



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VI Anno - n.^{os} 5-6

1910



(Publicação mensal)

6.º Anno — N.ºs 5-6

Maio-Junho de 1910

FUNDADORES REDACTORES E PROPRIETARIOS

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

Director do Laboratorio Chímico e Posto Photometrico Municipal, Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria na Escola de Pharmacia.

PROF. ALBERTO D'AGUIAR

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

PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

Demonstrador de chimica na Academia Polytechnica e Prof. de sciencias physicas e naturaes no Lyceu Central do Porto de D. Manoel II

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 5-6

A Universidade de Genebra, a sua Faculdade de Sciencias e a sua Escola de Chimica, pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva	pag. 149
Chimiea agricola :	
Os methodos de analyse dos adubos agricolas propostos pela commissão technica dos methodos chimico-analyticos, pelo Prof. Ferreira da Silva	» 141
Chimiea sanitaria :	
Un cas d'erreur concernant l'acide salicylique dans les produits alimentaires, par le Dr. Arnold Backe.	» 129
O segundo congresso internacional para a repressão de fraudes, pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva	» 175
A analyse chimica e o aguamento dos vinhos, pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva.	» 182
As definições dos alimentos puros, pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva	» 192
Chimica pharmaceutica :	
Generalidades sobre analyse quantitativa e suas applicações; por Annibal Cunha	» 162
Variedades :	
Conferencia internacional para a unificação dos methodos da analyse dos generos alimenticios. — As primeiras pesquisas sobre a radioactividade das aguas mineraes portuguezas. — Commissão technica dos methodos chimico-analyticos. — A acidez dos mostos para uma boa fermentação. — As aguas alcalinas da nascente do Areal (Vidago). — A agua mineral de Covellinhas	» 198-200
Necrologia :	
Mond (Ludwig)	» 200

EXPEDIENTE

Pedimos a todos os nossos estimaveis assignantes, que se acham em debito de annos anteriores, a fineza de mandar satisfazer as respectivas importancias a esta Administração, afim de regularisarmos a nossa escripturação.

Prevenimos tambem que vamos proceder á cobrança do corrente anno e que temos á venda, ao preço de 500 réis, capas especiaes para encadernação da Revista.

Rua da Fabrica, 80—Porto.

A Administração.

Un cas d'erreur concernant l'acide salicylique dans les produits alimentaires

PAR LE

Dr. Arnold Backe

(Vevey-SUISSE)

Au commencement de l'été 1909, les chimistes de la douane de Rio de Janeiro prétendaient avoir trouvé de l'acide salicylique dans un produit alimentaire pour enfants, et l'avaient fait confisquer par la douane dans tout le Brésil (1). Étant chimiste en chef de la maison incriminée, j'ai dû me rendre à Rio pour examiner la chose sur place, puisque toutes les protestations écrites de la part de la maison furent infructueuses.

Avant de partir j'avais fait des études pour tâcher de trouver la cause de l'erreur. En faisant les réactions habituelles de l'acide salicylique avec un extrait du produit en question, j'ai été très étonné d'observer qu'avec le perchlorure de fer on obtenait réellement une coloration violacée dans l'extrait du produit. Il est vrai que cette coloration n'était pas tout-à-fait celle de l'acide salicylique; mais elle était cependant suffisamment semblable pour créer de la confusion lors d'une analyse superficielle. La différence de la réaction de l'acide salicylique fût encore constatée par le fait que la coloration avec l'extrait du produit résidait aussi dans un milieu acide. La réaction de JORISSEN était négative.

J'ai pu conclure par la composition du produit que cette réaction ne pouvait provenir que de l'élément farineux cuit, et cela était facile à constater. J'ai observé qu'une pâte de blé et d'eau, chauffée à 150° C, donne la réaction. En outre, je me suis dit que si cela était le cas, on devait trouver la même réaction dans du pain ordinaire, du moins dans la croûte, dans des biscuits, etc. En examinant ces produits j'ai pu constater que leurs extraits donnaient de fortes réactions avec le perchlorure de fer.

Avant tous ces faits en mains, je suis parti pour Rio avec la

(1) Voir *Rev. chim. pura app.*, t. VI (1910), p. 94.

conviction que l'affaire serait facile à régler. Il y avait une erreur; mais lorsque tous ces faits seraient démontrés, tout s'expliquerait. On dirait qu'un cas semblable ne pouvait pas causer de grandes complications; mais on voit par ce qui suit que cela était vain espoir, et je crois que cette affaire mérite d'être mentionnée dans son ensemble.

Arrivé à Rio, j'ai trouvé la situation un peu différente de celle à laquelle je m'attendais, et que j'aurais désirée. Certaines circonstances concernant des produits confisqués avaient nécessité que l'affaire fût renvoyée devant une espèce de tribunal d'arbitrage, composé de deux chimistes brésiliens, dont un était nommé par la Justice brésilienne, et l'autre par la maison incriminée. Il n'y avait donc plus d'occasion pour moi de tâcher de liquider l'affaire tranquillement avec les chimistes de la douane, ce qui aurait valu le mieux pour tous.

Les deux chimistes-arbitres devaient faire quelque chose qu'on appelle à Rio une «analyse publique». C'est-à-dire, ils devaient faire une espèce de démonstration publique des réactions d'un côté, extraire le produit sous contrôle et ensuite examiner cet extrait dans leurs laboratoires et répondre à des questions posées par le procureur de la république d'un côté et l'avocat de la maison incriminée de l'autre côté. S'ils tombaient d'accord, l'affaire était liquidée dans le sens de leurs réponses.

La soi-disante «analyse publique» n'avait évidemment aucune valeur scientifique, et le contrôle était illusoire du moment que l'étude ultérieure fût faite dans les laboratoires respectifs. Les deux experts étaient du reste d'honnêtes hommes, de sorte que le contrôle n'était pas nécessaire.

Mais toute l'affaire était exclusivement basée sur la réaction avec le perchlorure de fer; et le directeur du laboratoire de la douane avait déjà quelques jours avant mon arrivée fait, avec un succès énorme, une démonstration publique dans laquelle il avait fait l'extraction (cette extraction fût toujours faite d'après la «méthode américaine»:—distillation avec de l'acide phosphorique et vapeur d'eau et extraction du distillat avec de l'éther ou du chloroforme), et dans l'extrait il montrait facilement la coloration violacée au public, qui alors fût persuadé; et encore il présentait une liste sur laquelle les spectateurs signaient leurs noms,

déclarant qu'ils avaient vu la preuve de la présence d'acide salicylique dans le produit. Pour l'efficacité de la méthode employée, l'autorité du DR. BORGES DA COSTA (directeur du laboratoire de la douane) était évidemment la garantie. L'expert de la maison incriminée était présent aussi, et il protestait, disant que la réaction au perchlorure de fer seule n'était pas suffisante. Le DR. BORGES DA COSTA lui demanda alors quel était ce corps, selon lui; et, n'ayant pas encore reçu mes communications sur l'origine de ce corps, il ne savait que répondre, et nommait comme une possibilité, au hasard, une substance dont le choix n'était pas bien heureux à cette occasion, une matière tannique. Après cette séance, rapportée par la presse au grand public, la situation de la maison accusée était bien mauvaise.

Aussitôt arrivé, je communiquais mes expériences sur cette question, surtout le fait qu'avec la croûte de pain on obtenait exactement la même réaction qu'avec le produit en question. Quoique déjà en essayant les autres réactions de l'acide salicylique avec le produit on aurait pu se convaincre qu'il s'agissait d'une autre substance, il était quand-même important d'apprendre que c'était une réaction d'un corps généralement répandu dans les produits alimentaires de premier ordre, et cette nouvelle faisait grande impression. Il ne faut pas oublier qu'à Rio tout prend facilement d'immenses dimensions; et que beaucoup de gens croyaient que la partie analytique de cette affaire, si simple et facile, était un grand problème scientifique. Le développement de l'affaire montrait aussi que cette réaction du pain faisait des difficultés à la théorie du DR. BORGES DA COSTA, qui devenaient pour lui de plus en plus difficiles à tourner et amenèrent en fin de compte sa défaite. Un homme qui respecte la science accepte même avec plaisir un nouveau fait qui explique une chose inconnue; mais c'était malheureusement l'acide salicylique qu'il (DR. BORGES DA COSTA) voulait sauver, et non la science.

L'analyse publique avait lieu en présence du procureur de la république, du juge qui dirigeait le tribunal d'arbitrage, de chimistes, médecins, etc. Il va sans dire que la discussion y était animée. La distillation du produit fût faite, et les experts furent laissés à faire avec cela ce qu'ils voulaient. À cette occasion il fût montré à beaucoup de monde que les réactions des extraits de la

croûte de pain et celles du produit incriminé furent identiques. C'était du moins un bon résultat de cette séance.

Les experts avaient 10 jours pour faire leurs études, pendant lequel temps ils étaient censés examiner cette question, qui du reste était à ce moment-là tout-à-fait expliquée. Vers la fin des 10 jours, l'expert du gouvernement demandait et obtenait encore 10 jours pour ses études. Pour expliquer le long temps qu'il mettait pour son travail, il faut noter que cet expert avait été l'élève du DR. BORGES DA COSTA, et qu'il était nommé expert sur la recommandation de ce dernier. Au moment où il a vu que le DR. BORGES DA COSTA s'était trompé, il a voulu trouver une explication de la chose, qui pouvait excuser son ancien maître. On doit respecter ses intentions; mais malheureusement il s'était égaré sur ce chemin d'une façon qui avait de mauvaises conséquences, comme nous le verrons.

Pendant ces 20 jours la discussion sur cette fameuse substance, l'acide salicylique, continuait; tout le monde s'y intéressait. À l'Académie de médecine c'était le thème principal pendant plusieurs séances. Il faut dire que ce n'était qu'une faible partie du corps médical de Rio, si bien renommé, qui participait à cette discussion; et, lorsqu'elle commençait à déborder, c'étaient les plus distingués des médecins qui y mettaient une fin. Il est dommage que cela ne se soit pas fait dès le commencement. La discussion était, en général, si naïve! — il y avait des messieurs qui ignoraient complètement le thème qu'ils discutaient, et qui remplaçaient par la violence ce qu'ils ne savaient pas: ils criaient, gesticulaient avec bras et pieds. C'était indigne d'une assemblée scientifique; le plus souvent la discussion passait dans le pur comique.

Un cas entre les nombreux mérite d'être mentionné. Un des membres de l'Académie venait au laboratoire de l'expert de la maison incriminée pour voir la démonstration des réactions du produit et celles de l'acide salicylique. J'étais présent également. A l'essai avec la réaction de MILLON il se produisait une faible coloration rougeâtre; un essai parallèle avec une faible trace d'acide salicylique montrait tout une autre couleur, et le médecin se déclarait satisfait. A l'Académie, le même soir, il déclarait quand-même que le produit donnait la même coloration avec le réactif de MILLON que l'acide salicylique. Et cela fût référé dans la presse

le lendemain, comme suit: «la présence d'acide salicylique dans le produit a été prouvée devant le chimiste de la maison incriminée». Je me suis rendu auprès du médecin en question pour lui demander des explications. Il me disait que le journal avait mal référé ses mots; mais, au lieu de démentir dans le journal, il répétait, sans se gêner, ses premières paroles à l'Académie la prochaine fois. En soi, une réaction positive avec le réactif MILLON ne prouverait rien; mais le fait est que la réaction était négative. On cherchait avec des chandelles pour des moyens de prouver la présence de l'acide salicylique, et l'on se jettait sur la moindre indication dans le sens désiré, fausse ou non.

Pendant ce temps, je suis souvent allé voir le DR. BORGES DA COSTA. J'avais toujours l'espoir que cette question pouvait être liquidée entre chimistes, puisque c'était une affaire purement chimique. Et, en effet, je croyais à certains moments que cela pouvait se réaliser. La réaction identique de la croûte de pain était si frappante qu'elle ne pouvait pas manquer de faire impression aussi sur lui. Il avait deux objections contre l'identité: la réaction du pain était beaucoup plus faible, et la coloration était plus rouge.

Quant à la première objection, il est évident qu'il peut y avoir des variations d'intensité, étant donné que pour produire le nouveau corps il faut une cuisson qui peut être plus ou moins forte, ce qui influence la formation du corps, et par conséquent l'intensité de la réaction. Au dit laboratoire on avait fait du pain (ou une pâte cuite) à une température basse, erronée par une indication fautive dans le livre de KÖNIG sur le produit en question. J'ai démontré que le corps se forme en quantités appréciables seulement à partir de 150° C, la température à laquelle la pâte commence à brunir (Compte-rendu 28 février 1910), tandis que le DR. BORGES DA COSTA avait employé 115° C. Mais aussi dans le pain ordinaire on peut évidemment trouver des quantités différentes. En outre, j'ai démontré dans le dit travail que la distillation avec un acide minéral du produit à examiner n'a pas seulement pour effet une distillation du corps volatil, mais effectue une caramélisation qui forme le corps, et que cette formation dépend des différentes conditions dans lesquelles la distillation est faite, surtout, par exemple, la concentration de l'aci-

de employé. Pour avoir la même intensité de la réaction, il faut donc les mêmes conditions.

Quant à la couleur même, il est facile à démontrer que le perchlorure de fer donne deux colorations avec le nouveau corps: l'une rouge, avec peu de perchlorure; l'autre violette, avec plus de perchlorure. C'est pourquoi cette coloration est souvent d'un violet si impur que cela frappe, et cela constitue en même temps une différence sensible entre la réaction du nouveau corps et celle de l'acide salicylique, au perchlorure de fer. Il n'y a donc rien d'étonnant si cette coloration se présente parfois plus rouge que violette. On emploie pour cette réaction une solution très délayée quelconque de perchlorure.

Pendant les discussions à Rio je n'avais pas autant de connaissance de ce corps nouveau que maintenant, les recherches principales ayant été faites après mon retour en Europe. Pour la question actuelle à Rio la chose était pourtant claire. J'avais aussi l'impression que le directeur du laboratoire voulait céder. Ainsi un jour il me disait: «il est évident qu'avec cette réaction du pain la question est arrivée dans une autre rainure, et puis (ce qui peut aussi intéresser les lecteurs français) je ne suis pas le seul qui aie fait cette erreur; il y a une vingtaine d'années, un chimiste français, BALLAND, a trouvé de l'acide salicylique dans du pain, et le boulanger a été condamné. C'est probablement le même cas». Mais il paraît que d'autres considérations sont intervenues, car M. le DR. BORGES DA COSTA changeait bientôt de conduite.

Au bout des 20 jours l'expert du gouvernement se déclarait prêt à discuter, avec l'autre expert, les questions auxquelles ils devaient répondre ensemble. D'après les règlements, ils devaient répondre d'un côté à des questions posées par le procureur de la république, et de l'autre côté à celles posées par l'avocat de la maison incriminée. Les experts sont venus ensemble chez le juge devant lequel les questions devaient être discutées.

On voit déjà le singulier dans ce procédé. Au lieu de discuter au laboratoire avec les moyens à la main pour prouver leurs prétentions, ils se rencontraient au tribunal. Encore plus étonnantes semblaient les questions posées par le procureur. *Entre toutes ses questions il n'y en avait pas une qui demandait isle produit contenait ou non de l'acide salicylique.*

Il n'est pas possible de croire qu'il ne fût pas évité de poser cette question claire, pour ne pas risquer d'avoir l'affaire nettement liquidée; lorsqu'un produit est confisqué pour contenir de l'acide salicylique, ce serait la première question à poser. Par contre, il fût posé des questions qui avaient pour but:— d'un côté d'atténuer l'erreur commise par le laboratoire de la douane, ce qui était excusable; et de l'autre côté de laisser un doute sur le produit, ce qui n'était pas excusable.

Ainsi il fût demandé si entre les corps qui donnaient la réaction au perchlorure de fer il y en avait de dangereux pour la santé. À cette question les experts répondaient naïvement oui, sans autre; alors qu'ils auraient dû écarter cette question comme n'ayant rien à voir dans cette affaire et étant en dehors de leur compétence.

Une autre question demandait de quelle nature pouvait être le corps qui donnait la réaction au perchlorure de fer; on ne voulait pas demander directement si c'était de l'acide salicylique pour ne pas avoir une réponse négative; de la façon utilisée, cette difficulté fût tournée, car l'expert du gouvernement prétendait que le corps en question contenait un «nucleo phenolico», se basant sur une réaction qui semblait indiquer cela. Cela n'était pas prouvé du tout; mais comme c'était absolument sans importance pour ce cas si le corps inconnu contenait ou non un «nucleo phenolico» (il y a tant de corps qui en contiennent) et que l'expert du gouvernement y insistait absolument (c'était un de ses tributs à son ancien maître), l'autre expert ne voulait pas risquer l'accord de leur jugement pour un point si insignifiant. Mais nous verrons plus tard que ce «nucleo phenolico» était destiné à servir tantôt comme formant une partie de l'acide salicylique, tantôt comme étant un phénol (acide phénique), et à la fin comme étant indicateur d'un corps quelconque nuisible à la santé.

Les questions de l'avocat étaient claires; par une de celles-ci il fût directement déclaré par tous les deux experts que le produit était exempt d'acide salicylique; mais on ne les prenait en général pas en considération. Sur les réponses aux deux questions mentionnées du procureur la compagnie suivante fût basée.

La politique, qu'on voulait suivre, était claire: pour le moment il semblait que cet acide salicylique ne pouvait pas être

maintenu. Au lieu de reconnaître directement qu'il y avait eu erreur, on chercha autre chose pour pouvoir maintenir l'accusation contre le produit. Le jugement des experts dans lequel il était déclaré, par l'une des questions de l'avocat, que le produit était exempt d'acide salicylique, fût expédié du juge, qui avait dirigé cette affaire, au ministère des finances auquel était soumis le laboratoire de la douane. Si les règles de la loi avaient été suivies, le produit aurait été libéré en peu de temps. Au lieu de cela il fût retenu sous prétexte qu'il était nécessaire de *préciser quel était le corps qui donnait cette réaction, et encore pour prouver qu'il n'était pas nocif.*

Les bases d'une campagne étaient donc de nouveau établies. D'abord on prétendait que le produit contenait, suivant les experts, de l'acide phénique. Cette théorie ne fût pas maintenue longtemps, surtout probablement parce que la direction de la santé publique avait déclaré que même cette substance ne pouvait pas être considérée nocive dans les quantités dont il était question ici. Mais le «nucleo phenolico» était toujours là, prêt à être placé dans un autre corps, et pour les laïques c'était toujours une indication d'un poison.

Mais encore une fois on revenait avec grand bruit à l'acide salicylique; le triomphe de la science nationale fût proclamé par un journal, et voici la découverte.

