na vizinha Hespanha nas Faculdades de Pharmacia.

O snr. DR. CARRACIDO presidiu a uma secção e discutiu varios assumptos, fornecendo com a lucidez habitual do seu espirito superior dados muito elucidativos para os assumptos de que se tratou.

Na secção de Medicina legal foi apresentado o relatorio de dois dos directores d'esta «Revista», sobre manchas de sangue, e discutido com muito calor pelo auctor do methodo biologico para o reconhecimento das manchas de sangue, o proprio DR. UHLENHUTH.

**VI Congresso internacional de chimica applicada em Roma.** — Tambem se celebrou em Roma desde 25 d'abril a 3 de maio o 6.º Congresso internacional de chimica applicada em Roma.

Entre os trabalhos idos de Portugal ha a mencionar um do nosso zeloso e distincto collaborador DR. HUGO MASTBAUM sobre os limites das impurezas das aguardentes, materia do seu artigo publicado no nosso n.º 3 do corrente anno.

O nosso collega Prof. FERREIRA DA SILVA enviou duas notas: uma referentes á presença do acido salicylico natural nos vinhos, que foi apoiada e assignada pelo snr. DR. MASTBAUM e PELLET, cuja conclusão é a seguinte: «*Não se pôde affirmar a salicylagem, nem condemnar vinhos e outros productos alimentares, quando o doseamento do acido salicylico não indicar quantidades superiores a 10 mgr. por litro ou por kilogramma*»; outra, a respeito dos reverdecimentos das conservas; ambas foram apresentadas na sessão de 2 de maio pelo snr. DR. MASTBAUM e inseridas nas actas do Congresso.

O nosso mesmo amigo e collega DR. MASTBAUM foi honrado, na sessão de 30 de abril, com a presidencia da Secção VIII-C (bromatologia), a convite do snr. prof. PIUTTI.

Promette-nos aquelle nosso amigo algumas notas impressionistas sobre o referido Congresso de Roma, que publicaremos no nosso proximo numero.

Por noticias recebidas recentemente do Congresso, o snr. Prof. VITALI annunciára uma conferencia sobre a questão do acido salicylico.

**Sociedade chimica de Paris.** — Na sua sessão de 27 de abril ultimo, a Sociedade chimica de Paris nomeou seus socios os nossos amigos ANTONIO PEREIRA BARBOSA e ANNIBAL DA CUNHA, a quem felicitamos.

**A nossa «Revista».** — Á excellente revista de Lisboa — *A vinha portugueza* — agradecemos, ainda que tardiamente, o bom acolhimento que nos foi feito no n.º 2 (fevereiro de 1905), transcrevendo o artigo «*O Barro de Hespanha*»; e a referencia amavel feita no n.º 3 ao nosso trabalho sobre «*Adubação dos vinhos licorosos*».

**A antiguidade da polvora na península (1).** — Em reforço aos testemunhos dos escriptores arabes, citados pelo snr. A. HERCULANO *apud* CASIRI, no seu artigo (2) ri, podemos accrescentar tambem o testemunho de CONDE. Narrando o sitio posto a Tarifa pelo emir de Marrocos, e pelo rei de Granada na expedição que terminou na batalha do Salado, ganha por Affonso XI de Castella e Affonso IV de Portugal e diz a seguinte: «*y fueron delante de Tarifa . . . . y principiaron a combaterla com máquinas e ingenios de truenos que lanzaban balas de hierro grandes con nafta causando gran destruccion en sus bien torreados muros*» (CONDE, *Historia de la dominacion de los Arabes en Espana*, pag. 604. Edição Baudrçy).

Na sua *Histoire et tactique des trois armes et plus particulièrement de l'artillerie de campagne* (1 vol. Paris 1845) ILD. FAVÉ consagra os primeiros paragraphos da sua obrá a essa questão do invento da polvora e dos seus successivos aperfeiçoamentos e applicação.

