



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA





N.º 33 e 34



(Publicação mensal)

3.º Anno — N.os 9 e 10

15 de Outubro 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.

Lente de pathologia geral na Escola Medica-Cirurgica e de chimica pharmaceutica na Escola de Pharmacia.

JOSÉ PEREIRA SALGADO

Demonstrador de chimica na Academia Polytechnica

COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

Prof. Cons. Achilles Machado — Prof. Dr. Alvaro Basto — Prof. Charles Lepierre

Prof. Eduardo Burnay — Engenheiro Eug. Ackermann — Dr. Hugo Mastbaum

Prof. Cons. José Diogo Arroyo — Prof. José da Ponte e Souza

Prof. Luiz Rebello da Silva — Prof. Rodrigues Diniz

Prof. dr. Souza Gomes — Prof. Cons. Virgilio Machado

EDITOR :

JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR :

APRIGIO DANTAS

Redacção, administração e composição

Typ. OCCIDENTAL DE PIMENTA, LOPES & VIANNA

Rua da Fabrica, 80

PORTO

## SUMMARIO DOS N.ºs 9 E 10

### Chimica organica :

Os oxydos do hydrogenio sulfurado, pelo Dr. José de Seixas  
Palma . . . . . pag. 391

### Chimica medica :

A cryogenina e a sua eliminação pela urina, pelo prof. Alberto  
d'Aguiar. . . . . » 404

### Chimica legal :

La prueba de Barberio en el diagnóstico medico-legal de las  
manchas de esperma, por Antonio Lecha Marzo . . . . . » 375

### Chimica toxicologica :

Um caso de envenenamento pelo sublimado corrosivo (chloreto  
mercurico), pelo prof. A. J. Ferreira da Silva e A. Wenceslau da Silva » 409

### Bibliographia :

*Chimica geral*: Quelques souvenirs personnels de mes relations  
avec Berthelot. — *Hydrologia medica*. Algumas estancias hydrome-  
dicinaes e installações physiotherapicas da França e Suissa (impre-  
sões de uma viagem de estudo). — Exposition de la Société chimique  
de Paris à l'exposition universelle de Milan. . . . . » 411-418

### Revista dos jornaes :

*Chimica geral*: Acção dos silicatos alcalinos sobre os saes me-  
tallicos soluveis. — Os sub-oxydos de carbono. — *Chimica physica*:  
Sobre os phenomenos de phosphorescencia. — Sobre a radioactividade  
das fontes da agua potavel. — A dissociação da materia sob a in-  
fluencia do calor e da luz. — *Chimica mineral*: Sobre a consti-  
tuição dos sulfatos chromicos. — Carbylaminas e nitrilos. — Sobre a  
destillação do titanio e sobre a temperatura do sol. — Sobre a exis-  
tencia dos sulfuretos do phosphoro. — *Chimica organica*: Sobre a  
conservação do chloroformio, e sobre um meio de reconhecer a sua  
alteração accidental. — Sobre a alcoolyse dos corpos gordos. — Sobre  
um novo octano, o hexamethylethano. — *Chimica analytica*: Sobre a  
presença do aldehyde formico nas substancias caramelizadas. — So-  
bre a calcinação dos precipitados do sulfato de bario. — Doseamento  
electrolytico de cobre. — Novo processo de doseamento do enxofre.  
Pesquisa dos elementos que communicam a phosphorescencia aos  
mineraes. — Sobre um methodo extremamente sensivel de precipitar  
o zinco. — *Chimica sanitaria*: Sobre a pesquisa das falsificações da  
manteiga por meio da gordura de coco e da oleo-margarina. — So-  
bre o branqueamento de farinhas de trigo. — Sobre um novo metho-  
do de sulfuração e de conservação dos vinhos brancos licorosos. —  
*Chimica toxicologica*: Intoxicação pelo hydrogenio impuro no en-  
chimento de balões. — *Hydrologia*: Contribuição para o estudo das  
aguas do mar. — Sobre a existencia dos bicarbonatos nas aguas mi-  
neraes e sobre as pretendidas anomalias de suas pressões osmoticas. » 418-429

### Variedades :

Distineção honorifica ao snr. H. Pellet; a sua obra scientifica. —  
A proposito del diagnostico médico-legal de las manchas de sangre  
— A estação chimica vegetal de Meudon — O estudo da radioactivi-  
dade das nossas aguas mineraes. . . . . » 429-433

**Direcção da Fiscalisação dos Productos Agricolas** . . . . . » 434

### Laboratorio Municipal do Porto :

Apreciações da imprensa scientifica estrangeira (continuação) — VI.  
Camara Municipal d'Oliveira d'Azemeis — VII. Carta do snr. H.  
Pellet. . . . . » 434-438

## La prueba de BARBERIO en el diagnóstico medico-legal de las manchas de esperma

POR

Antonio Lecha-Marzo

Del Laboratorio de Medicina legal de la Universidad de Valladolid

La reacción propuesta hace años por el profesor FLORENCE (1), no es específica del esperma humano, ni aun del esperma ni de los órganos que lo constituyen. Su valor es muy restringido, pues sólo sirve para diferenciar manchas que no son de esperma y manchas que tal vez lo sean. En bastantes casos no se puede demostrar la existencia del espermatozoide en una mancha espermática, aun poniendo en práctica los mejores procedimientos, porque el espermatozoide, como toda célula animal, por la acción de ciertos agentes, físicos ó químicos (2) puede sufrir tales alteraciones que le hagan irreconocible. Se necesitaba, por lo tanto, para la identificación del esperma una prueba que como la de TEICHMANN ó nuestros métodos para obtener los cristales de sales de hematina, en la sangre, nos resolviera el problema de un modo seguro y preciso. A nuestro amigo el doctor MIGUEL BARBERIO (de Nápoles) corresponde el honor de haberla propuesto.

El 8 de abril de 1905 el doctor BARBERIO (3) presentó una comunicación á la Real Academia de ciencias físicas y matemáticas de Nápoles, en la que describe una nueva prueba que considera sensible, segura y particular. La reacción ha sido después estudiada por MODICA, CEVIDALLI, DE DOMINICIS, GALBO, MAJONE, LEVINSON, LECHA-MARZO y BOKARIUS; nuestros reconocimientos son muy numerosos, y nos han permitido una evaluación de dicha prueba y llevar alguna contribución sobre las aplicaciones prácticas que puede permitir.

(1) Véase nuestra Memoria: *La Identificación del esperma. Medios propuestos hasta el día y una nueva, rápida y segura prueba microquímica*. Madrid, editor Moya, 1907. Describimos extensamente la reacción de FLORENCE y los métodos para preparar los zoospermos de las manchas.

(2) LECHA-MARZO: *Loco citato*, págs. 36-40.

(3) M. BARBERIO: Nuova reazione microchimica dello sperma e sua applicazione nelle ricerche medico-legali. *Rend. della R. Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*, fasc. 4.º, abril 1905.

Tratando BARBERIO una gota de esperma fresco, después de pocos minutos de eyaculado, ó de esperma putrefacto, ó de una infusión de mancha de esperma antigua, obtuvo unos microcristales amarillos, muy refringentes y característicos. He aquí la técnica propuesta por el autor: se lleva una gota de esperma ó de infusión de mancha sobre un porta-objetos y se agrega una pequeña cantidad de solución acuosa saturada de ácido picrico, cantidad que no deberá sobrepasar la mitad del volumen del líquido que se ha de examinar. Después de pocos segundos el líquido se enturbia por la formación de un precipitado, el cual, limitado en un principio el punto de contacto de los dos líquidos, poco á poco, al mezclarse estos, se difunde por toda la gota, que adquiere color amarillo y aspecto turbio. Después de pocos minutos (dos á cinco) la reacción puede considerarse como terminada; se aplica el cubre-objetos y pasa á la observación microscópica.

Si el líquido está muy diluido, la precipitación cristalina es más lenta; lo mismo sucede si se agrega ácido picrico en exceso ó en solución diluida: la reacción es menos neta y el precipitado adquiere una forma preponderantemente granulosa, perdiendo en parte ó totalmente su valor demostrativo. Nosotros tampoco hemos obtenido buenos resultados empleando esperma concentrado; las cristalizaciones más espléndidas se obtienen con una dilución media, que se llega á conocer bien después de haber hecho varios preparados. BARBERIO aconseja, en los primeros ensayos, comenzar con una cantidad mínima de ácido picrico, por ejemplo, la que puede ser transportada con un asa de hilo de platino, y después, á los pocos minutos, agregar, si es necesario, otra pequeña cantidad para obtener un enturbiamiento difuso y sensible.

Según resulta de nuestros reconocimientos, un tratamiento previo de las manchas con cloroformo favorece notablemente la reacción de BARBERIO: la cristalización es más copiosa y los cristales de mayor tamaño.

CEVIDALLI (del Instituto de Medicina legal de Florencia) <sup>(1)</sup>

---

<sup>(1)</sup> A. CEVIDALLI: Ueber eine neue mikrochemische Reaktion des Sperma. *Vierteljahrsschrift für gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen*, 3.<sup>a</sup> série, vol. XXXI, fasc. 1.<sup>o</sup>

ha modificado el reactivo de BARBERIO empleando una solución glicero-alcohólica, que obtiene disolviendo al calor en la glicerina tanto ácido picrico hasta que con el enfriamiento no se separe ningún cristal, y después agregando todo el alcohol absoluto necesario para redissolver el libre exceso de ácido. Esta solución glicero-alcohólica, escribe CEVIDALLI, presenta las siguientes ventajas, que nosotros hemos podido también apreciar: 1.<sup>a</sup> Evita y mantiene entre límites reducidos la formación de cristales de ácido picrico, los cuales, especialmente empleados éste en solución alcohólica, se producen á veces tan rápida y copiosamente que dificultan la observación. 2.<sup>a</sup> Permite, sin otras maniobras, una prolongada conservación de los preparados, mientras para obtener este intento con las soluciones acuosas ó alcohólicas es necesario hacer uso de preparados en gota pendiente, ó bien dejarlos desecar para montarlos después en bálsamo, previo un rápido lavado en agua. 3.<sup>a</sup> Resalta eficazmente el campo microscópico.

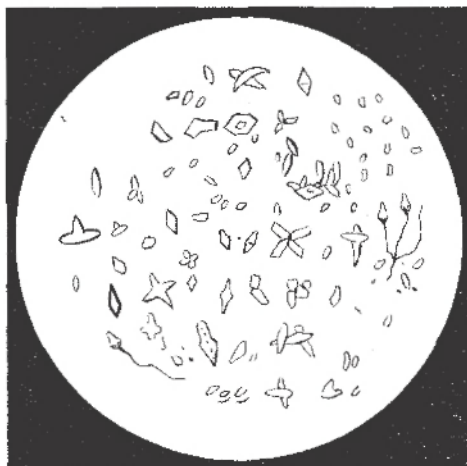
Las soluciones picrogomosas presentan las mismas ventajas: nos han dado resultados muy satisfactorios con esperma fresco y putrefacto. CEVIDALLI, con el reactivo de BARBERIO y su modificación ha encontrado constante la reacción en el esperma de 10 individuos y en manchas espermáticas datantes de tres años y medio.

BARBERIO recomienda también el empleo de soluciones alcohólicas de ácido picrico, especialmente cuando se opera con esperma líquido putrefacto; se debe tratar con el reactivo una cantidad mínima de esperma (el volumen de una cabeza de alfiler), para que al mezclarse las dos gotitas no haya dispersión excesiva y consecutiva y rápida evaporación de la mezcla hidroalcohólica. Con las soluciones alcohólicas nos parece que el precipitado es meno copioso; además, el ácido picrico cristaliza muy fácilmente, lo qual se puede evitar con la mezcla glicero-alcohólica de CEVIDALLI ó con nuestras soluciones picrogomosas. Por otra parte, la prueba microquímica de BARBERIO resiste fuertemente á la putrefacción, como luego tendremos ocasión de observar.

El examen microscópico requiere aumentos de 400 á 600 diámetros. Los cristales son menudos, tres ó cuatro veces más



largos que anchos, amarillos, fuertemente refringentes, aislados ó agrupados, los unos en cruz, otros en estrella. Son sutilísimos y se presentan como agujas de contorno rómbico, frecuentemente atravesadas longitudinalmente por una línea refringente; algunos semejan dos conos pegados por las bases. Hemos observado también agujas octaédricas y cristales alargados en forma de bastoncitos, con los cabos redondeados. «Los ángulos obtusos están casi siempre truncados y redondeados, y en los individuos menos perfectos también los ángulos agudos han sufrido la misma suerte. En este último caso el cristal presenta el aspecto de un corpúsculo ovoidal, más ó menos alargado, que en los casos extremos se presenta como un disco redondeado. De esta forma á aquella rómbica perfecta hay toda una gama de formas intermedias que representan estadios diversos de desarrollo y son las más numerosas y características.» (BARBERIO).



Cristales de BARBERIO arriba y á la derecha hemos dibujado algunas formas cristalinias en los primeros estadios de desarrollo.

En la figura hemos representado cristales en los primeros estadios de desarrollo y formas perfectas, fáciles de obtener; hemos dibujado también las distintas agrupaciones que pueden presentar los cristales. Tratando varias gotas de esperma, en un pequeño tubo de ensayo, con la solución de ácido pícrico, y transportando con un cuenta-gotas una gota de precipitado á un porta-objetos

nos han sorprendido agrupaciones especiales y características, que uno de nuestros colegas comparaba, muy gráficamente con *pepitas de oro*.

La luz polarizada (600 diámetros) demuestra que los cristales son birrefringentes; permite observar también vivos y vagos co-



lores de interferencia. No le ha sido posible al doctor BARBERIO hacer la mensuración exacta de los ángulos; sus valores oscilan entre los 8 y 10 grados. Más fácil le ha sido la determinación de las direcciones de extinción, utilizando como estauroscopio bien la lámina de cuarzo de KLEIN, ó el algez de IORDINE, ó el ocular de BERTRAND: parecen paralelas á las diagonales del rombo, y si no perfectamente paralelas inclinadas en un ángulo no superior á 9 grados, y por lo tanto casi perpendiculares entre sí; la gran sutileza de los cristales hace que no se adviertan variaciones sensibles de colores por cambios de la tablilla inferiores á 9 grados.

El volumen de los cristales varia entre 5—6  $\mu$ . ó 20 ó más  $\mu$ ; la mayoría de los cristales, los que se producen en las condiciones ordinarias son de unas 8 á 14  $\mu$ . En algunos de nuestros preparados hemos encontrado algunos cristales muy largos, divididos por tres líneas transversales en cuatro segmentos. MODICA (1) ha encontrado también algunos cristales como fragmentados.

No he observado diferencias notables entre los cristales de BARBERIO obtenidos con esperma de individuos robustos y los obtenidos con esperma después de marchas fatigosas, enfermedades ó envenenamientos. Tampoco hemos observado diferencias ni en la forma, ni el número en individuos de diversas edades.

El doctor V. MAJONE, ayudante en el laboratorio del Prof. CORRADO (Universidad de Nápoles) ha estudiado el comportamiento del esperma en presencia del trinitrocresol (2); en efecto sabia, y sin salirnos del campo de la medicina legal podriamos citar algunos ejemplos, que algunas propiedades son comunes á series enteras de compuestos. El trinitrocresol como el ácido pícrico da lugar á la formación de cristales amarillos, refringentes, romboidales ó ovoidales, etc., etc.; sin embargo la sensibilidad es algo menor que la del trinitrofenol, lo cual seria debido á la poca

(1) O. MODICA: Sulla nuova reazione microchimica dello sperma. *Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini*, ano IV, vol. IV, fasc. 12.

(2) V. MAJONE: Sulla reazione microchimica del Trinitrocresolo e di alcuni nitrofenoli con lo sperma. *La Medicina Italiana*, ano V, núm. 8, 1907.

solubilidad del trinitrocresol en el agua. MAJONE ha ensayado también la reacción con los mononitrofenoles (orto, meta y para-nitro) y con un dinitro. Los cristales obtenidos con los primeros se parecen, la mayor parte, á los que suministra el ácido picrico; con el dinitro en varios preparados no pudo obtener cristales.

El doctor C. GALBO <sup>(1)</sup> en una interesan-  
**Auto-movimiento y** te Memoria sobre la reacción que nos occu-  
**multiplicación de** pa ha dado á conocer los estudios de su  
**los cristales de** maestro OTTO VON SCHRÖN, profesor de  
 BARBERIO. anatomía patológica en la Unjversidad de  
 Nápoles, sobre el *auto-movimiento de los*  
*cristales juvenes de* BARBERIO.

El automovimiento de los cristales jóvenes, fenómeno curioso, notabilísimo, fué observado ya por SCHRÖN hace 33 años; es uno de los 8 fenómenos que constituyen la base de su teoría *La Biología Mineral*. En la autogenesis del rombo del bacilo de la tuberculosis y en el cuarto producto de secreción del *bacterium coli* observó que los cristales hijos se separaban de los cristales generadores con movimientos propios. Este curiosísimo fenómeno, cuyo alcance fué entrevisto en seguida por VON SCHRÖN, presentaba sin embargo algunas dificultades para observarlo, pues hay que esperar durante mucho tiempo el momento preciso de la separación; cosa que no sucede, y nosotros no tenemos inconveniente alguno en afirmarlo, pues lo hemos observado con los cristales de BARBERIO.

Los preparados se hacen en gota pendiente, para que las formas cristalinas sean más perfectas; el examen á la luz polarizada.

«Es una danza velocísima — escribe GALBO — lo que se observa en todo el preparado, por lo cual los pequeños cristales sugieren en la mente las luces tremulantes del firmamento en una noche serena de estio. Con una observación paciente y que dura algunas horas, es posible notar como el movimiento de los cristales juvenes no es desordenado y caprichoso, sino que obedece también, como todos los fenómenos de la naturaleza, á leyes esta-

---

<sup>(1)</sup> C. GALBO: Sulla nuova reazione microchimica dello sperma del BARBERIO. *Riforma Medica*, año XII, núm. 44, 1906.

bles é inmutables. Se observan seis especies distintas de auto-movimiento y que VON SCHRÖN ha podido clasificar así:

- «1.º Oscilatorio (semejante al movimiento browniano).
- 2.º Propulsivo (por este movimiento sucede que alguna vez dos cristales quedan durante cierto tiempo unidos y después se separan; podría esto ser un acto fecundador).
- 3.º Retropulsivo.
- 4.º Rotatorio alrededor del eje longitudinal.
- 5.º Rotatorio alrededor de un eje ideal transversal.
- 6.º Delfinoide (movimiento semejante al de los delfines, por el cual el extremo anterior del cristal desciende y se eleva en el liquido de la gota, mientras el extremo posterior describe un movimiento rotativo helicoidal».