Un des assistants au laboratoire, en extrayant de grandes quantités du produit, avait obtenu des cristaux qui sublimaient et avaient la même réaction que l'extrait avec lequel on avait travaillé auparavant. Un corps en cristaux qui subliment et qui donne la réaction violette avec le perchlorure de fer, cela ne pouvait être que de l'acide salicylique! Avec un peu plus de patience, ils auraient vu que ces cristaux présentent la même double coloration, rouge avec peu, et violette avec plus de perchlorure, et que la forme des cristaux était tout-à-fait différente. Ils auraient pu voir qu'ils ne donnaient pas la réaction de JORISSEN et que la coloration ne disparaissait pas en acidulant la solution. Et, en consultant leurs manuels, ils auraient pu constater qu'il existe réellement d'autres corps que l'acide salicylique qui cristallisent et subliment.

Dans un autre laboratoire à Rio un pharmacien militaire

faisait la même découverte; mais il était si imprudent de déclarer qu'il avait essayé les cristaux avec les différentes autres réactions, laquelle déclaration était facile à démontrer comme fausse. Maintenant, avec ces cristaux on pouvait aussi tourner la difficulté si gênante, provenant du fait que le pain donnait la même réaction que le produit. On reconnût maintenant que la réaction du pain, provenant d'une cuisson d'une pâte de blé, était aussi présente dans le produit; mais puisque le produit donnait des cristaux, il y avait outre ce corps inconnu aussi de l'acide salicylique présent dans le produit.

S'ils s'étaient donné la peine d'extraire suffisamment de croûte de pain de la même façon, ils auraient sans difficulté obtenu les mêmes cristaux. Il faut évidemment faire attention, comme avec toutes les extractions, à ce que le corps que l'on cherche soit vraiment extrait; les différentes substances doivent être amenées à des conditions égales. Ainsi il faut que la croûte de pain soit aussi finement pulvérisée que la poudre de biscuit (le produit en question était sous forme de poudre), pour qu'elle puisse être extraite de la même façon. Le corps (ou les corps, car il ne semble pas en être seulement un, quoiqu'un en soit prédominant) du produit en question et le corps du pain sont identiques, car ils proviennent de la même matière et par le même procédé chimique. Mais pour ces messieurs il n'y avait pas d'importance d'examiner cela; il valait mieux simplement de prendre les cristaux obtenus pour de l'acide salicylique.

La joie de ce dernier triomphe n'était pas de longue durée; il n'y avait pas un seul vrai chimiste à Rio qui croyait encore à la présence d'acide salicylique dans le produit en question. On essayait encore de mettre en avant que, puisque ce corps qui donnait la fameuse réaction contenait, suivant les experts, un «nucleo phenolico», il y avait toujours la possibilité qu'il était nocif. Quoique cette prétention fût maintenue par quelques-uns, il fût obtenu finalement que le produit fût sorti de la douane après plus de 4 mois de confiscation. Mais, en donnant libre entrée au produit, on ne faisait pas la déclaration que cet acte était effectué parce que l'accusation avait été trouvée fausse.

Après que la Justice avait déclaré le produit indemne de l'accusation, et après que le Ministre lui avait donné libre entrée,

on aurait pu croire que l'affaire était réglée. Mais les accusations continuaient de la part des chimistes dont la « science » n'avait pas été respectée, et un jour il fût annoncé par les journaux, au plus grand étonnement de tous, que le Ministre des finances avait décidé qu'il devait être nommé une commission spéciale pour examiner à nouveau la question, une commission nommée par le Ministre des finances, et qui devait examiner entr'autres l'analyse du directeur du laboratoire de la douane et l'analyse de l'expert du gouvernement même. Comme membre de cette singulière commission il fût nommé entr'autres ce même directeur de laboratoire, BORGES DA COSTA, dont on devait examiner l'analyse! Un autre membre était un ami intime de ce directeur, qui s'était déclaré publiquement d'accord avec lui sur cette question. C'était un pharmacien avec le titre « général ». Seulement le troisième membre pouvait être considéré comme impartial. Une commission d'une telle composition peut bien être caractérisée comme unique!

Puisque le troisième membre ne voulait savoir que la vérité, la commission ne travaillait pas selon les désirs de BORGES DA COSTA, qui certainement voulait l'employer comme une nouvelle base d'attaque. Il fût exigé au contraire que toutes les réactions sur l'acide salicylique fussent faites, aussi celles que l'on avait déjà essayées pour le produit et avec un résultat négatif. Pour BORGES DA COSTA il était alors nécessaire, pour sauver son précieux acide salicylique, de trouver une nouvelle théorie qui fût la suivante.

Si les réactions caractéristiques de l'acide salicylique (JORISEN, etc.) ne se produisaient pas dans l'extrait du produit, c'est qu'il y avait des impûretés qui les empêchaient. C'étaient vraiment des impûretés précieuses; c'est singulier qu'elles n'empêchaient pas aussi la réaction avec le perchlorure de fer, et que personne n'essayait de les enlever. Cette commission ne pouvait naturellement pas travailler ensemble longtemps. Elle fût dissoute, et le troisième membre fût chargé par le Ministre de faire seul un rapport. C'était la fin de la partie chimique de l'affaire.

Ce qui a été raconté ici est seulement une petite partie de toutes ces choses singulières qui arrivaient à Rio à cette occasion. J'ajoute encore que tous les autres produits semblables fu-

rent ou condamnés ou retenus comme suspects de contenir de l'acide salicylique, tout ceci basé sur la réaction violette au perchlorure de fer.

Si une telle affaire arrivait dans un coin quelconque, elle n'aurait droit qu'à être considérée comme curiosité. Mais dans la capitale d'un grand pays comme le Brésil c'est autre chose; et surtout lorsqu'elle est menée par le directeur du Laboratoire de la douane, un homme qui par son jugement peut arrêter n'importe quel article arrivant à la douane.

On dit comme excuse qu'autrefois on était tellement inondé au Brésil de produits falsifiés venant d'Europe et d'Amérique du Nord, qu'il fallait être rigoureusement sévère pour mettre une fin à cela, et qu'ainsi même une exagération était naturelle: c'était seulement trop de zèle. Une exagération serait en effet compréhensible dans ces conditions; mais il y a une grande différence entre cela et ce qui est arrivé à Rio l'année passée.

Il doit être mentionné que tous les manuels d'analyses indiquent seulement la réaction du perchlorure de fer pour l'acide salicylique, et en général sans réserves; on mentionne cependant que la réaction doit se faire dans un milieu neutre. Dans un ou deux livres, le maltol de BRANDT est mentionné pour ce qui concerne la bière; mais on a passé assez légèrement dessus.

En général, on ne devrait pas indiquer sans réserves ces réactions de coloration qui sont communes à une grande quantité de corps. Il est vrai qu'un chimiste doit avoir assez de connaissances pour ne pas se fier aveuglément aux indications d'un manuel; mais on voit souvent comment cela se fait, quoiqu'on ne risque guère souvent des choses semblables à celle de Rio.

Les progrès de la science permettent de poursuivre les fraudes d'une façon toujours plus serrée; mais c'est en bonne correspondance avec ce principe que l'industrie honnête cherche la protection de cette même science.

Je crois que cette affaire peut compter sur un intérêt général; car, quoiqu'il s'agisse d'un cas spécial, elle contient bien des points qui ne touchent pas seulement ce cas. D'abord, l'erreur au point de vue analytique, assez facile à commettre au premier abord, mais aussi facile à corriger, car le chimiste doit se faire guider, comme toute autre personne par le bon sens, et celui-ci

lui aurait indiqué qu'il serait absurde de mettre de l'acide salicylique dans un produit comme celui en question, et il aurait été une raison de plus pour examiner la chose par plusieurs réactions, avant de condamner le produit.

Et si l'on s'est trompé, il faut le reconnaître. Dans le cas présent cela aurait été d'autant plus facile qu'il s'agissait d'un nouveau corps inconnu.

Pour terminer, j'ajouterai encore quelques données au sujet du corps qui donne lieu à la réaction violacée avec le perchlore de fer.

Dans une communication à l'Académie des Sciences à Paris (Compte-rendu 28 février 1910) j'ai démontré que le corps se forme par une action combinée sur l'amidon d'un enzyme et de la chaleur (température au-dessus de 150° C.). L'enzyme doit être très répandu dans la nature, et est différent de l'amylaze. Certains sucres forment le corps par une simple caramélisation, comme par exemple le sucre de canne. Cela explique l'expérience du DR. HENNINGER à Rio, qui obtenait la réaction violacée en distillant du sucre de canne avec uu acide minéral. Nos expériences ont montré qu'en effet le corps se forme de sucre de canne même en quantités suffisantes pour être isolé en cristaux, si on emploie assez d'acide. Ceci montre que cette distillation avec l'acide caramélise le sucre interverti. Le maltose contient aussi le corps, après avoir été caramélisé par la chaleur, mais non seulement en étant chauffé avec une solution d'un acide minéral.

Le corps appartient évidemment à la même classe que le maltol de BRANDT, sans toutefois ibi être identique. Le maltol fond à 159° C., le nouveau corps à 96° C.; plusieurs autres qualités sont aussi différentes. Les essais continuent et seront publiés dans son temps. Vis-à-vis de la réaction de l'acide salicylique le corps se comporte comme le maltol: la réaction de JORISSEN est négative, la coloration avec le perchlore de fer est résistante dans un milieu acide, etc. Le DR. HENNINGER montrait que la réaction de ZIPPER donne aussi un bon moyen pour le séparer de l'acide salicylique. La réaction MILLON est aussi suffisante, la faible coloration observée quelquefois doit provenir de causes indépendantes du corps, car celui-ci est complètement détruit par l'acide nitrique, et ne pourrait déjà pour cette raison pas donner

la coloration. Vis-à-vis d'autres acides, le corps est très résistant. Il y a d'autres différences faciles à démontrer: une plus grande volatilité, destruction facile avec la soude, les cristaux subliment d'une autre façon, etc.

Comme il est explicable que l'on peut se tromper à première vue avec la réaction au perchlorure de fer, il est cependant inexcusable que l'on ne puisse pas voir la grande différence, en examinant la chose plus près. Pour les chimistes de la douane de Rio et leurs consorts vient encore comme un moment aggravant le fait que tout cela leur fût directement indiqué, de sorte qu'ils n'avaient pas même besoin de chercher à trouver les méthodes.

**Os methodos de analyse dos adubos agricolas
propostos pela comissão technica dos
methodos chimico-analyticos**

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

(Concluido de pag. 349—vol. 5.º—1909)

II

ANHYDRIDO PHOSPHORICO

Nos doseamentos do anhydrido phosphorico faz-se em quasi todos os paizes a distincção do:

1.º *Anhydrido phosphorico soluvel na agua*, a determinar nos superphosphatos;

2.º *O anhydrido phosphorico soluvel no citrato de ammonio*, que se tem de avaliar nos phosphatos precipitados;

3.º *O anhydrido phosphorico soluvel nos acidos mineraes*, ou *anhydrido phosphorico total*, que se dosea nos phosphatos naturaes.

Quando a dissolução tem de se fazer na agua, é a agua fria

que se emprega em toda a parte; mas uns adoptam a exhaustão de um peso pequeno (5 gr. no maximo) sobre um filtro (França, Italia e Estados-Unidos); nos outros paizes adopta-se de preferencia a digestão de um peso relativamente consideravel de phosphatos, 20 gr., em 800 a 900 c³ d'agua, durante o tempo marcado; para adubos doseando menos de 20 % de anhydrido phosphorico, a digestão dura 1/2 hora, se o balão contendo o liquido com o phosphato se acha collocado n'um apparelho de rotação, dando cêrca de 150 voltas por minuto; de 2 horas, se a agitação é feita á mão, de quando em quando. Para os que teem mais de 20 % de anhydrido, a digestão é por espaço de 24 horas, agitando muitas vezes durante esse tempo.

A materia desfaz-se com a mão de almofariz, de modo que fique reduzido a grão fino.

Se o soluto aquoso é opalino (silica, sulfato e phosphato de calcio, phosphato de ferro e de aluminio), torna-se limpido, juntando-lhe algumas gottas de acido chlorhydrico (ou azotico, se se empregasse o methodo pelo molybdato de ammonio).

Quando a solução se tem de fazer no citrato de ammonio, é sempre por digestão que se opera, sobre o adubo finamente triturado; não se faz uso de apparelho de agitação, mas agita-se simplesmente á mão, de tempos a tempos. Opera-se sobre uma pequena quantidade de materia, 1 gr. a 4 gr., consoante a percentagem de acido phosphorico provavel do adubo. A digestão faz-se primeiro a frio, durante 15 horas, e depois, durante 1 hora, a 40° C., para completar a reacção do citrato.

As formulas do *citrato de ammonio* eram variaveis de paiz para paiz; mas prevalece hoje a composição proposta por PETERMANN (500 gr. de acido cítrico + ammonia a 20 % até neutralisação + agua destillada até á densidade 1,05 + 50 c³ de ammonia a 20 % por litro); d'esta sorte o reagente tem por litro 414 gr. de citrato neutro de ammonio C⁶H⁸O⁷(AzH⁴)³ e ainda cêrca de 8,5 gr. de ammoniaco AzH³ em solução. Como os superphosphatos conteem muitas vezes saes magnesianos, soluveis, para evitar a insolubilisação, no estado de phosphato ammonio-magnésico, de pequenas quantidades de acido phosphorico, lava-se primeiro a materia com agua, e só depois é que, sobre a substancia lavada, se faz reagir o citrato de ammoniaco, é o modo

geral de tratamento, que mesmo em Italia é actualmente seguido (1).

Termo medio, o peso de citrato de ammonio que actua sobre o adubo é 20 vezes o d'este ultimo.

Emquanto ao doseamento do acido phosphorico total, que se tem de solubilisar pelo emprego dos acidos mineraes, esse exige a destruição das materias organicas, quando existam; para este fim, e para alcançar a dissolução do acido phosphorico, é hoje dada preferencia á *mistura sulfo-nitrica*, constituída por 5 partes de acido sulfurico concentrado e 2 partes de acido azotico. O ataque faz-se á temperatura da ebullicão; a duração do ataque não dura mais de 15', se se trata apenas de dissolver os phosphatos; mas, para destruir tambem as materias organicas, é preciso prolongar-a meia hora.

É o methodo que a commissão internacional propoz para todos os adubos phosphatados, excepto para as escorias de desphosphoração, em que preferiu o acido sulfurico puro diluido de seu volume de agua.

O numero de c⁸ da mistura acida empregada é cêrca de 8 vezes o numero de gr. de adubo que se analysa.

Ainda WAGNER propozera para avaliar o acido phosphorico das escorias um solvente differente dos anteriores, que era um soluto de citrato de ammonio citrico. Este solvente permittiria determinar, pela percentagem de acido phosphorico que dissolvesse, o grau de assimilabilidade de adubo. Mas os chimicos agronomos francezes (GRANDEAU e PATUREL), belgas (PETERMANN e GRAFTIAU) e austriacos mostraram que não se podia acceitar como exacta uma tal affirmativa, de sorte que esse processo foi posto de parte em muitos dos methodos officiaes; e a commissão portugueza entendeu devel-o tambem eliminar.

Á semelhança do que fez a commissão internacional, o doseamento do acido phosphorico nas escorias pôde fazer-se pelo reagente de WAGNER, mas substituindo por um soluto simples de acido citrico a 20 gr. por litro o citrato de ammonio acido.

(1) O methodo adoptado em Italia, na reunião dos chimicos officiaes em Roma em 1904, é o de APPIANI, em que a lavagem é preceituada (*Metodi ufficiali per le analisi, etc.*, Roma, 1905, p. 200).

Emquanto á fórma de combinação na precipitação do acido phosphorico, ha, como é sabido, processos muito variados. De todos elles apenas dois teem sido escolhidos para a analyse dos adubos: são o methodo pelo molybdato de ammonio, e pelo phosphato ammoniaco-magnesiano.

O primeiro é devido a SONNENSCHNEIN. A commissão portugueza adoptou-o apenas no exame preliminar, e para a pesquisa qualitativa do acido phosphorico. O *reagente molybdico* é preparado pelo modo habitual, lançando 1 litro de acido azotico de densidade 1,20 sob o soluto de 150 gr. de molybdato de ammonio em 1 litro de agua destillada. Hoje em dia prefere-se prepara-lo por meio do acido molybdico, que é fornecido pelo commercio no estado de sufficiente pureza, e tem uma composição mais constante do que os molybdatos de ammonio; para isso, deita-se gotta a gotta sobre 1500 c³ de acido azotico de densidade 1,20 o soluto de 100 gr. de acido molybdico em 295 a 340 c³ de ammonia de densidade 0,96 (isto é, a 10 %), completando depois com agua o volume de 500 c³ (1). O reagente, antes de servir, deve ficar abandonado durante alguns dias em lugar tepido, afim de se depôr algum acido phosphorico que porventura contivesse.

O segundo methodo, porém, é o que tende a ser adoptado exclusivamente para os doseamentos, e foi tambem escolhido pela commissão portugueza. Ha razões para isso: o precipitado obtido, de formula $PO^4MgAm + 6H^2O = \frac{1}{2} [P^2O^5, (AzH^4)^2O, 2MgO + 12H^2O]$ é de composição bem definida, e transforma-se pela calcinação ao rubro vivo em pyrophosphato de magnesio $P^2O^5, 2MgO$, que se presta muito bem ao doseamento do acido phosphorico.

Para realizar este doseamento, são precisos dois reagentes: *citrato de ammonio*, e uma *mistura magnesia*.

A composição do citrato de ammonio que foi adoptada pela commissão portugueza é analoga á de MÆRCKER: 100 gr. de acido citrico são dissolvidos em 400 c³ de ammonia a 24 %

(1) *Revue internationale des falsifications*, novembre-décembre 1907, p. 172. (Methodo internacional franco-hollandez-belga e do Luxemburgo, de 1906).

($d = 0,912$) e completa-se com agua o volume do litro. Calculando o citrato neutro de ammonio $C^6H^5O^7(AzH^4)^3 = 243$, correspondente ao acido citrico $C^6H^8O^7 + Aq. = 210$, tem este reagente por litro 116 gr. de citrato triammonico e cêrca de 72 gr. de ammoniaco livre. Este reagente citro-ammoniacal é cêrca de 6 vezes mais alcalino do que o reagente de PETERMANN, utilizado para a dissolução dos superphosphatos; mas é menos rico em citrato de ammonio.

Emquanto á mistura magnesica, usa-se a que tem por base o chloreto de magnesio $MgCl^2 + Aq.$, e não o sulfato, porque esse sal poderia precipitar sob a fórmula de sulfato basico de magnesio, ao mesmo tempo que o phosphato ammoniaco-magnesico. O reagente é feito com 55 gr. de chloreto de magnesio, crystallizado, 100 gr. de chloreto de ammonio e 350 c³ de ammonia a 24 %, completando-se depois com agua o volume do litro. É a composição do reagente usado na Allemanha e na Suissa, e de todos os congeneres o mais fortemente ammoniacal. O reagente adoptado na ultima convenção de 1906 é feito com mais chloreto de magnesio: 80 gr. em vez de 55, e 161 gr. de chloreto de magnesio, com 320 gr. de ammonia a 10 % ($d = 0,96$), completando depois o volume do litro, o que dá uma alcalinidade de 32 de ammoniaco AzH^3 (1). Nos methodos, ultimamente adoptados em Italia (julho de 1904), usa-se um reagente analogo, mas menos alcalino, para o doseamento *directo* do acido phosphorico (2).

