



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VIII Anno - n.º 9

1912

Boletim da Sociedade Chimica Portugueza

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

(Fundada pelos professores
A. J. Ferreira da Silva, Alberto d'Aguiar
e José Pereira Salgado)

N.º 93

8.º ANNO — N.º 9

EDITOR

A. Cardoso Pereira

ADMINISTRADOR

Dr. Hugo Mastbaum



1912

IMPRESA LIBANIO DA SILVA
Travessa do Fala-Só, 24

LISBOA

SUMMARIO DO N.º 9 — 8.º ANNO

Communicações:

Proposta para a catalogação scientifica das aguas minero-medicinaes de Portugal, pelo dr. Hugo Mastbaum, (continuação do n.º 8).....	273
Analyse chimica da agua «Salus» de Vidago, pelo dr. Hugo Mastbaum	283
A preparação do 606	290
O commercio dos vinhos do Porto, nos mercados do Brazil em 1911, por A. J. Ferreira da Silva	294
Sur la théorie atomique, par le prof. A. W. Williamson (continuação do n.º 8).....	297

Bibliographia :

Poulenc (C.) — Les nouveautés chimiques pour 1912	303
Carles (Dr. P.) — Les dérivés tartriques du vin	304

ADVERTENCIA

Desde o 1.º numero do corrente anno a *Revista de Chimica Pura e Applicada* passou a ser orgão e propriedade da *Sociedade Chimica Portugueza*, com séde em Lisboa.

Aos assignantes faculta-se o pedirem a sua admissão na Sociedade como socios *effectivos* ou *aggregados* nos termos dos estatutos reproduzidos no 1.º numero. Para este fim queiram dirigir-se ao 1.º secretario, *Dr. Hugo Mastbaum*, Lisboa, Rua dos Lusiadas, 141.

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

Editor
A. Cardoso Pereira

Administrador
Dr. HUGO MASTBAUM

Composto e impresso
na Imprensa Libanio da Silva

COMMUNICAÇÕES

Proposta para a catalogação scientifica das aguas minero-medicinaes de Portugal

PELO

DR. HUGO MASTBAUM

(Continuado do n.º 8, pag. 254)

Além do relatorio do sr. Thomaz de Carvalho, a Comissão, nomeada pelo Ministro Andrade Corvo, publicou um trabalho não menos valioso da penna do illustre geologo João Baptista Schiappa de Azevedo ¹, que além d'uma introducção scientifica contém a descripção summaria das principaes estações minero-medicinaes do Minho ², de Traz-os-Montes ³ e da Beira ⁴, e um relatorio do celebre chimico Dr. Agostinho Vicente Lourenço, sobre as aguas mineraes de Vidago, de Villarelho da Raia e das Caldas do Concelho de Chaves ⁵.

O Dr. Lourenço analysou ainda summariamente cerca de 50 aguas mineraes de Portugal e reuniu os resultados n'um folheto, em francez, que acompanhou amostras das aguas á Exposição Universal de Paris, em 1867.

Varias tentativas officiaes posteriores a esta não produziram nada digno de menção, até que, em 1892, a obra *Aguas minero-*

¹ *Boletim do Ministerio das Obras Publicas, Commercio e Industria*, 1867, pag. 368 a 391.

² Caldas de Vizella, Taipas, Monsão, Lijó, Rendufe, Entre-os-Rios.

³ Moledo.

⁴ Caldas de Aregos, S. Pedro do Sul, Alcafache, Felgueiras, Luso.

⁵ *Boletim do Ministerio das Obras Publicas*, 1867, pag. 451 a 472.

medicinaes de Portugal, por Alfredo Luiz Lopes ¹, veio preencher a lacuna d'uma maneira notavelmente feliz.

E' sem duvida o trabalho de mais largo folego até agora entre nós publicado sobre o assumpto. O plano do livro delineado pelo proprio auctor é o seguinte :

Julguei util dividir o meu trabalho em duas partes principaes, ás quaes juntarei um appendice para servir de guia á nossa therapeutica hydro-mineral. Na primeira parte exporei rapidas noções sobre as aguas minero-medicinaes em geral, reservando o 1.º capitulo para o estudo physico, chimico, taxonomico, etc., e o 2.º para o medicinal, propriamente dito. Dividirei a segunda parte em 4 capitulos. No 1.º indicarei os trabalhos portuguezes sobre hydrologia medica em geral, e o plano que adoptei para a descripção das nascentes. No 2.º descreverei em especial, e pela ordem alphabetica, cada uma das aguas minero-medicinaes, que brotam no continente de Portugal. No 3.º occupar-me-hei do mesmo estudo com relação ás que emergem nas nossas ilhas e possessões ultramarinas. No 4.º, finalmente, farei rapida revista synthetica sobre todas as aguas anteriormente citadas, comparando-as entre si, e agrupando as conforme a sua composição chimica.

Vacillei se apenas deveria referir-me ás aguas que se acham mais ou menos regular e scientificamente exploradas; mas a titulo de inventario, e na justa esperanza de que muitas das outras dentro de pouco tempo se poderão comprehender n'aquelle grupo, decidi me a relacionar todas as nascentes do paiz, apenas desprezando algum a fonte de agua ferrea, de minima importancia.