Los movimientos se apreciaban todavía, según SCHRÖN, en preparados de más de 13 meses.

Creo que no pueden reducirse los movimientos descritos al browniano (que presentan todas las partículas de menos de una micra, que nadan en un liquido) ni á los movimientos de traslación producidos por corrientes liquidas. En muchos campos del microscopio, pasado algún tiempo de obtenido el preparado, vemos casi todos los cristales ya paralizados, pero sin embargo queda alguno provisto aun de movimientos propios, y se abre camino entre los demas cristales y cruza el campo en varias direcciones. Se puede pues admitir para negarle el auto-movimiento á este cristal la existencia de una corriente liquida *que le mueve á el sólo y cambio constantemente de direccion?* Yo creo que no.

En los cristales de BARBERIO, cuyo auto-movimiento va á terminar, señala VON SCHRÖN dos substancias, una que reacciona en amarillo á la luz polarizada y otra en rosa naranja, mientras el cristal se hace fusiforme. Esta última, poco á poco cambia su reacción en verde esmeralda (*fase de la cristaló célula*): la substancia verde representa el nucleo y la amarilla el lito-plasma (VON SCHRÖN). Poco á poco se divide en 4, en 8, en 16, en 32; estalla y aparecen las pequeñas cristaló-células con un núcleo central, verde á la luz polarizada.

Por esto en muchas de las preparaciones que nosotros conservamos de los cristales de BARBERIO, se ven formas perfectas

cuya estructura íntima parece granulosa: se trata de cristales, en el último estadio de desarrollo, prestos á originar por fragmentación otros muchos.

Nada pues más sugestiva que la segmentación ó división directa descrita de manera tan magistral por el Profesor de la Universidad de Nápoles.

Después de hecha la mezcla del reactivo y el material espermático, obtenida la reacción y si se quiere antes de aplicar el cubreobjetos se procede á la desecación del preparado, para lo qual se expondrá á la temperatura del ambiente, pues si se somete á temperaturas mayores (la de una lámpara de alcohol, por ejemplo), se corre el riesgo de fragmentar ó perder los cristales; además, aparecen los cristales de ácido picrico y picratos bajo la forma de largas tabletas romboidales y agujas sutilísimas con el diámetro longitudinal muchas veces mayor que el transversal; algunas cruzan de un lado á otro el campo microscópico. Estos cristales no son nada característicos y si verdaderos elementos perturbadores.

Una vez desecada la preparación á la temperatura del ambiente se lava rápidamente con agua destilada, que disuelve todos los picratos alcalinos y alcalinos terrosos, quedando sólo los específicos, menos solubles; se seca con papel absorbente y procede al montaje con bálsamo. Se puede, después del rápido lavado en agua, deshidratar con alcohol absoluto, aclarar con xilol y agregar el bálsamo.

La reacción, dice BARBERIO, es extremadamente sensible y basta para obtenerla una pequenísima cantidad de esperma, con tal que se tenga la precaución de no diluirlo demasiado y de agregar de la solución ácida una cantidad no excesiva. Nuestras investigaciones, dirigidas á determinar la sensibilidad de la reacción de una manera más aproximada, demuestran también que la reacción es sensibilísima; hemos obtenido reacción positiva con diluciones de esperma al 1 por 25, al 1 por 100, al 1 por 500 y al 1 por 1.000. Sería supérfluo indicar que con las diluciones extremadas la observación ha de ser mas paciente y recaer principalmente en lá vecindad de las células y

demás elementos figurados del esperma. La cristalización al 1 por 1.000 ha sido todavía relativamente abundante.

La sensibilidad de la reacción ha sido estudiada del modo siguiente: colocamos en el porta-objetos la gota de la dilución de esperma y aplicamos el cubre-objetos. Pasamos á la observación y cuando encontramos algunos elementos agrupados, fijamos con las pinzas la preparación. Con una asa de platino hacemos pasar por capilaridad una pequeña cantidad de solución de ácido picrico y la cristalización sobreviene. No insistiremos sobre la importancia que en la practica pueden tener estos reconocimientos.

MAJONE (1) ha obtenido los cristales con diluciones al 1 por 500, haciendo evaporar una gota en el porta-objetos, lo que equivale á una concentración.

Con el esperma recientemente eyaculado hemos obtenido una reacción neta; los cristales son bastante largos.

El esperma putrefacto, tenido en frascos, después de ocho meses, ha dado á BARBERIO resultados positivos, como el esperma desecado en manchas de tres años de antigüedad. MODICA obtiene la reacción con esperma desecado en manchas de catorce meses, y CEVIDALLI con manchas datantes de tres años y medio. Una mancha de esperma de 10 años de antigüedad, suministró á MAJONE, convenientemente tratada los cristales de BARBERIO; con otra de 16 años los resultados fueron negativos.

Manchas espermáticas de seis años de antigüedad, conservadas en nuestro laboratorio, han dado también la prueba microquímica de BARBERIO; en algun campo microscópico hemos podido reconocer además alguna que otra cabeza de espermatozoide con tracto de cola. La resistencia comparada de la prueba histológica y de la microquímica es diferente, segun los casos: en manchas desecadas, muy antiguas, la prueba microquímica era superior por todos conceptos á la histológica; en infusiones y líquidos espermáticos en estado de putrefacción avanzadísima, esta

---

(1) V. MAJONE: Sulla nuova reazione microchimica dello sperma. *Giornale dell' Assoc. Napol. dei Medici e Naturalisti*, año xv, 1906.

última nos ha dado resultados positivos, y por el contrario, con la microquímica eran algo dudosos y viceversa.

**Influencia de la putrefacción.** Respecto á la putrefacción, según BARBERIO su prueba microquímica es bastante más resistente que la reacción de FLORENCE, tanto que ha obtenido resultados seguramente positivos en casos en los cuales esta última fallaba al intento.

MODICA, con esperma en putrefacción y con moho, cerrado varios días en una probeta de tapón esmerilado, ha obtenido cristales más sutiles, más transparentes y menos coloreados en amarillo. Que la putrefacción puede originar estas variaciones no lo negamos, pero esta acción la ejerce en un periodo avanzadísimo, después de muchos meses. Lo que si nos parece más seguro es que la putrefacción retarda algo la formación de los cristales. Esperma conservado líquido en un frasco durante los meses de mayo, junio, julio y agosto, que no dió en los primeros días de septiembre la reacción de FLORENCE, ensayando en él á mediados del mismo mes la reacción de BARBERIO dió resultados positivos; los cristales eran amarillos y refringentes. Examinamos los preparados dos veces, recién obtenidos y á las veinticuatro horas, habiendo permanecido mientras tanto en la cámara húmeda de campana. Creemos que por la influencia de la putrefacción no se pueden sacar deducciones para determinar de una manera muy aproximada la antigüedad de las manchas.

Cuando el esperma está putrefacto, especialmente en la época de los grandes calores (julio y agosto) recomendamos eficazmente el empleo de las soluciones glicero-alcohólicas de ácido picrico sometidas á una mezcla frigorífica, pues así, oponiéndonos á la acción perturbadora de la putrefacción, hemos obtenido con cantidades pequenísimas de esperma cristales bastante voluminosos y en número extraordinario. Es éste, á nuestro entender, el mejor medio de oponerse á la putrefacción, que si en ocasiones no impide la cristalización, por lo menos pierde ésta en nitidez.

Esperma muy putrefacto, previamente congelado, nos ha dado una cristalización típica. La reacción de FLORENCE en estas condiciones era negativa.

Esperma expuesto en un tubo abierto á la luz solar, no dió

á MAJONE la reacción de BARBERIO después de 53 días, pero ya á los 4 no daba la de FLORENCE; influyeron en este caso no sólo la luz sino la putrefacción y la temperatura.

Esperma en estado de putrefacción *avanzadísima*, conservado durante 10 meses en un pequeño frasco, ha dado la reacción de BARBERIO; los cristales son pequeños, amarillos y refringentes; se ven también formas bastante voluminosas. Un hecho me ha llamado la atención y lo indico por que me parece tener bastante importancia: antes de agregar el reactivo observé en el esperma putrefacto numerosos y largos cristales formados seguramente por la combinación del fosfato de calcio y la base de SCHREINER, la espermina; traté por el ácido picrico y al poco rato observo la formación de los cristales de BARBERIO. Más noto que estos se forman principalmente alrededor y en el interior de los cristales transparentes que se observaban antes de tratar el preparado por reactivo alguno. Esto hecho creo que tiene gran valor, particularmente en lo que se relaciona con la génesis de los cristales de BARBERIO pues parece demostrar que la combinación del fosfato de calcio y la espermina es la materia que suministra los cristales en presencia del ácido picrico.

**Influencia de la temperatura.** La acción del calor dentro de ciertos límites, no perjudica la reacción. BARBERIO ha obtenido reacción positiva con esperma liquido y desecado en telas, sometido á una temperatura de 100° durante varias horas. A temperaturas más elevadas el comportamiento es distinto en los dos casos. Con el esperma liquido, sometido á 110° por una hora, no obtuvo la reacción; á 132°, bastaron diez minutos; á 136—146, bastaron cinco. El esperma desecado en manchas puede tolerar por una hora la temperatura de 190°, sin pérdida de la reacción; pero sometido á temperaturas superiores reacciona peor, y á 200°, después de pocos minutos, no se obtiene la cristalización.

Esperma diluido en alcohol al tercio, sometido á un temperatura de 190°, nos ha dado reacción positiva.

Un calentamiento á 100° favorece, según BARBERIO, la reacción, en el sentido de que los cristales que se forman son más bellos y mejor conformados. Los preparados mejores, los que ha utilizado para determinar los caracteres morfológicos y ópticos,



los ha obtenido con manchas expuestas por una hora á 130°, en estufa á seco.

**Influencia de algunas sustancias químicas.**

La reacción se verifica lo mismo en medio ácido que en medio alcalino, pero ni la acidez ni la alcalinidad han de traspasar ciertos límites. Se obtiene la reacción con la solución picrocitríca de **ESBACH** y con soluciones de picratos, por ejemplo el de amoniaco. Entre todas, y con razón, **BARBERIO** prefiere las soluciones de ácido picrico, pues sirviéndose de la otras se corre el peligro de que el exceso de reactivo disuelva los cristales ya formados.

**CEVIDALLI** ha probado la acción de algunas sustancias sobre el esperma, y ha visto que el esperma tratado largo tiempo con alcohol metílico, alcohol etílico, éter sulfurico, toluol, etc., no pierde la propiedad de dar después la reacción. Mezclando el esperma recientemente eyaculado con el alcohol ordinario y ensayando la reacción á los 25 días, hemos obtenido resultados positivos; los cristales son fuertemente amarillentos, numerosos y de gran tamaño; se ven algunos divididos en dos, tres y hasta cuatro fragmentos. A los 90 y 160 días la reacción es todavía positiva, pero menos neta; aparecen algunos cristales en manojos. El alcohol de muchos grados no tiene las citadas ventajas.

Mezclando el semen con el amoniaco, la reacción ha sido positiva á los 60 días—El ácido acético y el sexquioxido de hierro hidratado, mezclado al esperma, no impiden, á los 60 días, una cristalización neta.

Tratando el esperma desecado con cloroformo, agregando después una gota de la solución picrica, hemos obtenido, casi instantáneamente, una cristalización copiosísima, verdaderamente extraordinaria. El éter sulfúrico favorece también la reacción.

**CEVIDALLI** ha sabido asociar la prueba microquímica de **BARBERIO** con la de **FLORENCE**: obtenida la reacción con el ácido picrico se pueden obtener los cristales de **FLORENCE** agregando una gota de reactivo yodoyodurado; merece este resultado la máxima atención porque es posible obtener sucesivamente de una cantidad pequenísima de material, tanto los cristales de **BARBERIO** como los de **FLORENCE**. Hemos podido confirmar este importante hecho revelado por las experiencias de **CEVIDALLI**; además sometiendo el

producto de la maceración de una mancha á la técnica de FLORENCE, obtenidos los cristales, desecado el preparado y tratando después por una gota de cloroformo y otra de solución picrica, hemos provocado la cristalización de BARBERIO.

MAJONE, con esta segunda experiencia y no haciendo intervenir el cloroformo, obtuvo resultados negativos.

Según resulta de nuestros reconocimientos, los primeros que se han hecho en este sentido, los cristales, una vez formados, son bastante fijos pero resisten poco á la acción de ciertos reactivos, sin que esto, por otra parte, disminuya el valor de la prueba. Son insolubles en alcohol, éter, cloroformo, xilol, esencia de trementina, etc., que por esto pueden utilizarse para aclarar los preparados. Los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico los ennegrecen, porfirizan y licúan. La sosa, potasa, el agua de cal, de barita, etc., los disuelven también. Los ácidos tártrico, tánico y fénico no ejercen sobre ellos acción alguna.

Manchas lavadas repetidamente con agua fría y caliente, con agua jabonosa, con lejía ó con hipoclorito de calcio, dieron en la mayoría de los casos, resultados positivos.

La presencia de materias colorantes hace variar algo el color de los cristales, pero no impide la reacción.

Respecto á la especificidad de la reacción, dice BARBERIO que cuantas sustancias ha examinado, comenzando por aquellas que más fácilmente podrían confundirse con el esperma (mucus vaginal, mucus nasal, expectorados, etc.), ninguna ha dado lugar á la formación de cristales parangonables á los específicos del liquido seminal. CEVIDALLI, cuya Memoria deberá ser consultada por todo el que, interesándose por esta prueba, desee hacer estudios experimentales, no ha obtenido tampoco la reacción con el mucus vaginal, mucus de las vías aéreas, expectorados, ni con el jugo del hígado, del cerebro, del bazo y del riñón frescos, ó en varios grados de putrefacción, ó sometidos á la autólisis aseptica. GALBO ha llegado á resultados análogos. Tampoco obtiene CEVIDALLI la reacción con el jugo de algunos vegetales, que dan, por el contrario, la reacción de FLORENCE.

MAJONE obtiene la reacción de BARBERIO, pero dudosa, (pues

se favorece la cristalización con la evaporización del reactivo), con el jugo de pulmón, hígado y bazo.

A nosotros nos han suministrado también resultados negativos, en estado fresco y en putrefacción avanzada, el cerebro, médula espinal, hígado, riñón, bazo, pulmones, páncreas, hipófisis, glándula pineal, glándulas salivares, capsulas suprarenales, médula ósea, humor vítreo y acuoso, mucus nasal, vaginal y uterino, ganglios linfáticos, bilis, sangre, sudor líquido de hidrocele, pus, flujos gonorreicos, yema y clara de huevo y algunos jugos vegetales.

Mezclando sangre con esperma (á partes iguales ó mayor cantidad de aquella), hemos obtenido la reacción de BARBERIO; la observación ha de ser bastante detenida. Las mezclas de orina y esperma, en la misma proporción, nos han dado resultados positivos. Estos y otros muchos hechos notados en el curso de nuestros trabajos, demuestran la bondad de la prueba preconizada por BARBERIO.

Con la saliva, ya fresca, ya desecada ó concentrada por el calor, hemos observado, merced á la acción del ácido picrico, algunos cristales (formas embrionarias) fáciles de diferenciar de las que origina el esperma.

Algunos jugos vegetales, como el de naranja, dan, en contacto con el ácido picrico, cristales que por sus caracteres morfológicos, ópticos y químicos diferenciamos de los de BARBERIO. Las formas cristalinas son muy diferentes y el calor las deforma y hace desaparecer rápidamente; resisten bastante bien la acción de los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico. Con el jugo de haba hemos obtenido, y conservamos las preparaciones, por la acción de la solución picrica, cristales algo parecidos á los que da el esperma; pero la cristalización es más lenta y la distinción fácil de establecer.

Hemos llegado á la parte más importante de nuestro estudio. Ya se ha podido observar, por lo escrito anteriormente, que la reacción de BARBERIO es mucho más específica que la de FLORENCE; teníamos en aquélla muchas esperanzas y en una de nuestras anteriores publicaciones la augurábamos un brillante porvenir en la ciencia. Y en efecto nuestras previsiones se han visto

confirmadas; su aplicación trasciende no sólo á la identificación del esperma sino tambien á otros problemas de la fisiología y la medicina legal.

Los cristales de BARBERIO, ¿son la combinación de un principio orgánico particular del esperma con el ácido picrico? ¿Se trata simplemente de la combinación de una base inorgánica ó de un producto de descomposición del esperma con dicho ácido? Finalmente, ¿cuál es entre los órganos genitales el que produce la materia capaz de suministrar los cristales?

Empecemos por la hipótesis más sencilla, que los cristales de BARBERIO sean simples cristales de ácido picrico. Hace observar muy justamente el doctor BARBERIO que la formación de cristales de ácido picrico, nada más mezclar una solución de este ácido con un líquido acuoso y rico de bases con las cuales puede entrar fácilmente en combinación, no es un hecho conciliable con las leyes de la química. Por otra parte, aun suponiendo que se agregue ácido en exceso, como éste permanece en solución no precipita; la reacción es casi instantánea, no pudiéndose sospechar en concentración alguna por evaporación de reactivo, especialmente si se emplea la mezcla glicero-alcohólica de CEVIDALLI. Hay grandes diferencias entre los simples cristales de ácido picrico y los específicos del esperma, especialmente en la longitud, manera de agruparse, en el color y en las propiedades químicas. Los cristales de BARBERIO son más amarillos. La bencina y el xilol disuelven, á la temperatura ordinaria, los cristales de ácido picrico (un 8-10 por 100 y un 14 por 100 respectivamente, FRITZSCH) (1). BARBERIO ha demostrado, y nosotros lo hemos observado muchísimas veces, que la bencina y el xilol son los peores disolventes de los cristales de esperma.