A precipitação é feita em presença de um excesso consideravel de citrato de ammonio, especialmente no doseamento do acido phosphorico soluvel na agua, e tambem de um excesso de magnesias; e a alcalinidade do liquido, devida ao ammoniaco livre, é fraca, cêrca de 1,5 gr. por 100 c³. É tambem n'estas condições que se faz a precipitação nos methodos officiaes adoptados na Austro-Hungria e na Belgica; pelo contrario, a alcalinidade é

(1) *Revue internationale des falsifications*, numero citado, p. 172.

(2) *Metodi ufficiali*, já citado, p. 204: o reagente é feito com 55 gr. de chloreto de magnesio crystallizado, 70 gr. de chloreto de ammonio, 650 c³ de agua e 350 c³ de ammonio a 8 %.

elevada nos processos adoptados em Italia (cêrca de 5 gr. de ammoniaco por 100 c³).

Emquanto á duração da agitação, recommenda-se o tempo de meia hora em apparelho mecanico de rotação; ou, não o havendo, a digestão durante 2 horas para os superphosphatos simples, e 24 horas para os superphosphatos duplos contendo mais de 22 % de anhydrido phosphorico, agitando de tempos a tempos. O snr. PELLET propõe que, em vez de agitar em vaso aberto, se sacuda fortemente o liquido resfriado em balões rolhados n'estas condições, a precipitação faz-se em pouco tempo, e conhece-se que está completa, quando o deposito crystallino se junta rapidamente no fundo do vaso, e o liquido que sobrenada fica limpido e claro (1).

A lavagem do precipitado é feita, no methodo proposto pela commissão portugueza, com agua ammoniacal a 5 %; nos methodos adoptados na Austro-Hungria, Estados-Unidos e Italia (2) a alcalinidade das aguas ammoniacaes é metade menor.

Como de costume, a fórmula de combinação para a pesagem é o pyrophosphato de magnesio $P^2O^7Mg^2$, obtido por calcinação do phosphato ammoniaco magnesiano; o factor para passar d'este para o anhydrido phosphorico é 0,64.

III

POTASSA

As instrucções formuladas pela commissão technica dos methodos chimico-analyticos indicam as normas a seguir para dosear a potassa K^2O soluvel dos adubos potassicos.

A dissolução da substancia a ensaiar é feita em agua quente, ou mesmo fervente, no caso do sulfato de potassio e dos adubos compostos. Não se addiciona á agua algum acido chlorhydrico, como se pratica nos modernos methodos italianos adoptados em 1904 (3).

(1) *Annales de chimie analytique*, t. vi (1901), p. 377.

(2) *Metodi ufficiali*, já citados, p. 201.

(3) *Metodi ufficiali*, já citados, p. 199. Para 500 c³ de liquido, 10 c³ de acido chlorhydrico.

Para o doseamento ou se adopta o methodo pelo chloroplatinato, ou o methodo pelo formiato, segundo CORENWINDER e CONTAMINE.

Na applicação do methodo pelo chloroplatinato, ha a necessidade de eliminar os sulfatos, o que se faz por meio do chloreto de bario em meio chlorhydrico (¹). É preciso depois usar da agua barita para insolubilisar a magnesia e o acido phosphorico. O excesso de barita e de seus saes, assim como o ferro e o calcio, eliminam-se pelo carbonato de ammonio e ammonia.

Os precipitados obtidos n'estes diversos processos de eliminação são lançados no filtro e ahi lavados. Os saes ammoniacaeas contidos no liquido são eliminados, evaporando-os á secura e calcinando o residuo, cautelosa e moderadamente, a baixa temperatura.

Usa-se, para insolubilisar o potassio, do soluto de chloreto de platina a 10 %, que contém 10 gr. de chloreto de platina, correspondente a 5,77 gr. de platina, em 100 c³. É facil deduzir que cada c³ d'este liquido insolubilisa 43,5 mgr. de chloreto de potassio.

Addicionando o chloreto de platina em quantidade mais que sufficiente para a precipitação da potassa, evapora-se o liquido a banho-maria até massa xaroposa, e não a secco, afim de se fazer a lavagem do precipitado, facil e completamente.

A lavagem é feita com alcool a 95° C., como se pratica na França e na Austro-Hungria, e que é preferivel ao alcool menos forte de 85° C., no qual o chloroplatinato é menos insoluel. O snr. PELLET acha preferivel para a lavagem a mistura proposta por PELIGOT, do alcool a 80° C., adicionado de $\frac{1}{6}$ de ether, com a qual se póde proceder immediatamente á filtração (²).

A exsecação do chloroplatinato de potassio, operação preliminar da pesagem, é feita a 125° n'uma estufa d'ar ou de MEYER a xylol (Belgica, Allemanha, Suissa, Austro-Hungria, etc.).

(¹) O chloreto de bario usado para precipitar os sulfatos contém, por litro, 122 gr. de chloreto de bario e 50 c³ de acido chlorhydrico (SIDERSKY, *Analyse des engrais*, p. 113).

(²) *Revue de chimie analytique*, t. citado, p. 372. Na sua *Chimica agricola*, Lisboa, 1875, FERREIRA LAPA indica a mistura de alcool a 90° C. com $\frac{1}{10}$ do seu volume d'ether.

As manipulações preliminares para o doseamento da potassa pelo methodo do chloroplatinato são bastante morosas; affirma o snr. PELLET que se poderiam eliminar todas as impurezas, que embaraçam o doseamento, usando da barita, e depois juntando o carbonato de ammonio, directamente, sem filtrar, no mesmo balão em que se fez a precipitação pela barita. Nos methodos actualmente adoptados em Italia adoptou-se esta simplificação, quasi na integra. O liquido a ensaiar trata-se pelo chloreto de bario, barita e depois pelo carbonato de bario; perfaz-se um volume certo; e n'uma parte aliquota do liquido claro, e depois de eliminados os saes ammoniacaes por calcinação, determina-se a potassa no estado de chloroplatinato; a influencia dos volumes dos precipitados é desprezivel, evitando no tratamento um excesso de reagentes e operando com diluição sufficiente.

O factor adoptado para deduzir do peso do chloroplatinato $PtCl_6K_2$ o da potassa K_2O é o numero theorico 0,184, adoptado hoje na Belgica, Luxemburgo e Hollanda, e tambem escolhido em 1906 pela 8.^a conferencia internacional ⁽¹⁾.

O methodo pelo formiato, segundo CORENWINDER e CONTAMINE, é muito apreciado pelos analyistas e foi preconisado no seio da commissão pelo snr. REBELLO DA SILVA, que o acha muito rapido e práctico; e o é em realidade; sendo, por isso, adoptado pela conferencia, já citada. Exige, é claro, a eliminação dos saes ammoniacaes, que se faz pela evaporação do soluto primitivo á seccura e calcinação moderada do residuo; mas dispensa o tratamento pelos compostos bariticos e a eliminação d'estes pelo carbonato de ammonio e ammonia. O chloroplatinato forma-se directamente no liquido potassico; evapora-se até consistencia xaroposa, exhaure-se todo o chloreto de platina em excesso do precipitado por lavagens com alcool a 95° C.; redissolve-se o precipitado com agua fervente; e reduz-se o chloroplatinato por meio de um soluto fervente de formiato de sodio ou de formiato de ammonio a 10 %/o, ou com 20 gottas de acido formico.

Multiplicando a platina obtida pelo factor theorico 0,4837, resulta a potassa K_2O correspondentemente.

⁽¹⁾ *Revue internationale des falsifications*, 2.^o anno, novembro a dezembro de 1907, p. 169.

Segundo o snr. PELLET, este processo, além de ser rapido, nada deixa a desejar em relação á exactidão; é o methodo por elle empregado de preferencia (1).

A Universidade de Genebra, a sua faculdade de sciencias e a sua Escola de Chimica

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

I

Atrophiados por uma densa e caliginosa atmospheria politica, sem procurar purificar-nos nas aguas lustraes de uma actividade sã na sciencia e na industria, temos arrastado durante muitos annos, e principalmente nos d'este seculo, uma vida ingloria, deprimente, mephitica, doentia. Vão-se os ideiaes antigos; não se repara nos elementos nobres da moderna civilisação; e, n'um revolutear doido e macabro, é uma politica infrene, por vezes odienta, sem nobreza, nem generosidade, que promette o que nunca será capaz de dar a este paiz—os progressos moraes e os materiaes. A rhetorica (pura rhetorica!), o artificio, o escandalo, a desvergonha, estão occupando o logar que n'um paiz digno de melhor sorte deviam ter o estudo sério e cuidadoso das questões economicas, dos problemas da instrucção, do aproveitamento das nossas riquezas naturaes, do estímulo á cultura das sciencias, da approximação entre os membros de familia portugueza. Em vez d'isso, politica, politica e sempre politica vã, esteril, e, o que é peor, odienta e malevola.

Porque não olhamos sequer para o exemplo que nos dão essas nações pequenas, tranquilladas, civilisadas, e que tem respeitosa representação no conceito das grandes potencias, nações como a Suissa, a Belgica, a Suécia, a Noruega e a Dinamarca? Muito peor vivemos que todas ellas, não obstante a belleza do nosso

(1) *Annales de chimie analytique*, t. vi (1901), p. 378.

ceu e a fertilidade dos nossos campos, e na rectaguarda, muito na rectaguarda de todas ellas, estamos na cultura das sciencias, sem as quaes hoje em dia não ha paiz que se imponha.

Que tristeza causa aos descendentes d'esses varões gloriosos que tanto souberam engrandecer-nos em outras epocas, com esforço gigantesco, vêr-nos hoje tão abatidos, tão ludibriados por falsos apóstolos e fallazes prophetas, que de politica só cuidam e de politica só vivem!

II

Um exemplo salutar nos fornece a Suissa, com tantas instituições de ensino elementar, superior e technico, disseminados nos seus cantões. Apenas nos referiremos ao que nos fornece a formosissima Genebra, onde, em setembro de 1908, assisti ao 1.º congresso internacional para a repressão das fraudes, promovido pela Sociedade universal da Cruz Branca.

Quem visita a pequena cidade traz de lá impressões que não esquecem. Os pincares do monte Branco, com a sua corôa branca de neves perpetuas, que ao longe se veem; as formosissimas e transparentes aguas do lago Lemán, d'uma pureza que diriamos ideal, se não fosse uma perfeita realidade; a belleza primaveril dos arredores; o acolhimento benevolo, reflectido e cordato dos seus habitantes; a tolerancia religiosa actual, revelada pela coexistencia de diversos cultos, contrastando com a antiga feição dura e intransigente de tempos já idos, e denunciando assim um progresso real; monumentos celebres; curiosidades naturaes raras em outras partes;—são circumstancias que tornam o paiz aprasivel e seductor.

Poderá, por estas circumstancias, explicar-se que Genebra, não obstante ter apenas uma população de 60:000 habitantes, e ser bem menor que o Porto, se tenha constituido, depois dos meados do seculo passado, em um dos centros mais apreciados de cultura scientifica, e por tanto, da civilização europea?

Dispõe, com effeito, Genebra de escolas primarias, secundarias, technicas e superiores, custeadas com rara largueza, e dotadas dos elementos precisos para um proficuo ensino; a tal ponto, que teem merecido apreciações benevolas de homens eminentes

das grandes nações, a França, a Allemanha e a Inglaterra, que as teem visitado. O grande chimico francez, BERTHELOT, que em 1850 e 1886 lá esteve (1), não duvida fazer conhecer detidamente as innovações e combinações curiosas que observou e de derivar d'ellas lições que podiam aproveitar a sua patria.

Na curta demora em Genebra, e ainda occupado em seguir os trabalhos do congresso, apenas pude visitar a Universidade, e alguns dos estabelecimentos que lhe são annexos, e particularmente a Escola de Chimica.



Prof. ROBERT CHODAT,
actual Reitor da Universidade de Genebra

Do ensino na Universidade de Genebra, especialmente do da Faculdade de Ciencias e do seu Laboratorio de chimica, apontarei o que me pareceu mais digno de nota.

A instituição scientifica, que hoje tem o nome de Universidade, constituiu-se ha 37 annos, em 1873, e succedeu á velha «*Academia Genevensis*», creada em 1559, nos meados do seculo XVI, por CALVINO.

As faculdades na universidade actual são cinco:

I. SCIENCIAS;

(1) E. RENAN e M. BERTHELOT, *Correspondance*; Paris, 1898, p. 166
BERTHELOT, *Science e philosophie*, artigo intitulado: *L'université de Genève*,
p. 324-350.

- II. LETRAS e SCIENCIAS SOCIAES;
- III. DIREITO;
- IV. THEOLOGIA;
- V. MEDICINA.

Os estudos da primeira correspondem aos das duas faculdades de philosophia e mathematica da nossa universidade de Coimbra. A faculdade de letras e sciencias sociaes não tem representante na nossa, incluindo-se cá as sciencias sociaes na de direito.

Como se vê, o numero de faculdades é o mesmo; mas os quadros das tres primeiras são diversos das nossas.

Cada faculdade é presidida por um *decano*; e todas por um professor, que tem o nome de *reitor*, nomeado pelos professores para servir por dois annos, e não reeligivel.

O actual reitor é o snr. CHODAT, professor de botanica da faculdade de sciencias.

O decano da faculdade das sciencias é o snr. RAOULT GAUTIER, professor de astronomia e geographia physicas.

A *faculdade de sciencias* dispõe ao todo de 40 professores e «privat-docentes», distribuidos como se vê do quadro seguinte, pelos diversos ensinamentos que na mesma se fornecem.

Quadro do pessoal docente da Faculdade de Sciencias da Universidade de Genebra (1908-1909)

	Professores	Privat-docentes	Total
Chimica	4	11	15
Physica experimental e applicada	1	3	4
Sciencias naturaes	5	5	10
Sciencias mathematicas	5	1	1
Bacteriologia	1	—	1
Pharmacognosia	1	—	1
Psychologia experimental	1	—	1
Psychologia comparada	1	—	1
Aeronautica	—	1	1
Total	19	21	40

O numero dos chimicos docentes é, como acontece em todas as escolas e faculdades de sciencias modernas, superior, ao de todos os outros ensinamentos.

Rege um dos professores effectivos ou ordinarios, como lá se chama, a *chimica geral inorganica e organica*; outro a *chimica theorica* e a *chimica physica*; outro a *chimica analytica quantitativa*; e ainda outro a *chimica pharmaceutica* e a *chimica sanitaria*.

É de notar que o professor actual de chimica analytica rege tambem mineralogia e petrographia. Não sabemos se assim foi sempre.

Os chemicos que são *privat-docentes* e desempenham tambem o papel de assistentes, regem os seguintes cursos:

- 1) *Chimica analytica mineral*;
- 2) *Analyse chimica pelos methodos gravimetricos*;
- 3) *Complementos de chimica organica (série aromatica)*;
- 4) *Chimica technica (organica)*;
- 5) *Complementos de chimica technica*;
- 6) *Chimica agricola*;
- 7) *Chimica analytica dos generos alimenticios e dos productos technicos*;
- 8) *Electrochimica*;
- 9) *Aplicações das mathematicas á chimica; thermodynamica*;
- 10) *Radioactividade e corpos radioactivos*.
- 11) *Metallurgia; metallographia*.

Os *privat-docentes de physica* occupam-se de: 1) *photographia geral e scientifica*; 2) *theoria cinetica dos gazes*; 3) *correntes alternativas*.

Os professores ordinarios de ciencias historico-naturaes regem os cursos seguintes:

- 1) *Geologia geral e geologia da Suissa*;
- 2) *Estudo dos jazigos metalliferos*;
- 3) *Botanica; fermentos e fermentações*;
- 4) *Zoologia geral*;
- 5) *Zoologia e anatomia comparada dos animaes invertebrados; theoria de DARWIN*.

Os *privat-docentes* ensinam:

- Sedimentação e complementos de geologia*;
Algas;
Parasitismo animal;

Anthropologia.

O quadro das sciencias mathematicas é proximamente o mesmo que o de mathematicas puras da nossa Academia Polytechnica, com 5 professores e 1 privat-docente.

Os outros professores effectivos ensinam :

A *bacteriologia*, que hoje tem importancia predominante para a resolução dos problemas de hygiene;

A *pharmacognosia*, necessaria para o curso de pharmacia;

A *psychologia experimental e comparada*, estudos interessantes, demonstrando que a parte intellectual do paiz se preoccupa com os grandes problemas do espirito que alargam o pensamento do homem.

A *aeronautica*, exigida agora pelos extraordinarios progressos de aviação, esteve confiada a um «privat-docente».

III

O edificio principal da Universidade, situado na rua de Candolle, rodeado de jardins por tres lados, é bastante espaçoso e elegante. Dá-lhe accessos uma escadaria monumental. No corpo principal encontram-se os amphitheatros ou salas dos cursos de mathematicas, de physica, de letras e sciencias sociaes, de theologia e de direito, bem como a *aula*, que é a sala nobre para sessões e lições publicas, e onde se têm realisado diversos congressos, entre os quaes o da Cruz-Branca em 1908, a que já me referi. Tambem ahi tem sua séde o *Instituto de botanica*; o *Laboratorio de geologia*; o *Laboratorio de anatomia comparada*; o *Laboratorio de Psychologia experimental*; bem como as *bibliothecas particulares de theologia, direito, letras e sciencias sociaes*. A ala direita tem a *Bibliotheca*; a ala esquerda o *Museu d'histo-ria natural*, rico sobre tudo em vertebrados, molluscos e orthopteros.

O edificio, construido em virtude da lei de 26 de junho de 1867, ficou terminado em 1872.

O ensino da medicina faz-se n'um edificio proprio—a *Escola de Medicina*—que fica nas margens do Arve e que tem como annexos para o ensino o «*Instituto pathologico*», e no *Hospital*

cantonal, Polyclinica, Maternidade, Morgue judiciaria e Asylo de Alienados, distribuidos por diversos pontos da cidade.

IV

A dependencia de maior importancia para a faculdade de ciencias é a sua *Escola de chimica*, vasto edificio situado no Boulevard dos philosophos, em frente á rua de Candolle, e que se vê da Universidade, a pouca distancia, com a sua alta torre de tijolo no centro.