«A polvora, diz o distincto escriptor militar, foi o producto, do desenvolvimento natural da arte das composições incendiarias, cuja historia vamos narrar em poucas palavras. Os homens desde que principiaram a guerrear-se, procuraram fazer-se mal por meio do fogo; o emprego para a defeza das cidades, dos oleos a ferver, e de pez derretido, sóbe á mais alta antiguidade». (*Histoire et tactique*, etc. p. 1).

Os Gregos empregavam frechas e dardos a que iam pegadas composições incendiarias, e que se chamavam *malleolos* e *fataricos*; vasos cheios de fogo eram lançados á mão. Na Asia esse ramo da arte da guerra, desenvolveu-se muito, e de lá é que trouxe CALLINICO, architecto d'Heliopolis, a composição conhecida pelo nome de fogo greguez. Foi esse fogo que em 673 destruiu uma frota arabe que cercava Constantinopla. Nos combates navaes levavam os gregos esse fogo encerrado em tubos de bronze e disposto de modo a produzir um immenso terror no inimigo. Os Arabes e os Turcos foram buscar á Asia o segredo d'essas composições com que inspiraram profundo pavor nos crusados, pavor de que o sire de Ioinville na sua *Chronica de S. Luiz* dá uma relação. ILD. FAVÉ attribue aos Chinezes não a invenção da polvora, mas o emprego mais abundante do salitre n'essas composições incendiarias, algumas das quaes já eram salitrosas.

Mas, como o salitre existe na China á flor do sólo, foi empregado com mais frequência em taes composições. A mistura do salitre, do enxofre, e do carvão, estava pois achada; mas não se lhe conheciam ainda bem as propriedades explosivas e detonantes por ser o salitre empregado muito pouco puro. Parece ser isso o que o alchimista SCHWARTZ percebeu por acaso e desde então fez-se a polvora como a actual, mas ainda muito grosseira, por não se conhecerem bem as proporções em que deviam ser empregados os ingredientes.

Começaram pois a propagar-se essas novas machinas, meio imitadas dos

(1) Da *Historia de Portugal*, de PINHEIRO CHAGAS, 3.<sup>a</sup> edição, Lisboa, 1894, t. II, p. 10-11.

(2) Transcripto n'esta *Revista* (t. II, n.º 2, p. 78-80).

Arabes mas tendo uma polvora differente no principio [do seculo XIY. Primeiro a Christandade viu com horror esses novos engenhos de destruição, e os concilios prohibiram o seu emprego.

Os Allemães, segundo conta CASIMIRO SIEMIENOWICZ no seu livro intitulado: *Da grande arte d'artilheria* obrigavam os que se empregavam no manejo d'essas machinas a jurarem que não usariam nem de globos envenenados, nem de fogos clandestinos, e que não os empregariam de noite.

«As novas machinas, diz ainda ILD. FAVÉ estavam muito longe comtudo de ser tão terriveis como se suppunha; a sua imperfeição e o perigo do seu serviço, ainda mais do que todos esses juramentos, limitaram nos primeiros tempos o emprego da artilheria.

«N'essa epoca a metallurgia estava pouco adiantada e pouco se sabia de fundição de metaes; por isso as primeiras peças foram muito grosseiramente feitas. Tomaram-se fortes laminas de ferro que se dobravam em redondo, apertavam-se com fortes anneis ou circulos de ferro, e assim se formava uma especie de tonel que se carregava com uma polvora grossa e impura como era no principio. Não havia dados alguns para regular a quantidade da polvora; o projectil, talhado grosseiramente era de pedra, e succedia muitas vezes que a peça não resistia á explosão, a fazer correr menos perigos ao inimigo do que aquelles que a serviam, ou que estavam proximos d'ella. Estas peças estavam montadas em plataformas a que foram ligadas primeiro com cordas e depois com bandas de ferro. Estas plataformas eram moveis por meio de quatro rodas que lhes serviam de supporte. Assim tinha-se o meio de dirigir a peça n'um sentido, mas não se podia mover no sentido vertical e ficava sempre apontada com o mesmo angulo». (*Histoire et tactique*, etc., p. 91).