En los picratos de sodio y calcio no hay que pensar, pues son muy solubles en el agua; el primero en 14-15 partes á 15° y el segundo en un volumen doble á la temperatura de 20° (BARBERIO). Tampoco en el picrato de amonio; SLOWTZOFF (2) y LIEBERMANN (3) han demostrado que el amoniaco no es un componente

---

(1) EHRlich, KRAUSE, etc.: *Encyklopädie d. Mikr. Technik*, pág. 1.106. Urban u. Schwarzenberg, 1903.

(2) SLOWTZOFF: *Zeitschr. f. Phys. Chemie*, xxxv, 398, 1902.

(3) LIEBERMANN: *Zeitschr. f. Phys. Chemie*, xiii, 252.

ordinario del esperma, sino que se forma á consecuencia de la putrefacción. Ahora bien, el esperma, reacciona con el ácido picrico, dice BARBERIO, aun después de pocos minutos de la eyaculación, cuando el reactivo de NESSLER, muy sensible para las sales de amonio, no nos revela indicios. «Pero dado que el esperma contuviera el amoniaco ú otros sales amoniacales, el ácido picrico no podria precipitar en solución acuosa diluida, siendo el picrato de amonio soluble en el agua. En efecto, si una solución diluida de amoniaco se la agrega una solución de ácido picrico, no se forma precipitado alguno y el liquido conserva su limpidez.» (BARBERIO).

Las sales de potasio, que forman parte del esperma, precipitan por la acción del ácido picrico; sin embargo, los cristales de picrato de potasio, aciculares, presentan una dirección de extinción, que forma un ángulo de 38° con el eje del prisma (HAUSHOFER) <sup>(1)</sup>, lo cual les diferencia de los cristales de BARBERIO, cuyas direcciones de extinción, son, como ya hemos anotado, paralelas á las diagonales del rombo. Una parte de picrato de potasio se disuelve, segun POST y MEHRTENS <sup>(2)</sup>, en 228'17 partes de agua á 15°. BARBERIO, calcinando esperma en un porta-objetos, tratando el residuo con una gota de agua, residuo que debe contener todas las bases inorgánicas, y agregando otra de solución de ácido picrico, ha obtenido resultados negativos. Esta prueba vale también para las sales de sodio, calcio y magnesio, que también deben encontrarse en las cenizas y que entran en la composición del esperma.

La substancia que suministra los cristales no es tampoco ni la mucina ni una albúmina coagulable por el calor, pues éstas no dan con el ácido picrico precipitados cristalinos. Nuestros reconocimientos descartan también á la substancia albominoidea impropriamente llamada *espermatina*. Hemos tratado el esperma por el ácido acético que la disuelve, y después de filtrado hemos agregado ferrocianuro de potasio que la precipita; á continuación, ensayando con el ácido picrico, se obtiene el precipitado cristalino característico, facil de diferenciar del formado anteriormente de naturaleza granulosa.

(Se continuará).

(1) HAUSHOFER: Mikroskopische Reactionen. Braunschweig, 1889.

(2) POST und MEHRTENS: Berichte, VIII, 552.

## Os oxydos do hydrogenio sulfurado

PELO

Dr. José de Seixas Palma

Dr. em philosophia pela Universidade de Freiburg, em Breisgau (Baden)

(Concluido de pag. 354—3.º anno)

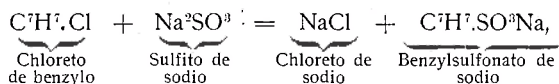
Considerando-se o acido sulfurico  $H^2SO^4$  e o hypothetico sulfuroso  $H^2SO^3$  como oxydos do hydrogenio sulfurado  $H^2S$ , deveremos, debaixo d'este ponto de vista, contar com a possibilidade da existencia dos acidos  $H^2SO^2$  e  $H^2SO$ .

O acido sulfuroso  $H^2SO^3$  é a substancia mãe dos acidos sulfonicos  $R.SO^3H$ .

Derivados do *acido hypothetico sulfoxylico* (1)  $H^2SO^2$  não são até hoje conhecidos, mas sim combinações complicadas com o nome de *hydrosulfitos*  $M^2S^2O^4$ , e na chimica organica os *acidos sulfinicos*  $R.SO^2H$ , as *sulfonas*  $R.SO^2.R$  e suas combinações com os aldehydos e as acetonas (2).

O *hydrato d' enxofre*  $H^2SO$  (como nós lhes chamamos) é considerado, por hypothese, a substancia mãe dos *sulfoxydos*  $R.SO.R$ .

Visto termos observado que o chloreto de benzylo e o sulfito de sodio em solução no hydrato de sodio davam quantitativamente benzylsulfonato de sodio (3):



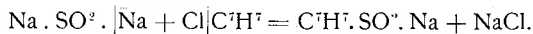
empregamos sempre o chloreto de benzylo em presença d'alcali como reagente dos oxydos do hydrogenio sulfurado, inferiores ao acido sulfuroso.

Segundo esta theoria, devia, por uma reacção analoga, o acido sulfoxylico dar o sal de sodio do acido sulfinico:

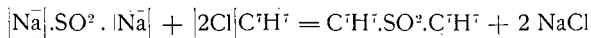
(1) BERNTHSEN, in *Berichte*, etc., t. 38, p. 1048 (1905).

(2) *Berichte*, etc., t. 38, p. 1069 e 2290 (1905); *Zeitschr. f. Farben-und Textil-Chemie*, t. 4, p. 192. D. R. P. Kl. 120, n.º 163875.

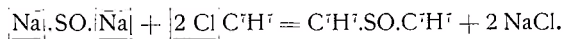
(3) Veja-se nosso trabalho anterior.



ou uma sulfona:

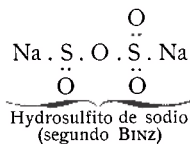


assim como tambem o hydrato de enxofre  $\text{H}^2\text{SO}$  se deveria transformar com o chloreto de benzylo em sulfoxydo:



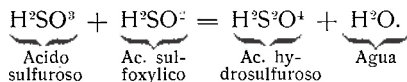
### Hydrosulfito de sodio

BINZ <sup>(1)</sup> assignou ao hydrosulfito de sodio a formula de constituição seguinte:

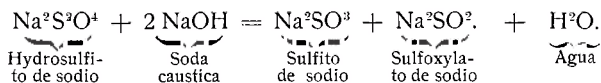


visto o hydrosulfito dar com o sulfato dimethylico a dimethylsulfona <sup>(2)</sup>.

REINKING, DEHNEL e LABHARDT <sup>(3)</sup> interpretam o acido hydrosulfuroso como um anhydrido dos acidos sulfuroso e sulfoxylico:



O hydrosulfito de sodio deveria, então, com o hydrato de sodio á temperatura d'ebulição, decompôr-se em sulfito de sodio e sulfoxyfato de sodio:



<sup>(1)</sup> *Zeitschr. f. Farben-u. Textil-Chemie*, t. 4, p. 161.

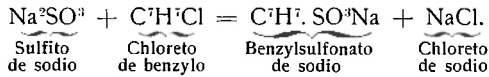
<sup>(2)</sup> *Berichte*, etc., t. 37, p. 3549 (1904) e t. 38, p. 1075 (1905).

<sup>(3)</sup> *Berichte*, etc., t. 38, p. 1069.

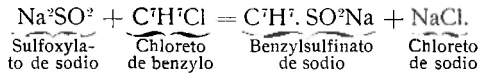


E cada um d'estes dois saes poderia ser identificado, segundo o nosso processo, por ligação ao radical benzylico.

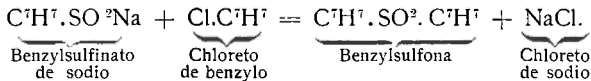
O sulfito de sodio daria como o chloreto de benzylo o benzylsulfonato de sodio:



e por outro lado o sulfoxylato de sodio formado deveria dar, por uma reacção analoga, o benzylsulfinato de sodio:



Este sal, porém, não póde existir em presença do chloreto de benzylo, de maneira que, á medida que se fórma, vae-se transformando, pela presença do restante chloreto de benzylo, em benzylsulfona:



As experiencias encetadas n'este sentido com o hydrosulfito de sodio, generosamente cedido pela *Badische-Anilin und Soda-Fabrik*, confirmam esta hypothese.

*Experiencia* : Ferveram-se durante duas horas em balão munido de refrigerante de reflexo 10 g. de hydrosulfito de sodio, dissolvido em 30 cc. d'uma solução aquosa de hydrato de sodio a 30 %, com 20 g. de chloreto de benzylo e um pouco de pó de zinco. Os productos resultantes d'esta reacção foram tratados com o vapor d'agua, e por esta fórma destillam o alcool benzylico e o chloreto de benzylo em excesso.

Por agitação da solução aquosa restante com ether foi isolada a benzylsulfona, com o ponto de fusão 150°.

Analyse da benzylsulfona  $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{SO}^2$

Materia . . . . .	0,1726 g.
Sulfato de bario . . . . .	0,1660 »

D'onde:

	Calculado :	Achado :
Enxofre % . . . . .	<u>13,00</u>	<u>13,21</u>

Em seguida evaporou-se a solução aquosa até á seccura e tratou-se o residuo com o alcool fervente, que dissolve o benzylsulfonato de sodio, do qual este se obtem por crystallisação no estado de pureza.

Analyse do benzylsulfonato  $C^7H^7.SO^2Na$

Materia . . . . .	0,1896 g.
Sulfato de sodio . . . . .	0,0682 »

	Calculado :	Achado :
Sodio % . . . . .	<u>11,85</u>	<u>11,60</u>

Para identificar mais precisamente ainda este sal, transformá-mol-o em chloreto benzylsulfonico, P. F. = 92°, triturando-o com o pentachloreto de phosphoro, segundo as indicações de PECHEMANN.

Por esta analyse do hydrosulfito ficou bem explicito que a sua solução a quente se comporta como uma mistura de sulfito de sodio com o sal de sodio do acido sulfoxylico, visto termos obtido o sal de acido sulfonico (derivado do acido sulfuroso) e a benzylsulfona (derivada da acido sulfoxylico).

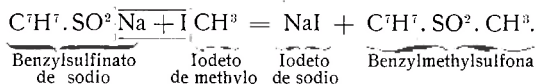
Talvez esta reacção possa ainda a vir a ser d'importancia prática para a determinação do poder reductor do hydrosulfito, o qual se póde avaliar pela quantidade do benzylsulfona obtida.

Temos que admittir, como já dissemos, que pela reacção do chloreto de benzylo sobre o sulfoxyllato de sodio se fórma pñimeiramente o acido benzylsulfínico, e que este com o excesso de chloreto de benzylo dá a benzylsulfona.

Para confirmar esta hypothese, procurou-se ainda, por todos os artificios, suspender a reacção até á formação do acido benzylsulfínico, o que se conseguiu agitando a frio os reagentes indicados pela fórma seguinte :

4 g. de hydrosulfito de sodio dissolvidos em 10 c<sup>3</sup> de hydrato de sodio a 50 % foram agitados 10 h. a frio com 2 g. de chlo-

reto de benzylo. Após este tempo isolou-se da mistura o chloreto de benzylo restante e alguma sulfona já formada por meio do ether, operação que se repetiu algumas vezes. Na solução aquosa deveria ficar o benzylsulfinato de sodio, que seria facil d'identificar pela sua transformação em benzylmethylsulfona:



Para este fim, aqueceu-se a solução aquosa até que o ether n'ella dissolvido se evaporasse completamente, e ferveu-se com o iodeto de methylo durante 4 h. em balão munido de refrigerante de refluxo. D'esta mistura isolou-se a benzylmethylsulfona, P. F. = 127°, agitando-a com ether.

A sulfona assim obtida é muito pouca; porém, repetindo-se a experiencia muitas vezes, consegue-se reunir uma porção sufficiente para uma analyse. Trabalhar com maiores quantidades de material é desnecessario, pois o rendimento não augmenta por isso.

Analyse da benzylmethylsulfona C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>SO<sup>2</sup>

Materia. . . . .	0,1018 g.
Anhydrido carbonico. . . . .	0,2114 »
Agua . . . . .	0,0531 »

	Calculado	Achado
Carbono %.	56,50	56,63
Hydrogenio %.	5,86	5,82

O haver-se formado benzylmethylsulfona n'estas circumstancias é uma prova evidente para se admittir a formação do acido benzylsulfínico, pela acção da soda caustica sobre o hydrosulfito de sodio em presença do chloreto de benzylo. Este desdobramento do hydrosulfito de sodio nos dois citados saes póde servir como demonstração da formula que BINZ lhe attribuiu.

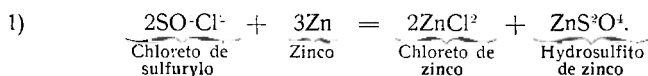
Por este modo adquirimos ainda mais o conhecimento de que o acido sulfuroso não só é a substancia mãe do acido sulfínico, como tambem do acido sulfonico e das sulfonas.

*Acido sulfoxylico H<sup>2</sup>SO<sup>2</sup>*

O acido sulfoxylico era só conhecido como componente na formula dos hydrosulfitos e em combinação com aldehydos (Rongalite, etc.).

Visto este acido e seus saes não terem sido ainda preparados, tentámol-o nós, fazendo actuar o zinco sobre o chloreto do sulfurylo.

Esta reacção podia dar-se em dois sentidos:



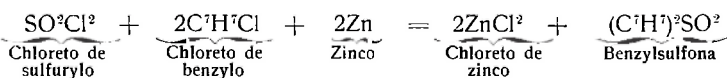
ou :



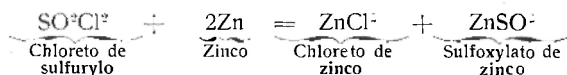
Os productos da reacção do zinco sobre o chloreto de sulfurylo seriam faceis d'identificar, usando mais uma vez do chloreto de benzylo em presença dos alcalis.

Decorrendo a reacção no 1.<sup>o</sup> sentido, quer dizer, sendo o hydrosulfito de zinco o producto final, deveria então por combinação com o chloreto de benzylo e hydrato de sodio formar-se ao mesmo tempo a benzylsulfona e o acido benzylsulfo-nico; ao passo que os productos da 2.<sup>a</sup> equação dar-nos-hiam, por equal tratamento, apenas benzylsulfona, devida á presença do sulfoxy lato de zinco ZnSO<sup>2</sup>.

Esta demonstração não se poderia *à priori* considerar valiosa, sem primeiro pôr de parte a possibilidade d'uma reacção entre o chloreto de sulfurylo, o chloreto de benzylo e o zinco, formando-se benzylsulfona:



Na realidade, o chloreto de sulfurylo reage com o pó de zinco em solução etherea, completamente secca, só no sentido da seguinte equação:



Ambos os saes de zinco formados são soluveis no ether, e podem, por isso, por filtração separarem-se do pó de zinco, evitando assim que á presença d'este se attribuisse a reacção entre o sulfoxy lato de zinco e o chloreto de benzylo.

*Experiencia:* Dissolvem-se 14 g. de chloreto de sulfurylo em ether absoluto; trata-se esta solução abaixo de 0°, e pouco e pouco, por 15 g. de pó de zinco. A solução etherea aquece por si e parece prudente arrefecel-a, por isso, de cada vez que se lhe junta o zinco. Decorrida a reacção, filtra-se o ether, e mistura-se a este 40 c<sup>3</sup> d'alcool a 50 %, ferve-se por meia hora, pelo que a maior parte do ether se evolve. Junta-se-lhe depois 10 c<sup>3</sup> de hydrato de sodio a 10 % e 25 de chloreto de benzylo, e ferve-se a mistura durante uma hora em balão munido de refrigerante de refluxo, para transformar o sal do acido sulfoxylico em sulfona. Os productos são tratados pelo vapor d'agua, para os separar do excesso de chloreto de benzylo. No residuo precipita a benzylsulfona, que filtrada se obtem facilmente crystallisada do seu soluto no alcool a 50 °, com o P. F.=150°.

Analyse do benzylsulfona C<sup>14</sup>H<sup>11</sup>SO<sup>2</sup>

Materia. . . . .	0,2031 g.
Anhydrido carbonico. . . . .	0,5065 »
Agua . . . . .	0,1074 »

D'onde:

	Calculado	Achado
Carbono % . . . . .	68,29	68,01
Hydrogenio % . . . . .	5,69	5,91

Podia ser que na solução aquosa se tivesse formado o benzylsulfonato de sodio; por isso neutralisou-se esta com o acido chlorhydrico e evaporou-se á secura; tratamos os saes seccos pelo alcool a quente, sem que n'este se dissolvesse substancia alguma.

É forçoso, pois, admittir que o sulfoxy lato de zinco é soluvel

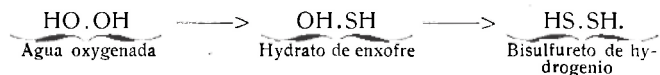
no ether, para se conseguir uma tal synthese, como a acima descrita. Ao hydrosulfito de zinco não se poderia attribuir uma tal reacção, pois este não poderia estar dissolvido no ether; e sendo soluvel deveriamos ter encontrado, ao lado da benzylsulfona, o acido benzylsulfonico.

Em face d'isto, tentámos isolar o sulfoxylato de zinco e estudá-lo no estado solido; mas este decompõe-se mesmo no vacuo, quando se evapora o ether, deixando como residuo uma massa de consistencia xaroposa, muito rica em chloreto de zinco, o qual com o chloreto de benzylo e soda caustica já não dá sulfona.

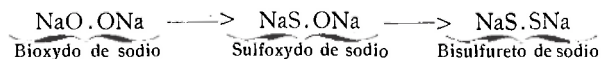
A solução etherea do sulfoxylato de zinco reduz o anil com energia.

*O hydrato d'enxofre* (hypothetico)  $\text{SOH}^2$  e o *sulfoxydo de sodio* (hypothetico)  $\text{SONa}^2$ .