Escola de chimica da Universidade de Genebra

Para se fazer ideia d'esta vasta officina, será sufficiente dizer que o edificio, construido no estylo dos grandes laboratorios allemães, tem uma fachada de 70 metros de comprimento e 60 metros de fundo. A torre de que falamos é destinada á ventilação de todas as dependencias do edificio: uma machina de 25 cavallos não só distribue o calor para os irradiadores convenientemente dispostos nos laboratorios e salas dos cursos, mas tambem aspira para a chaminé os gazes deleterios produzidos e os productos da combustão; fornece além d'isso a força motriz para um Gramm que gera a electricidade para a illuminação e experiencias nos laboratorios.

No primeiro andar da Escola de chimica acham-se, além de duas salas para cursos,—o *grande amphitheatro* e o *pequeno amphitheatro*,—os *laboratorios de physico-chimica* e de *electro-chimica* e a *bibliotheca geral* para todos os laboratorios.

No pavimento terreo estão, na ala esquerda, dois grandes *laboratorios de chimica geral* (inorganica e organica); na direita o de *chimica pharmaceutica* e dependencias diversas de somenos importancia relativa; e na ala central, um *grande laboratorio de chimica analytica*, com 12 mezas de trabalho, e as disposições mais commodas para o ensino pratico da analyse.

No subsolo ha tambem, na ala central um outro *grande laboratorio de chimica analytica*, correspondente ao anterior, soto-posto a elle e das mesmas dimensões; ficando na ala direita os *laboratorios de mineralogia e pharmacognosia*.

Distribuidos pelo edificio ha laboratorios privativos destinados aos professores.

Esta grande fabrica dispõe de mais de 200 logares para trabalho de alumnos. Para os que se destinam ao exercicio da pharmacia ou da medicina ha reservados uns 50 logares; os outros são para os praticantes chimicos dos dois sexos. Cumpre notar de facto, que algumas meninas, especialmente de nacionalidade russa, veem aqui aprender a chimica (1).

Além d'estes estabelecimentos puramente universitarios, servem para instrucção dos estudantes e ouvintes da faculdade das sciencias, e estão-lhe abertos, mediante auctorisação solicitada aos directores respectivos: o *observatorio astronomico*, assente n'uma colina que domina a cathedral de S. Pedro, junto ao Boulevard Helvetico; o *laboratorio municipal de bacteriologia e serotherapie*; o *conservatorio municipal de botanica* e as *estufas do jardim botanico*.

V

Como nas outras faculdades, na de sciencias ha *estudantes*

(1) No semestre de inverno de 1909 a 1910 a Universidade de Genebra foi frequentada por 1:192 alumnos, dos quaes 611 são estudentas; d'estas 542 são russas. A faculdade mais frequentada de alumnas foi a de medicina: de 539 alumnos, 369 são do sexo feminino. A faculdade de sciencias foi frequentada por 134 alumnos e 100 alumnas.

e *ouvintes*. Como estudantes são admittidos á matricula os que têm o curso do gymnasio de Genebra, ou estudos equivalentes. Como ouvintes podem seguir os cursos, sem exigencia de titulo algum para a inscripção, as pessoas de 18 annos completos; esses, entretanto, não podem alcançar qualquer grau universitario.

A faculdade de ciencias prepara para os graus de:— *bacharel* em ciencias mathematicas, em ciencias physico-chimicas, em ciencias physicas e naturaes; e de *doutor* em ciencias mathematicas, em ciencias physicas e ciencias naturaes.

Tambem habilita para os diplomas: de *chimico*, de *pharmaceutico*, de *aptidão para o ensino das ciencias* nos estabelecimentos secundarios superiores; e fornece o *ensino preparatorio*, scientifico e pratico, *para a matricula nas escolas de medicina*.

O curso de *chimico* abrange tres annos de estudos; n'elle se instituem cursos especiaes, conforme a especialisação que o candidato quer seguir, como são: a *electricidade*, para a electro-chimica; *materias corantes* e *productos syntheticos*, para as industrias chimicas organicas; *geologia* e *jazigos metalliferos*, para inspectores e chimicos metallurgicos; *analyse bromatologica*, *fermentações*, *bacteriologia*, *microscopia pharmaceutica* e *zoologia*, para os chimicos sanitarios; *botanica*, para os chimicos agricolas.

O curso *pharmaceutico* abrange 4 semestres; e n'elle os candidatos estudam a *chimica geral*; a *chimica analytica*; a *chimica pharmaceutica* e *pharmacia*; a *pharmacognosia*; a *bromatologia*; a *microscopia pharmaceutica*; a *physica* e a *hygiene*.

O curso *para aptidão ao ensino das ciencias* nos gymnasios, collegios, escolas technicas, é de 6 semestres; sendo os primeiros quatro destinados a alcançar o bacharelado; e os outros, de estudos complementares.

VI

Genebra é talvez o centro culto da Europa que, proporcionalmente a sua população, tem desde dois seculos produzido mais homens distinctos. D'uma estatistica, elaborada por A. DE CANDOLLE, resulta que Genebra desde 1739 a 1880 contou mais de 30 representantes nas academias de ciencias de Paris e de Berlim e na Sociedade real de Londres. Perante a Academia das

sciencias de Paris disse uma vez DUMAS que «os trabalhos dos sabios de Genebra não podiam ser apagados do grande livro dos conhecimentos humanos sem arruinar a fortuna das gerações futuras». D'entre esses sabios de reputação universal, de que tanto se pôde gloriar a pequena cidade, seja-me permitido destacar OS DE CANDOLLE, DE SAUSSURE, DE LA RIVE, MAURICIO SCHIFF, KARL VOGT, MARIGNAC e PICTET.



Prof. CHARLES GRÆBE,
Prof. honorário da Universidade de Genebra

Uma certa generalidade de cultura, sempre apreciavel nos homens eminentes, caracteriza ainda os sabios genebrenses. Talvez se não possa citar um só dos sabios de Genebra que se tenha encerrado na sua sciencia especial, desinteressando-se das outras. Estudam-n'as mais para conhecimento da ordem e harmonia do universo, do que para adquirir auctoridade no campo em que se especializam. Salvas uma ou duas excepções (o zoologo KARL VOGT, materialista e motejador de todas as philosophias e de todas as crenças é uma d'ellas) todos tiraram das suas meditações sobre os phenomenos naturaes conclusões espiritualistas. «*Pro Deo et Natura*» foi a divisa de uma sociedade de naturalistas creada lá nos principios do seculo XIX. Mais tarde fundiu-se com a sociedade de physica; a divisa foi eliminada; mas a expressão d'ella foi ainda por muito tempo o sentir da maioria dos membros da sociedade.

VII

Hoje, como em todos os tempos, a famosa Universidade tem professores da mais solida reputação.

O nome do Prof. ROBERT CHODAT, actual reitor, foi altamente celebrado nas festas realizadas em Cambridge em honra de DARWIN, no anno passado, e o snr. Prof. DR. AARÃO DE LACERDA ainda ha pouco publicou os titulos nobilissimos do eminente botanico.

Quando em setembro de 1908, n'um dos intervallos das sessões do congresso, eu me dirigia para a Escola de chimica, que ainda não tinha visto, encontrou-me no caminho um chimico notavel, que me conhecia, e me declarou ser o snr. FRED. REVERDIN. O snr. REVERDIN tem-se dedicado á chimica das materias corantes artificiaes, serviu em algumas fabricas allemães, e procurou recentemente o abrigo da hospitaleira Universidade, onde lhe proporcionaram um laboratorio para as suas pesquisas especiaes; ahi recordamos, a proposito dos trabalhos de que elle se occupava, o nosso saudoso patricio Prof. A. A. DE AGUIAR.

Desempenha lá as funcções de membro dos jurys de exames para que se chamam não só professores, mas outras pessoas competentes designadas pelo departamento da instrucção publica.

Foi elle que me conduziu ao seu laboratorio particular na Escola de chimica e mandou chamar o director d'ella, o snr. AMÉ PICTET, para me acompanhar, como o fez com toda a gentileza, a todas as dependencias da Escola. É o snr. AMÉ PICTET ainda novo, não obstante ter já produzido trabalhos notaveis na chimica dos alcaloides, em que tem auctoridade em toda a parte reconhecida. É uma nobre e affectuosa figura de chimico e de cavalheiro.

O snr. Prof. GUYE é o professor de chimica theorica e de physico-chimica; é muito conhecido em todo o mundo scientifico pelos seus trabalhos n'este ultimo ramo da sciencia.

Nos laboratorios de chimica analytica encontrei o privat-docente snr. MARIO BASADONNA, que me deu esclarecimentos pormenorizados sobre as installações respectivas, e que é bem digno

do logar importante que occupa de chefe de trabalhos praticos de tantos alumnos e de tão diversa origem.

É o snr. DUPARC o professor de chimica analytica; não se encontrava então em Genebra; mas é tambem um sabio respeitado pelos seus trabalhos chimicos, bem como pelos de mineralogia e petrographia. É d'uma actividade e energia de trabalho invejaveis.



PH. A. GUYE
Prof. de chimica theorica
e technica



AMÉ PICTET
Prof. de chimica
inorganica e organica



LOUIS DUPARC
Prof. de chimica analytica,
toxicologia, mineralogia
e petrographia

Do snr. AMÉ PICTET tinha sido antecessor o eminente chimico allemão C. GRÆBE, bem conhecido pela sua theoria e trabalhos sobre as quinonas, estes aldehydos privativos da série aromatica e sobretudo por uma das syntheses mais brilhantes da chimica moderna, que elle realisou em 1869 com LIEBERMANN, a synthese da alizarina ou materia corante da ruiva dos tintureiros. Abandonára, disseram-me lá, Genebra com muitas saudades, para ir residir no seu paiz natal em Frankfurt a/M, onde actualmente vive.

VIII

Edifícios tão amplos e espaçosos para o ensino das sciencias n'uma pequena cidade excedem evidentemente os recursos de que ella dispõe, e tem uma origem digna de nota: foi uma herança do Duque CARLOS II de Brunswick, que, tendo vivido os ultimos annos de sua vida em Genebra, lhe deixou em testamento (1873) a sua grande fortuna, de cêrca de 22 milhões.

Com esse legado se construiu na praça dos Alpes, na margem direita do lago, um monumento que todo o estrangeiro deve vêr—o monumento Brunswick—; se erigiu um vasto theatro—o Grande theatro (2-10-1879), redução da Opera de Paris; —e se erigiram diversos edificios de utilidade publica, entre os quaes destacam, pela sua importancia, os da moderna Universidade.

Mas a Suissa prima em manter na devida altura este e os outros estabelecimentos de instrucção, fornecendo-lhe com largueza os recursos indispensaveis.

N'um orçamento de 2:000 contos, 500, isto é, a $\frac{1}{4}$ parte, gasta-os o Estado na instrucção. A cidade de Genebra á sua parte só subsidia a Instrucção publica com 250 contos annuaes; a confederação com 50 contos; as communas com 20 contos. Ao todo são 820 contos de réis, o que corresponde á cifra de 3\$600 réis por anno para cada habitante do cantão. É talvez exemplo unico em materia de favor á instrucção.

No frontispicio do novo edificio da Universidade está escripta esta legenda:

O POVO DE GENEBRA, CONSAGRANDO ESTE EDIFICIO AOS ESTUDOS SUPERIORES, PRESTA HOMENAGEM AOS BENEFICIOS DA INSTRUCÇÃO, GARANTIA FUNDAMENTAL DAS SUAS LIBERDADES.

Vê-se que a notavel instituição foi creada n'um meio muito intelligente e muito livre, que aquilata todos os beneficios da instrucção superior, como ella deve ser hoje ministrada, com ricas bibliothecas, esplendidos museus, e mais ainda com labora-

torios e institutos experimentaes bem montados, e providos dos auxiliares indispensaveis.

Mas tambem é uma instituição que tem por si a tradição de professores e homens de sciencia respeitados em toda a Europa e que o povo de Genebra mostra com desvanecimento patriotico.

Generalidades sobre a analyse quantitativa e suas applicações

Apontamentos de chimica pharmaceutica, coordenados, de harmonia
com os programmas da Escola Superior de Pharmacia
do Porto, para uso dos pharmaceuticos e estudantes de pharmacia

POR

Annibal Cunha

(Continuado do n.º 4, p. 105-6.º anno)

ANALYSES POR SATURAÇÃO

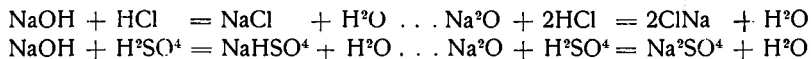
Acidimetria

A acidimetria tem por fim determinar a proporção do acido puro contido nos acidos concentrados ou nas suas soluções aquosas, utilizando no doseamento um soluto *normal* N ou N/P de NaOH ou de CO^3Na^2 ou d'um soluto alcalino que vae saturar um volume determinado de soluto acido.

N'estes doseamentos por saturação empregam-se como reagentes indicadores a *tintura de tornesol*, a *tintura de cochonilha*, a *phenolphthaleina*, o *methylorange*, a *resazurina* e o azul C4B., POIRRIER (1).

(1) *Tintura de tornesol*. O *tornesol* é uma substancia, extrahida de certos lichens (*Roccella tinctoria*), constituida pela mistura de *azolithmina*, *spaniolithmina*, *erythrolithmina* e a *erythroleina*, a que se dá o nome de lithmato de calcio. Os lithmatos alcalinos e alcalino-terrosos são azues; o acido lithmico é vermelho. Consequentemente, a tintura azul de tornesol ou o lithmato de calcio será avermelhado, cõr de casca de cebola, pelos acidos fortes (com os acidos fracos o liquido toma a cõr vinosa), visto que estes põem em liberdade o acido lithmico. Inversamente, a tintura vermelha do

Os acidos são compostos hydrogenados que actuam por dupla decomposição sobre as bases, saturando-as, para formarem saes com eliminação d'agua, substituindo o seu hydrogenio basico, total ou parcialmente, pelo metal do hydrato ou do oxydo metallico :



Os saes tambem podem originar-se por simples substituição na acção directa dos acidos sobre os metaes.



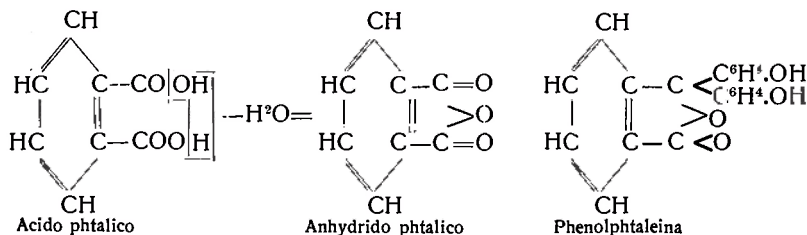
tornesol tomará a coloração azul ao contacto dos alcalis, pela formação de lithmatos alcalinos ou alcalinos-terrosos.

Quando se emprega a tintura do tornesol como reagente indicador, deve deitar-se o soluto alcalino sobre o soluto acido, e nunca proceder inversamente, visto que a passagem do vermelho para azul é mais nitida do que a passagem do azul para vermelho.

Deve tambem empregar-se sempre a tintura do tornesol sensivel de côr *violeta*, porque o tornesol commercial contém sempre um excesso de carbonato alcalino, que diminue a sensibilidade da reacção dos acidos.

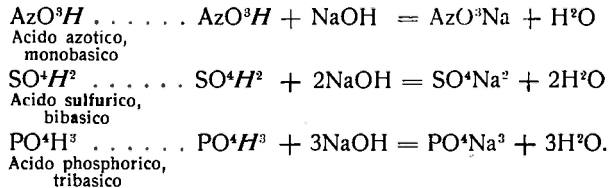
Tintura de cochonilha. — A cochonilha é um insecto hemiptero da familia das coccidias. A sua côr vermelha é devida a um glucoside, -- o *acido carminico*, que pela addição dos alcalis fórma carminatos alcalinos e alcalino-terrosos de côr violeta. Só os *acidos fortes* decompõem os carminatos, pondo em liberdade o acido carminico, de côr vermelha viva.

Phenolphtaleina. — Resulta da combinação d'uma molecula de anhydrido phtalico e duas moleculas de phenol ordinario:



A *phenolphtaleina* é incolor em meio neutro e avermelha pela acção dos alcalis livres e alcalis carbonatados, perdendo esta côr rosea em presença dos acidos, mesmo dos acidos fracos como o acido carbonico. Usa-se em solução alcalina a 3 %, utilizando apenas 2 a 3 gottas em cada ensaio. Devido á formação da *diimidophtaleina*, que é incolor em soluto alcalino, não pôde usar-se em presença dos compostos ammoniacaes. Em taes casos recorrer-se-ha ao em-

Dividem-se em *monobasicos* e *polybasicos*, segundo o numero de atomos de H substituiveis que contém, isto é, conforme o numero de moleculas d'uma base *monoacida* necessarias para saturar as suas funções acidas:



Não se deve confundir a basicidade dos acidos com a energia da sua reacção, isto é, com o calor desenvolvido durante a saturação.

Debaixo do ponto de vista thermico, segundo a quantidade do calor que os diversos acidos desprendem, actuando sobre um peso determinado da mesma base, os acidos dividem-se em: *acidos fortes*, *acidos médios* e *acidos fracos*.

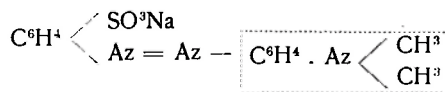
Designam-se *acidos fortes* aquelles cuja energia da reacção está comprehendida entre 13 a 17 grandes calorias (13 a 17 Cal.); *médios* os que desprendem 10 a 13 calorias (10 a 13 Cal.), e *fracos*, aquelles cujo calor de saturação é inferior a 10 calorias (< 10 Cal.).

O desprendimento d'um acido da sua combinação chimica

prego da *fluoresceina* ou *phtaleina de resorcina*, que é amarella em meio acido e adquire fluorescencia esverdeada em meio alcalino.

Póde tambem usar-se com vantagem, em identicas circunstancias, a *resazurina*, ou ainda a *tintura do tornesol* e a *tintura de curcuma*, que é amarella em meio acido ou neutro e vermelha em presenca dos alcalis.

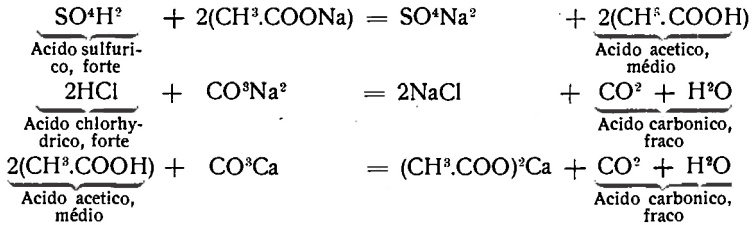
Methylorange. — É um sal sodico do acido dimethylaminoazobenzol-sulfonico, que se obtem pela condensação da anilina sulfonada e diazotada (acido sulfanilico diazotado ou diazobenzolp. sulfonico) sobre a dimethyl-anilina:



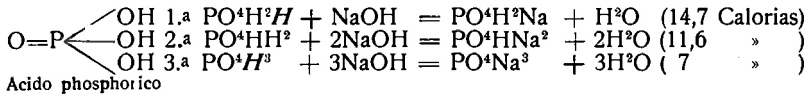
Nos ensaios acidimetricos empregam-se duas a tres gottas d'um soluto a 2 ‰ d'este reagente indicador, o qual tem côr alaranjada, e avermelha pela acção dos acidos fortes, não tendo sobre elle acção os acidos médios nem os acidos fracos. A presenca dos alcalis livres e dos alcalis carbonatados faz reaparecer a côr alaranjada.