Em fiel e consciencioso cumprimento do seu programma, o Dr. Alfredo Luiz Lopes descreve ou menciona cerca de 160 estações minero-medicinaes da metropole e 11 das ilhas e possessões ultramarinas portuguezas, seguindo nas descripções a seguinte norma :

- a) Situação topographica e indicação do itinerario ;
- b) Altitude e clima ;
- c) As nascentes, seu caudal e aproveitamento ;
- d) Esboço historico ;
- e) Estabelecimento thermal, estação de cura das aguas, alojamento, distracções, etc. ;
- f) As aguas, sua descripção, temperatura em graus centigrados e analyse chimica ;
- g) Acção physiologica ;

¹ Editor *M. Gomes*, Lisboa.

- h) Emprego therapeutico ;
- i) Contra-indicações ;
- j) Formas de applicação e doses ;
- k) Bibliographia.

A obra do Dr. Lopes, tão excellente como é, especialmente pela grande profusão de exactas notas bibliographicas, já conta agora mais de 20 annos, devendo, em face do desenvolvimento que n'este lapso de tempo tomaram a hydrologia scientifica em geral, e especialmente a exploração das riquezas minero-medicinaes do paiz, ser considerada como antiquada.

Outro reportorio, muito valioso, das aguas minero-medicinaes de Portugal encontra-se n'um livro que o Dr. Joaquim Antonio dos Reys Tenreiro Sarzedas, medico-inspector das Aguas minero-medicinaes, publicou em 1907 sob o titulo *Aguas Mineraes-Physiotherapia (Impressões colhidas em missão official* ¹).

É, como o titulo indica, uma collecção de relatorios medicos, abrangendo os resultados d'uma viagem d'estudo a varias estancias afamadas da França e da Suissa e das observações colhidas na inspecção official de grande parte das estações balneares portuguezas, em 1906.

A descripção limita-se ás fontes mineraes, que teem concessão legal para a sua exploração, com excepção das Thermas da Rainha D. Amelia, abrangendo 49 estações hydromedicinaes, sendo seguida de «Breves traços historicos e scientificos sobre os principaes agentes da Physiotherapia» e de «Considerações geraes sobre a administração medica das aguas minero-medicinaes, o aperfeiçoamento das suas estancias e o engrandecimento da sua exploração».

Este ultimo capitulo é sobremaneira interessante e cheio de concepções judiciosas que tendem a promover e garantir o melhor aproveitamento possivel das riquezas hydro-medicinaes que tanto abundam no paiz ².

¹ Lisboa; editor e proprietario — *Tenreiro Sarzedas*.

² Segundo informação do nosso amigo Dr. Cardoso Pereira, o snr. Dr. Oliveira Castro, de Leça da Palmeira, publicou, ha 14 a 16 annos, uns interessantes artigos na *Medicina Moderna* sobre aguas mineraes do Norte de Portugal. — Não conseguimos ter estes artigos á mão.

II

Pelos regulamentos em vigor ¹ as analyses chimica e bacteriologica são obrigatorias para as aguas que se pretende explorar legalmente, tendo a maior parte das aguas minero-medicinaes portuguezas a sua analyse chimica mais ou menos desenvolvida.

«Mas algumas ha que apenas têm um preliminar d'analyse e outras têm analyse tão remota que, com os progressos da chimica, as viciações na captagem e as alterações na propria mineralisação de presumir é que á analyse de hoje offereçam elementos diversos e em diversas proporções das que offereceram ha muitos annos decorridos ².»

Independentemente do maior ou menor desenvolvimento e rigor das analyses nota-se uma consideravel diversidade na apresentação dos resultados que muito difficulta a comparação.

Sem fallar nas analyses mais antigas realisadas antes da adopção geral do systema metrico encontramos analyses em que os componentes são expressos em grammas por *kilo* de agua, que é o caso mais geral, e outros que indicam grammas dos componentes por *litro* d'agua.

Os medicos hydrologistas servem-se quasi exclusivamente das analyses que enumeram os chamados componentes immediatos, isto é, os saes que antigamente se suppunham existentes na solução aquosa. Comtudo é sabido que a analyse chimica das aguas não permite dosear immediatamente estes saes compostos, mas sim os elementos d'estas combinações em regra binarias, isto é, os restos basico e acido ou, segundo a moderna orientação da chimica, os aniontes e cationtes dos saes. O agrupamento d'estes restos em forma de saes é o resultado de operações de calculo mais ou menos arbitrarias, baseadas na proposta de *Bunsen* de enumerar os saes na ordem em que crystalisam pela evaporação da agua ou na mais geralmente adoptada, de *Fresenius*, em que se toma em consideração a força dos acidos e das bases.

¹ Decretos de 30 de Setembro de 1892 e 28 de Dezembro de 1899, regulamento de 5 de Julho de 1894, e decreto de 24 de Novembro de 1901 (que creou a inspecção medica das aguas minero-medicinaes).