O hydrato de enxofre hypothetico  $\text{SOH}^2$  é a substancia mãe dos *sulfoxydos*  $\text{R.SO.R}$  (sulfoxydo de benzylo  $\text{C}^7\text{H}^7.\text{SO.C}^7\text{H}^7$ ) e dos productos intermediarios ou *sulphydroxydos*  $\text{R.SOH}$  (sulphydroxydo de benzylo  $\text{C}^7\text{H}^7.\text{SOH}$ ), o qual foi descripto na nossa nota anterior (1). Esta substancia é um producto intermedio, entre a agua oxygenada e o bisulfureto de hydrogenio:



Por analogia deveria corresponder ao hydrato de enxofre uma combinação de sodio, á semelhança dos derivados sodicos da agua oxygenada e do bisulfureto d'hydrogenio, a que se chamaria *sulfoxydo de sodio*.



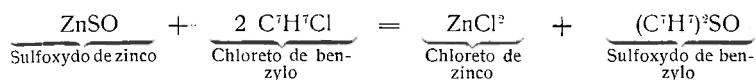
1). Foram feitas diferentes experiencias para conseguir o hydrato de enxofre, baseando-se a 1.<sup>a</sup> no feliz exito da reacção en-

(1) Veja-se esta *Revista*, este vol., n.º 8, p. 351.

tre o chloreto de sulfurilo e o zinco. Por isso, experimentámos agora atacar o chloreto de thionilo pelo zinco, com o qual deveria reagir da fórma seguinte:

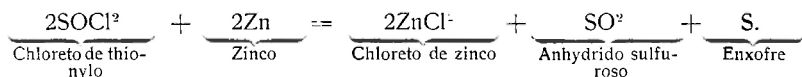


Um tal composto deveria fornecer com o chloreto de benzylo o sulfoxydo de benzylo:



Obtido o sulfoxydo de benzylo por esta fórma, ficaria então demonstrada a presença do composto ZnSO, e, por conseguinte, do hydrato d' enxofre.

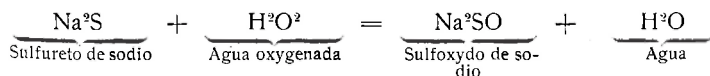
Em verdade, o zinco reage sobre o chloreto de thionilo de uma maneira muito diversa, que podemos representar pela equação seguinte:



Fervendo o chloreto de benzylo com os productos obtidos, não se produziu nenhum sulfoxydo de benzylo.

Quando se junta zinco em pó á mistura de chloreto de thionilo e de chloreto de benzylo, o sentido da reacção permanece ainda o mesmo.

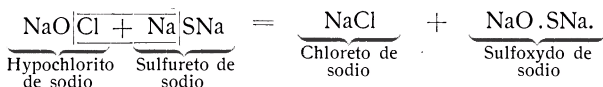
2). Theoricamente poder-se-hia admitir que a agua oxygenada oxydasse o sulfureto de sodio, dando hydrato d' enxofre:



A reacção que se produz é, porém, muito complicada, e não dá nenhum sulfoxydo de sodio Na<sup>2</sup>SO, mas sim mercaptan, sulfureto de benzylo e bisulfureto de benzylo.

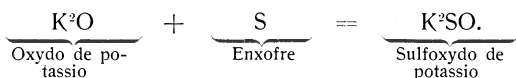


3). Pensámos ainda na possibilidade do hypochlorito de sodio dar com sulfureto de sodio o corpo desejado:

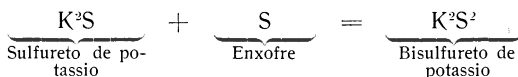


O resultado obtido, em tal caso, é bastante differente do que era de esperar. O hypochlorito de sodio oxyda, sem duvida, uma parte do sulfureto até ao estado de sulfato; mas a maior parte do sulfureto fica intacto, pois esta mistura dá com o chloreto de benzylo sómente sulfureto de benzylo.

4). Por ultimo, experimentou-se adicionar enxofre a um oxydo alcalino:



Esta reacção é semelhante á que se passa entre o sulfureto alcalino e enxofre, dando bisulfureto:



Uma tal addição poder-se-hia obter dissolvendo enxofre no hydrato de potassio:



Como, naturalmente, este composto deveria ser muito instavel, fez-se decorrer a reacção em presença do chloreto de benzylo, para que este ultimo se ligasse ao sulfoxydo de potassio á medida que se formava, dando o sulfoxydo de benzylo e chloreto de potassio.

*Experiencia*: Dissolvemos 23 g. de potassa caustica na menor quantidade d'agua possivel, juntámos-lhe 300 c<sup>3</sup> d'alcool absoluto e filtrámos a mistura por amianto. O filtratum foi misturado

em um frasco com 25 g. de chloreto de benzylo. Esta solução foi tratada a frio com flor d' enxofre a pouco e pouco, agitando de quando em quando o liquido. O conteudo foi agitado em apparelho mechanico por dois dias. O soluto, que a pouco e pouco se corou de vermelho, apresenta por fim uma côr vermelho-escura, e deposita no fundo do frasco uma substancia branca de fórma crystalina. Filtrado o liquido por amianto, tratámos o residuo com agua, dissolvendo-se então uma parte d'elle na agua; e pela analyse d'esta solução, reconhecemos haver n'ella o chloreto de potassio, revelado pelo nitrato de prata, e o hyposulfito de potassio, reconhecido pelo precipitado caracteristico d' enxofre que deu quanto foi tratado pelo acido chlorhydrico. O residuo que ficou sobre o amianto era organico, e, crystallisado da sua solução no alcool a 50 %, deu bisulfureto de benzylo, P. F. = 72°. Não se encontrou sulfoxydo de benzylo.

O principal producto da reacção encontrava-se dissolvido no alcali, e era representado por acidos organicos. Após diferentes experiencias, conseguimos descobrir que os acidos que tinhamos presentes eram o acido thiobenzoico  $C^6H^5.COSH$  e o acido benzoico  $C^6H^5.COOH$ .

O acido thiobenzoico oxyda-se facilmente por meio do ferricyaneto de potassio, dando bisulfureto de benzoylo:



Por esta reacção estaria determinado o acido thiolbenzoico.

Tratando o soluto alcalino com o ferricyaneto de potassio turva-se a solução; e d'esta extrahе o ether o precipitado, que, depois de crystallisado repetidas vezes do soluto no sulfureto de carbono, perde a pouco e pouco a côr verde que tinha e fica finalmente de côr levemente rosea; funde a 128°, que é o ponto de fusão que ENGELHARDT encontrou para o bisulfureto de benzoylo.

Analyse do bisulfureto de benzoylo  $(C^6H^5O)^2S^2$

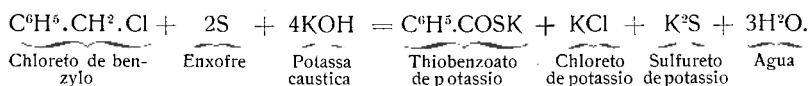
Materia. . . . .	0,1325 g.
Sulfato de bario . . . . .	0,2267 »

D'onde :

	Calculado :	Achado :
Enxofre % . . . . .	23,35	23,49

O filtrado alcalino do bisulfureto de benzylo acidulado dá o acido benzoico, P. F. = 121°.

Não se produz, pois, pela acção do enxofre sobre o alcali e o chloreto de benzylo nenhum sulfoxydo de benzoylo, mas apenas bisulfureto de benzoylo, acido thiobenzoico e algum acido benzoico. Por isso, actua a solução do enxofre nos alcalis como um forte oxydante, cuja acção sobre o chloreto de benzylo se poderia mais ou menos exprimir na equação seguinte:



Qual seja a causa d'esta oxydção, se o soluto do enxofre no alcali, ou o composto KO.SK, que se póde suppor se forme transitoriamente como producto intermedio, não é possivel avaliar pelas experiencias anteriores.

No entanto, SANDMEYER <sup>(1)</sup> observou já algumas vezes o poder oxydante da solução do enxofre nos alcalis.

#### Conclusões finaes

Eis aqui uma tabella que apresenta os diferentes graus de oxydção do hydrogenio sulfurado. Inscrevem-se por baixo uns dos outros os derivados, segundo a valencia do seu enxofre; por tautomeria poderão transformar-se os derivados correspondentes do enxofre bi-tetra- e hexavalentes uns nos outros:

---

<sup>(1)</sup> FRIEDLÄNDER, *Ber. über die Fortschr. der Theerfarbenfabr.*, Bd. IV, p. 136.

## DERIVADOS DO

Enxofre bivalente	Enxofre tetravalente	Enxofre hexavalente
$\left. \begin{array}{l} \text{HO.SH} \\ \text{NaO.SNa} \end{array} \right\} \text{(desconhecidos)}$	$\text{H:S:O}$ Sulfoxydos	—
$\text{HO.S.OH}$ (desconhecido)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H.S} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ Acido sulfinico; hydrosulfitos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}^2=\text{S} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$ Sulfonas
—	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{S:O} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$ Acido sulfuroso	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H.S} \\ // \\ \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$ Acidos sulfonicos
—	—	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$

Pela inspecção d'esta tabella vê-se:

1.º que todos os derivados hexavalentes do enxofre (embora contenham dois, tres ou quatro atomos d'oxygenio) são substancias indifferentes, e não possuem nem poder reductor nem oxydante.

2.º que todos os derivados do enxofre tetravalente (qualquer que seja o numero de atomos de oxygenio que encerram) são bons reductores.

Talvez seja possivel admittir que os derivados do enxofre bivalente (como o sulfoxydo de sodio NaSO hypothetico) por analogia com o peroxydo de sodio, sejam oxydantes. Se assim fôr, explica-se que a preparação do sulfoxydo de sodio não se possa

realisar, pois que interpretando esta combinaçāo nas suas duas fōrmas tautomeras, seria n'uma um oxydante NaO.SNa e na outra um reductor Na<sup>2</sup>S:O: sāo duas substancias incompativeis uma com a outra.

Os dois artigos do snr. DR. SEIXAS PALMA, nosso patricio, natural de Lisboa, sāo o extracto do trabalho apresentado sob o titulo—*Geschwefelte Benzyl-derivate. Die Oxyde des Schwefelwasserstoffes*, Freiburg, in Br. 1906; op. in-8.º de 56 p.—como dissertaçāo inaugural para obter o grau de doutor em philosophia na—Albert-Ludwigs—Universitat, de Freiburg, em Breisgau. Ao auctor agradecemos a sua preciosa collaboraçāo.

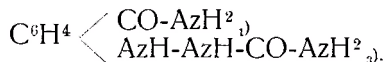
## A cryogenina e a sua eliminaçāo pela urina

PELO

Prof. Alberto d'Aguiar

(TRABALHO DO LABORATORIO DO AUCTOR)

A *cryogenina*, introduzida na therapeutica por A. LUMIÈRE (1), é uma semicarbazida aromatica a *m*-benzamino-semicarbazida



Como todas as semicarbazidas aromaticas, de formula geral RAzH-AzH-CO-AzH<sup>2</sup>, em que R é um radical aromatico monovalente, a *cryogenina* (R é aqui representado pelo radical amino-benzoico C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>-CO-AzH<sup>2</sup>) possui acçāo antipyretica franca constituindo entre as varias semicarbazidas ensaiadas por LUMIÈRE e CHEVROTIER, e entre ellas as *phenyl-*, *bromophenyl-*, *methoxyphenyl-*, *ethoxyphenyl-semicarbazidas*, a d'effeitos mais rapidos e seguros e a de menor acçāo toxica inherente aos de-

(1) A. L. LUMIÈRE et CHEVROTIER, Ac. des sc., 21 de julho de 1902.

rivados da hydrazina, facto que poderá ter a sua explicação na existencia dos dois grupos carbamicos CO-AzH<sup>2</sup> (?).

A cryogenina é um pó crystallino, branco, pouco solúvel na agua a frio, mais solúvel a quente (em 50 partes d'agua a 20°), solúvel em 20 partes de glicerina, muito solúvel no alcool; é levemente amarga e quasi inodora.

A sua reacção mais sensível é a do acido phosphotungstico que produz mesmo em soluções muito diluidas de cryogenina uma intensa coloração azul.

É dada na dose de 20 centigrammas a 1,5 grammas, ordinariamente em *cachets*, e d'uma só vez, produzindo uma desfervescencia rapida de 1° a 2° que attinge o seu maximo passadas duas horas e persiste até ao dia seguinte sem effeitos toxicos apreciaveis, nem affecções secundarias sobre o systema nervoso e aparelho digestivo,

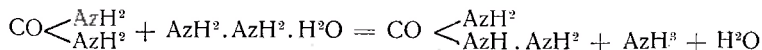
Tem sido especialmente empregada, graças aos trabalhos de DUMAREST, QUINSON et BAYLE na febre tuberculosa, convindo porém em todos os estados febris (grippe, rheumatismo agudo, infecção streptococcica, etc.), em que se deseje obter uma baixa rapida da temperatura, ou quando o combate da febre tenha de ser demorado.

Suppõem alguns auctores que os seus effeitos antithermicos sejam devidos a uma acção de presença, não só porque actua immediatamente, mas tambem porque uma vez obtida a desfervescencia thermica ella mantem-se com doses minimas de cryogenina.

Sobre a sua eliminação, ainda mal estudada, diz-se que se effectua rapidamente pela urina, muito pouco tempo depois da sua applicação, podendo-se revelar a sua presença quer pelo acido phosphotungstico quer pelo licôr de FEHLING cuja côr modifica.

---

(<sup>1</sup>) A *semicarbazida* ou, melhor, *semicarbohydrazida* AzH<sup>2</sup>.CO.AzH.AzH<sup>2</sup> póde ser considerada como derivada da hydrazina AzH<sup>2</sup>.AzH<sup>2</sup> pela substituição d'um hydrogenio aminico pelo grupo CO.AzH<sup>2</sup>, radical do acido carbamico, susceptível de diminuir muito a toxicidade da hydrazina segundo as experiencias de LUMIÈRE e CHEVROTIER. E' assim que ella se obtem na acção a quente da urêa sobre o hydrato de hydrazina



Não fallam os auctores em modificações internas da cryogenina, dando antes a entender que ella se elimina em natureza, podendo ser pesquisada pelos mesmos reagentes da cryogenina.

Não é isto o que observamos em uns casos clinicos do nosso ex.<sup>mo</sup> collega DR. JULIO FRANCHINI, referentes a um abscesso perinephretico, a uma erysipela da face e a dois casos de tuberculos pulmonares febris, medicados com cryogenina.

A eliminação da cryogenina começou muito rapidamente, 1 a 2 horas depois da sua applicação e, ao contrario do que se suppõe ser a regra, prolongava-se demoradamente attingindo 19 dias na doente portadora d'erysipela da face que tomou por uma só vez 1 gr. de cryogenina.

As urinas apresentam-se com uma coloração amarella relativamente intensa, recordando pelo aspecto, as urinas ictericas, e denotando uma modificação do medicamento no seio da economia, em antes da sua eliminação.

Tal coloração tem importancia por se poder confundir com a de bilirubina. Isso nos succedeu no primeiro caso d'eliminação da cryogenina que casualmente observamos e em que o clinico assistente reclamou o nosso auxilio d'analysta para verificar se a urina justificava as suspeitas d'um ataque hepatico. Em face d'esta indicação e do aspecto bilirubinico da urina apresentada, julgamos que alguma razão havia a fundamentar taes suspeitas.

O exame chimico da urina afastou-as, já pela ausencia de pigmentos biliars já pela crase urinaria que revelava apenas irritação hepatica secundaria a um estado infeccioso, que depois se veio a definir como o d'um abscesso perinephretico direito.

A coloração extranha de tal urina, o facto d'ella dar com o licôr de FEHLING (no acto da pesquisa da glucose) uma coloração verde amarellada muito viva, a accentuação da côr pela ammonia e ausencia de pigmentos biliars entrigou-nos, levando-nos a inquirir do clinico quaes os medicamentos de que a doente estava fazendo uso, sendo então informados que a doente tomára, um dia em antes da colheita d'urina para analyse, 1 gr. de cryogenina.

Em face de tal informação fizemos alguns ensaios compara-



tivos com o cryogenina e com a urina de doentes medicados com este antithermico, verificando que sob o ponto de vista da eliminação ella se realisava muito rapidamente *1 a 2 horas* apoz a ingestão do medicamento e se continuava lentamente durante dias seguidos, terminando apoz 19 dias em uma doente com erysipela da face que, por uma só vez, tomara 1 gramma de cryogenina.

Sob o ponto de vista analytico obtivemos os seguintes resultados.

A urina d'eliminação da cryogenina é nitidamente amarella, um amarello dourado vivo, recordando o das urinas com pequena porção de bilirubina, dá com o licôr de FEHLING a frio e a quente uma coloração verde especial, recordando o da esmeralda, fica inalterada pelos acidos e aviva muito pelos alcalis especialmente pela ammonia, ficando com coloração tanto mais intensa quanto maior fôr a dose de cryogenina eliminada. Esta ultima reacção é muito sensivel, feita sobre tudo por comparação com urina não alcalinizada, tanto mais que a urina sem pigmentos extranhos apresenta precisamente a propriedade inversa de se descorar pela ammonia

A reacção pelo licôr de FEHLING resulta d'este avivamento notavel do amarello que misturado ao azul do reagente dá a coloração verde a que alludimos e póde tornar-se mais nitida operando não com o licôr de FEHLING mas com um soluto de sulfato de cobre a  $\frac{1}{10}$  e ammonia: adicionando a cerca de  $5c^3$  d'urina 0,5 a  $1c^3$  de sulfato de cobre a  $\frac{1}{10}$  e em seguida alcalinisando pela ammonia obtem-se com as urinas normaes a côr azul do hydrato de cobre mais ou menos alterada e com as urinas d'eliminação da cryogenina uma côr verde typica.

As urinas que observamos não davam coloração azul com o soluto d'acido phosphotungstico, facto que, associado á coloração amarella das mesmas, demonstrou não a presença de cryogenina, mas d'um seu derivado.

Ao passo que o soluto de cryogenina é incolor, inalteravel pela ammonia, coravel d'azul pelo acido phosphotungstico e dá com o licôr de FEHLING ou com o soluto de sulfato de cobre e

ammonia uma coloração vermelho rubi carregada, a substancia eliminada pela urina é uma materia corante amarella muito sensivel á acção dos alcalís, tornando-se verde pela reacção de FEHLING e não dando a coloração azul com o acido phosphotungstico.