Resazurina. — É um reagente indicador usado em acidimetria pela reac-

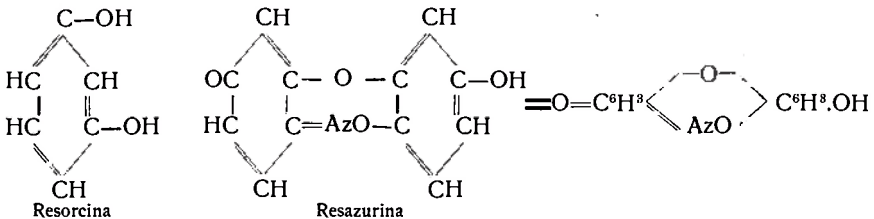
por um outro acido, dá-se quando as energias chímicas d'estes acidos são diferentes. Assim, os acidos fortes deslocam os acidos fracos das suas combinações salinas, porque os primeiros desprendem 13 a 17 Calorias e os segundos menos de 10 Calorias:



Os acidos polybasicos podem dar origem a diferentes saes, contendo na sua molecula funcções acidas de energia chímica diferente. O acido phosphorico, que é tribasico, fórma com a soda caustica NaOH tres combinações salinas diferentes, em que os seus tres atomos de hydrogenio basico substituveis correspondem successivamente ao papel do hydrogenio de uns acidos *forte, médio e fraco* :



ção acida que possui o seu grupo phenolico. Obtem-se pela acção do acido azotico nitroso sobre a resorcina $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \end{matrix}$:



Duas ou tres gottas d um soluto a $\frac{1}{5000}$ bastam para dar côr *azul celeste* ao liquido a ensaiar, que, pela acção dos acidos em excesso torna á coloração rosea. *Azul. soluvel CAB. de POIRRIER.*—É uma materia corante derivada da hulha—um sulfoconjugado da triphenylrosanilina—, que tem a propriedade de avermelhar pela acção dos *alcalis livres* e retomar a côr azul em meio acido ou neutro.

Isto é: o acido phosphorico figura como *monobasico*, *bibasico* e *tribasico*, conforme se usa no doseamento o methylorange, a phenolphtaleina ou o azul POIRRIER, como reagentes indicadores, visto que os seus equivalentes acidimetricos variam segundo a sensibilidade d'estes reagentes.

No ensaio com o methylorange o acido phosphorico PO^4H^3 comporta-se como um *acido forte monobasico*, e o seu equivalente acidimetrico é igual ao seu peso molecular, porque só a sua *primeira função acida* ficou saturada, sendo necessario empregar um equivalente de soda caustica NaOH para determinar a passagem da côr rosea á côr amarella (propria d'este reagente), n'um soluto que contenha uma molecula-gramma de acido phosphorico $\text{PO}^4\text{H}^3 = 98$ grammas.

Usando, em identicas circumstancias, a phenolphtaleina como reagente indicador, o acido phosphorico actua como um acido *bibasico*, e o seu equivalente acidimetrico é igual a metade do seu peso molecular $^{98}/_2$, visto ser necessario empregar dois equivalentes de soda NaOH para ficar saturada a *segunda função acida*, o que é indicado pela côr rosea que toma a phenolphtaleina em meio alcalino.

O acido phosphorico figura ainda como um acido *tribasico*, empregando o azul POIRRIER como reagente indicador, porque são utilizados n'este doseamento *aproximadamente* tres equivalentes de soda NaOH até á saturação da *terceira função acida*, e n'este caso o seu equivalente acidimetrico é igual a um terço do seu peso molecular $^{98}/_3$. O termo da reacção é indicado pela côr rosea que toma este reagente indicador em meio alcalino, mas convém notar que esta passagem de côr azul é muito irregular, e, por isso, este reagente não póde ser utilizado para um ensaio acidimetrico rigoroso.

Estes tres phosphatos sodicos teem reacção diferente: O phosphato *trisodico* é muito alcalino ao methylorange e á phenolphtaleina; o *disodico* é alcalino ao methylorange e á phenolphtaleina e o *monosodico* é nitidamente acido á phenolphtaleina e ao azul POIRRIER; o que evidencia a diferente energia das *tres funções acidas* do acido phosphorico PO^4H^3 em face dos tres reagentes indicadores empregados, e que a basicidade d'um acido é, sob o ponto de vista analytico, uma função do

reagente indicador que se emprega e da energia do acido que se titula (¹).

Vê-se, pois, que a basicidade dos acidos não está em relação com o valor thermico de saturação dos seus atomos de hydrogenio. Sendo o acido phosphorico tribasico, relativamente á soda empregada na sua saturação, isto é, tres vezes equivalente em quantidade a um acido monobasico forte, a energia chimica de todos os seus tres atomos de hydrogenio não é egual a tres vezes a energia chimica do hydrogenio d'um acido monobasico, como o acido chlorhydrico ou acido azotico.

Não tendo todos os reagentes indicadores a mesma sensibilidade para os acidos e os alcalis, torna-se indispensavel conhecer o valor thermico da saturação a que são sensiveis os diferentes indicadores, usados em acidimetria e em alcalimetria.

A *tintura de cochonilha* e o *soluto de methylorange* não são influenciados pelos acidos fracos (CO_2 , H_2S , etc.), porque só os acidos que desprendem pelo menos 13,5 Calorias teem acção completa sobre elles.

A *tintura do tornesol* e a *resazurina* são deslocadas completamente pelos acidos que desprendem 12,5 Calorias; a *phenolphthaleina* e a *tintura do curcuma* são totalmente deslocados pelos acidos cujo valor thermico não é inferior a 11,5 Cal., e o *azul soluvel CAB. de POIRRIER* é deslocado mesmo pelos acidos que desprendem apenas 7,5 Calorias.

D'estes reagentes, os mais empregados nas analyses acidimetricas e alcalimetricas são a *tintura do tornesol*, a *phenolphthaleina* e o *methylorange*. Os restantes são, sobretudo, uteis para determinar a energia dos acidos polybasicos.

DETERMINAÇÕES PRATICAS DA ACIDEZ

(D'um acido, do vinho, do vinagre, do azeite, etc.)

Força d'um acido

Faz-se tomando um certo volume d'acido e saturando-o em

(¹) Comprehende-se que, sendo assim, nem sempre os reagentes indicadores são capazes de revelar todos os oxhydrolos basicos d'um acido (ou os oxhydrolos acidos d'uma base).

Estes só poderão em taes casos ser determinados por processos de physica molecular, nomeadamente pela conductibilidade electrica.

presença d'um reagente indicador por um soluto alcalino normal N ou N/P segundo a sua concentração (1). Os resultados podem ser expressos em acido anhydro ou hydratado por cento, ou referidos a um acido de concentração determinada, como, por exemplo, o acido chlorhydrico officinal. Assim:

O acido chlorhydrico puro officinal de $d = 1,171$ a $\pm 15^\circ \text{C}$. é um soluto aquoso contendo por cada 100 gr. 33,65 gr. de gaz chlorhydrico HCl.

10 gr. d'este acido devem saturar 92,1^{cc} de soluto normal de soda ou de carbonato de sodio, correspondente a 3,365 de acido chlorhydrico gazoso ($92,1 \times 0,0365 = 3,365$), que é a quantidade equivalente a 10 gr. de acido officinal; e 10^{cc} d'este mesmo acido devem saturar 108^{cc} de soluto normal de soda, visto que estes 10^{cc} equivalem a 11,72 gr., que correspondem a 3,94 de acido chlorhydrico gazoso ($108 \times 0,0365 = 3,94$).

Exemplifiquemos estes casos:

1.º Determinar a riqueza por 100 gr. d'um acido chlorhydrico officinal do qual 10^{cc} d'um soluto a 5 % gastaram 4,9^{cc} de soluto normal de NaOH.

5 gr.	100 cc	
	10 cc	4,9 cc de soluto N de NaOH.

Pezaram-se 5 gr. de acido chlorhydrico, que se diluiram com agua distillada a 100^{cc}; d'este soluto acido mediram-se por uma pipeta aferida 10^{cc}, que se deitaram n'um gobelé e adicionaram-se-lhe 3 gottas de soluto alcoolico de phenolphthaleina. Saturou-se este soluto acido deitando gotta a gotta, por uma bureta dividida em decimos de cc., o soluto normal de soda caustica NaOH até apparecimento de côr rosea.

Foi $n = 4,9$ ^{cc} o numero de cc. de soda NaOH normal N gastos no doseameto.

(1) Tratando-se d'um acido concentrado o seu grau de concentração pôde ser approximadamente determinado pelo methodo densimetrico, recorrendo ás respectivas tabellas.

O titulo da soda normal expresso em acido chlorhydrico é

$$\frac{E}{1000} = \frac{HCl}{1000} \text{ gr., visto que:}$$

$$T = \frac{NaOH}{1000} \text{ corresponde a } \frac{HCl}{1000} = \frac{36,5}{1000} = 0,0365 \text{ gr.}$$

a percentagem em peso do acido chlorhydrico será, pois:

$$HCl \% = 0,0365 \times 4,9 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{5} = 35,7 \text{ gr.}$$

2.º Exemplo: Qual é a riqueza por 100 gr. d'um acido chlorhydrico officinal de $d = 1,171$, do qual 5^{cc} foram diluidos a 100^{cc} com agua distillada e 10^{cc} d'este soluto gastaram 5,4^{cc} de soluto normal de soda caustica NaOH?

Sendo a densidade d'este acido 1,171, o peso dos 5^{cc} é igual a 5,855 gr. ($P = V \times D = 1,171 \times 5 = 5,855$); e, portanto, 100 gr. contém 33,65 gr. de gaz chlorhydrico HCl:

$$\begin{array}{l} 5,855 \text{ gr.} \quad \quad 100 \text{ cc} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 10 \text{ cc} \quad \quad 5,4 \text{ cc de soluto N de NaOH} \end{array}$$

$$HCl \% = 0,0365 \times 5,4 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{5,855} = 33,65 \text{ gr.}$$

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ D'UM VINHO

(Acidez total fixa e volatil)

A *acidez total* do vinho é determinada pelo conjuncto de todos os acidos fixos e volateis existentes no vinho (tartarico, citrico, succinico, malico, acetico, propionico, œnanthico e anhydrido sulfuroso SO²) e dos saes acidos, como o cremor de tartaro, que é o elemento principal d'esta acidez.

Em França avalia-se a acidez total em acido sulfurico e refere-se ao litro; e na Allemanha exprime-se em acido tartarico em 100^{cc}. Entre nós, segundo os methodos officiaes, deve indicar-se sempre a acidez total do vinho referida aos acidos tartarico e sulfurico.

A *acidez volatil*, é devida aos acidos volateis que o vinho contém. Obtem-se distillando 50^{cc} de vinho n'uma corrente do vapor d'agua, até o liquido não dar reacção acida, e determinando depois a acidez do producto da distillação, que se exprime em acido acetico C²H⁴O².

A *acidez fixa* é expressa em acido tartarico, e exprime os acidos fixos contidos em 100 ou 1000^{cc} de vinho, conforme se convenciona. Obtem-se por deducção da acidez volatil da acidez fixa, expressa em acido tartarico, e referidas ao mesmo volume de vinho.

Estas determinações de acidez são importantes para aferir da pureza e saude, isto é, do aguamento e acetificação dos vinhos.

A acidez total é essencial para determinar a *somma alcool-acido*, que se baseia na relativa constancia da somma da força alcoolica do vinho e da acidez total de um litro de vinho, expressa em H²SO⁴.

Nos vinhos portuguezes é esta somma comprehendida entre 13 e 21 (1).

A acidez volatil, que nos vinhos portuguezes deve ser inferior a 2,5 por litro, revela-nos, combinada com o exame microscopico, se o vinho está já sob a acção do fermento acetico.

Sob o ponto de vista pharmaceutico, tem estas determinações tambem muita importancia, visto que os vinhos muito acidos e ricos em tanino e os vinhos muito alcoolicos são improprios para algumas preparações pharmaceuticas, porque precipitam algumas substancias extrahidas do reino animal e do reino mineral, especialmente as substancias albuminoides, que arrastam consigo outros principios, soluveis no alcool. Sendo, pois, o pharmaceutico, no intuito de evitar a precipitação, obrigado a baixar a força alcoolica e a neutralisar a acidez do vinho antes de dissolver as substancias proteicas, torna-se-lhe indispensavel fazer estas determinações.

(1) Convém notar que para apreciação d'um vinho não é sufficiente esta determinação, visto que é indispensavel que outras criteriosas apreciações, baseadas no conjuncto de dados positivos, venham corroborar a suspeita do aguamento.

Doseamento da acidez total dos vinhos

Reagentes.—Soluto N/10 de soda caustica NaOH. Papel sensível de tornesol.—Soluto alcoolico de phenolphtaleina

1.^o *Processo pelo toque sobre papel sensível de tornesol.*—Medem-se, por pipeta aferida, 10^{cc} de vinho, que se deitam n'um gobelé. Saturam-se os acidos existentes no vinho lançando n'este liquido o soluto N/10 de soda caustica NaOH, contido n'uma bureta dividida em decimos de cc., até se obter a côr violeta que precede a appareição da côr verde — que nunca se deve attingir — que é acompanhada d'um precipitado. A partir d'este momento vae-se deitando o reagente gotta a gotta, fazendo o ensaio pelo toque sobre papel sensível de tornesol, com uma vareta de vidro, até á formação, por capillaridade, d'uma aureola colorida, cujos bordos interiores sejam da mesma côr do tornesol sensível ou levemente azulada. A côr azul é indicio d'um excesso do reagente.

Sendo n cc o numero de cc. de soluto N/10 de soda NaOH gastos na saturação de 10^{cc} de vinho, e $\frac{E}{10000} = \frac{1/2 H^2SO^4}{10000} = \frac{49}{10000} = 0,0049$ gr. e $\frac{1/2 C^4H^6O^6}{10000} = \frac{75}{10000} = 0,0075$ gr. — os titulos da soda expressa em acido sulfurico e em acido tartarico —, a acidez de 1000^{cc} de vinho será:

$$x = 0,0049 \times n \times 100, \text{ expressa em acido tartarico,}$$

$$x = 0,0075 \times n \times 100, \text{ " " " sulfurico.}$$

Conhecida a acidez em acido sulfurico, pode-se exprimir o resultado em acido tartarico multiplicando o numero obtido por 1,53, porque :

$$\frac{C^4H^6O^6}{H^2SO^4} = \frac{150}{98} = 1,53.$$

2.^o *Processo.*—Como termo de comparação com a operação precedente, pode-se dosear a acidez total do vinho usando como reagente indicador a phenolphtaleina.

Deitam-se n'uma capsula de porcellana 200 cc de agua distilada, 5 a 6 gottas de phenolphthaleina e, gotta a gotta, o soluto N/10 de soda caustica NaOH, até o apparecimento da côr rosea (esta quantidade de NaOH indica a correcção).

Medem-se 10 cc de vinho (préviamente agitado para expellir o gaz carbonico), e misturam-se com os 200 cc do liquido contido na capsula, a que se adiciona pouco a pouco o soluto decinormal de soda, até saturação dos acidos. A côr avermelhada do liquido passa a violeta escuro pela addição da soda NaOH e, por ultimo, a verde, indicio de que está proximo o termo da reacção. A partir d'este momento, adiciona-se o soluto alcalino gotta a gotta até apparecimento da côr rosea bem nitida, termo final da reacção.

Este processo de doseamento dá sempre resultados mais elevados, comparativamente com o processo pelo toque sobre papel sensivel de tornesol.

Se o vinho tiver gaz carbonico agita-se bem, como acima ficou dito; ou póde mesmo levar-se rapidamente á ebullição (¹).

Doseamento de acidez volatil dos vinhos

Utensilios e reagentes. — Apparelho de LANDMANN modificado.

Soluto N/10 de NaOH — Soluto alcoolico de phenolphthaleina a 3 %

— Soluto N/10 de iodo e cosimento d'amido

Para a determinação dos acidos volateis do vinho, usa-se o apparelho de LANDMANN modificado.

Medem-se 50 cc de vinho, que se introduzem n'um balão da capacidade de 300 cc, que communica por meio de dois tubos com um refrigerante e com um outro balão contendo agua distillada, que se aquece á ebullição. O vinho, mantido tambem á

(¹) Nos ensaios acidimetricos o soluto normal de soda é sempre mais ou menos carbonatado, porque absorve o gaz carbonico existente no ar, de modo que durante o doseamento desprende o gaz carbonico que fica dissolvido no liquido a analysar e que actua sobre a tintura do tornesol dando a côr vinosa que impede verificar nitidamente o final da reacção, tornando-se necessario levar o soluto á ebullição, para expellir o acido carbonico. Com a phenolphthaleina dá-se caso identico, visto que este reagente indicador descora em presença dos acidos fracos.

ebullição, é atravessado por uma corrente de vapor que arrasta os acidos volateis, que conjunctamente se vão condensar no refrigerante. O emprego do vapor d'agua tem tambem por fim conseguir que o volume do vinho se conserve constante durante a distillação. Recolhe-se o liquido distillado n'um balão, até não ter mais reacção acida. Junta-se-lhe 5 gottas de soluto alcoolico de phenolphtaleina e o soluto N/10 de soda caustica NaOH, até apparecimento da côr rosea.

Seja n o numero de cc. gastos.

Para determinar a correcção, junta-se a um egual volume d'agua distillada 5 gottas de phenolphtaleina e o soluto N/10 de soda NaOH, até apparecimento de côr rosea, identica á do ensaio precedente.

Seja n' o numero de cc. gastos.