Foram estas peças que figuraram (se figuraram, porque o facto é controverso) na batalha de Crécy perdida pelos Francezes e ganha por Eduardo III d'Inglaterra em 1346. Não contribuíram nada para a victoria, tanto que os Ingleses não as empregaram em Poitiers, e Froissart e outros chronistas não fallam em semelhante coisa.

Eram assim tambem essas dezeseis bombardas que vieram fazer a Aljubarrota uma triste figura, espantando apenas os Portuguezes sem quasi lhes fazerem damno. No tempo de Carlos VII de França é que a artilheria se aperfeiçoou; a primeira batalha em que o emprego das peças teve uma influencia verdadeira foi a batalha d'Harengo ganha pelos Francezes sobre os Ingleses a 12 de fevereiro de 1429.

**Fiscalisação dos productos agricolas.**—Este ramo de serviço publico de excepcional importancia—pois visa a proteger não só os agricultores contra a falsificação dos productos da sua lavra, mas tambem a defender a saude dos consumidores—achava-se disperso por varios ministerios e foi, por decreto de 22 de julho do anno preterito, unificado e entregue a uma direcção, com séde em Lisboa, subordinada ao ministerio das obras publicas pela direcção geral de agricultura.

A nova direcção tem uma delegação n'esta cidade e superintende na fis-

calisação de bebidas e liquidos alimentares e refrigerantes, azeites e oleos; cereaes e seus derivados, pensos e adubos agricolas; sanidade dos animaes e condições hygienicas dos seus alojamentos e productos de origem animal.

A delegação do Porto tem por chefe o distincto agronomo, inspector da região agronomica do norte, snr. Manoel Rodrigues de Moraes, que tem sabido dirigir intelligentemente a installação d'estes serviços, que, pela sua natureza coerciva, nem sempre são bem recebidos por aquelles que teem de soffrer os rigores da sua applicação. O sub-chefe é o intendente de pecuaria d'este districto, snr. Joaquim Ferreira Rés, e ambos auxiliados pelos medicos-veterinarios snrs. João da Cunha Fajardo, Domingos Corrêa de Assis e Antonio Gonçalves.

São fiscaes de 1.<sup>a</sup> classe os snrs. Manoel dos Santos Cabral, Henrique Antonio dos Santos Oliveira; de 2.<sup>a</sup> classe, João Leopoldo Gouvêa, Ruy Soares de Albergaria e Carlos Rissotti Leal; e de 3.<sup>a</sup> classe, Domingos d'Amorim, Lourenço Ribeiro, Alfredo Marianno Ribeiro, Hugo Lourenço Pinto e Isaias d'Almeida Vide.

Os escriptuarios são: Luiz Loureiro e João Elias da Rocha.

Possue esta delegação os fiscaes para inspecção dos estabelecimentos e levantamento de amostras dos productos sujeitos a fiscalisação, os quaes são analysados no Laboratorio Chimico Agricola e Laboratorio Municipal, d'esta cidade.

O serviço da delegação do Porto, que teve começo em agosto ultimo com pequeno numero de agentes vindos provisoriamente de Lisboa, tomou agora o maior desenvolvimento, por haver sido creado o pessoal necessario.

O pessoal externo, espalhado em toda a cidade e seus suburbios, vae fazendo afastar do consumo muitos productos avariados, tendo, todavia, enviado já ao tribunal para applicação das penas legais os perpetradores de qualquer fraude denunciadora de má fé. Em juizo tambem correm já alguns processos contra os fornecedores de carne putrefacta e falsificadores de vinhos, especialmente os que lhe addicionam agua, falsificação que tanto está aggravando a crise de abundancia de que está padecendo enormemente a lavoura nacional.

Os medicos-veterinarios teem feito inutilisar nos mercados grande porção de carne corrupta e outra atacada de molestias malignas e susceptiveis de transmittir-se ao homem, bem como teem feito enterrar ou queimar grande numero de animaes mortos.

Proseguem os mesmos funcionarios na inspecção ás cavallariças e vaccarias, algumas verdadeiros focos de infecção, fazendo isolar as vaccas doentes, evitando, assim, o consummo do leite nocivo.