² TENREIRO SARZEDAS, *Aguas mineraes*, pag. 268.

Especialmente com respeito aos carbonatos a confusão é grande.

Assim alguns auctores indicam os carbonatos neutros e, á parte, o acido carbonico meio combinado e o acido carbonico livre, outros exprimem os carbonatos em fórma de bicarbonatos normaes (por exemplo $NaHCO_3$) e ainda outros na fórma de bicarbonatos deshydratados (p. e. $Na_2O \cdot 2CO_2$, $CaO \cdot 2CO_2$).

Esta ultima fórma, que sem duvida menos se justifica, pois que não parece razoavel, que n'uma solução aquosa exista a forma anhydra d'um composto, é comtudo a mais universalmente adoptada entre nós; as analyses das aguas alcalino-gazozas de Trazos-Montes, effectuadas por Lourenço, José Julio Rodrigues e outros foram todas apresentadas por esta maneira.

Tambem com respeito ao rigor dos numeros apresentados a diversidade é grande. Alguns auctores não costumam dar senão 3 ou 4 decimaes, ao passo que outros calculam todos os resultados até á sexta decimal, isto é aos millesimos de milligramma por kilo d'agua.

Tal rigor analytico é possivel com respeito aos componentes que se costumam encontrar nas aguas em porções minimas, como por exemplo o iodo, o arsenio, o boro, para o doseamento dos quaes se podem empregar 50, -100 ou mais litros de agua, mas é de todo o ponto irrealisavel para o chloro, a soda, a cal, etc.

Não passa quasi d'uma brincadeira arithmetica fazer correcções de millesimos ou centesimos de milligramas nos resultados que exprimem, por exemplo, o chloro ou a cal, quando nem a exactidão do numero dos milligrammas se pode garantir.

Todas estas questões que se referem a apresentação dos resultados de analyses de aguas mineraes se encontram magistralmente discutidas pelos Drs. E. HINTZ e L. GRÜNHUT, na publicação official *Deutsches Bäderbuch*, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamts¹, pagina L a LXIV.

As bases ali apresentadas e systematicamente seguidas no calculo das analyses das aguas mineraes allemãs, foram, em 1909, submettidas pelo Prof. DR. H. FRESSENIUS á apreciação do

¹ Leipzig, 1907, editor J. J. WEBER, (*Livro das estações balneares allemãs*, publicado com a collaboração do Instituto Imperial de Hygiene).

VII Congresso Internacional de chimica applicada, de Londres¹ que as discutiu na sua Secção 1.^a (Chimica analytica), adoptando-as para o uso internacional com uma emenda apresentada por G. CHESNEAU, de Paris.

Os principios fundamentaes do systema preconisado pelos snr. Hintz e Grünhut são os seguintes:

O peso especifico das aguas mineraes determina-se a 15° C. em relação á agua destillada a 4° C. Póde indicar-se até a quinta casa decimal (p. e. 1,002 65), ao passo que todos os outros dados numericos se restringem a 4 algarismos significativos (p. e. chloro 2,146; iodo 0,000 1345).

Na *tabella dos iontes* todos os componentes susceptiveis de uma dissociação electrolytica apreciavel são enumerados em fórmula de iontes completamente dissociados; os outros componentes figuram como moleculas não dissociadas. Ao numero d'estes componentes pertencem os acidos borico, silicico, titanico livres e os gazes dissolvidos, como dioxydo de carbono, gaz sulfhydrico, azoto, oxygenio, methano etc., que são calculados em forma de HBO^3 , $H^2 SiO^i$, $H^2 TiO^3$, CO^3 , $H^2 S$, N^2 , CO^3 , O^2 , CH^4 . Se uma agua mineral contem acido carbonico livre, a totalidade encontrada dos acidos borico, silicico, titanico tem de ser considerada como livre.

A tabella dos iontes é composta de tres columnas verticaes. A primeira indica os componentes (cations e anions) em grammas por kilogramma d'agua, a segunda em millimoles e a terceira em milligramma-equivalentes por kilogramma de agua. Aquelles componentes que não se encontram electrolyticamente dissociados, figuram apenas na primeira e segunda columna. Como não se possa presumir que nas soluções diluidas existam iontes complexos, os cations são os simples iontes metalicos, entre estes o ionte ammonio. Os iontes dos acidos monobasicos são evidentemente os halogeneos Cl^i , Br^i , I^i e o ionte do acido nitrico NO^3i . Para os iontes dos acidos de basicidade superior escolhem-se as fórmulas SO^{4ii} , HPO^{3ii} , $HASO^{4ii}$, HCO^3i e HS^i . Em alguns casos é preciso admittir a existencia do ionte hydrosulfurico HSO^3i , ao lado do ionte SO^{4ii} .

A repartição do acido carbonico total doseado em ionte

¹ Section I. Analytical Chemistry. S. 192.

hydrocarbonico e dioxydo de carbono livre effectua-se pela forma seguinte.