Era natural suppôr que a transformação da cryogenina no seio da economia resultasse d'uma acção oxydante e a experimentação *in vitro* da cryogenina, oxydada moderadamente quer por algumas gottas d'acido azotico, quer pela agua oxygenada, quer pelo hypochlorito de cal ou agua de chloro a quente, justificou esta suspeita pela formação d'uma materia corante amarella, tanto mais carregada quanto mais intensa fosse a oxydação.

Depois d'algumas tentativas de separação, verificamos o poder extractivo do alcool amylico, em soluto acido ou alcalino, sobre esta materia corante, quer na urina quer nos solutos de cryogenina artificialmente oxydadas.

Isolando-a uma e outra verificamos a identidade das reacções com a ammonia e soluto cuprico ammoniacal e a ausencia de coloração pelo acido phosphotungstico.

Esta materia corante avermelha fortemente pelo acido sulfurico, é pouco soluvel na agua., bastante no alcool, e muito no alcool amylico.

Estes ensaios permitem-nos as seguintes *conclusões* :

A cryogenina elimina-se rapidamente pela urina (1 a 2 horas depois da sua absorpção) sob a fórma d'uma materia corante amarella, producto d'oxydação intra-organica da cryogenina.

Esta eliminação mais accentuada nas primeiras 24 horas, apoz a absorpção do medicamento continua-se, decrescendo gradualmente, durante uma série de dias.

A pesquisa d'esta eliminação basea-se:

Na coloração muito amarella da urina;

Na acção da ammonia (ou outro alcali) que aviva muito esta coloração ;

Na acção do licôr de FEHLING que dá á urina um tom verde esmeralda ou, melhor ainda, tratando a urina a frio por uma pequena porção de soluto de sulfato de cobre e em seguida pela ammonia.

A extracção da materia corante pode ser feita pelo alcool amylico.

As reacções da cryogenina são:

Coloração azul intensa, mesmo em solutos muito diluidos, pela addição d'umas gottas do soluto aquoso d'acido phospho-tungstico.

Coloração vermelho-escura com o licôr de FEHLING: operando com o sulfato de cobre (soluto a  $\frac{1}{10}$ ) e ammonia obtem-se a principio uma côr vermelho-acastanhada e depois um vermelho mais vivo pela junccão da ammonia.

Coloração amarella pelos oxydantes moderadamente empregados (acido azotico, agua oxygenada e agua de chloro).

Uns cristaes de cryogenina humedecidos com acido azotico, a frio, dão coloração amarello carregada.

Com acido sulfurico concentrado leve coloração amarellada que passa a vermelho carmezim pela acção de vestigios d'acido azotico.

Ao snr. JOÃO JULIO FRANCHINI, alumno de pharmacia, que nos auxiliou n'estas pesquisas, os nossos agradecimentos.

---

## Um caso de envenenamento pelo sublimado corrosivo (chloreto mercurico)

PELOS

Prof. A. J. Ferreira da Silva e A. Wenceslau da Silva

E. A. M. Q., de 22 annos, serviçal, estava grávida, e tomou tres *garrafadas* que uma tal G. lhe déra para *desfazer a barriga*; mas a mézinha não deu resultado algum. Recorreu depois a uma parteira, que lhe applicou umas injecções; perdera durante estas applicações os sentidos, sem saber se sim ou não houve aborto. Gastou na primeira medicação quinze e na segunda trinta mil réis.

Em consequencia d'este ultimo tratamento, adoeceu gravemente, recolhendo-se ao hospital da Santa Casa da Misericordia da Povia de Varzim.

A auctoridade judicial mandou proceder a *exame directo* que se realisou em 20 d'outubro de 1905; e d'este resultou que a doente estava soffrendo as consequencias de um aborto ou parto prematuro recente; a *stomatite mercurial*, caracteristica de eliminação do mercurio, foi por elles observada, bem como a gastro-enterite e a colite, com a fórma dysenterica, que se manifestam na intoxicação mercurial; notaram ainda a dyspnea intensa acompanhada de soluços e a pequena frequencia de pulso.

Concluíram d'estes symptomas que E. A. M. Q. se achava sob a acção toxica de um preparado mercurial, provavelmente o bichloreto de mercurio, applicado em irrigações vaginaes ou em injeções intra-uterinas.

Falleceu a doente em 23 de outubro; e procedeu-se á *autopsia* do cadaver no dia seguinte:

Os peritos encontraram os signaes manifestos da acção de uma substancia irritante ou caustica na cavidade interna do corpo e no collo do utero; o canal vaginal estava igualmente negro e gangrenado e os ovarios congestionados.

Das fossas nasaes e labios escorria um liquido sanguinolento; as mucosas da bocca e a lingua estavam cinzentas na sua totalidade; os vestigios, pois, da *stomatite mercurial*, o signal mais caracteristico do envenenamento mercurial <sup>(1)</sup>, foram perfeitamente observados; não assim, que os de gastro-enterite e da nephrite em alguns casos, mas nem sempre, acompanham este genero de intoxicação <sup>(2)</sup>.

Concluíram os peritos que a morte não podia ser devida a nenhuma infecção que exercesse effeito funesto, no decurso de um puerpério natural; e, pelo contrario tinham como muito provavel, visto os symptomas da doença e as lesões encontradas, que ella fosse devida ao agente empregado nas injeções intra-uterinas, que presumiram terem sido de bichloreto de mercurio.

O exame toxicologico realisava-se sobre 677 grammas d'uma mistura composta de utero, bexiga, vagina, rim, figado e sangue. Depois de cortadas em pequenos fragmentos, foram estas mate-

---

<sup>(1)</sup> VIBERT, *Precis de toxicologie clinique et medico-legale*, Paris, 1900, p. 250.

<sup>(2)</sup> VIBERT, *loc. cit.*

rias introduzidas em um balão de vidro, afim de destruir a materia organica por meio do acido chlorhydrico e chlorato de potassio, seguindo á risca o methodo de FRESSENIUS e BABO (1).

Depois de ter feito passar pelo liquido da desaggregação, em que os compostos do chloro foram expulsos por evaporação, uma corrente de gaz sulfhydrico, obteve-se um pequeno precipitado, que era soluvel na agua regia.

Com tal liquido se obtiveram sobre uma lamina de cobre depois do attrito, manchas brancas e brilhantes, com um bocado de papel, que desapareciam pelo calor. O chloreto estannoso deu um precipitado escuro, que fervido com acido chlorhydrico se transformou em pequenos globulos brancos e brilhantes de mercurio, perfeitamente visiveis á lupa, mas cujo peso ao analyta foi difficil determinar com precisão.

Não ha duvida, pois, de que nas visceras analysadas havia um sal mercurico; os symptomas da doença que precederam a morte e as lesões encontradas no cadaver ajustam-se para demonstrar que E. A. M. Q. morreu victima de um envenenamento mercurial.

#### CONCLUSÃO

A analyse chimica revelou em seiscentas e setenta grammas de visceras a existencia de mercurio em pequenissima quantidade; e todas as circumstancias d'este caso, os commemorata, os symptomas da doença, as lesões encontradas no cadaver e a analyse chimica—se justam para se poder concluir que houve um envenenamento por um sal mercurico, na hypothese—o chloreto.

---

#### Bibliographia

HENRY (LOUIS).—**Quelques souvenirs personnels de mes relations avec BERTHELOT**; Louvain, 1907: 1 op. in-8.º de 13 p.

Lemos, com grande prazer d'espírito, este interessantissimo

---

(1) FRESSENIUS (R.)—*Traité d'analyse chimique qualitative*; 11e édition française, redigée d'après la 16e édition allemande par le DR. L. GAUTIER. Paris, 1905; p. 582-585.

escripto do eminente chimico belga, no qual se consignam factos que permitem fazer ajuizar da alta personalidade do grande mestre da chimica franceza.

O snr. prof. LOUIS HENRY conheceu BERTHELOT em Paris no anno de 1862, quando elle tinha apenas 35 annos. No seu curso da Escola superior de pharmacia BERTHELOT occupava-se, por uma feliz coincidencia, do *acetyleno*  $C^2H^2$ , este carboneto fundamental que elle conseguira, por assim dizer, resuscitar, pois que jazia quasi ignorado, no esquecimento. Pelos seus estudos profundos, que hoje tem tão assignalado valor historico, tinha-o elle estabelecido na chimica organica, dando-lhe um lugar primordial de primeiro carboneto fundamental da chimica organica.

Quem diria que mais tarde elle viria a ter tambem tão grande papel na chimica industrial!

A exposição de BERTHELOT na sua cadeira de professor, era calma e tranquillã até a monotonia, o contrario de WURTZ, que dava ás suas lições uma animação pittoresca, e de DUMAS que imprimia ás suas lições uma decoração magestosa; mas que nitidez precisa na sua palavra sobria, e que poderoso interesse offereciam as suas demonstrações experimentaes, tanto pela novidade, como pela habilidade com que eram realizados! Isto é que constituia a *sua maneira* de ensinar.

Tendo o snr. HENRY descoberto em 1873 o *dipropargylo*  $C^6H^6$ , esse curioso isomero da benzina, da qual differe, tanto pela capacidade de saturação como pela energia com que ella se exerce, remetteu a BERTHELOT uns 30 gr. do novo hydrocarboneto, para que o estudasse sob o ponto de vista thermico.

BERTHELOT consegue na sua memoria que a «Sciencia devia muito agradecer a liberalidade com que HENRY tinha posto o novo corpo á sua disposição», e mostra que o calor de combustão do *depropargylo* excede, segundo as suas medidas, de 70 calorias (por molecula grammã) o da benzina.

O snr. HENRY refere-se depois ao facto de ter demonstrado que a tribromhydonio glycerica  $C^3H^5.Br^3$ , preparada nas condições indicadas por BERTHELOT, era perfeitamente identica ao tribrometo de allylo, obtido pela addição do bromo ao brometo de allylo  $C^3H^5.Br$ .

O facto é admittido hoje sem contestação.

BERTHELOT persistiu não obstante, sem adduzir novos factos em opposição, em considerar os dois corpos como distinctos, talvez dando importancia á diversidade de geradores. «Esta attitude do grande chimico francez, diz HENRY, surpreendeu-me sempre. Escuso de dizer que BERTHELOT, chimico, era um adepto do methodo experimental; praticava-o com pontualidade e fidelidade austeras; esta constancia que se submetteu ás suas exigencias severas foi, com a penetração profunda da sua alta intelligencia, direi mesmo do seu genio, a origem dos seus maiores successos».

Porque procederia então BERTHELOT assim? É um phenomeno singular de psychologia scientifica: «deixo á consciencia intelligente de cada qual o formular as observações moraes que elle suggere e os ensinamentos que d'ahi derivam».

Em 1900, quando o *comité* sueco tinha de conceder pela primeira vez o premio NOBEL, o snr. prof. HENRY foi, na qualidade de chimico estrangeiro de grande auctoridade, solicitado a apresentar uma proposta para o professional a quem tal recompensa devia ser conferida. Depois de ter reflectido sobre o assumpto, optou por BERTHELOT; foi o unico que designou para esta distincção; era BERTHELOT já n'esta epoca considerado como o decano dos chimicos; a sua obra era immensa; a sua notariade universal; poder-se-hia talvez asseverar que no mundo scientifico não havia uma personalidade tão consideravel e tão illustre; o premio NOBEL era de molde a coroar «uma vida, uma longa existencia, consagrada com uma valentia indefectivel, e longe de todas as vistas interessadas aos trabalhos da mais alta importancia, no dominio da sciencia pura».

O comité sueco não pensou assim, e escolheu um chimico allemão, mais novo, e aliás dos mais distinctos. Houve em França mesmo quem alludisse ao facto, de modo desprimoroso, o que havia de magoar um pouco o illustre sabio, não obstante o seu storcismo e o seu animo ponderado. — A França e o mundo scientifico deram, porém, uma compensação preciosa a esta esperanza malograda, na manifestação solemnissima celebrada no mesmo anno de 1901, para festejar o 50.º anno da vida scientifica do grande chimico francez, que collocou tão alto a sua honra scientifica, que não obstante todas as suas valiosas e portentosas

descobertas se podia uffanar de nunca ter tirado uma unica patente dos seus inventos.

Inutil dizer o que foi esta festa, a que se associaram todas as nações cultas, pela voz dos seus mais illustres sabios, e das suas mais importantes sociedades scientificas. Associou-se o professor HENRY a estas homenagens e é-nos grato consignar aqui que tambem nos associamos a elle, como chimico portuguez dos mais modestos, conjunctamente com um discipulo e amigo querido; hoje professor que nobilita o magisterio portuguez.

Não será sem interesse consignar, por ultimo, que em philosophia, em politica, e ainda mesmo na «Escola chimica» HENRY não estava no campo de BERTHELOT. O sabio belga, christão e profundamente crente, conservador e adepto entusiasta da theoria e notação atomicas é a anthitze de sabio francez, livre pensador, radical e adversario pertinaz da theoria atomica.

Eis um dos mais nobres exemplos de tolerancia, essa primeira virtude social, que a cultura desinteressada e sincera da sciencia fecunda nos altos espiritos. F. S.

**TENREIRO SARZEDAS (JOAQUIM ANTONIO DOS REIS). — Algumas estancias hydromedicinaes e installações physiotherapicas da França e Suissa (impressões de uma viagem d'estudo). — As estancias hydromedicinaes portuguezas em 1906 (observações colhidas em inspecção medica). — Os principaes agentes da physiotherapia (breves traços historicos e scientificos). — Relatorio apresentado na inspecção dos serviços sanitarios do reino em 20 d'abril de 1907. — Lisboa, 1907; 1 vol. in-8.º de VII—174 p.**

Sobre este util e valiosissimo, a que talvez tenhamos mais de uma vez de nos referirmos, faz o snr. Dr. GUILHERME ENNES as seguintes apreciações, que pedimos venia e muito folgamos em reproduzir.

O tratamento minero-medicinal, como medicação classica capaz de accordar a vitalidade dos nossos tecidos, e de dar ao nosso organismo a «corda toda», data de poucos annos.

Até ha pouco tempo, entendia-se geralmente que era antes um modo de que os medicos se serviam para se livrarem de certos doentes, deixando-lhes até a escolha e a preferencia das estações balneares ou um verdadeiro assumpto de moda e elegancia,



do que, na realidade, um poderoso modificador do nosso organismo enfermo. Frequentavam-se as aguas, segundo a opinião geral, como se frequentam os salões, para recreação, peraltice e galanteio.

Hoje, não se pensa assim; reconhecendo-se que uma estação de aguas offerece tres ordens de recursos therapeuticos de um alto valor, o effeito medicamentoso intimo das aguas em relação com a sua composição; os processos de sua applicação, e os meios hygienicos, como o clima e a altitude, é exercido e a alimentação, e o socego de espirito que tanto contribue para nos dar o vigor e a boa saude.

Mesmo se ellas não curam, suavizam, pela accção de taes factores, muitos dos nossos males physicos. Pensa o DR. CONSTANTIN JAMES, que as aguas d'esta natureza possuem o condão de adoçarem o rigór da mais dura palavra que se póde vibrar á coragem dos doentes, a palavra «Incuraveis».

Tambem se chegou ao convencimento de que não ha um tal enlace entre a composição das aguas e os seus effeitos que seja aquella a traducção fiel do genero de actividade que se lhes observa; como do mesmo modo se verificou que não ha aguas «fortes» e aguas «fracas», apezar de umas serem mais ricas do que as outras em principios mineralisadores ou na energia d'estes, pois que os effeitos therapeuticos não derivam sómente d'esta chimica, que o laboratorio pesquisa e constata. Ha alguma coisa mais que nos escapa, que não sabemos, é melhor dizer assim, e que constitue o segredo da natureza e do seu principio activo.

A accção therapeutica das aguas medicinaes é attribuida a muitas coisas; não é explicada de um modo que contente e satisfaça. Mas, para que tergiversar? Antes ser franco do que ser presumpçoso.

Muito pouco, em verdade, se sabe do modo de operar das aguas minero-medicinaes, tendo a chimica apurado apenas —mas, essa parte, muito bem—os seus elementos constitutivos primordiais. Para o resto, ou hypotheses de phantasia ou palavras ocas de sentido.

Talvez que a physiologia, n'este ponto ainda obscuro, venha um dia a fixar-se, para explicar essa accção intima, na importancia enorme do «infinitesimal» na harmonia dos seres e das coisas da

natureza, na função que, na vida organica e nas alterações da nossa saúde, desempenham, em determinados aparelhos ou mesmo tecidos, as quantidades minimas d'essas substancias mineralisadoras. Como se trata de hypotheses ou theorias, possiveis, mas não demonstradas, seja-me licito arriscar tambem esta, que é da propria lavra.

Em Portugal, ha uma grande riqueza de aguas mineraes, não só em numero de nascentes, mas, ainda mais, na variedade da sua composição.

Façamos aqui um pouquinho de historia.

Em 1867, iniciou-se o estudo de tão valiosa riqueza, que logo parou, ficando de todo por fazer o inventario das nossas preciosas aguas medicinaes naturaes.

Depois, em 1833, o ministro do reino n'esse tempo, o conselheiro BARJONA DE FREITAS, determinou á antiga junta consultiva de saúde publica que elaborasse um questionario, para ser enviado a todos os governos civis do paiz, que serviria de base para a organização d'esse valioso inventario, illustrado por as notas scientificas concernentes a esta materia.

Por este questionario, muito bem feito e completo, «não respondeu um unico governador civil!» Mais tarde, o ministro, PEDRO VICTOR DA COSTA SEQUEIRA, fez passar uma lei, regulando a exploração e concessão das aguas mineraes e sua venda, o fabrico e venda de saes das aguas, e a inspecção e fiscalisação officiaes dos estabelecimentos respectivos.

Com esta lei conquistaram-se melhores installações das aguas, alguns melhoramentos bem feitos, mas... nada mais.

Finalmente, em 1901, foi creada a inspecção especial e superior das aguas, a catalogação medica das mesmas aguas, e a sua fiscalisação technica permanente; e foi nomeado o funcionario incumbido d'este importante serviço.