Os fiscaes visitam com frequencia as padarias e fornos, aconselhando aos seus proprietarios as obras indispensaveis á hygiene d'esses estabelecimentos; e fiscalisam a pureza e o estado de conservação das farinhas.

Outro turno de fiscaes percorre os estabelecimentos de mercearia, casas de venda e armazens de productos agricolas, levantando amostras d'esses generos, que depois são analysadas nos alludidos laboratorios.

Para bom exito da fiscalisação tem contribuido as ordens dadas pelo snr.



director da alfandega aos postos aduaneiros da circumvallação, mandando que estes communicarem immediatamente ao chefe da delegação da fiscalisação dos productos agricolas a existencia de suínos mortos por doença, para que esse funcionario adopte as providencias tendentes a evitar que a carne d'esses animaes seja utilizada pelo publico.

O animal encontrado n'estas circumstancias é enviado com as competentes precauções sanitarias á fabrica do guano.

Os serviços teem sido feitos até agora com a prudencia e discreção necessarias; não se assoalham pela imprensa os nomes dos negociantes a que se fazem as visitas, as quaes por vezes podem ser determinadas por denuncias malevolas; mas cumpre-se rigorosamente a lei quando se encontram fraudes. Nos vinhos, a fraude mais usual é, como acima se disse, o aguentamento, a que é urgente pôr cõbro.

A sêde da delegação do Porto é na rua do Almada, 596.

## Direcção da fiscalisação dos productos agricolas

(Delegação do Porto)

SERVIÇOS REALISADOS EM MARÇO DE 1906

Amostras colhidas					Resultado da analyse											
Farinbas	Vinhos	Vinagres	Azeites	Levanamentos de croquis	Producto normal				Producto avariado				Producto falsificado			
					Farinha	Vinho	Vinagre	Azeite	Farinha (a)		Vinho (b)		Farinha	Vinho (c)	Vinagre	Azeite
									1	2	10	—				
22	84	18	6	50	21	78	8	6	1	2	10	—	—	4	—	—

### Inspecções sanitarias

Visitas					Estado em que foram encontrados os estabelecimentos e animaes inspeccionados				
Vacarias	Mercados	Pos. de despacho	Saichicharias	Aloj. d'animaes	Vaccarias		Carnes (d)	Animaes	
					Condições hygienicas			Estado sanitario	
					Bõas	Más	Improprias	Bom	Mau
63	7	2	1	333	2	61	17 k.	333	—

**Observações.**—(a) Applicação de multas.—(b) Foram retirados da venda por incompletos.—(c) Enviados para o tribunal judicial.—(d) Idem, idem.



## SERVIÇOS REALISADOS EM ABRIL DE 1906

Amostras colhidas				Lev. n.º de c. oquis	Resultado da analyse											
Farinhas	Vinhos	Vinagres	Azeites		Producto normal				Producto avariado				Producto falsific.			
					Farinha	Vinho	Vinagre	Azeite	Farinha (a)	Vinho	Vinagre (b)	Azeite	Farinha	Vinho (c)	Vinagre	Azeite
11	69	2	8	35	16	67	—	8	1	—	2	—	—	2	—	—

## Inspeções sanitarias

Visitas					Estado em que foram encontrados os estabelecimentos e animaes inspeccionados					
Talhos	Merccearias	Mercados	Aloj. d'animaes	Salchicharias	Animaes	Alojamento d'animaes		Carnes (d)	Animaes	
						Condições hygienicas			Estado sanitario	
						Bóas	Más	Improprias	Bom	Mau
11	13	10	101	9	376	1	100	25 k.	374	2

**Observações.** — (a) Applicação de multas. — (b) Foram retirados da venda por incompletos. — (c) Enviados ao tribunal judicial. — (d) Idem, idem.

## Necrologia

## Pedro Curie

(1859—1906)

Victima d'um desastroso accidente na rua Dauphine em Paris onde cahiu, sendo a cabeça esmagada por uma carroça, falleceu em 19 de abril ultimo o já muito illustre CURIE, que com sua esposa MARIA SKŁODOWSKA, oriunda de Varsovia, se tornou tão conhecido depois da descoberta sensacional do radio em 1889.