Faz-se, por um lado a somma dos mgr. equivalentes de todos os cationes e por outro lado a somma dos mgr. equivalentes de todos os aniontes, á excepção dos iontes do acido carbonico. A differença entre a 1.^a e a 2.^a somma é egual á quantidade do ionte hydrocarbonico $HCO^{3'}$ em equivalentes — mgr. ou — por causa da monovalencia do ionte HCO' — tambem em millimoles. Descontando esta quantidade do acido carbonico total computado em millimoles obtem-se a quantidade de acido carbonico livre em millimoles.

A seguir á tabella dos iontes enumeram-se as moleculas não dissociadas, as substancias que se encontram apenas em vestigios não doseaveis e dão-se as indinações eventuaes sobre o ponto de congelação, a conductibilidade electrica e a radioactividade.

Para facilitar a passagem do systema até agora empregado para o moderno methodo junta-se ainda, como supplemento da tabella dos iontes, a analyse indicando os saes. Ao contrario da variedade de methodos até hoje usados, tambem esta tabella deve ser calculada sempre sobre as mesmas bases, porque só assim se podem fazer comparações. Não se deve esquecer, porém, que a tabella dos saes não é a expressão da composição verdadeira da agua, mas que essa tabella, muito mais que a tabella dos iontes, é baseada, em muitos pontos, em hypotheses arbitrarías que não são recommendaveis senão por serem uteis. Assim se estabeleceram as regras seguintes: Os phosphatos, arseniotos e carbonatos, em parte ao contrario do costume actual, calculam-se *sempre* como saes do typo $CaH PO^1$, $CaHAsO^4$ e $Ca (HCO^3)^2$. Os elementos raros calculam-se sempre pela mesma fórmula. O bromo e o iodo sob a fórmula de saes de sodio, o estroncio e o bario sempre como hydrocarbonatos ¹, o ammonio sempre como chloreto. O lithio calcula-se nas aguas alcalinas sob a fórmula de

¹ Em varias aguas chloretadas que não contém acido hydro-carbonico algum ou apenas quantidades não sufficientes, é indispensavel calcular o estroncio e o bario sob a fórmula de sulfatos, eventualmente em parte na de chloretos.

hydrocarbonato ; nas outras sob a de chloreto, o hydrogenio sulfurado combinado como hydrosulfureto de sodio $NaSH$. Quando o ionte do aluminio se encontra em quantidade apreciavel combina-se sob a fórma de phosphato $[Al^2 (HPO^4)^3]$. Não chegando para isso o ionte do acido phosphorico calcula-se o resto em fórma de sulfato de aluminio $[Al^2 (SO^4)^3]$. Se, pelo contrario, ainda houver um excesso de ionte do acido phosphorico ou se não houver aluminio algum, o resto do ionte hydrophosphorico (eventualmente a sua quantidade total) calculam-se sob a fórma de saes calcicos.

Da mesma forma se procede para o acido arsenico : $CaHPO^4$, respectivamente $CaHAsO^4$. Em certos casos não ha remedio senão calcular o ionte do aluminio sob a forma de chloreto. Para os iontes restantes é escolhida a seriação seguinte, na qual esses iontes tem de ser combinados aos saes :

$NO^{3'}$	K^{\cdot}
Cl^1	Na^{\cdot}
$SO^{4''}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
$HCO^{3'}$	Mg^{\cdot}
$CO^{3''}$	$Zn^{\cdot\cdot}$
OH^1	$Fe^{\cdot\cdot}$
	$Mn^{\cdot\cdot}$

e outros iontes de metaes pesados.

Quando ha iontes de acido carbonico ou de hydroxylo, o ferro, o zinco e o manganez, assim como os outros metaes pesados ligam-se primeiro com $HCO^{3''}$.

Para evitar quaesquer erros a designação tanto dos iontes como dos saes é sempre acompanhada da respectiva formula chimica, sendo a nomenclatura unitaria, *p. e.* chloreto de potassio (KCl), hydrofosfato de calcio ($CaHPO^4$), hydrocarbonato de ferro $[Fe (HCO^3)^2]$. Fica assim excluida qualquer possibilidade de confusão entre bicarbonatos hydratados (hydrocarbonatos) e os chamados bicarbonatos anhydros.

Da mesma forma que até aqui é de desejar que nas publicações desenvolvidas das analyses de aguas mineraes se indiquem as pesagens originaes que resultam das operações analyticas. Para isso póde servir o esquema quasi universalmente empregado de R. FRESSENIUS, esquema que foi reformado por HINTZ e GRÜNHUT em attenção ás theorias modernas e o qual foi por elles a

primeira vez empregado no seu Relatorio sobre a analyse da agua da Fonte Martinus, em Orb.

Omittimos n'este logar a discussão de alguns casos especiaes, como o calculo dos iontes hydrocarbonico ($HCO^{3'}$), carbonico $CO^{3''}$ e hydroxylo OH' em aguas fracamente carbonatadas e o dos iontes sulfydrico (HS') e hydrocarbonico ($HCO^{3'}$) e das moleculas H^2S e HCO^3 em aguas sulfureas, mas não desejamos deixar de frisar que as propostas de HINTZ e GRÜNHUT não são na sua totalidade inteiramente novas. Ellas são essencialmente baseadas em trabalhos anteriores de K. VON THAN, E. LUDWIG, W. OSTWALD, H. KOEPPE¹ e outros, e teem o principal merito de resumir n'um systema completo e bem definido muitas praticas que varios analyistas, tambem dos nossos, seguiram desde ha annos nas suas analyses de aguas mineraes.