Sendo $(n - n')$ o numero de cc. empregados para saturar os acidos volateis de 50^{cc} de vinho, e

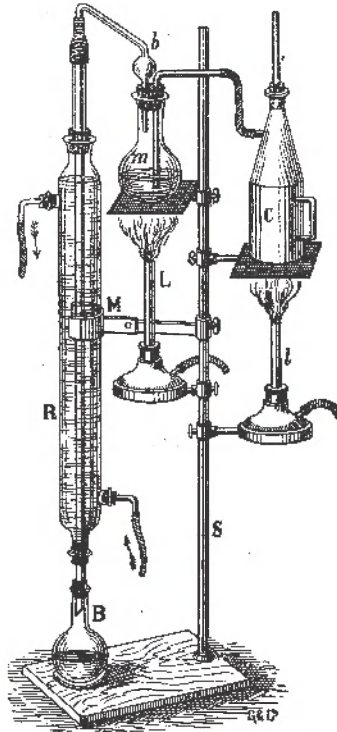
$$E = \frac{C^2H^4O^2}{10000} = \frac{60}{10000} = 0,006$$

gr. — o titulo do soluto N/10 de soda NaOH expresso em acido acetico —, a acidez volatil de 1000^{cc} de vinho será:

$$x = (n - n') \times 0,006 \times \frac{1000}{50} \text{ gr.}$$

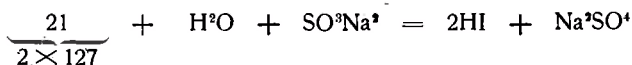
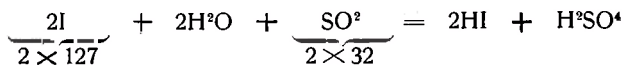
Os vinhos contêm muitas vezes anhydrido sulfuroso como agente conservador, e n'este caso torna-se indispensavel deduzir do ensaio da acidez volatil a quantidade de soda decinormal relativa ao anhydrido sulfuroso contida no vinho.

Doseia-se este anhydrido no mesmo liquido do ensaio pre-



Apparelho de LANDMANN modificado para determinar a acidez volatil dos vinhos (Adoptado pela commissão technica dos methodos chimico-analyticos)

cedente, depois da saturação dos ácidos pelo soluto N/10 da soda NaOH, adicionando-se-lhe cosimento d'amido como reagente indicador, 1 cc de ácido sulfúrico puro e o soluto N/10 de iodo, até apparecimento de côr azul:



O soluto decinormal de soda equivale ao soluto decinormal do iodo, do qual $T = \frac{I}{10000}$ é correspondente a $\frac{1/2 SO^2}{10000} = \frac{32}{10000} = 0,0032$ gr.

Sendo n'' o numero de cc. gastos n'este ensaio, a acidez volátil de 1000 cc de vinho expressa em ácido acético será:

$$x = [n - (n' + n'')] \times 0,006 \times \frac{1000}{50}.$$

Exemplo. — Suppondo que no ensaio precedente $n = 10$, numero total de cc. gastos na saturação dos ácidos; $n' = 0,5$ a correcção, isto é, o numero de cc. empregados para obter a côr rosea com a agua distillada; e $n'' = 2,5$ cc o numero de centímetros cubicos do soluto N/10 de soda NaOH correspondentes ao iodo I empregado no doseamento do ácido sulfuroso SO^2 , teremos:

$$x = [10 - (0,5 + 2,5)] \times 0,006 \times \frac{1000}{50} = 0,84 \text{ gr. de acidez volátil expressa em } C^2H^4O^2$$

$$x' = 2,5 \times 0,0032 \times \frac{1000}{50} = 0,16 \text{ gr de anhyd. sulf. } SO^2 \text{ contido em } 1000 \text{ cc de vinho.}$$

Tambem se poderia determinar a acidez volátil e a acidez fixa tratando o extracto, obtido no vacuo, de 10 cc de vinho por agua fervente, e doseando n'este liquido os ácidos, expressos em ácido tartarico $C^4H^6O^6$, pelo soluto N/10 de soda NaOH. O resultado obtido indica a acidez fixa, que, deduzida da acidez total expressa em ácido tartarico, dá a acidez volátil.

Determinação dos ácidos fixos dos vinhos

A acidez fixa do vinho, se não fôr directamente determinada, obtém-se estabelecendo a diferença entre o numero ν de cc. gastos na acidez total de 1000 cc de vinho e o numero ν' que indica o dos ácidos volateis da mesma quantidade do vinho:

$(\nu - \nu') \times \frac{E}{10000}$, sendo E o equivalente-gramma expresso em ácido tartarico.

Segundo o methodo official obtém-se a acidez fixa do vinho subtrahindo a acidez volatil da acidez total, achando préviamente a correspondencia entre o ácido acetico e o ácido tartarico, que é igual a 1,25; com effeito $\frac{1/2 \text{ C}^4\text{H}^6\text{O}^6}{\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2} = \frac{75}{60} = 1,25$.

Representando, pois, por a a acidez total expressa em ácido tartarico dos ácidos contidos em 1000 cc de vinho, e por b a acidez volatil, expressa em ácido acetico, será $1,25 \times b$ gr., a acidez volatil expressa em ácido tartarico e $(a - 1,25 \times b)$ gr. a acidez fixa do mesmo volume de vinho.

(*Continúa*).

O segundo congresso internacional para a repressão de fraudes

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

(Continuado do t. vi, 1910, p. 55)

II

Vinhos

Da exposição feita resulta que a *sulfuração* foi adoptada, como meio preventivo contra as doenças dos vinhos. Não se chegou a este resultado sem uma larga e viva discussão, havendo que lutar contra a opinião extrema dos que entendiam que se devia prohibir a adição de qualquer antiseptico aos alimentos e bebidas.

Depois das explicações lucidas e serenas dos representantes mais auctorizados da sciencia œnologica no congresso, que, entre outros factos, consignaram ser o acido sulfuroso usado desde tempos immemoriaes sem fazer mal a ninguem, parece que todos se convenceram de que o tratamento pelo acido sulfuroso, modernizado agora pelo emprego dos bisulfitos e metasulfitos, era um tratamento leal e indispensavel; e assim foi votado, por grande maioria, entre as operações regulares.

Affirmaram alguns congressistas que as combinações que o acido sulfuroso contrahe com os assucares e aldehydos do vinho eram instaveis, e se decompunham pelos acidos do estomago, sendo, portanto, nocivas. Mas um œnologo muito competente, o snr. DR. BLAREZ, de Bordeus, informou que, d'accordo com as experiencias por elle realisadas, taes combinações eram perfectamente definidas, e *menos nocivas* que os aldehydos; de sorte que é n'este estado que o acido sulfuroso é mais inoffensivo.

Votou-se, pois, no sentido de não ser preciso definir o *maximum* do *acido sulfuroso combinado*, porque este era innocuo.

Emquanto ao acido *sulfuroso livre*, o limite proposto para os vinhos foi de 100 mgr. por litro. O snr. GAUTIER expoz a sua opinião no sentido de o abaixar a 60 ou 80 mgr., que lhe parecia largamente sufficiente; o snr. DR. BLAREZ interveio, mostrando que a dose de 100 mgr. era precisa para certos vinhos das grandes lavras da Gironda e para os vinhos allemães das margens do Rheno; e n'este ponto foi vivamente apoiado por alguns grandes viticultores do sul da França. E assim vingou a proposta primitiva, que estabelecia o limite de 100 mgr.

Gessagem dos vinhos e mostos

A gessagem dos vinhos e mostos, que introduz n'elles uma substancia que não é da uva, foi no congresso defendida vivamente pelos congressistas que em outros tratamentos, muito mais innocentes—aguardentação, adoçamento, tartaragem—pretendiam que só se empregassem productos exclusivamente tirados da uva ou do vinho. Os delegados hespanhoes chegaram a propôr que

se votasse uma tolerancia de gessagem nos vinhos licorosos até 6,5 gr. e 10 gr. de sulfato de potassio por litro! (1).

É que na nossa vizinha Hespanha a prática de tratar os mostos e vinhos pelo gesso tem por si mais força de tradição consagrada do que em qualquer outro paiz viticola (2). Faz lá as vezes da aguardentação entre nós, que era d'antes a panacêa para todas as doenças e defeitos do vinho.

No decorrer da discussão observei que tanto a gessagem era tratamento dispensavel para vinhos licorosos, que os vinhos do Porto não eram gessados; e que a cifra proposta era tão exaggerada, que os hygienistas lhe poriam embargos.

Vieram, de facto, apoiar a regeição, não só o snr. GAUTIER, como o snr. CAZENEUVE: vinhos assim preparados eram bebidas purgativas, que não podiam convir para uso alimentar.

A proposta do delegado hespanhol o snr. CALZADILLA foi rejeitada; aceitou-se o limite proposto pela delegação franceza, que era de 4 gr. no maximo para os *vinhos licorosos*, com tolerancia de 10 0/0, o que já dá bastante margem. Para os *vinhos de pasto* subsiste o limite consignado na legislação de quasi todos os paizes, isto é, 2 gr. por litro, com a mesma tolerancia de 10 0/0 sobre este valor.

A aguardentação dos vinhos e mostos

Hoje no congresso quem impugnasse a aguardentação dos vinhos ordinarios e quem pretendesse limitar esta operação á aguardente vinica. Sob este ponto de vista, visava-se a resurgir de novo o ataque ao alcool industrial puro, que já fôra aceite no 1.º congresso em Genebra.

Nenhuma d'estas opiniões prevaleceu. O alcool rectificado foi considerado proprio para adubação alcoolica dos vinhos, como a aguardente vinica.

O snr. CALZADILLA, sustentou muito bem, e o congresso vo-

(1) Os snrs. SANCHES CALZADILLA e DIEZ foram apoiados pelo snr. MANTOUE, administrador da Sociedade Vinicola Franco-hespanhola.

(2) ANTONIO AUGUSTO DE AGUIAR, nas suas *Conferencias sobre vinhos*, t. II, p. 52 e 55 allude a esta prática, *menos orthodoxa*, da cenologia hespanhola.

tou, o principio de «todas as nações auctorisarem para a exportação e admittirem na importação os vinhos aguardentados»; o que, uma vez sancionado internacionalmente, fará desapparecer obstaculos escusados, que hoje existem, para o livre commercio entre os diversos paizes.

O limite de aguardentação para os vinhos licorosos fôra pela sub-delegação franceza fixado em 21°C. Propuz que fosse elevado a 22°C., porque era o que aqui me foi apresentado pelas principais casas productoras de vinho do Porto como sufficiente e regular. O delegado hespanhol observou que em alguns vinhos do seu paiz, os de Xerez especialmente, era preciso attingir 23°C.; e, porisso, foi este ultimo o limite adoptado pelo congresso.

A adubação dos vinhos e dos mostos pelo assucar

Entre nós tive de combater o preconceito de muitos que snppunham menos orthodoxa e menos legal a pratica de corrigir os mostos nas condições precisas que indiquei ⁽¹⁾, com o assucar puro de canna, excellente alimento aliás, e que nada tem de nocivo.

A saccharose, certamente por motivos economicos, foi até, pela primeira vez entre nós, prohibida pela lei de 18 de setembro de 1908 (emenda do snr. Visconde de Coruche).

Tambem a saccharose teve adversarios no congresso: foram os delegados hespanhoes, snrs. DIEZ e CALZADILLA, os gregos, bem como os da Romania e das ilhas Jonias, e o snr. BLANC, delegado da Federação geral dos vinhateiros da França, sob o fundamento de que nos tratamentos dos vinhos só principios tirados do vinho se deviam empregar.

Na qualidade de delegado portuguez, e vista a lei adoptada recentemente no meu paiz, não entrei no debate.

⁽¹⁾ *A adubação alcoolica e saccharina e o valor de extracto correcto nos vinhos licorosos (Apreciação critica da sentença de 1 de setembro de 1903)*. Porto, 1904, 1 op. in-8.º de 24 p.

A adubação dos vinhos licorosos, a lei e os processos technolicos correntes. Porto, 1904; 1 op. in-8.º de VII-36 p.

Recursos e peritos na fiscalisação sanitaria no Porto em 1903 (o reverso da medalha). Porto, 1905; 1 vol. in-8.º de 111 p.

Mas contestou, com grande convicção e argumentos irrespondíveis, a exclusão do assucar puro nos tratamentos dos vinhos e mostos, sob o ponto de vista technologico, um dos homens que no congresso versou as questões œnologicas com mais auctoridade, ponderação e conhecimentos technicos:—foi o snr. MESTRE, de Bordeus. O snr. Prof CAZENEUVE contestou-a, pelo seu lado, em nome da hygiene.

De sorte que foi depois votada por grande maioria como operação regular a correcção dos mostos (*chaptalisação*), e a dos vinhos licorosos e espumosos com o assucar crystallizado, invertido ou não, que para esse fim ficou a par dos mostos concentrados e do assucar tirado das uvas.

A industria do assucar da uva existe na Grecia, segundo a informação dos snrs. ROCHE e seus collegas. Em sessão plenaria propozeram que «*quando, por virtude de circumstancias climatericas e de doenças da vinha, o mosto fôr muito pobre em assucar, seja auctorizada a elevação do titulo saccharino unicamente pelo mosto concentrado de xarope de uvas*». O congresso não foi assim exclusivista.

Collagem dos vinhos

Na brochura azul (*Rapports généraux*) fornecida aos congressistas mencionavam-se apenas os processos de collagem dos vinhos pela albumina, sangue, caseina, leite, gelatinas e colla de peixe.

Propuz que se accrescentasse a collagem pelo barro de Hespanha (terra de Lebrija), que sabia ser usada com vantagem por alguns commerciantes de vinhos do Porto, e que, por outro lado, não altera a constituição do vinho. Demais este clarificante foi muito estudado, e favoravelmente apreciado, por FRESenius (1).

Quer os representantes de Hespanha, quer o snr. A. GARNIER, presidente do Syndicato central dos fabricantes dos productos œnologicos de França, approvaram a proposta, e este ultimo

(1) Vejam-se os artigos que foram publicados sobre o barro de Hespanha no t. I (1905), d'esta *Revista*, p. 80 e 260.

propôz que se mencionassem tambem a terra de infusorios e o kaolino.

Assim se votou esta collagem mechanica, como operação regular.

Salga dos viuhos

A salga dos vinhos, até o limite de 1 gr. de chloreto de sodio por litro, foi tida como operação regular.

O *marinar* ou *salgar* os vinhos é pratica que vem dos gregos e romanos, e usa-se no sul da França, na Italia e na Hespanha. O sal que o vinho dissolveu parece diminuir a solubilidade das materias albuminoides e extractivas que elle contém; ajuda, por isso, a sua clarificação ou depuração rapida; além d'isso, visto que se oppõe ás fermentações, torna o vinho mais resistente á azedia ou azedume e á turvação ou volta; augmenta tambem levemente o sabor da bebida.

Na Grecia tambem ainda hoje se usa; delegados gregos acceitaram-na sem reluctancia alguma, o que não estava no perfeito rigôr da sua logica; aventaram até o alvitre de uma tolerancia maior, de 2 gr., por litro, por causa da natureza do solo em que a vinha se pôde criar.

Addição de resina aos mostos

Os delegados gregos propozeram que se votasse como operação licita a addição de pez ou resina aos mostos; a proposta foi acceite, mas sendo a operação considerada *facultativa*, e, por tanto, obrigatoria a declaração ao comprador.

A addição de que falamos é tambem uma pratica tradicional, que usavam os gregos e romanos, pensando assim prevenir a azedia e adoçar o azedume do sabor e o cheiro aceticos:

ud udoris vino contigeret et saporis acumen (1)

O pez teria ainda a vantagem de communicar uma certa viveza ou aspereza aos vinhos chatos e molles.

(1) Citação de FERREIRA LAPA, *Tech. rural*, t. I, 3.^a edição, Llsboa, 1875, p. 381.

O certo é que mesmo entre nós, em varias partes do Alemtejo e do Algarve, se conserva o vinho em talhas empezadas, isto é, revestidas de pez.

Tal é de certo a origem e a razão da proposta, que não deixou de causar surpresa.

O congresso julgou não dever pronunciar-se sobre os *mostos naturalmente muito acidos*, assumpto lembrado pelo delegado suiso, o snr. SCHMID.

Tambem não se pronunciou sobre o tratamento successivo a frio e depois a quente dos vinhos pelo *oxygenio puro*, que, no dizer do snr. BONO, de Bolonha, envelhece os caracteres organolepticos dos vinhos, sem alteração sensivel da sua composição, depura os vinhos e permite em alguns minutos conhecer se estão sãos ou não. O tratamento seria usado na Italia em larga escala, e com successo.

O delegado hespanhol observou que, pelo § 8.º da definição de vinhos licorosos, os que não fermentaram ficam na mesma cathogoria que as *geropigas* (ou *mistellas*), cessando assim a distincção fiscal e scientifica entre as duas ordens de productos, a qual em realidade era bem difficil. Esta unificação de cathogoria facilita mais do que se pensa o commercio internacional de vinhos, especialmente o da Hespanha com a França.

O principio da garantia da origem e procedencia ficou de novo consignado. Depois da definição de cada uma das classes de vinhos—ordinarios ou de pasto, espumosos e licorosos foi sempre inscripta a proposição MANDEIX: «**A seul droit à la dénomination d'un crû, d'un pays ou d'une région le vin (ordinaire, mousseux ou de liqueur) qui en provient exclusivement**».

É um principio de lealdade e seriedade commerciaes.

(Continúa).

A analyse chimica e o aguamento dos vinhos (1)

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

I

Uma das fraudes mais difficeis de determinar nos vinhos é o *aguamento* ou *adição d'agua*. A razão é que nos vinhos naturaes a agua, que é o seu componente principal, varia entre largos limites; de sorte que se um chimico, sem as devidas precauções, e desconhecendo a procedencia e a idade do vinho, as castas das uvas de que elle foi feito, se abalançar a responder, — póde dar-se como certo «que se enganará cinco vezes sobre dez, isto é, tantas vezes como se se pronunciasse á ventura, pois que haveria, n'este ultimo caso, tantas probabilidades de exprimir a verdade como de passar ao lado d'ella». É uma pretensão absurda, dada a variabilidade de composição dos productos naturaes, querer impôr limites officiaes, especie de barreira administrativa, ás fantasias da natureza (2). Por isso, dizem os entendidos, como os snrs. GAUTIER, CHASSEVANT e MAGNIER DE LA SOURCE, que «a convicção do perito não deve basear-se unicamente sobre este ou aquelle signal revelados pela analyse, qualquer que fôr a sua importancia; mas só póde resultar d'um conjuncto de considerações concordantes».

Os principaes signaes de aguamento de vinho adoptados em França, são: a *baixa graduação alcoolica*, a *cifra baixa de extracto*, do *cremor de tartaro* e principalmente da *somma alcool-acido*.

Pela analyse de grande numero de vinhos tem sido possivel determinar os *minima* abaixo dos quaes se póde suppôr que um vinho foi aguado.

Mas, ainda quando estes *minima* não tenham sido attingidas com relação a alguns dos componentes essenciaes, não se póde dar como feita a prova do aguamento; é preciso que os outros signaes venham corroborar esta prevenção.

(1) Reproduzimos, por haver oportunidade, este artigo escripto ha uns 6 annos, e publicado já em «*A Medicina Moderna*», de dezembro de 1903.

(2) MAGNIER DE LA SOURCE, *Analyse des vins*, p. 157 e 160.