CURIE era professor na Escola de chimica e physica industrial da cidade de Paris, e ahi realisou os seus principaes trabalhos e descobertas sobre calor, electricidade, magnetismo e particularmente sobre a radioactividade.

A propriedade que têm certos compostos, os de uranio, em particular, de emitir irradiações analogas dos raios X, descobertos por RÖNTGEN, fôra achada por BECQUEREL, illustre physico francez.

Os esposos CURIE isolaram as substancias novas a que esse phenomeno se devia attribuir, e prepararam particularmente saes de radio puros, cuja radioactividade era um milhão de vezes superior á que fôra encontrada nos mine-

raes d'uranio. A explicação da energia dos efeitos produzidos por esta substancia, sem perda sensível de peso durante annos, é problema que implica com as noções correntes sobre a constituição da materia e obrigará a modificá-las, por certo.

A descoberta do radio deu ao seu auctor uma reputação universal; e sobre elle, dotado de modestia rara, incidiram as mais altas recompensas de todo o mundo scientifico. A sociedade real de Londres concedeu-lhe em 1903 a medalha de Davy, uma das mais apreciadas; a academia real de Stockolmo, no mesmo anno, conferiu-lhe o premio Nobel; em 1904 o governo francez creou para elle, na Sorbonna, uma cadeira de physica geral, a que annexou um laboratorio de que foi nomeada directora dos trabalhos sua esposa; em julho do mesmo anno era eleito membro da Academia de Sciencias, na secção de Physica.

CURIE nascera em Paris em 15 de maio de 1859, faz agora justamente 40 annos. A morte veiu arrebatá-lo, a meio de uma carreira gloriosa, um sabio de quem a humanidade tinha muito a esperar.

A Academia polytechnica d'esta cidade, em conselho de 5 d'este mez, resolveu consignar na acta, para ser transmittido á viuva, um voto de sentimento pela perda do illustre professor.

### Soares Duarte

(1852-1904)

Falleceu o snr. ANTONIO LUIZ SOARES DUARTE no dia 18 de abril do corrente anno com 54 annos de idade.

Nasceu em 19 de outubro de 1852, na freguesia de S. Nicolau d'esta cidade, e era filho de Manoel Francisco Duarte e Emilia Soares Duarte.

Occupou em tempo o cargo de preparador do laboratorio chimico da Academia polytechnica, para o qual fôra despachado por carta de lei de 4 de agosto de 1881.

Obteve o curso de pharmacia em 16 de junho de 1878 e depois alcançou o diploma de engenheiro pela mesma Academia em 13 de setembro de 1895. Actualmente exercia o cargo de engenheiro na Companhia do gaz do Porto, onde tambem servira em tempo como director tecnico da fabrica.

### Henri Bousquet

(1857-1906)

Tambem falleceu n'esta cidade em 29 do mez passado victimado por uma tuberculose o snr. HENRI BOUSQUET, natural de Bordeus, que desde 1901 fazia entre nós parte das missões oenotechnicas dirigidas pelo snr. A. BATALHA REIS.

Desde 1903 residia no Porto, realisando os trabalhos analyticos indispensaveis ao seu cargo de oenotechnico da região do norte no Laboratorio Chimico municipal, para o que lhe fôra concedida auctorisação.

Ahi auxiliava com a maior dedicação os serviços na apreciação pela prova dos vinhos, apresentados a analyse pelo publico e auctoridade.

Do seu saber pratico, da affabilidade do seu tracto, e do seu caracter sem mancha dão testemunho os seus companheiros no laboratorio, que deploaram com magoa a sua falta.

No «*Commercio do Porto*» de 1 de maio, na secção *vinha e vinhos* insere o seu dedicado amigo snr. J. DUARTE DE OLIVEIRA notas sobre os bons serviços que prestou em Portugal.

FERREIRA DA SILVA.