III

Do que deixamos exposto parece-nos que resulta claramente a necessidade de resumir em uma publicação pouco mais ou menos vasada nos moldes do *Deutsches Bäderbuch* os dados que existem e que se possam obter em relação ás aguas minero-medicinaes de Portugal.

N'um trabalho d'estes não são só interessados os medicos e os chimicos que são, por assim dizer, os technicos do estudo e aproveitamento das aguas mineraes, mas o paiz inteiro, a quem muito importa que uma das suas principaes riquezas naturaes seja devidamente valorisada.

Os medicos e os chimicos teem a sua representação nas respectivas Sociedades scientificas e o paiz podemos para o fim em questão considerar representado pela Sociedade de Propaganda de Portugal. Julgamos que pelo trabalho ccordenado d'estas tres associações seria possivel, mesmo sem o costumado apelo á ajuda do Governo, realizar a publicação do *Livro das estações balneares portuguezas*, e propomos por isso que uma Comissão *ad hoc* designada da nossa Sociedade se ponha em communicação com as duas outras, que certamente não recusarão o seu valio-

¹ Deutsches Bäderbuch, p. L. III.

sissimo concurso, para se combinar a eventual organização do trabalho ¹.

Discussão

O sr. *Lepierre* que tem analysado muitas aguas mineraes portuguezas approva a proposta do conferente e declara-se prompto a collaborar na realisação da proposta. Lamenta incidentalmente a concorrência desnecessaria que em uma ou outra estação balnear se observa entre emprezas da mesma cathegoria, discutindo-se os milligramas mais ou menos d'algum componente como se de taes minucias dependesse a efficacia dos tratamentos balneares. Muito mais proveitoso e digno para todas as partes seria collaborar na valorisação das aguas d'uma certa localidade ou região no interesse da collectividade. Como as analyses de muitas aguas são já de data bastante antiga, podendo-se dar os inconvenientes frisados pelo sr. DR. TENREIRO SARZEDAS, seria preciso verificar por ensaios resumidos a caracteristica das aguas por alguma forma duvidosas.

O sr. dr. *Theodoro Lehrfeld* expõe que as emprezas das aguas mineraes são as mais interessadas na realisação da obra projectada, sendo provavel que não negassem o seu concurso. Dos trabalhos da Commissão espera o desaparecimento do mercado de algumas aguas que se inculcam como aguas mineraes naturaes sem o serem na realidade.

O sr. *Mastbaum* concorda com os pontos de vista dos collegas e não duvida que a Commissão trabalhará com o criticismo necessario para satisfazer todas as exigencias de exactidão e probidade scientifica.

O sr. *Presidente* resume os debates e põe a proposta do conferente á votação, sendo unanimemente aprovada. Para a commissão encarregada de proceder aos trabalhos propostos designam-se os srs. *A. J. Ferreira da Silva, Charles Lepierre e Dr. Hugo Mastbaum.*

¹ O nosso amigo, sr. *J. P. Castanheira das Neves*, que assistiu á sessão da Sociedade de 26 de Julho, teve a amabilidade de pôr á nossa disposição muitas publicações relativas a aguas mineraes portuguezas. E'-nos um dever summamente agradavel tributar-lhe tambem n'este logar os nossos mais sinceros agradecimentos.

Analyse chimica da agua «Salus», de Vidago

PELO

DR. HUGO MASTBAUM

Tendo sido convidado pelo proprietario da nascente *Salus*, de Vidago, para proceder á analyse chimica da agua obtive os resultados que succintamente passo a expôr. Uma exposiçãõ mais circumstanciada serã publicada em forma de brochura.

A agua no ponto de emergencia tem a temperatura de 16°,2 c. e é limpida, incolor, e de sabor acidulo, picante e alcalino. Estã sobressaturada de gazes que se desprendem constantemente em quantidade consideravel.

Os ensaios qualitativos demonstraram que se trata d'uma agua do grupo das aguas alcalinas gazocarbonicas de Traz-os-Montes.

A analyse quantitativa deu os resultados seguintes :

1. *Peso especifico*, determinado pelo pycnometro. D. $12\frac{1}{4}$ 1,00414.

A 15° a agua desprendia já bolhas de gaz, sendo, pois, impraticavel determinar a densidade áquella temperatura.

2. *Residuo solido*, secco a 180° c. :

a)	249,5 gr. d'agua	deram 0,9977 gr.,	portanto por 1000 gr. :	3,9988
b)	817,6 »	»	» 3,2513 »	» 3,9913
			Somma	7,9901

Media 3,995.

3. *Residuo sulfatado* :

a)	249,5 gr. d'agua	deram 1,3235 gr.,	portanto por 1000 gr. :	5,3046
b)	814,6 »	»	» 4,2903 »	» 5,2668
			Somma	10,5714

Media 5,286.