É d'esta função que o distincto inspector, o nosso collega DR. TENREIRO SARZEDAS, vem desobrigar-se com o volume, agora publicado, *Aguas mineraes, Physiotherapia, impressões colhidas em missão especial*—destinado a contribuir não só para o engrandecimento da hydromedicina no nosso paiz, como tambem para o estudo das suas propriedades curativas, e até como fonte rendosa da riqueza publica.

Começa o livro pela visita ás thermas de Biarritz. Dax, Cauterets e Luchon, em França, descrevendo o seu auctor os estabelecimentos, os processos e apparatus em uso, e a especialisação geral, com toda a sua larga escala, das preciosas aguas ali utilizadas. Segue depois, sob a mesma orientação, a descrever os banhos na Suíssa, que abandona, para tomar parte na «Viagem de estudos medicos» ás aguas, estações climaticas e sanatorios do Centro e do Auvergne, em França, que, sob a presidencia do professor. LANDOUZY, fôra organisada com medicos de todo o mundo, e para a qual se inscrevera tambem o DR. TENREIRO SARZEDAS.

N'essa digressão ouviu o auctor do livro, a que me estou referindo, as prelecções do mestre, «sur place», que, a respeito de cada estancia de aguas, lhe apontava a anatomia, a physiologia e a therapeutica, tudo fundado mais na observação clinica do que estrictamente nas analyses chemicas, que deixam muito por explicar. Assim se expressa o auctor do trabalho, ao expôr o que representa a viagem annual de estudos medicos, em França, e o muito que ella vale como ensinamento da hydromedicina e no progredimento das suas installações.

Concluida a parte de estudo no estrangeiro, o nosso inspector narra os resultados obtidos na sua inspecção ás estancias hydromedicinaes do continente do reino, expondo e propondo muita coisa util com respeito ás condições de colheita e administração medica das aguas mineraes, da assistencia medica e hygienica dos estabelecimentos, e da salubridade local e habitacional nas suas relações com a saude da colonia balnear.

Da leitura do bello relatorio do nosso collega TENREIRO SARZEDAS, se deduz que as nossas aguas mineraes nada teem a receiar da concorrência estrangeira, uma vez que uma judiciosa e intelligente administração as saiba aproveitar, com as suas muitas riquezas naturaes, no tratamento dos que as procuram e frequentam.

Quem compulsa aquelle livro, fica habilitado a dizer que a nossa nacionalidade, mesmo sob este ponto de vista, se affirma á cabeceira dos doentes, e que, em nome d'ella, se póde proclamar bem alto que não precisamos mandar ninguem para fóra do paiz, quando se torne precisa uma cura hydromedicinal. Ha n'ellas, todas as indicações therapeuticas, esta é a verdade.

Bastaria citar esta conclusão, a que nos leva a leitura do interessante volume, para affirmar o muito valor do trabalho do nosso inspector das aguas minero-medicinaes.

Termina o trabalho com uma resenha historica e scientifica dos principaes agentes da physiotherapia, e algumas considerações para o aperfeiçoamento das estancias de aguas mineraes e engrandecimento da sua exploração. Nos louvaveis votos d'esta ultima parte, accentua-se a inferioridade relativa das nossas installações hydro-medicinaes e hydro-therapicas, e mais ainda physiotherapicas, comparadas com as da França e da Suissa. Mas sómente n'este ponto, deixem-me que o diga; na riqueza numerica e especiosa das aguas, não temos que invejar a paiz algum. Verdade é que, para muitos, hão de ter sempre um defeito... «serem portuguezas».

**Exposition de la Société Chimique de Paris á l'exposition Universelle de Milan** Paris.—É um opusculo de 49 p., em que se contém a lista dos expositores, membros da sociedade chimica de Paris, e dos productos por elles descobertos desde 1900. Remata por um curto e interessante resumo da historia da sociedade.

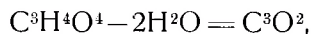
F. S.

## Revista dos jornaes

DOLFUS (ROBERT).—**Acção dos silicatos alcalinos sobre os saes metallicos soluveis.**—O auctor recorda experiencias antigas feitas, por exemplo, projectando n'um soluto de silicato de sodio ou de potassio um pequeno crystal de sulfato ferroso, em que se observam producções de apparencia de vegetaes ramificados, analogos aos que obteem TRAUBE e LEDUC. Não ha, porém, aqui nada que se possa assemelhar aos phenomenos da formação e crescimento dos vegetaes: o phenomeno explica-se por causas physicas, que o auctor apresenta.—(*C. R.*, t. 143, n.º 26, 24-12-906, p. 1148-1149).

BERTHELOT.—**Os sub-oxydos de carbono.**—A proposito da descoberta, pelos snrs. OTTO DIELS e BERTRAM WOLF (n.º de 24-2-

906 dos *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 689), de um sub-oxydo de carbono, de formula  $C^3O^2$ , obtido fazendo reagir o anhydrido phosphorico sobre o ether malonico



o auctor deu a theoria geral da série dos sub-oxydos de carbono.

Comparando o oxydo de carbono, corpo não saturado, ao *methyleno*  $CH^2$ , que tambem o é, comprehende-se que assim como as condensações polymericas d'este geram toda a série dos carbonetos  $C^nH^{2n}$  e seus derivados, isto é, toda a série gorda em chimica organica, tambem o oxydo de carbono gere uma série de polymeros  $C^nO^n$  e derivados por perda de oxygenio, e outros de formula  $C^{n-1}O^{n-2}$  (perda de anhydrido carbonico) e  $C^{n-1}O^{n-p}$ .

Antes do sub-oxydo  $C^3O^2$ , conheciam-se: o sub-oxydo de BRODIE, de formula  $C^4O^3$ , obtido pela acção do efflúvio sobre o oxydo de carbono; o sub-oxydo  $C^8O^3$ , obtido por meio do anterior, aquecido a 300°-400° n'uma atmospheria d'azoto; um outro sub-oxydo mais rico em carbono, de formula não determinada; e o sub-oxydo  $C^2O$ .— (*C. R.*, t. 142, n.º 10, 5-3-906, p. 553-536).

DEBIERRE (A.)—**Sobre os phenomenos de phosphorescencia.**— Segundo o auctor, os phenomenos de phosphorescencia caracterizam transformações particulares da materia, como os phenomenos de radioactividade caracterizam transformações de elementos chimicos; e quando uma radiação excita a phosphorescencia d'um corpo, este transforma-se n'uma substancia particular.— (*C. R.*, t. 142, n.º 10, 5-3-906, p. 568-570).

DIENERT (F.) e BOUQUET (E.)—**Sobre a radioactividade das fontes da agua potavel.**— Os auctores fizeram as suas medidas de radioactividade com o aparelho o electroscopio de ELSTER e GEITEL, empregando o processo descripto nos «*Archives des sciences physiques, et naturelles de Genève (Août 1905)*». As nascentes do Avre, que entram no abastecimento de Paris são radioactivas; a do Breuil, a melhor de todas, que é indemne do *bacillus coli commuais*, é mais radioactiva que as outras.

As aguas das fontes concentram, na sua emergencia, a ema-

nação radioactiva que dissolvem no solo; e como para a sua captagem, ellas são cobertas de abobadas de pedra, o ar das camaras de captagem deve ser, e é, fortemente radioactivo.

Eis aqui uma noção nova—a da influencia da radioactividade sobre a presença do *coli* nas aguas.—(*C. R.*, t. 142, n.º 8, 19-2-906, p. 449-450).

**LE BON (G.)—A dissociação da materia sob a influencia do calor e da luz.**—Sir WILLIAM RAMSAY e J. LPENCER confirmam as conclusões do auctor: reconheceram, com effeito, que a materia experimenta, sob a influencia dos raios luminosos, uma verdadeira desintegração, cujos productos são particulas electricas capazes, como os raios cathodicos, de atravessar folhas metallicas delgadas e de serem desviadas por um campo magnetico. LE BON accrescenta que na acção da luz podem, por vezes, sobrepôr-se dois effeitos mas differentes: a luz dissocia a materia; mas se a sua intensidade é sufficiente para aquecer a substancia sujeita á sua acção, actua, além d'isso, expulsando uma pequena quantidade de elementos radioactivos, que todas as substancias contém, por virtude da sua dissociação espontanea.

Para LE BON, a radioactividade é uma propriedade universal da materia; todos os corpos possuem n'um grau muito fraco as propriedades que o radio e o uranio possuem em grau muito elevado.—(*C. R.*, t. 143, n.º 18, 29-10-906, p. 647-649).

**COLSON (ALBERT).—Sobre a constituição dos sulfatos chromicos.**—O auctor, continuando as suas pesquisas sobre os sulfatos de chromo, deduz a existencia de um sulfato de chromo tridissimulado.—(*C. R.*, t. 142, n.º 7, 12-2-906, p. 402-404).

**LEMOULT (P.)—Carbylaminas e nitrilos.**—É um estudo thermico das carbylaminas. Entre os resultados consigna o auctor que o acido cyanhydrico deve ser considerado como carbylamina  $C:Az.H$ , e não como nitrilo  $Az\equiv C-H$ .—(*C. R.*, t. 143, n.º 23, 3-12-906, p. 902-904).

**MOISSAN (HENRI).—Sobre a destillação do titanio e sobre a temperatura do sol.**—O titanio destilla ao calor do forno electri-

co. Todos os corpos simples ou compostos que se podem obter á superficie da terra podem ser reduzidos ao estado gazoso, por meio do arco electrico. Ora a temperatura maxima do arco, medida por VIOLLE, é proxima de 3500°. A esta temperatura, todos os corpos conhecidos são, pois, gazosos; e por tanto a temperatura do sol não deve elevar-se acima de 3500°.— (*C. R.*, t. 142, n.º 12, 19-3-907, p. 673 a 677).

GIRAN (H.).— **Sobre a existencia dos sulfuretos do phosphoro.**— O auctor conseguiu preparar, pela acção directa dos componentes, diversas combinações definidas correspondentes ás formulas  $P^4S^3$ ,  $P^2S^3$ ,  $P^2S^5$  e  $PS^6$ .— (*C. R.*, t. 142, n.º 7, 12-2-1906, p. 398 a 400).

BRETEAU (PIERRE) e WOOG (PAUL).— **Sobre a conservação do chloroformio, e sobre um meio de reconhecer a sua alteração accidental.**— A acção do ar e da luz decompõe o chloroformio em acido chlorhydrico e oxychloreto de carbono, este ultimo muito toxico. Podem empregar-se, para evitar a alteração, doses minimas (2 a 4 milésimas) dos seguintes productos: essencia de terebinthina, espermacete purificado, menthol, terpinol, cetronello, geraniol, salicylatos de methylo e amylo, guayacol, thymol, safrol, ionona, aldehyde methylprotocatechico.

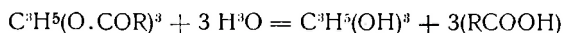
O vermelho congo, repartido por tintura leve sobre uma pequenâ rodella de medulla de sabugueiro, em contacto com o chloroformio, indica com uma extrema sensibilidade se o chloroformio está alterado, porque passa á côr azul, devida aos productos acidos da alteração.— (*C. R.*, t. 143, n.º 26, 24-12-906 p. 1193 a 1195).

HALLER (A.).— **Sobre a alcoolise dos corpos gordos.**— A agua fracamente acidulada pelos acidos chlorhydrico, sulfurico, etc., favorece a *hydrolyse* dos corpos gordos em glicerina e acidos gordos.

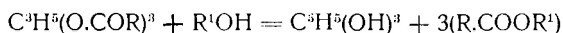
Substituindo ao meio agua acidulada um meio alcoolico contendo igualmente pequenas quantidades d'acido, produz-se um desdobraimento analogo ao que determina a agua acidulada a alta temperatura, com a differença, porém, que o acido se com-

bina com o alcool restante, dando origem a um ether-salino; a este desdobramento chama o auctor *alcoolyse*.

A hydrolyse dos corpos gordos, sendo representada pela equação



a alcoolyse será representada por



HALLER estudou muitos d'estes desdobramentos, e uma das suas conclusões é que a transformação das materias gordas em glicerina e ethers salinos constitue um modo muito pratico para a preparação de um certo numero d'estes ethers, e tambem um novo methodo d'analyse qualitativa d'estes productos.—*C. R.*, t. 143, n.º 19, 5-11-906, p. 657-661).

A proposito do texto d'esta nota, BERTHELOT recordou que os resultados n'ella annunciados tinham já sido por elle obtidos em 1853 a 1862 nos seus estudos sobre os corpos gordos. As palavras modernas de *hydrolyse* e de *alcoolyse* são synonymas de desdobramento operados pela agua ou pelo alcool; e nada acrescentam nem aos factos, nem á sua interpretação.—(*C. R.*, t. 143, n.º 20, 12-11-906, p. 715-716).

HENRY (L.).—**Sobre um novo octano, o hexamethylethano** ( $H^3C)^3-C(CH^3)^3$ .—É um corpo solido, de cheiro picante e muito penetrante, P.E = 105º.—(*C. R.*, t. 142, n.º 20, 14-5-906, p. 1075).

TRILLAT (A.).—**Sobre a presença do aldehyde formico nas substancias caramelizadas**.—O assucar caramelizado, ou tendo experimentado um principio de caramelisação, contém doses mais ou menos consideraveis de formaldehyde, que podem influir sobre as suas propriedades originaes.

Como o caramélo é utilizado na alimentação como perfume e como corante, é preciso contar, em certos alimentos, com a presença normal do aldehyde formico, cujo uso é prohibido pela lei como conservador.—(*C. R.*, t. 142, n.º 8, 19-2-906, p. 454-456),



PELLET (H.).—**Sobre a calcinação dos precipitados de sulfato de bario; exsiccação dos precipitados antes da calcinação (sur la calcination des précipités de sulfate de baryum; dessiccation des précipités avant calcination).**—Será preciso calcinar os precipitados do sulfato de bario, quando se pretende dosear o acido sulfurico, á parte do filtro, como se ensina nos livros de chimica analytica?—O snr. Prof. L. L. DE KONINCK, n'uma nota publicada no *Bulletin de la société chimique de Belgique*, de 9 de março d'este anno, inclina-se a crer que não, visto não se dar reduçção alguma do dito sulfato, desde que se aqueça a baixa temperatura e desde o começo, em cadinho aberto.

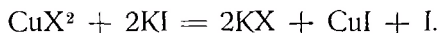
O snr. PELLET, com toda a sua experiencia e auctoridade, confirma por completo as asserções de KONINCK. A separação dos precipitados do filtro é geralmente inutil, mesmo calcinando n'um cadinho de platina ao modo ordinario; e é completamente inutil nos casos em que se calcinam os precipitados n'uma capsula ordinaria, aquecida nos fornos de incinerar usados nos ensaios do assucar.

As calcinações fazem-se, em regra, muito bem, em pratos de platina de rebordo de 2 a 3 mm., aquecidos em forno de mufla.

Tambem o snr. PELLET não secca préviamente os precipitados antes de os calcinar; e até pensa que este modo de proceder apresenta vantagens reaes.

(*Annales de chimie analytique*, 12.<sup>e</sup> année, t. XII, n.<sup>o</sup> 5, 15-6-1907, p. 186-188).

GERLINGER (M. P.).—**Doseamento electrolytico do cobre.**—O processo baseia-se na reacção já applicada, e que consiste na acção de iodeto de potassio sobre um sal cuprico, com formação de iodeto cuprôso e de iodo livre:



O doseamento de iodo livre pelo hyposulfito de sodio torna-se muito nitido pela addição aos liquidos de uma forte quantidade de iodeto de potassio, que dissolve o iodeto de cobre.

Suppondo-se o cobre em solução n'um acido mineral, toma-se do soluto um volume contendo approximadamente 0,1 gr.

a 0,2 g. de cobre; satura-se successivamente pela ammonia e pelo acido acetico; depois junta-se o iodeto de potassio em quantidade sufficiente para dissolver o iodeto de cobre que precipitou a principio.

No soluto escuro faz-se então correr o hyposulfito de sodio  $\frac{N}{10}$  até que a côr fique amarello-pallida; adiciona-se cosimento de amido, e junta-se de novo o hyposulfito de sodio até que uma gotta faça virar o liquido de violeta ao pardo-pallido, o que marca o fim da reacção.

(Do *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1906, p. 520, pelo *Bull. de l'assoc. des chim. de sucr. et de distill. de France et des colonies*, t. XXIV, n.º 1-2, julho-agosto de 1906, p. 179).

**BERGER (E.).—Novo processo de doseamento do enxofre.**— Consiste em atacar o enxofre pelo *acido azotico fumante, adicionado de um pouco de brometo de potassio*. Este reagente actua a frio, em alguns minutos. O producto de ataque é o acido sulfurico, que se dosêa, na fórmula habitual, no estado de sulfato de bario.—(*C. R.*, t. 143, n.º 26, 24-12-906, p. 1160-1161).

**URBAIN (G.).—Pesquisa dos elementos que communicam a phosphorescencia aos mineraes. Caso da chlorophana, variedade da fluorina.**— Por observações espectraes demonstram os auctores que a phosphorescencia da chlorophana deve ser attribuida á presença de terras raras.—(*C. R.*, t. 143, n.º 22, 26-11-906, p. 825-827).

**BERTRAND (GABRIEL) e JAVILLIER (MAURICE).—Sobre um methodo extremamente sensivel de precipitar o zinco.**— A producção do zincato de calcio  $Zn^2O^4H^2Ca + 4 H^2O$  é a base d'um methodo muito sensivel de pesquisa do zinco. Para isso, junta-se um excesso de ammonia a um soluto contendo ao mesmo tempo um composto de zinco e uma quantidade sufficiente de sal de calcio; filtra-se, sendo preciso, leva-se o liquido limpido á ebulição; e obtem-se o precipitado meio crystallino de zincato de calcio, muitissimo pouco solavel.—(*C. R.*, t. 143, n.º 23, 3-12-906, p. 900-902).