Eis aqui alguns dados da analyse de vinhos genuinos de procedencia certa, os 6 primeiros de mau anno e colheita:

	N.º 1	N.º 2	N.º 3	N.º 4	N.º 5	N.º 6	N.º 7
Força alcoolica	7,45	7,35	7,40	7,15	7,50	7,41	6,16
Extracto secco, por 100 c ³	1,960	1,595	1,530	1,703	1,807	1,764	2,855
total em C ⁴ H ⁶ O ⁶	1,011	0,754	0,754	0,921	0,869	0,906	1,575
Acidez } volatil em C ⁴ H ⁶ O ⁶	0,047	0,056	0,047	0,119	0,071	0,075	0,131
} fixa em C ⁴ H ⁶ O ⁶	0,964	0,698	0,707	0,802	0,788	0,831	1,444
Cinzas	0,240	0,245	0,230	0,193	0,218	0,200	0,224
Cremor de tartaro	0,382	0,238	0,238	0,338	0,368	0,343	—
Materia corante	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural	Natural

Por sua baixa alcoolisação, pela pequena percentagem de extracto, e ainda porque a somma alcool-acido nos vinhos 2 e 3 é inferior a 13, podiam estes vinhos parecer adicionados de agua. Mas tal não se poderia concluir com segurança desde que o peso do cremor de tartaro é normal e igual a 2,38 por litro; e de facto taes vinhos são naturaes. Se a pequenez *simultanea* do alcool, do extracto e da somma alcool-acido é algumas vezes insufficiente para concluir que o vinho foi aguado, *à fortiori* o perito não deve tirar nunca prova unicamente da inferioridade de titulo de um dos elementos, ainda que seja o mais importante, para condemnar um vinho.

A Commissão portugueza de 1898, encarregada do estudo e unificação dos methodos de analyse dos vinhos, azeites e vina-gres, adoptou tambem o mesmo criterio da *concordancia* de um certo numero de signaes para dar um vinho como aguado; esses criterios foram approvados superiormente (Portaria de 31 de agosto de 1901). Está assim officialmente estabelecido, nas instru-ções para analyse (n.º 136, X), que para que um vinho portu-guez se tenha como molhado, ou *aguado*, é preciso:

- 1.º que o *extracto* seja inferior a 2 gr. por 100 c³, sendo vinho tinto; e 1,6 gr.; sendo vinho branco;
- 2.º que a *somma alcool-acido* seja inferior a 13;
- 3.º que o *alcool* seja inferior a 7,5 C., salvo para os vi-nhos verdascos, em que póde descer até 5º;
- 4.º que as *cinzas* sejam inferiores a 0,16 por 100 c³.

Mas, ainda quando estas circumstancias se dêem, as instru-

ções admittem o recurso do incriminado, baseado em documentos.

O vinho n.º 7 do quadro, não obstante a sua baixa força alcoolica, não póde ser condemnado como aguado, porque os outros criterios de apreciação não conduzem com o anterior.

Com effeito:—o extracto, 2,885 gr. por 100 c³, é de um vinho natural com bastante corpo;

As cinzas, na porção de 0,224 gr., são tambem normaes;

A somma alcool-acido é $6,16^{\circ} + 6,53 \times 1,575 = 16,44$, numero superior ao limite minimo (13).

É um vinho portuguez, do Minho, perfeitamente natural, riquissimo em tinta, e emfim com todos os caracteres dos nossos vinhos verdes.

II

Vejamos agora, uma *modificação* que cumpre fazer á *regra alcool-acido*, o principal criterio de que se lança mão para decidir do aguamento. Essa modificação ainda não foi adoptada officialmente em Portugal, e cumpre tornal-a conhecida.

Como é sabido, a *regra alcool-acido*, que foi estudada e apresentada pelo snr. ARMAND GAUTIER, baseia-se na relação que existe muito geralmente entre a força alcoolica, expressa em grãos centesimaeas, e a força acida referida a 1 litro de vinho, e expressa em acido sulfurico H^2SO^4 . Como é sabido, a acidez da uva diminue á medida que o assucar augmenta; de sorte que se podia prevêr que a somma da acidez com a do alcool, gerado por fermentação do assucar da uva, nunca baixaria além de certos limites. De facto, o snr. GAUTIER baseando-se sobre grande numero de analyses, chegou á conclusão de que—addicionando n'um vinho o algarismo que indica a sua força alcoolica, e o que dá por litro a acidez total, expressa em acido sulfurico, obtem-se sempre para os vinhos tintos não baptisados um numero igual ou superior a 13. Para deixar margem ás excepções que se podem sempre prever ou invocar, convencionou-se em França que se adoptasse como valor minimo da somma alcool-acido o numero 12,5, para todos os vinhos tintos do anno, naturaes e em bom estado de conservação. Os vinhos brancos satisfazem geralmente a esta regra, embora d'um modo menos absoluto.

A regra alcool-acido foi estabelecida, tendo por base os resultados de analyse de vinhos sãos, nem doentes, nem acidos; a acidez de que se falla na regra é, pois, a *acidez natural*, devida na maxima parte aos acidos fixos do succo da uva—tartarico, malico, citrico, etc.; a acidez volatil, devido aos acidos volateis, entre os quaes predomina o acido acetico, entra quando muito por $\frac{1}{6}$, e no minimo por $\frac{1}{20}$ n'esta acidez.

Todo o vinho em que a acidez volatil, expressa em acido sulfurico, exceder a 0,7 e 0,8 gr. por litro está ou já *esteve sujeito* á acção de fermento acetico. Toma-se o numero redondo de 1 gr. de acidez, acima do qual ella se imputa a doença, devida a ter o vinho azedado ou voltado.

Como applicar n'este caso a regra alcool-acido?

Antes de mais, cumpre ter presente que 1 gráo centesimal d'alcool corresponde a 7,95 gr. ⁽¹⁾ de alcool absoluto por litro; e que estes 7,95 gr. desaparecendo por acetificação produzem 10,4 de acido acetico, que correspondem a 8,5 d'acido sulfurico; e, como 0,85 é sensivelmente egual a 1, podemos achar approximaadamente em grãos centesimaes o alcool desaparecendo, tomando, a $\frac{1}{10}$ parte do numero que exprime a acidez volatil correspondente por litro.

Seja, pois, um vinho tinto, que, entre outros, deu á analyse os seguintes resultados :

Alcool	11,0
Acidez total, em H ² SO ⁴ , por 1000 c ³	2,40
Acidez fixa. » » » »	2,08
Acidez volatil » » » »	0,40

Este vinho era são, e não estava acetificado.

Supponhamos que se addicionava de $\frac{1}{3}$ de agua, isto é, que se diluia ou desdobrava juntando a 100 vol. de vinho 20 de agua, dando 120 de vinho aguado. N'este vinho, assim baptisado, a analyse daria:

Alcool $100 \times \frac{11}{120}$	9,10
Acidez total $100 \times \frac{2,48}{120}$ por 100 c ³	2,06

(1) É o numero adoptado em França por GAUTIER. Nas tabellas de WINDISCH é 8 gr.

A somma alcool-acido seria :

$$9,10 + 2,06 = 11,16,$$

que não attinge o minimo do alcool-acido nos vinhos naturaes.

O cremor de tartaro e o extracto diminuiram tambem; e, por isso, o vinho seria dado pelo perito, e justamente, como aguado.

Supponha-se que, depois do aguamento, o vinho azedou na vasilha, e, que, por virtude d'esta alteração, a força alcoolica baixou $\frac{1}{2}$ grão centesimal, isto é, que 5 c³ d'alcool em litro foram transformados em acido acetico.

Os 5 c³ de alcool (C²H⁶O = 46) representam 4 gr.; e estès 4 gr. dão $4 \times \frac{60}{46} = 5,22$ gr. de acido acetico (C²H⁴O² = 60), que correspondem a $5,22 \times \frac{49}{60} = 4,26$ de acido sulfurico.

Portanto, a acidez por 1000 seria augmentada de 4,26 e ficaria em

$$2,06 + 4,26 = 6,32.$$

Este vinho, depois da azedia, daria, portanto, á analyse :

Alcool	9 ^o ,10 - 0 ^o ,5 =	8 ^o ,60
Acidez total (em H ⁺ SO ⁴) por 1000c ³		6,32
Acidez fixa	» »	2,06
Acidez volatil	» »	4,26

A somma alcool-acido passaria a ser $8,6 + 6,32 = 14,92$.

Parecia, pois, que se tratava de um vinho normal; e, comtudo, este vinho não passa de aguado e alterado pela azedia.

E preciso, porisso, modificar, em casos de azedia do vinho, a regra alcool-acido, de modo a não dar margem a estes erros de apreciação.

Eis como em França se resolveu a questão, ouvidas as pessoas competentes, entre as quaes o proprio auctor da regra alcool-acido, o snr. GAUTIER.

Computa-se no maximo de 1 gr. por litro, expressa em acido sulfurico, a dôse dos acidos volateis que existem no vinho natural, o que corresponde a 1,22 de acidez em acido acetico.

O excedente sobre 1 gr. attribue-se a doença de que padeceu o vinho por azedia ou por se ter voltado.

No caso precedente teriamos:

Alcool	80,60
Acidez fixa	2,06
Acidez volatil natural, maxima	1,00
Acidez » excedente.	3,26

A acidez volatil *excedente* corresponde ao alcool desaparecido, que é *sensivelmente* expresso em grãos centesimae pelo mesmo numero que a acidez excedente por 100 c³, isto é, no nosso caso 0^o,326.

Por consequente, o vinho antes da acescencia daria á analyse os resultados seguintes:

Alcool 80,6 + 0,326	=	8,926
Acidez total correcta 2,06 + 1	=	0,306
Somma alcool-acido 8,926 + 3,06	=	11,986

O vinho em questão não satisfaz, pois, á regra alcool-acido, tomando em consideração a quota dos acidos volafeis de origem doentia.

Para applicar, portanto, a regra alcool-acido deve proceder-se como se segue (1).

«Dosear separadamente, e exprimir em acido sulfurico, por litro, a acidez fixa e a acidez volatil do vinho.

«Se este ultimo numero exceder 1, junta-se 1 á acidez fixa; esta somma representará a acidez total maxima do vinho antes da azedia. Subtrahida a unidade á acidez volatil do vinho, toma-se $\frac{1}{10}$ d'este resto (que vem a ser a acidez por 100 c³), e augmenta-se d'este numero a força alcoolica do vinho.

«Se a somma da força alcoolica e da acidez total, assim correcta, exceder 12,5, o vinho não póde ser condemnado como aguado».

(1) GAUTIER, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 6.^e série, t. XIII, p. 18.

III

Temos até aqui considerado o caso de vinhos de procedencia desconhecida.

Se se conhecer a procedencia e o typo do vinho, e o chimico podér dispôr de amostras authenticas que sirvam de termo de comparação, ou de dados que permittam fazer uma ideia exacta do que devia ser a composição do vinho analysado, a determinação do augmento, e até a do volume d'agua addicionado, não tem difficuldades, pois que se notará diminuição proporcional de todos os elementos, por confronto com o vinho genuino authentico. N'estas condições, não póde haver duvidas de apreciação, e as conclusões de perito não podem ser contestadas.

Como a composição dos vinhos póde variar, para a mesma região, de anno para anno, convem abster-se de concluir, se ha razões para duvidar da falta de termos exactos de comparação. Para obviar a este inconveniente, que é grave, um œnotechnico francez, o snr. FALLOT, n'um interessante artigo publicado no «*Moniteur vinicole*», e transcripto depois na *Revue internationale des falsifications* (1), emite a ideia de que— «o governo mandasse redigir todos os annos por chimicos competentes, em todas as regiões vinicola da França, uma tabella ou quadro indicando a composição média dos vinhos da colheita da região. Este quadro, organizado cêrca de um mez depois das vindimas e enviado a todos os laboratorios officiaes, seria um documento com a devida garantia, para sobre elle o perito, fosse onde fosse, concluir não sômente sobre relações œnologicas e médias, que nunca podem ser tomadas como bases absolutas e apenas como guias, mas de accordo com as proporções dos principaes elementos, sobretudo o extracto secco, comparativamente com as de vinhos authenticos».

(1) *Revue internationale des falsifications*, t. XII, 1899, p. 51.

Pagina para os estudantes dos cursos secundarios

Os metaes pesados

PELO

Prof. W. Ostwald

(Continuado do t. II, 1910, p. 59)

Os metaes pesados de maior importancia são os da tabella junta:

Ferro Manganesio Cobalto	Nickel Chromio Zinco	Cobre Chumbo Mercurio	Estanho Prata	Ouro Platina
--------------------------------	----------------------------	-----------------------------	------------------	-----------------

D'este eram já conhecidos desde os tempos mais antigos— o *cobre*, o *ouro*, o *estanho*, o *chumbo* e o *ferro*.

O motivo porque estes foram os primeiros conhecidos é o seguinte:

O ouro encontra-se tal qual, isto é, no estado de metal livre, sobre a terra. O cobre, o estanho e o chumbo podem extrahir-se facillimamente dos seus minerios, fundindo-os; de sorte que foi possivel desde os tempos immemoriaes obtel-os no estado de metaes livres, mesmo sem necessidade de grandes noções, nem de delicadezas de technica. O ferro começou a ser usado só muito mais tarde, porque é muito mais difficil obtel-o no estado metallico.

Todos os metaes antecedentes são muito faceis de reconhecer.

O *manganesio* é mais moderno que os anteriores; foi descoberto por GAHN em 1774. É um metal de aspecto bastante semelhante ao ferro. Um dos seus principaes compostos, que tambem é o seu mais importante minerio, é o seu composto com o oxygenio—a manganesite ou pyrolusite (MnO^2), pó violaceo-pardacento, que se emprega como estimulante para a preparação do oxygenio por meio do chlorato de potassio.

O *cobalto* foi conhecido na idade média. Ha uma côr azul,

chamada *azul de cobalto*, em que elle entra. Tambem tem grande semelhança com o ferro, mas conserva-se muito melhor inalterado ao ar e não enferruja tão facilmente como elle.

O *nickel* é o metal branco de que se fazem as moedas portuguezas de 50 e 100 réis; mas fabricam-se com elle muitos outros objectos, como cafeteiras, caçarolas, e emfim, recipientes para irem ao fogo; nos laboratorios de chimica usam-se muito as capsulas d'este metal, que, para diversos usos, podem substituir as de platina.

É um metal de côr muito mais clara e mais brilhante que o ferro, quasi tanto como a prata; embora exposto ao ar humido, conserva-se sempre com brilho sem se enferrujar; além d'isso é muito forte e resistente, e funde muito difficilmente. É, por isso, um metal que tem um certo valor.

A ferrugem, que se fórma no ferro, quando exposto ao ar, é o resultado de combinação do ferro com o oxygenio do ar, e com o vapor de água que n'elle está diffundido (Fe^2O^3 , $3\text{H}^2\text{O}$); por esse motivo o ferro conserva-se muito melhor ao ar secco do que ao ar humido.

Como o nickel é muito menos alteravel, serve para *nickelar*. Chama-se nickelar cobrir qualquer coisa com uma camada de nickel. Para isso prepara-se o *banho*, isto é, a solução de um composto de nickel, e immerge-se n'elle o objecto a nickelar, que deve ser feito de metal; depois, por meio de uma corrente electrica, decompõe-se o composto do nickel contido na solução, por modo que o nickel metallico fique em liberdade, e vá depositar-se em fórma de fino verniz sobre o objecto a nickelar. Como o nickel não se altera ainda quando exposto ao ar, a camada serve bem para proteger, e tambem conservar, os objectos nickelados.

O *chromio* tem a côr um pouco mais clara do que o ferro, e muito forte e resistente e funde com bastante difficuldade. Muitos dos seus compostos são côrados, e por isso se usam para tintas, para a preparação de côres e dos vernizes.—Os *chromatos* de chumbo, de bario e de zinco são amarellos; o sesquioxido de chromio é verde.

O *zinco* é aquelle metal pardo claro de que se fazem as ca-leiras dos telhados, as banheiras, ou ainda chapas para cobrir

edificios inteiros, etc. É menos resistente, e funde com muita maior facilidade que os anteriores; tambem é volatil.

O *cobre* conhece-se bem pela côr, que é vermelha.

O *chumbo*, que é branco, pesa muito:—tem um peso especifico igual a 11,4. Dissolve-se com bastante facilidade, e é relativamente bastante tenro ou molle; quasi todos os metaes que tem um ponto de fusão baixo, são tambem tenros.

Mas a reciproca não é verdadeira: assim o ouro e a prata são discretamente tenros, e teem um ponto de fusão bastante alto.

Tambem é molle o *estanho*. É ainda bastante facil de fundir. Vasado no estado liquido em agua fria, fica com aspecto esponjoso, como que enrespado.

A razão d'isto é que fundindo a 235°, quando cahe na agua, esta entra em ebullicão, e fórma vapor que incha e intumesce o metal, ainda pastoso, em bolhas e crespos, e depois, mergulhando no resto da agua fria, solidifica immediatamente n'aquella fórma.

O *mercurio* distingue-se de todos os outros metaes, por ser liquido á temperatura ordinaria. Ha um outro corpo simples, que tambem é liquido á temperatura ordinaria—é o *bromo*, mas esse é metalloide.

A *prata* é um metal branco, brilhante, com que se fazem as moedas de prata e as baixellas.

O mercurio, a prata, como o ouro e platina do ultimo grupo são dos metaes pesados os que denominam *nobres*.

Nobres, não é por causa do seu elevado preço, que ha outros elementos muito raros, que são ainda mais caros, e se não chamam nobres; é porque ainda ao calor, e submettidos ao fogo, conservam o brilho, sem ennegrecer, ou tornarem-se baços, ou sujos, e alterarem-se, como acontece com os outros metaes. Não é tambem que não formem combinações com o oxygenio, como acontece ao ferro; conhecem-se bem os seus oxydos; mas a simples acção do calor não basta para fazer o trabalho da tal combinação; e os oxydos são decomponiveis pelo calor.

Se se não combinam com o oxygenio directamente, combinam-se com outros elementos que, em vez de consumirem, produzem trabalho.

Por exemplo—o mercurio e a prata combinam-se com o enxofre.

Assim póde fazer-se a experiencia seguinte: deixar cahir n'um almofariz uma gotta de mercurio e sobre elle a ponta de um canivete de enxofre em pó; a reacção manifesta-se, porque a mistura fica negra: o pó fino e negro, como fuligem, que resulta é o sulfureto de mercurio (HgS).

Uma experiencia semelhante se póde fazer com a prata: basta esfregar, com um bocado de cortiça, um pouco de enxofre sobre uma moeda de prata; a prata fica parda ou negro-pardacenta (AgS).

Tambem a prata e o mercurio se combinam directamente com o chloro, o bromo e o iodo.

Não são estes os unicos metaes nobres que se comportam por esta fórma; mas tambem o ouro e a platina.

Estes comportam-se ainda muito melhor como metaes nobres, porque se não combinam tão facilmente com os referidos elementos. Combinam-se com o chloro, por exemplo; mas as suas combinações, pela acção do calor, tornam a decompôr-se exactamente como acontece ao oxydo do mercurio.

(Continúa).