4. *Alcalinidade* :

a)	100 gr. precisaram para a neutralisaçãõ	14,60 c. ³ de $\frac{N}{2}$ HCl
b)	100 »	» » » » » 14,65 » » » »
c)	100 »	« » » » » 14,65 » » » »
		Somma 43,90

Media 14,63, correspondente a 73,15 c.³ de licor normal por 1000 gr. d'agua.

5. *Chloro* :

a) 500 gr. da agua deram com o nitrato de prata			
0,1415 gr. de Ag Cl. = 0,03499 Cl. =	0,06996	por	1000 gr.
b) 500 gr. da agua deram com o nitrato de prata			
0,1374 gr. de Ag Cl. = 0,03397 Cl. =	0,06794	»	»
		»	»
Somma	0, 3790	»	»

Media 0,06895 por 1000 gr.

6. *Iodo*. Em 20 kilos d'agua : vestigios.

7. *Bromo*. Chloreto e brometo de prata precipitados e fundidos 0,5640 gr.; 0,5250 gr. aquecidos na corrente de chloro ficaram reduzidos a 0,5236 gr. Perda $0,0014 \times 4,223 = 0,0059$ *Ag Br*. $\times 0,42557 = 0,00251$ *Br* $0,00251 \times 0,564:0,525 = 0,002696$ em 20 kg.; 0, 000135 *Br* em 1 kilo d'agua.

8. *Fluor*. 10 kilos deram 0,0047 gr. de $K^2SiFl^6 \times 0,51654 = 0,002427$ *Fl* 0,00024 gr. por 1 kilo d'agua.

9. *Arsenio*. 17 kilos d'agua deram um anel correspondente a 0,0002 gr. d'arsenio.

Por kilo d'agua	0,000012	As
» » »	0,000022	AsO ¹
» » »	0,000018	As ² O ⁵

10. *Acido borico*. Em 10 kilos encontraram-se vestigios de acido borico.

11. *Acido silicico* :

a) Em 1000 gr. d'agua.	0,0650	gr. de SiO ²
b) » 1000 » »	0,0646	
Somma	0,1296	

Media 0,0648 gr. de SiO²; 0,0819 gr. de H²SiO³.

12. *Acido sulfurico* :

a) 1000 gr. d'agua deram 0,0114 gr. BaSO ⁴ $\times 0,41145$	0,00469	SO ⁴
b) 1000 » » » 0,0123 » » \times »	0,00506	
Somma	0,00975	

Media 0,0049 gr. SO⁴ em 1 kilo.

13. *Acido carbonico :*

a) 98,3 gr. d'agua colhida á nascente deram com o chloreto de bario ammoniacal 2,2784 gr. de precipitado.

1,0159 gr. do precipitado perderam pela calcinação com o vidro de borax 0,2354 CO^2 .

$$\frac{0,2354. 2,2784. 1000}{1,0159. 98,3} = 5,3707 \text{ gr.}$$

b) 99,5 gr. d'agua deram 2,1838 gr. de precipitado.

0,9738 gr. do precipitado perderam 0,2368 gr. CO^2

$$\frac{0,2368. 2,1838. 1000}{0,9738. 99,5} = 5,3371$$

Somma, 10,7078; Media, 5,354 CO^2 .

14. *Oxydo de ferro, alumina e acido fosforico :*

a) 2082,3 gr. deram 0,0213 gr. de precipitado calcinado = 0,01023 gr. por 1000 gr.

b) 1262,0 gr. deram 0,0140 gr. de precipitado calcinado = 0,01110

Somma..... 0,02133

Media 0,01066 por 1000 gr. d'agua.

15. *Fe* doseado á nascente :

	<i>Fe</i>	<i>FeO</i>	<i>Fe^2O^3</i>
a) 400 gr. gastaram 0,40 c. ³ de permanganato $N/_{10}$ =	0,0056	0,0072	0,0080
b) 400 gr. gastaram 0,50 c. ³ de permanganato $N/_{10}$ =	0,0070	0,0090	0,0100
c) 400 gr. gastaram 0,50 c. ³ de permanganato $N/_{10}$ =	0,0070	0,0090	0,0100
Somma	0,0196	0,0252	0,0280

Medias : *Fe*, 0,0065; *FeO*, 0,0084; *Fe^2O^3*, 0,0093.

16. *Fosfato de aluminio.* — 0,01066 - 0,0093 = 0,00136 gr. de $Al PO^4$ por 1000 gr., corresp. a *Al* 0,0003; HPO^4 0,0010.

17. *Manganez.* 15 kilos d'agua deram 0,0284 gr. de $MnS \times$ 0,6317 = 0,01794 gr. *Mn*. 0,0012 gr. *Mn* por 1000 gr. d'agua, (0,00155 gr. *MnO* por 1000 gr. d'agua).

18. *Bario*. 20 kilos d'agua deram 0,0012 gr. de $BaSO^4$, 0,0000353 *Ba*, (0,0000396 BaO) por 1000 gr. d'agua.

19. *Estroncio*. Em 20 kilos encontraram-se apenas vestigios.