ROBIN (LUCIEN).—**Sobre a pesquisa das falsificações da manteiga por meio da gordura do coco e da oleo-margarina.**—A relação

$$\frac{\text{ácidos insolúveis na água}}{\text{ácidos solúveis na água}} \times 10$$

oscilla na manteiga entre 8,3 e 12,7; para a margarina é 232,7 e para o coco alimentar 225,9. O auctor dá a technica do processo empregado.—(C. R., t. 143, n.º 15, 8-10-906, p. 512).

FLEURENT (E.).—**Sobre o branqueamento de farinhas de trigo.**—A experiencia mostra que só têm valor industrial para o branqueamento de farinhas os processos baseados sobre a utilização do peroxydo de azoto, ou preparado por via chimica ou pela acção do arco voltaico sobre o ar atmosferico. O oxygenio puro ozonizado não tem acção alguma sobre a coloração das farinhas; além de que as farinhas tratadas pelo ozono adquirem um cheiro repugnante, que destroe absolutamente o seu valor commercial.

A quantidade de productos nitrosos utilizados no branqueamento varia, com a natureza das farinhas, de 15 c<sup>3</sup> a 40 c<sup>3</sup> (expressos em peroxydo d'azoto) por kilogramma de farinha.

O branqueamento não tem acção sobre as diatases e os fermentos especiaes da farinha.—(C. R., t. 142, 1906, p. 180).

LABORDE (J.).—**Sobre um novo methodo de sulfuração e de conservação dos vinhos brancos licorosos (Sur une méthode nouvelle de soufrage et de conservation des vins blancs liquoreux).**—O auctor é sub-director da Estação agronomica e oenologica de Bordeus, e apresentou ao congresso de Bordeus, organizado pela *Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies*, realisado nos primeiros dias de julho do corrente anno, um relatório em que preconisa um novo processo de sulfuração dos vinhos.

Em vez de mecha, ou dos bisulfitos, usam-se *sparklets* com dose determinada de acido sulfuroso liquido, que se fazem rebentar no seio do vinho.

O anhydrido sulfuroso liquido é fornecido actualmente pela

industria a preços moderados, e é empregado de um modo corrente nas fabricas de assucar e de destillação.

Os congressistas, e entre elles, o DR. CARLES que é auctoír de outro processo de sulfuração, de que já aqui demos noticia, applaudiram o novo methodo, que é effizaz e mais simples que os outros, e permite regular com precisão a quantidade do gaz introduzido, o que é vantagem real, agora que em muitos paizes se limita o uso do acido sulfuroso a cifras definidas.

(*Bulletin de l'association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et de colonies*, 25.<sup>e</sup> année, t. xxv, 1907-1908, p. 50-56 e 58-59).

#### **Intoxicação pelo hydrogenio impuro no enchimento de balões.—**

Sob o titulo: *O caso do «Ferramenta» e dos seus companheiros* publicam em *A Medicina Moderna* os snrs. DRs. FERREIRA DE CASTRO, BAPTISTA PEREIRA, SILVA LEÃO e ARANTES PEREIRA um interessante relatorio sobre o envenenamento de que foram victimas Antonio da Costa Bernardes, denominado o «Ferramenta», Alfredo da Rocha, Carlos Saraiva e Manoel, auxiliares do primeiro no enchimento de um aerostato na praça da Serra do Pilar, em 12 de julho do corrente anno.

A intoxicação foi mortal para o «Ferramenta» e para Alfredo da Rocha.

A intoxicação foi devida ao hydrogenio arseniado, impureza que acompanha sempre o hydrogenio, quando elle é preparado com zinco e o acido sulfurico do commercio, ambos ordinariamente arsenicaes. O chimico sueco GEHLEN, nos fins do seculo XVIII, diversos auxiliares no enchimento dos balões militares e alguns medicos têm sido victimas do mesmo toxico.

As analyses da urina e do sangue, feitas pelo snr. DR. ARANTES PEREIRA, revelaram a presença do arsenio.

A autopsia das victimas não foi feita.

Os auctores interpretam os symptomas observados nos quatro casos, do seguinte modo:

«O veneno gazoso (hydrogenio arseniado <sup>(1)</sup> e talvez phos-

---

(1) O hydrogenio arseniado tem naça menos de 96,15 p. c. de arsenico.

phorado), absorvido pela mucosa pulmonar, decompôz-se, oxidando-se os elementos á custa dos globulos rubros do sangue e á custa do protoplasma cellular. Do ataque aos globulos rubros do sangue resultou a dissolução da hemoglobina no sôro, o que explica, não só a côr sanguinea das urinas, mas tambem a côr estranhamente escura dos tegumentos dos envenenados.

«O figado, porém, não foi sufficiente para armazenar e os rins não bastaram para eliminar todos os productos de destruição com a mesma rapidez com que elles eram lançados na torrente circulatoria, e d'ahi a elevada *febre* que um dos doentes (Obs. III) apresentou na primeira noite e que não se sabe se algum dos outros tambem teve, febre inicial que nada tem com a sabida febre companheira da gastro-enterite que apparece ao fim de alguns dias de envenenamento arsenical por via gastrica.

«Aquella subita auto-intoxicação foi certamente a causadora dos *vomitos biliosos* que todos os 4 doentes inicialmente apresentaram. Mas no «Ferramenta» outras causas devem ter determinado as successivas phases de emése: á intoxicação arsenical (vomitos biliosos) succedeu a intoxicação renal (*vomitos uremicos*), depois a *gastrite* (vomitos alimentares), finalmente a necrose gastrica (*vomitos sanguineos*).

«Apezar do augmento de volume do figado n'este doente, a *ictericia* que todos quatro mais ou menos tiveram, deve ter sido devida, não á degenerescencia gordurosa da cellula hepatica (embora esta possa ter existido), mas á transformação da hemoglobina, proveniente das hematias destruidas, em bilirubina, transformação operada no figado.

«Mas, porque é que não costumando apparecer nos envenenamentos pelo hydrogenio arseniado os phenomenos de *enterite*, estes sobrevieram no «Ferramenta»? Soccorramo-nos de BROUARDEL: os rins, principaes eliminadores do arsenico, fecharam-se precocemente á diurése; suppriu-os o figado, que foi despejando com a bile, no duodeno, o toxico eliminando; este actuou então no intestino como se tivesse sido ingerido, originando a tardia diarrhêa (*entero-colite*).

«Que a quantidade do toxico respirado foi enorme, prova-o o seguinte factó. Tem-se assignalado nos envenenamentos arsenicaes o apparecimento de placas brancas na mucosa boccal, seme-

lhantes ás que seriam produzidas por um ligeiro toque de nitrato de prata. Pois no «Ferramenta» appareceram *largas placas*, visivelmente *necroticas*, dia a dia mais erosivas.

«É imposstvel saber qual foi o orgão causador da morte no caso I, embora as convulsões finaes façam suspeitar que a *uremia* (nephrite arsenical) tivesse sido a causa d'este accidente terminal. No caso IV deve ter havido *degenerescencia gordurosa dos rins, do figado e do coração*, e foi por este orgão que o doente morreu.

«Mas, se foi o coração que matou o «Ferramenta», foram os rins quem salvou os seus dois companheiros, que aliaz ficaram profundamente anemicos».

(*A Medicina Moderna*, n.º 164, anno XIV, vol. v., agosto de 1907, p. 185 a 187).

SCHLÆSING (TH.)—**Contribuição para o estudo das aguas do mar.**—O auctor analysou a agua do Atlantico (Mancha) e a do Mediterraneo (perto de Carthago) e achou os resultados seguintes:

	Mediterraneo	Atlantico
Densidade. . . . .	1,0286. . . . .	1,0239
1l. d'agua, á temperatura de 20º, contém:		
Carbonato de cal . . . . .	0,127 . . . . .	0,099
Acido sulfurico. . . . .	2,551 . . . . .	2,120
Chloro. . . . .	21,376 . . . . .	17,830
Bromo. . . . .	0,072 . . . . .	0,060
Cal (não comprehendida a do carbonato) }	0,599 . . . . .	0,519
Magnesia . . . . .	2,361 . . . . .	1,993
Soda. . . . .	16,017 . . . . .	13,410
Potassa. . . . .	0,510 . . . . .	0,413
	43,613	36,444
Oxygenio correspondente ao chloro e ao bromo . . . .	4,824 . . . . .	4,024
	38,789	32,420

Para comparar as constituições mineraes dos dois mares, é necessario procurar as relações entre as qualidades respectivas das diversas substancias e da sua totalidade. Estabelecendo estas

relações vê-se que são muito proximas, e oscillam entre 0,780 e 0,866; mas as substancias mais abundantes e cujo doseamento é, portanto, mais proximo da realidade (acido sulfurico, chloro, e o total dos saes) dão relações muito visinhas, comprehendidas entre 0,831 e 0,837; as relações são menos satisfatorias para as substancias em menor quantidade (carbonato de cal, cal, potassa); mas os seus doseamentos são tambem menos precisos.

O auctor conclue que a agua do Mediterraneo não differe da do Atlantico senão pelo grau de salinação; os constituintes mineraes dos dous mares são quasi identicos. É uma razão para presumir que todos os oceanos possuem approximadamente a mesma mistura salina, com porções d'agua variaveis. A constituição mineral dos mares, como a constituição gazosa da atmospheria, é sensivelmente constante.— (*C. R.*, t. 142, n.º 6, 5-2-906, p. 320-324).

MAILLARD (L.-C.) e GRAUX (LUCIEN).— **Sobre a existencia dos bicarbonatos nas aguas mineraes e sobre as pretendidas anomalias de suas pressões osmoticas.** — Considerando os resultados da analyse da agua mineral de Chatel-Guyon, feita por MAGNIER DE LA SOURE, e calculando o numero de iões-gr. por litro, os auctores concluem que os resultados da cryoscopia das aguas mineraes não se oppõem em nada, antes, pelo contrario, concordam com a noção admittida da existencia dos bicarbonatos nas aguas. — (*C. R.*, t. 142, n.º 7, 12-2-906, p. 404-407.)

## Variedades

**Distincção honorifica ao snr. HENRI PELLET; a sua obra scientifica.**— Por despacho de 14 de setembro de 1907, publicado no *Diario do Governo*, n.º 210, de 19 de setembro de 1907, foi agraciado pelo governo portuguez, com o grau de commendador da antiga, nobilissima e esclarecida ordem de S. Thiago, de merito scientifico, litterario e artistico, o snr. HENRI PELLET.

Esta distincção foi-lhe concedida por proposta especial do Ministerio das obras publicas, commercio e industria, a solicitações da Direcção geral de Agricultura, a fim de galardoar os importantes serviços que o illustre chimico nos prestou na questão da salicylagem, pondo-se, com uma isenção e prohibidade profissional dignas de todo o elogio, ao lado da verdade n'esta questão momentosa.

Felicitemos cordealmente o nosso amigo, e permita-se que aqui consignemos, em rapido esboço, o que tem sido a obra d'este illustre chimico.

O snr. PELLET, que actualmente conta 59 annos de idade, fez os seus estudos de chimica na Escola de sciencias de Ruão, e no conservatorio de artes e officios de Paris, tendo sido ajudante-preparador do celebre chimico PAYEN.

Depois dirigiu alguns laboratorios technicos particulares, e desde 1892 é o chimico consultor da Sociedade anonyma das refinações e fabricas de assucar Say e das sociedades de fabrico de assucar e de refinação do Egypto.

Os seus trabalhos primaciaes versam sobre a chimica applicada ao fabrico do assucar. Em collaboração com o snr. SENCIER publicou em 1873 um — *Traité de la fabrication du sucre*, e com o snr. CHAMPION, em 1874 e 1877, duas obras de valor intitulas: *Controle chimique de la fabrication du sucre et La betterave à sucre*.

Nos principaes periodicos de chimica applicada, francezes e d'outros paises, e especialmente na *Sucrierie indigene et coloniale*, *Bulletin de l'association des chimistes de sucrierie et de distillerie de France et des colonies*, *Moniteur scientifique*, *Bulletin de l'association belge des chimistes*, *Sucrierie belge*, *Photo-Revue*, etc., etc., publicou até hoje mais de duzentas memorias interessantes, versando não só assumptos respeitantes á industria do assucar, mas tambem á agricultura, á bromatologia, á photographia, aos explosivos, etc., etc.

Em julho de 1901 foi-lhe concedido o premio Martine, conferido pela *Association des chimistes de sucrierie e de distillerie*, destinado a galardoar os membro d'essa associação que se distinguir mais pelas suas investigações e seus trabalhos; e o relator, o snr. FELTZ, apontava alguns d'esses, como se segue:

«O seu processo de doseamento rapido do assucar na betteraba, por digestão aquosa a frio (diz elle), constituiu um progresso importante na selecção das betterabas destinadas á producção de semente; é um processo universalmente apreciado e empregado.

«Os seus estudos sobre as perdas indeterminadas nas fabricas de assucar, que lhe fizeram conferir um dos premios dos fabricantes de assucar, são tambem muito conhecidos, bem como o seu trabalho importante sobre a composição e analyse dos melaços.

«As pesquisas sobre o doseamento e natureza dos reductores contidos na canna e nos seus productos resolveram difficuldades que faziam o desespero de todos os chimicos encarregados de fazer analyses dos assucares e dos melaços de canna.

«É o snr. PELLET um observador perspicaz e um experimentador engenhoso. Nada escapa á sua attenção sempre despertada; a menor anomalia no trabalho da fabrica o impressiona e torna-se para elle um assumpto de trabalho, um problema que não abandona, senão depois de o ter resolvido completamente. Não ha uma noção do fabrico que não tenha sido illucidada por elle, nem methodo de analyse que não tenha submettido á contraprova, aperfeiçoando-o».

Além d'este premio, que é justamente apreciado teem sido conferidos ao snr. PELLET muitos outros pelas sociedades industriaes e agricolas e nas exposições universaes a que tem concorrido.



É socio de muitas sociedades scientificas e vice-presidente da *Association de chimistes de sucrerie et destillerie de France et des colonies*.

Em *A Epoca*, de 2 de julho de 1902, n.º 63, do 1.º anno, encontram-se os seguintes dados sobre a vida e obras do snr. PELLET:

*I. Notas biographicas*—Nasceu em Saint-Léger du Bois (Saône et Loire), no dia 23 de julho de 1848.

Em 1863 entrou no laboratorio de A Houzeau, em Rouen.

No anno seguinte, em 19 de novembro, foi nomeado preparador provisorio do curso de chimica na Escola Superior de Sciencias e de Lettras da mesma cidade.

Em 7 de setembro de 1855 obteve a nomeação definitiva d'esse cargo.

Durante os annos de 1864 e 1865 foi preparador dos cursos de POUCHET e BAUCANTIN.

Em 1866 foi admittido como preparador ajudante do laboratorio de *Payen*, no conservatorio das artes e officios de Paris.

Na exposição universal de 1869 foi nomeado secretario adjuncto do jury da classe 72.<sup>a</sup> (comestiveis).

Em 1871 entrou como chimico na casa CHAMPION.

Em 1873 foi nomeado chimico da companhia de Fives-Lille.

Em 1881 montou o seu laboratorio industrial, agricola, etc., na rua Fanelon, n.º 5, Paris.

De 1887 a 1892 exerceu o cargo de chimico em chefe, director dos laboratorios dos engenhos centraes de assucar de Wanze (Huy, Belgique), etc.

Desde 1892 até ao presente exerce o cargo de chimico conselheiro da sociedade anonyma de refinação e engenhos de assucar de Say, e da Sociedade assucareira e de refinação do Egypto.

Foi mais:

Secretario adjuncto da Sociedade franceza de Photographia (1874);

Secretario geral da associação de chimicos de assucares e destillação em França (1888);

Redactor em chefe da *Revista das Industrias Chemicas e Agricolas* (1882);

Chefe da missão de estudos de dynamite em Gavres, perto de Lorient (1873);

Enviado á Allemanha e Austria pelo antigo congresso central dos fabricantes de assucar (1880).

É membro:

Da Associação dos chimicos de assucares e destillação de França e colonias, membro do conselho de administração d'essa sociedade. desde a sua fundação (1883);

Da sociedade dos engenheiros colonias;

Da associação chimica belga;

Da sociedade technica e chimica de assucares, da Belgica;

Correspondente do Instituto egypcio (1887);

Correspondente da Sociedade technica e chimica dos assucares da Belgica.

*II. Distinções honoríficas.*—Tem as seguintes distincções honoríficas: Medalha militar (16 de janeiro de 1891) dos feridos em campanha; Officialato da Academia (1.º de janeiro de 1881); da Instrucção publica (16 de fevereiro de 1899);

Cavalleiro do Merito Agricola (12 de julho de 1884); official (1 de outubro de 1887);

Commendador da Ordem do Leão e Sol, da Persia (maio de 1892);

Roseta do Osmanich (julho de 1899);

Commenda de N. Senhora da Conceição de Villa Viçosa (25 de janeiro de 1902).

*III. Recompensas obtidas.*— 5 medalhas da Sociedade industrial do norte da França (Lille); 2 de prata (1876-1879); 1 de prata dourada (1888); 2 de ouro (1890-1802);

Medalha de ouro (1877), da Sociedade dos Agricultores de França;

O grande premio agronomico de 1.000 francos (1880) da mesma sociedade;

Medalha de bronze, da exposição universal de 1878;

Medalha de ouro da de 1900;

Medalha de prata (1880), da Sociedade de fomento da industria nacional

Medalha de ouro (1898), da mesma sociedade;

6 medalhas e tres premios conferidos pela Associação dos chimicos de assucar e distillação de França e colonias; 2 medalhas de prata dourada (1890-1891); 4 de ouro (1890, 1899, 1900 e 1901); premio do syndicato dos fabricantes de assucar, de 300 francos (1895); outro do mesmo syndicato, de 1.000 francos (1808); premio do *Questionario*, um objecto d'arte (1897); premio *Martine*, triennial (1901);

3 grandes premios no Grande Concurso Internacional das Sciencias e da Industria, em Bruxellas (1888); 2 de *Progreso* (a mais alta recompensa); 1 de *Excellencia*, medalha de prata.

2 premios da Sociedade technica e chimica da Belgica, ambos de *concurso* (1897-1898);

1 premio de *honra*, objecto d'arte, no concurso das industrias chimicas e agricolas em Arras (1893);

2 medalhas conferidas pelo Photo-Club Picard, em Flixecourt (Somme);

1 de prata, 1 de bronze;

1 menção honrosa do mesmo Club.