As definições dos alimentos puros

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

Um pouco tarde, aqui inserimos, com leves razões justificativas, as propostas que foram votadas pela «Commissão technica dos methodos chimico-analyticos» em setembro de 1908, e que o seu presidente apresentou ao 1.º congresso internacional contra as fraudes, celebrado n'aquelle anno, e cujo objectivo foi a definição do alimento puro.

Todas as propostas foram, d'esta ou d'aquella fórma, votadas; e um certo numero d'ellas achavam-se já formuladas nos trabalhos da commissão organisadora, em grande parte constituídos pelas delegações francezas.

O principio da adubação saccharina dos mostos foi appro-

vado; mas, enquanto se celebrava o congresso, votava-se nas cortes portuguezas a emenda Coruche, pela qual a chaptalisação dos mostos e o emprego da saccharose foi prohibido entre nós.

1.º

Vinhos

«Vinhos do Porto são os vinhos licorosos ou de sobrezeza da região do Douro. Uns são seccos, outros adamados ou madeirosos.

A designação de «Porto» a vinhos diversos do da dita região é rigorosamente prohibida».

Esta definição *vinho do Porto*, como vinhos regionaes, já foi proposta e approvada na convenção de Madrid, está sancionada na nossa actual legislação que delimitou a região productora (Decreto de 10 de maio de 1907, e regulamento de 16 do mesmo mez e anno), e tem sido ratificada por diversas sentenças dos tribunaes da Gran-Bretanha.

2.º

«A aguardentação dos vinhos do Porto até o limite de 22º C. é um tratamento licito, e em harmonia com os processos technologicos correntes».

A aguardentação é um tratamento indispensavel na preparação dos vinhos do Porto. De accordo com as informações das principaes casas productoras d'estes vinhos, nunca é preciso exceder 22º C. de força alcoolica. Conhecem-se analyses de vinhos do Porto accusando percentagens mais elevadas de alcool; mas os entendedores julgam desnecessario e exagerado aguardentar tanto. É a aguardentação tratamento consignado e preconisado pelos enologos portuguezes.

3.º

«Para a preparação de alguns vinhos do Porto, o tratamento pelas geropigas é uma pratica licita.

Geropiga na região do Douro é um vinho doce cuja fermentação foi suspensa com aguardente de 77º C. na dose de 20 a 25 por cento.

O emprego das geropigas é corrente nos tratamentos de alguns vinhos do Porto, quando é preciso communicar-lhes o corpo e o maduro que naturalmente não possuem, afim de manter o typo e restabelecer a composição normal d'estes productos.

4.º

«E tolerada a addição da saccharose aos vinhos espumosos, vinhos vermouths, e para elevar, quando seja preciso, o grau natural dos mostos de uvas sãs e maduras, na preparação das geropigas e dos vinhos licorosos doces.

Para o mesmo fim podem empregar-se o assucar invertido puro, ou em solução no minimo de 60 ‰, e os mostos concentrados das uvas de produção nacional. (Decreto de 14 de junho de 1901, art. 14.º)».

Assim como aos mostos para os vinhos de pasto que, por condições de clima, contém mais de 230 gr. de assucar reductor por litro se permite adicionar agua potavel dentro de certos limites (art. 45.º, § 2.º do Decreto de 17-XII-1903), tambem é egualmente prática racional elevar a força saccharina dos mostos de uvas sãs e maduras para a preparação das geropigas, até ao grau normal dos bons annos.

Os nossos mestres de œnologia, desde GYRÃO a FERREIRA LAPA, teem preconisado esta prática.

As boas casas productoras de geropigas empregavam para esse fim a saccharose, quando era preciso.

Pelo modo como a usam é no estado invertido; e, por conseguinte, é, fornecendo uma substancia analoga ao assucar natural da uva, que a saccharose dá a doçura complementar ás geropigas.

A saccharose entra na preparação dos vinhos espumosos e nos vinhos de vermutho (Regulamento italiano).

O assucar invertido puro proveniente de uva ou os mostos concentrados de uvas de produção nacional podem ser empregados para o mesmo fim. (Decreto de 14 de junho de 1901, art. 14.º).

Que a adubação saccharina é indispensavel, ninguem d'isso duvida; que, sendo assim, encarece-la ou difficulta-la não é regra dictada pelo bom senso, parece incontestavel: é vontade de perder dinheiro e de encarecer o producto». (A. A. DE AGUIAR).

Não havendo nenhum inconveniente de ordem hygienica n'este melhoramento dos mostos, pela saccharose, e sendo technologicamente adoptado da longa data, deveria permittir-se.

5.º

«Os vinhos de pasto que contenham mais de 2 gr. de acidos volateis, por litro, expressos em acido acetico, e que apresentem ao mesmo tempo cheiro e sabor perceptíveis de vinhos em principio de azedia, devem ser considerados — vinhos alterados».

A experiencia tem demonstrado que para os vinhos de pasto portuguezes se pôde, sem inconveniente, baixar um pouco o limite da acidez volatil de 2,5 para 2,0 gr. por litro, adoptando a redacção do Regulamento suiso.

6.º

«Na classe dos vinhos de pasto devem fazer parte os vinhos verdes do Minho (Portugal), cuja força alcoólica é geralmente inferior a 8º C. e a acidez natural elevada».

Pela fórmula especial da cultura da vinha de enforcado no Minho, perderam-se n'esta região os vinhos que lhe são especiaes, e se denominam *vinhos verdes*, cuja força alcoólica é inferior á dos vinhos das outras regiões e a acidez mais elevada. É indispensavel ter em conta, na apreciação dos vinhos de consumo, os caracteres especiaes d'estes vinhos regionaes.

7.º

«É tolerada a sulfuração do vasilhame e dos vinhos pelo acido sulfuroso gazoso ou liquido ou por meio dos bisulfitos e metasulfitos, até ao limite de 200 mgr. d'acido sulfuroso SO² total por litro. Para os vinhos brancos doces o limite maximo é fixado em 350 mgr. por litro.

O limite de 200 mgr. de anhydrido sulfuroso total parece ser sufficiente para a conservação de generalidade dos vinhos.

Os vinhos brancos e licorosos, typó Sauterne, podem carecer de umas doses mais elevadas e parece racional accetar para elles o limite de 350 mgr. fixados na lei franceza.

Vinagres

1.º

«O nome de vinagre é reservado para o vinagre do vinho, producto obtido na fermentação acetica do vinho».

Nos paizes vinicolas, o vinagre, sem qualificativo, é o vinagre do vinho. Convém, pois, reservar a palavra só para este producto.

Os liquidos acidos procedentes da fermentação acetica da cerveja, da cidra, do alcool, etc., não devem ser vendidos senão com o nome de *vinagre de cerveja, vinagre de cidra, vinagre d'alcool*, etc., para se não confundirem com o primeiro.

2.º

«A força acetica minima do vinagre é fixada em 4 ‰, em peso de acido acetico».

O actual regulamento portuguez (Decreto de 17 de dezembro de 1903, art. 52.º, § unico), exige a força acida minima de 5 ‰ de acidez total expressa em acido acetico. A experiencia tem demonstrado que ha productos são e genuinos, em que a acidez é menor. O limite de 4 ‰, adoptado na Suissa, nos Estados-Unidos e na Italia, pôde ser fixado internacionalmente.

As analyses numerosas feitas no Laboratorio geral de analyses chimico-fiscaes justificam ainda o abaixamento do limite a 4 ‰.

Azeites

1.º

«O azeite ou oleo de azeitona é o oleo extrahido do fructo são e maduro da Olea europea, sujeito aos processos usuaes de depuração aperfeiçoada».

É desnecessario indicar na definição, consoante a proposta do snr. WIJS o processo pelo qual o azeite é extrahido. O essencial é assegurar na definição a genuinidade e boa depuração do azeite.

2.º

«Só se pôde vender como azeite o que provém exclusivamente das azeitonas, sem mistura alguma».

Esta restricção é indispensavel na generalidade dos paizes em que o oleo comestivel é o azeite.

3.º

«A quantidade maxima de acidos gordos livres nos azeites comestiveis deverá ser fixada em 5 ‰, calculados em acido oleico.

«O azeite não deve apresentar ranço».

É facto de observação que da boa colheita e apropriado fabrico do azeite depende em grande parte a percentagem de acidos gordos livres, sem comtudo se poder dar a acidez como medida do gráo do ranço.

O limite de 2,256 ‰ de acidez livre, adoptado na Austria, pôde, sem inconveniente, elevar-se ao dobro, isto é, a 5 ‰, como já é adoptado entre nós, attendendo a que em grande numero de paizes esse limite minimo não está fixado.

O que, em todo o caso, se deve prescrever é que o azeite não mostre alteração pelo ranço, qualquer que seja a sua acidez. O ranço dos azeites, como a azedia dos vinhos, são alterações que o exame pelos sentidos revela facilmente.

Leite

1.º

«Deve definir-se, pelo modo como se faz no regulamento hollandez, não só o leite inteiro, normal, misturado, como o leite incompleto ou desnatado, o leite batido, o leite condensado, o leite esterilizado, o leite em pó ou em tablettes.

«Tambem é necessario definir o leite de cabra e o de ovelha».

Todas estas variedades de productos teem já ou podem ter applicações especiaes e de importancia.

Manteigas

1.º

«Os limites de componentes de manteigas podem ser fixados em

Gordura, minimo	82 %
Água { manteiga fresca, maxima.	18 »
	» » salgada,
Sal, no maximo	8 »

«Nas manteigas para exportação, a percentagem em sal pôde attingir 10 %».

De accordo com as analyses das manteigas portuguezas, estes limites podem ser adoptados.

2.º

«Manteiga fundida, ou manteiga para cozinha, é o producto obtido fundindo e trabalhando a manteiga sem a addição de corpos extranhos (exceptuando a nata, o leite ou o sal). Um bom producto não deve ter acidez superior a 10 %, calculada em acido oleico».

A manteiga fundida, de aspecto e consistencia diversa de manteiga, é preparada para uso da cosinha em diversos pontos do norte do paiz.

Produce-se especialmente em Montalegre, Vinhaes e Boticas. Importa, pois, defini-la, e precisar o limite maximo da sua acidez, que pôde ser fixado em 10 % de acido oleico, em vez de 6,8 % adoptado na Suissa.

Margarina

1.º

«Pelo nome de margarina designa-se a substancia butyrosa, tendo o aspecto da manteiga e destinada aos mesmos usos, contendo cerca de 50 % da gordura chamada - oleomargarina - e 10 % no maximo de manteiga, uma e outra adicionadas de oleo de gergelim na proporção de 10 partes em peso pelo menos do peso da gordura e oleo, e incorporadas com 0,2 a 0,5 % em peso, pelo menos, de fecula secca do commercio».

Esta é a definição estabelecida pelos regulamentos portuguezes. (Decreto de 22 de julho de 1905, art. 246). Pela discussão a que assisti na subsecção respectiva no congresso de Genebra, convenci-me de que, no estado actual da industria a definição não pôde manter-se.

O congresso accitou outra. (Esta Revista, t. IV (1908), p. 381).

Conservas

1.º

«As conservas reverdecidas com os saes de cobre não devem conter mais de 50 mgr. de cobre por kilogramma de conservas escorridas».

Já expuz largamente os motivos d'esta proposta. (Esta *Revista*, t. III (1907), p. 50). No congresso de Paris, de 1909, adoptou-se o limite proposto pela delegação franceza, que é de 120 mgr. de cobre por kilogr.

Variedades

Conferencia internacional para a unificação dos methodos de analyse dos generos alimenticios.—Tendo de se reunir em Paris, no dia 27 de junho corrente, uma conferencia internacional, votada pelo II congresso internacional de chimica applicada, destinada a estudar a possibilidade da unificação dos methodos empregados nos differentes paizes, para a analyse dos productos alimentares--foi encarregado, por despacho do Ministro de obras publicas, commercio e industria, de 13 do passado mez de abril, o Prof. FERREIRA DA SILVA de representar o nosso paiz na dita conferencia.

As primeiras pesquisas sobre a radloactividade das aguas mineraes portuguezas.—Desde 15 a 23 de maio ultimo fez o snr. Prof. OLIVEIRA PINTO, de Campolide, uma excursão pelas regiões de Vidago, Pedras Salgadas, Gerez e Villa-Verde (Doçãos), a fim de estudar a radioactividade de algumas das nossas afamadas aguas mineraes.

O aparelho usado para as suas investigações foi do snr. DANNE, do laboratorio de M.^{me} CURIE, construido pela casa Thurneysen.

A primeira agua ensaiada foi a da *fonte de Sabroso*. Acompanhou o ensaio o Prof. FERREIRA DA SILVA.

A descripção d'este elegante aparelho encontra-se no novo volume do snr. POULENC, *Nouveautes chimiques* pour 1910, de que daremos noticia aos nossos leitores.

Commissão technica dos methodos chimico-analyticos.—Reuniu em Lisboa, no dia 30 do mez de maio, esta Commissão, para rever os methodos officiaes para a analyse dos vinhos, vinagres e azeites, cuja reimpressão se tornava agora indispensavel, afim de poderem ser apresentados na proxima conferencia internacional, que n'este mez se celebra em Paris.

As edições d'esses methodos, feitas em 1901 1903, estavam completamente exauridas.

A commissão fez algumas correcções necessarias ao trabalho, e deliberou que os resultados das analyses dos vinhos e vinagres se exprimissem em gram-

mas por litro, em vez de ser por 100 centímetros, como até aqui. A tendência internacional é essa.

Apenas se faz excepção para a força alcoolica dos vinhos e força acida dos vinagres, que se exprime a primeira em volume por cento, e a segunda em peso de acido acetico por 100. O acido sulfuroso e o cobre costumam ser indicados em mgr. por litro.

A acidez dos mostos para uma boa fermentação.—Desde que se conhecem os phenomenos de fermentação alcoolica, tem-se notado a importancia fundamental que ella exerce para o fabrico de um vinho são e estavel.

Uma acidez baixa, de 1,5 gr. de acido sulfurico (= 2,3 gr. de acido tartarico) por litro, ou 150 gr. (= 230 gr.) por hectolitro, como é vulgar nos annos quentes e humidos, é propria á pullulação dos fermentos parasitas—lactico, butyrico e até das bacterias putridas e ammoniacaes; de sorte que o vinho produzido n'estas condições, além de ser falho de vinosidade, de viveza, de vigor e mais tarde de bouquet, está sujeito a alterações e doenças, devidas a fermentos que germinarão nas condições proprias, á custa de uma pequena proporção de assucar e de materias albuminoides, que o vinho sempre contém, mesmo depois de fermentação prolongada.

Para excitar a proliferação do fermento alcoolico, e sopitar, até certo ponto, a vida dos outros fermentos microbianos parasitas, — em outros termos, para que se manifeste uma fermentação alcoolica rapida e normal, é preciso elevar a acidez do mosto, favoravel ao desenvolvimento das leveduras alcoolicas, e desfavoravel aos segundos fermentos bacterianos.

Era esse em outros tempos um dos fins da gessagem.

A quanto se deve elevar a acidez?

Ha 20 annos disse o snr. ARMAND GAUTIER, n'uma conferencia que fez em Narbonne, que a acidez devia elevar-se a 3,5 gr. (5,3 em acido tartarico).

Hoje sabe-se que se deve elevar até 6 a 10 gr.; termo médio, 8 gr. por litro; e para isso emprega-se vantajosamente o acido tartarico *puro*.

O snr. PACOTTET, na *Revue de Viticulture* de 1900, p. 344, diz:

«No momento actual, admitto que um bom vinho branco de consumo corrente deve ter de 9 a 10^o de alcool e 7 a 9 gr. de acidez, expressa em acido tartarico por litro»;

E na sua obra—*La vinification en blanc*, p. 360, escreve:

«Um mosto bem constituido deve possuir 10 gr. d'acido tartarico. Se o mosto tiver naturalmente 6 gr., é indispensavel juntar-lhe 4 gr. por litro».

Agua alcalinas da nascente do Areal.—Não ha muito foi encontrada na região de Vidago, freguezia de Oura, uma nova nascente de agua mesosalinas, alcalino-gazosas, bicarbonatadas-sodicas, calcicas, magnesianas e lithinadas, a que se deu o nome de *nascente do Areal*.

A analyse d'ellas foi feita pelo nosso amigo DR. HUGO MASTBAUM, que lhe encontrou a seguinte composição por 1000 gr: .

Bicarbonato de sodio	3,3538	Sulfato de bario.	0,0010
» de potassio	0,0042	» de potassio.	0,0039
» de lithio.	0,0222	Chloreto de potassio	0,0872
» de estroncio.	vestig.	Phosphato de ammonio	vestig.
» de calcio	0,4107	Acido silicico.	0,0656
» de magnesio	0,1255	» carbonico livre	1,5280
» de ferro	0,0048		
» de manganesio.	0,0012		5,6081 gr.

A analyse bacteriologica foi feita pelo snr. DR. C. VON BONHORST, que a achou bacteriologicamente pura.

Agua mineral de Covellinhas.— A 10 kilometros da estação do Peso da Regoa fica a freguezia de Covellinhas, onde foi descoberta uma nascente de agua mineral, cuja analyse summaria foi em tempo realisada no Laboratorio Municipal.

O residuo fixo da evaporação é	2,0430 gr.
A alcalinidade total em acido sulfuroso é	0,0543 »
Os chloretos de sodio.	0,0468 »
A dureza total, em graos francezes	60,5

Os principios mineralisadores predominantes encontrados foram — os sulfatos de magnesio e de sodio.

A agua é perfeitamente limpida, incolor, inodora e de sabor grato, sem produzir sensação de dureza ou de amargo.

O snr. DR. ALBERTO DE AGUIAR acha-a com apreciabilissimas propriedades toni-digestivas, laxativas e diureticas, convindo em especial ás dispepsias (gastricas e intestinaes), flatulencias, constipações de ventre, affecções renaes e viscaes e lithiases arthriticas.

Necrologia

Mond (Ludwig) (7-3-1839 a 11-12-1909).— A memoria d'este notavel chimico industrial tem sido muito celebrada. Na sessão de 19 de março ultimo da Sociedade chimica italiana, em Milão, o Prof. L. GABBA expoz a sua obra technica e exaltou as suas qualidades de character. MOND, d'origem allemã, pois nasceu em Cassel, fez a sua carreira em Inglaterra; ahí montou em Nortwich uma fabrica de soda pelo processo Solvay, que é hoje a maior do mundo, pois que occupa nada menos de 4:000 operarios. MOND descobriu os carbonylos metallicos, o primeiro dos quaes, o de nickel, é hoje utilizado para a extracção metallurgica do nickel; e resolveu problemas importantes sobre o aproveitamento economico dos combustiveis. Quer em vida, quer por seu testamento favoreceu, por meio de subsidios valiosos, que montam a cerca de 300 contos de réis, o desenvolvimento dos estudos scientificos e technicos.

FERREIRA DA SILVA.