20. *Calcio*.

a) 1000 gr. d'agua deram...	0,4186 gr. de $CaCO^3$
b) 1000 » » »	0,4186 » » »
Somma.....	0,8372 » » »

Media 0,1674 *Ca* por 1000 gr. d'agua (0,2544 CaO ; 0,4186 $CaCO^3$).

21. *Magnesio*.

a) 1000 gr. deram 0,0159 gr. de $Mg^2P^2O^7$ = ..	0,00348
b) 1000 » » 0,0139 » » $Mg^2P^2O^7$ =	0,00306
Somma.....	0,00327

Media 0,0033; (0,0055 MgO ; 0,0116 $MgCO^3$).

22. *Lithio*.

a) 1000 gr. d'ag. deram 0,0263 gr. de $Li^3PO^4 \times 0,18267$ =	0,00478 <i>Li</i>
b) 2000 » » » 0,0517 » » » $\times 0,18267$ =	0,00470 »
Somma	0,00948

Media 0,00474 *Li* por 1000 gr. d'agua (0,0101 Li^2O ; 0,0285 $LiCl$).

23. *Chloretos alcalinos (NaCl + KCl + LiCl)*.

a) 1000 gr. d'agua deram	3,9384 gr. de chloretos
b) 500 gr. d'agua deram 1,9588 =	3,9176 gr. por 1000 gr.
Somma.....	7,8560

Media 3,928 gr. por 1000 gr. d'agua.

24. *Potassio*. A quarta parte de 22-a, (250 gr. d'agua) deu 0,2314 $K^2PtCl^6 \times 0,1612 = 0,0373$ *K* correspondente a 0,1493 gr. *K* por 1000 gr.

No. 22-b, (500 gr. d'agua) deu 0,1950 $grPt \times 0,402 = 0,0784$ *K*, corresp. a 0,1568 *K* por 1000 gr.

Somma, 0,3060. Media, 0,1530 *K* (0,1797 K^2O ; 0,2843 KCl).

25. Sodio.

<i>LiCl</i> =	0,0285	<i>NaCl</i> + <i>KCl</i> + <i>LiCl</i> =	3,9280
<i>KCl</i> =	0,2843	<i>KCl</i> + <i>LiCl</i> =	0,3128
<i>LiCl</i> + <i>KCl</i> =	0,3128	<i>NaCl</i>	3,6152

corresp. a *Na* 1,424 (*Na*²*O* 1,919).

26. *Ammonio*: não se encontrou.

27. *Substancias organicas*: vestigios.

28. *Gases* que se desprendem da agua á nascente. De 99,8 c.³ foram absorvidos pela potassa caustica 95,6 c.³ e pelo pyrogallato de potassio 0,6 c.³.

Os gases são, pois, compostos de bioxydo de carbono, 956 vol. ⁰/₁₀₀; oxygenio, 6; azoto, etc., 38.

A analyse da agua *Salus*, apresentada segundo as normas seguidas no *Deutsche Bäderbuch* e adoptadas no VII Congresso Internacional de chimica applicada, de Londres, em 1909, tem a forma seguinte:

Peso especifico ¹²/₄ 1,00414.

Temperatura 16,°2.

1 kilogramma de agua contém:

Kationes

	Grammas	Millimoles	Milli-equivalentes
Potassio <i>K</i> ⁺ (39,15)	0,1530	3,908	3,908
Sodio <i>Na</i> ⁺ (23,05)	1,424	61,80	61,80
Lithio <i>Li</i> ⁺ (7,03)	0,00474	0,674	0,674
Calcio <i>Ca</i> ⁺⁺ (40,1)	0,1674	4,174	8,348
Bario <i>Ba</i> ⁺⁺ (137,4)	0,000035	0,00026	0,00052
Magnesio <i>Mg</i> ⁺⁺ (24,36)	0,0033	0,144	0,288
Ferro <i>Fe</i> ⁺⁺ (55,9)	0,0065	0,116	0,232
Manganez <i>Mn</i> ⁺⁺ (55,0)	0,0012	0,020	0,040
Aluminio <i>Al</i> ⁺⁺⁺ (27,1)	0,0003	0,012	0,036

75,33

Aniontes

Chloro <i>Cl</i> ⁻ (35,45)	0,0689	1,944	1,944
Bromo <i>Br</i> ⁻ (79,96)	0,000125	0,0016	0,0016
Fluor <i>F</i> ⁻ (19,0)	0,00024	0,012	0,012
Sulfato <i>SO</i> ⁴⁻ (98,06)	0,00487	0,496	0,992
Hydrofosfato <i>HPO</i> ⁴⁻ (96,0)	0,0010	0,010	0,020

Hydroarseniato $HAsO^{4//}$ (140,0)	0,000022	0,00016	0,00032
Hydrocarbonato $HCO^{3//}$ (61,0).	4,414	72,36	72,36
	6,249	135,97	75,33
Acido silicico (meta) (H^2SiO^3)	0,0819	1,045	
Acido carbonico livre (CO^2)	2,172	49,32	
	8,503	186,34	

Encontram-se ainda vestigios de estroncio, iodo, acido borico e substancias organicas.