\*

Tem viajado, em missões scientificas, os seguintes paizes: França, Allemanha, Austria, Belgica, Hollanda, Polonia, Persia, Egypto, Hespanha, Portugal e Italia.

Publicou mais de 200 memorias scientificas em jornaes e revistas da sua especialidade.

Tem 13 obras sobre assucares e outros ramos da agricultura.

No excellente relatorio do snr. E. FELTZ sobre a adjudicação do premio *Martine* pelo Congresso da Associação dos chimicos de assucares e destilla-

ção, reunido em Lille, em julho de 1901, lêem-se entre muitas e honrosas referencias, as seguintes palavras:

«... a commissão procurou saber qual é entre os nossos collegas, o mais activo, o mais fecundo em trabalhos uteis aos progressos da chimica assucareira e destillatoria, e escolheu aquelle que figura em todos os nossos concursos sempre como o mais laureado.

Sabeis já que se trata do snr. PELLET, escolhido em escrutinio secreto, por unanimidade de votos».

É este homem de sciencia, que é ao mesmo tempo um trabalhador infatigavel, e um dos modelos mais puros da probidade scientifica, que o governo portuguez, com toda a justiça, acaba de galardoar com uma das suas mercês mais apreciadas.

**LECHA MARZO.**—**A proposito dei diagnóstico médico-legal de las manchas de sangre** (copia de la carta dirigida por el autor con fecha de 30—IV—1907) al señor Redactor JEFE de *El Progreso Médico*.

*Á proposito del diagnóstico médico-legal de las manchas de sangre*; nota con fecha de 10—V—1907.

O snr. FERNANDEZ ALCALDE publicou no n.º 35 de *El Progreso Médico* uma carta em que tenta attribuir para si o processo da diagnose do sangue pela produção da iodo-hematina.

O nosso amigo snr. LECHA MARZO demonstra, na carta e nota acima, por fórma incontestavel, e apoiado nos testemunhos dos prof. PERRANDO, DR. RIOJA, director da estação de biologia maritima de Santander, e outros, que a paternidade do methodo de iodo-hematina e da chloro-hematina lhé pertence. E uma questão que fica liquidada. Já nos referimos aqui á declaração honrosa do DR. SARDA, professor da faculdade de medicina de Montpellier. (Esta *Revista*, t. III, p. 327).

**A estação chimica vegetal de Meudon.**—Esta estação, fundada por BERTHELOT, passa a ter dois laboratorios, um de *chimica vegetal*, dirigido pelo professor CH. A. MUNTZ; e outro de *physica vegetal*, sob a direcção do DR. DANIEL BERTHELOT, professor na Escola Superior de Pharmacia de Paris e filho de BERTHELOT.

Assim a França entende não dever extinguir, mas antes ampliar, os seus institutos de chimica applicada.

**O estudo da radioactividade das nossas aguas mineraes.**—Muito cumpria que se fizesse. Comtudo entre nós ainda se não encontra em parte alguma, que nós saibamos, o material necessario para o iniciar. Debalde o tem procurado o nosso collega DR. MASTBAUM. De sorte que nos é preciso recorrer a Hespanha á amabilidade do snr. MUNOZ DEL CASTILLO ou á França a M.<sup>me</sup> CURIE.

Não será tempo de olharmos mais por este assumpto e acompanharmos o movimento scientifico?

## Direcção da fiscalisação dos productos agricolas (Delegação do Porto)

SERVIÇOS REALISADOS EM JULHO, AGOSTO E SETEMBRO DE 1907

Amostras colhidas										Resultado da analyse											
Vinho	Vinagre	Azeite	Aguardente	Leite	Farinha	Pão	Prep. cupricos	Adubos agric.	Producto normal					Producto avar.				Produc. falsific.			
									Vinho	Vinagre	Azeite	Leite	Prep. cupric.	Vinho	Vinagre	Azeite	Aguardente	Vinho	Vinagre	Azeite	Leite
58	1	126	9	88	9	13	5	2	21	1	68	42	2	7	—	15	—	2	—	—	9

### Inspeções sanitarias

Visitas										Estado em que foram encontrados os estabelecimentos e animaes inspeccionados						
Fabricas	Padarias	Talhós	Merceries	Mercados	Aloj. d'animaes	Salchicharias	Animies	Alojamento d'animaes		Carnes	Animaes					
								Condiç. hygienicas			Estado sanitario					
								Boas	Más!	Improprias		Bom	Mau	Susp.		
9	87	145	588	64	137	6	625	131	6	85,069 k.	598	—	27			

Delegação do Porto, em 1-10-907.—O chefe de delegação—(a) PALMA DE VILHENA.

**Laboratorio Municipal do Porto.**— Eis alguns documentos recentes sobre este laboratorio em continuação aos que inserimos no ultimo numero, a p. 366 a 374:

f) Do *Clinica y Laboratorio*, ano III, nums. 7 y 8, Zaragoza, julio y agosto 1907, e do *El Monitor de la Farmacia y de la Terapéutica*, ano XIII, Madrid, 23 de setiembre de 1907, n.º 432, p. 431:

Indudablemente en Portugal y en Espana existe y se desarrolla un movimiento de reaccón científica. No vamos á hablar ahora de CAJAL, ECHEGARAY, CARRACIDO y otros; son estas excepciones bastante raras y juzgándolas no se conoce el todo. Haz que descender al medio, y observaremos que son muchas las abejas que trabajan, y también con éxito, en el enjambre científico.

Pero ante este movimiento de expansión científica, plausible, que nos regocija y al que contribuimos todos en la medida de nuestras pequenas fuerzas, se opone á veces traidoramente, en la sombra, otro movimiento retrógra-

do, atávico, de muerte. He aquí un caso práctico para explicar estas confusas palabras, motivadas por él.

El Laboratorio Químico Municipal de Oporto funcionaba desde hace muchos años con el beneplácito de dicha ciudad y el aplauso de los profesionales, portugueses y extranjeros. En efecto, su director el DR. A. J. FERREIRA DA SILVA (profesor de la Academia Politécnica de Oporto) y sus distinguidos auxiliares realizaban una labor digna de encomio, tal era el número y la categoría de los análisis. Esta labor diaria, penosa y hasta cierto punto desesperante para un espíritu investigador, no le impedía al profesor FERREIRA DA SILVA publicar con mucha frecuencia trabajos de investigación, cuya lista ocuparía varias páginas de nuestra revista. Dicho profesor demostró que el ácido salicílico de los vinos portugueses, que fueron acusados en 1900 en el Brasil, era normal, insignificante, completamente inofensivo; salvó, pues, el crédito de una de las primeras riquezas del comercio portugués. A él y a sus auxiliares se debe el estudio de los principales productos alimenticios de su país y de las aguas minero-medicinales; también algunos trabajos de toxicología y medicina legal, que nos interesan a los médicos conocer.

Pues bien; á pesar de esta historia, el Laboratorio Químico Municipal de Oporto ha sido suprimido (ó por lo menos esto se ha acordado) por la Cámara municipal de dicha ciudad.

Nadie ha podido demostrar motivo alguno para dicha decisión. Todos, absolutamente todos, protestan indignados contra ella: Centro Comercial, Asociación Comercial, Instituto Industrial y Comercial de Lisboa, Sociedad Químico-farmacéutica, Centro farmacéutico portugués, Consejo Médico-legal, Real Academia de Ciencias, Sociedad de Ciencias agronómicas, Sociedad farmacéutica lusitana, laboratorios, revistas portuguesas y extranjeras, etc., etc.

El gobierno portugués no acepta dicha decisión; la cuestión pasa al Tribunal administrativo.

Nosotros unimos nuestra humilde pero viva protesta á las ya citadas, y terminamos estas líneas escritas rápidamente, al correr de la pluma, con las siguientes palabras entresacadas del mensaje dirigido por la Sociedad Químico-farmacéutica portuguesa al rey de Portugal:

«La Sociedad Químico-farmacéutica, en sesión extraordinaria, juzga como imprescindible deber protestar contra esta decisión por lo que puede representar de ilegal bajo el punto de vista administrativo, de retrógrada bajo el punto de vista científico, de ingrata por la desconsideración que envuelve al primer laboratorio del país y de mezquina desde el punto de vista económico».

## VI. CAMARA MUNICIPAL DE OLIVEIRA D'AZEMEIS:

### a) *Officio de 8 de agosto de 1907:*

Ill.<sup>mo</sup> e ex.<sup>mo</sup> snr. — A Camara Municipal do concelho d'Oliveira d'Azemeis recebeu, com o mais profundo sentimento, a noticia de que fôra extinto o Laboratorio Municipal da Camara do Porto, que v. ex.<sup>a</sup> organisou e illustrou com os seus trabalhos de reconhecido alcance scientifico e social.

Esta camara não esquece que deve a v. ex.<sup>a</sup> a analyse das fontes publicas de que se abastecem os habitantes da villa. Sem discutir a deliberação da municipalidade portuense, a camara da minha presidencia, resolveu significar a v. ex.<sup>a</sup> quanto lamenta que com a extincção do laboratorio seja perturbada a tarefa incruenta, que v. ex.<sup>a</sup> se impoz a bem da sciencia e para gloria e beneficio da nossa patria.

Confia que justiça seja ainda feita a v. ex.<sup>a</sup>, e que d'essa instituição, de v. ex.<sup>a</sup> tão amada, surgirão novos trabalhos de modo a mais illuminarem o seu nome e a cobrirem-o de uma gloria, que se reflecte sobre a terra que se desvanece em ter-lhe sido berço.

Acceite |v. ex.<sup>a</sup>, com as homenagens da Camara Municipal de Oliveira d'Azemeis, os nossos ardentes votos para que reabra em breve o laboratorio, e alli possa v. ex.<sup>a</sup> proseguir na sua faina em prol da sciencia e da humanidade.

Deus guarde a v. ex.<sup>a</sup>—Oliveira d'Azemeis, 8 d'agosto de 1907.—Ill.<sup>mo</sup> e ex.<sup>mo</sup> snr. Conselheiro ANTONIO JOAQUIM FERREIRA DA SILVA, distinctissimo lente da Academia Polytechnica do Porto.—O presidente da camara, AUGUSTO DA CUNHA LEITÃO.

*b) Copia da acta da sessão de 8 de agosto de 1907 e representação ao governo :*

Camara Municipal do Concelho de Oliveira d'Azemeis, em sessão ordinaria de 8 de agosto de 1907.—Assistiram á sessão os snrs. Augusto da Cunha Leitão, vice-presidente e os snrs. vereadores Fulgencio José de Pinho, José Barboza de Quadros, José Ferreira dos Santos, Albino Soares Pinto dos Reis e João Domingos Pereira Ayres.

«Resolve mais representar a Sua Magestade El-Rei, pedindo-lhe a reabertura do Laboratorio Municipal do Porto, visto o seu encerramento estar causando grandes prejuizos á sciencia e ao commercio; a representação é do theor seguinte: Senhor!—A Camara Municipal do Concelho de Oliveira d'Azemeis vem hoje perante Vossa Magestade, no desempenho de uma gratissima missão. Tendo a Camara Municipal do Porto resolvido extinguir o Laboratorio Municipal de chimica d'aquella cidade, ficou privado o paiz dos notaveis serviços d'aquella prestante instituição e o emerito professor, nosso illustre patricio, o Conselheiro ANTONIO JOAQUIM FERREIRA DA SILVA, desapossado de uma officina scientifica que tanto soube notabilisar pelo seu saber e pelos seus valiosos trabalhos de investigação.

Em taes circumstancias, esta municipalidade cumpre um grato dever de homenagem a esse oliveirense distincto, vindo perante Vossa Magestade solicitar que o laboratorioportuense seja mantido, e assim o paiz continue a aproveitar o seu incontestavel prestimo, demonstrando em tantas circumstancias, muito especialmente no esclarecimento da pretendida salicylagem dos vinhos portuguezes exportados para o Brazil.

Não pretende esta municipalidade discutir a deliberação do senado portuense. Entende tão sómente do seu dever dar um testemunho do apreço em

que tem um seu patricio benemerito, honra da sciencia portugueza; e quer por egual significar que a obra d'esse professor é digna de uma consagração nacional».

Está conforme. Oliveira d'Azemeis, 8 d'agosto de 1907.—O secretario interino da camara, JOAQUIM MANOEL FERREIRA PINTO.

VII. CARTA DO SNR. H. PELLET Á MUNICIPALIDADE PORTUENSE. O snr. PELLET dirigiu em 18 de julho do corrente á municipalidade d'esta cidade a seguinte carta:

A Monsieur le Président de la Municipalité de Porto. — Monsieur le Président. — En rentrant de Bordeaux, où j'avais été président le Congrès annuel de province, tenu par l'association des chimistes de sucreries et de distilleries de France et des Colonies, j'ai appris avec une profonde tristesse la décision du Conseil municipal de Porto, concernant le laboratoire municipal de la ville de Porto, décision supprimant ce laboratoire par raison d'economie.

Je dois vous dire, Mr. le Président, que je n'ai nullement à m'occuper des affaires de votre municipalité: cependant ayant eu l'occasion de m'intéresser à une affaire des plus importantes relative aux vins du Portugal et notamment des vins du nord de votre pays exportés au Brésil, je crois devoir vous exprimer toute ma pensée, et d'ajouter ma voix à celles des corporations scientifiques et commerciales du Portugal qui vous ont déjà fait parvenir leur avis, en vous priant de faire le nécessaire pour que la municipalité de Porto revienne sur sa décision.

Vous savez, Mr. le Président, que la fraude sévit partout dans tous les pays, et que la plupart des gouvernements redoublent d'activité et de zèle pour combattre la fraude dans toutes les branches du commerce et de l'industrie.

Vous avez pu voir qu'en France actuellement M. le Ministre de l'agriculture avait décidé l'installation d'un laboratoire spécial à Paris avec un nombreux personnel, à Paris même, pour la repression de la fraude et avait organisé en province un service particulier pour avoir à sa disposition un grand nombre de laboratoires affectés au même but.

Il me semble donc, Mr. le Président, qu'au lieu de supprimer le laboratoire municipal de la ville de Porto, laboratoire que le Conseil municipal avait fait établir depuis longtemps et bien avant d'autres villes bien plus importantes de différents pays, il y aurait lieu de faciliter son développement, en lui augmentant son budget annuel, et ce dans l'intérêt à la fois des habitants de Porto et de la science.

Je me permets de vous dire également, M. le Président, que si je suis partisan de la repression de la fraude et de condamner avec sévérité les fraudeurs, je ne suis pas d'accord avec ceux qui voient de la fraude partout et je suis également d'avis qu'il faut défendre le commerce honnête.

Cela revient à dire qu'il faut procéder aux analyses avec un soin méticuleux, et que les méthodes employées doivent être à l'abri de tout reproche, afin que les conclusions des experts soient absolument à l'abri de toute critique. Les directeurs des laboratoires doivent, donc, aussi être constamment sur la brèche pour l'étude des méthodes analytiques. Je puis vous citer un exemple pris dans votre pays même.



Des vins portugais expédiés au Brésil ont été é reconnus salicylés par les chimistes experts de Rio de Janeiro.

Les négociants portugais, certains de la qualité de leur produit, ont protesté, et de la discussion, qui a duré plusieurs années, il en est résulté un fait des plus intéressants: c'est que le *vin naturel peut contenir de l'acide salicylique*.

Ceci reconnu, les vins portugais n'ont plus été inquiétés à leur arrivée au Brésil.

Or quelle est la personne qui s'est tout particulièrement occupée de cette question des plus importantes? C'est précisément M. A. J. FERREIRA DA SILVA, directeur du laboratoire municipal de Porto, qui a rendu à son pays un très grand service en cette circonstance, comme dans beaucoup d'autres du reste.

J'ai été très heureux de pouvoir être son collaborateur dans cette question, en défendant la méthode spéciale du dosage de l'acide salicylique de PELLET et de GROBERT.

J'ai pu reconnaître ainsi que M. A. J. FERREIRA DA SILVA était à la hauteur de sa tâche, et qu'il dirigeait le laboratoire municipal de Porto avec une grande autorité et une grande compétence.

En outre que du laboratoire municipal de Porto un grand nombre de travaux importants sont sortis dans l'intérêt général de la science universelle; et je puis vous assurer, Monsieur le Président, que la municipalité de Porto doit être fière d'avoir à la tête de son laboratoire l'éminent savant qu'est M. A. J. FERREIRA DA SILVA, dont les travaux scientifiques, publiés dans différents journaux spéciaux du Portugal et de l'Etranger, sont tout particulièrement appréciés.

En outre, M. A. J. FERREIRA DA SILVA est un travailleur infatigable, un savant admiré par ses collègues aussi bien en Portugal qu'à l'étranger, et qui a l'estime général de tous ses collègues du monde scientifique de tous les pays.

J'ose espérer, Monsieur le Président, que vous serez le premier à prendre en considération toutes les observations qui vous ont été présentées en faveur du maintien du laboratoire municipal de la ville de Porto.

Je suis persuadé, d'autre part, que le conseil municipal de la ville de Porto examinera à nouveau la question du laboratoire municipal et qu'il réviendra à l'unanimité sur sa première décision, en rendant hommage à la haute personnalité de son directeur M. J. A. FERREIRA DA SILVA et qui a présidé à son installation.

De même que les habitants de Porto doivent être reconnaissants à la municipalité qui a décidé la création du laboratoire municipal, de même ce sera un titre de gloire pour la municipalité actuelle, et surtout pour son Président, d'avoir maintenu cette institution, et même d'avoir contribué à son extension et à son développement, en suivant ainsi ce qui s'est fait dans tous les pays amis de la science et du progrès, tout en cherchant à réprimer la fraude dans l'intérêt général de la santé publique.

Je vous prie, Monsieur le Président, de bien vouloir m'excuser pour être intervenu dans un débat intéressant tout spécialement votre ville; mais vous avez compris le mobile qui m'a fait agir ainsi.

Je vous prie d'agréer, Monsieur le Président, l'assurance de ma haute considération.—H. PELLET.