A agua corresponde aproximadamente a uma soluçao que contém por kilo as seguintes substancias:

Sulfato de potassio (K^2SO^4)	0,0089
Chloreto de potassio (KCl)	0,1450
Brometo de sodio ($NaBr$)	0,000161
Iodeto de sodio (NaI)	vestigios
Fluoreto de sodio (NaF)	0,00053
Hydrocarbonato de sodio ($NaHCO^3$)	5,193
» » potassio ($KHCO^3$)	0,1967
» » lithio ($LiHCO^3$)	0,04587
» » bario ($BaH^2(CO^3)^2$)	0,000066
» » estroncio ($SrH^2(CO^3)^2$)	vestigios
» » calcio ($CaH^2(CO^3)^2$)	0,6781
» » magnesio ($MgH^2(CO^3)^2$)	0,0215
» » ferro ($FeH^2(CO^3)^2$)	0,0206
» » manganez ($MnH^2(CO^2)^2$)	0,0038
Hydrofosfato de aluminio ($Al^2[HPO^1]^3$)	0,0009
Hydrorarseniato de calcio ($CaHAsO^1$)	0,000027
Acido metaborico (HBO^2)	vestigios
Acido metasilicico (H^2SiO^3)	0,0819
Substancias organicas	vestigios
Acido carbonico livre (CO^2)	2,172
Mineralisaçao total	8,474

1000 c³ dos gazes que se desprendem da agua á nascente contem:

Acido carbonico (CO^2)	956
Oxygenio (O^2)	6
Azoto e outros gazes	38

Para facilitar a comparaçao com as analyses mais antigas de outras aguas da mesma classe, damos ainda a composiçao

da agua computando os carbonatos em forma de bicarbonatos anhydros.

Sulfato de potassio (K^2SO^4)	0,0089
Chloreto de potassio (KCl)	0,1450
Brometo de sodio ($NaBr$)	0,009161
Iodeto de sodio (NaI)	vestigios
Fluoreto de sodio (NaF)	0,00053
Arseniato de sodio (Na^3AsO^3)	0,000033
Bicarbonato de sodio ($Na^2O, 2CO^2$)	4,637
» » potassio ($K^2O, 2CO^2$)	0,1790
» » lithio ($Li^2O, 2CO^2$)	0,03979
» » bario ($BaO, 2CO^2$)	0,000061
» » estroncio ($SrO, 2CO^2$)	vestigios
» » calcio ($CO, 2CO^2$)	0,6027
» » magnesio ($MgO, 2CO^2$)	0,0187
» » ferro ($FeO, 2CO^2$)	0,0185
» » manganez ($MnO, 2CO^2$)	0,0034
Fosfato d'aluminio ($AlPO^3$)	0,00036
Acido borico (BrO^3)	vestigios
Acido silicico (SiO^2)	0,0648
Acido carbonico livre	2,172
	7,892

Conclusões:

1.^a A agua *Salus* de Vidago, é *fria, hypersalina, gaso-carbonica forte, bicarbonatada sodica, calcica, lithica e ferrea; fluoretada e arsenical.*

2.^a Pelo seu grau de concentração a agua-*Salus* só pode ser posta em paralelo com a agua N.^o 1 de Vidago. Fica um pouco inferior a esta pelo seu residuo secco, a alcalinidade geral e o bicarbonato de calcio, mas um pouco superior pelos bicarbonatos de sodio e de lithio.

Com respeito aos outros componentes as differenças são de pouca importancia.

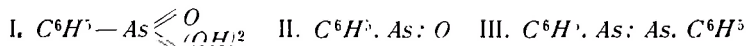


A preparação do 606¹

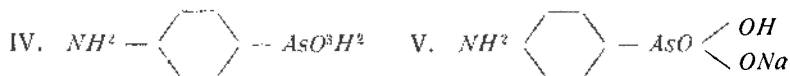
Entre as substancias arsenicaes aromaticas a que, até ha pouco tempo, pouca importancia se lhes ligava, ha duas que, rapidamente, obtiveram uma voga extraordinaria: o atoxyl e o salvarsan (Ehrlich-Hata 606). A primeira tem sido applicada no tratamento da doença do somno e a segunda na syphilis².

E' muito interessante estudar de perto a maneira por que EHRLICH conseguiu, em uma série de investigações systematicas, passar pouco a pouco do atoxyl para o salvarsan. N'uma conferencia feita na *Sociedade chimica alle-mã*, EHRLICH indicou os methodos experimentaes que lhe permittiram substituir o arsenio pentavalente, do atoxyl e d'outras substancias, pelo arsenio trivalente.

A noção de que o arsenio pentavalente não tem acção sobre a causa morbida, mas só o trivalente e que a chimica industrial pôde poupar completamente ao organismo o esforço de reduzir o arsenio pentavalente ao arsenio trivalente, é sem duvida do maior alcance sob o ponto de vista chimico. De resto, a tarefa do chimico n'este caso consistia em preparar o maior numero de derivados do acido phenylarsinico (formula I), do oxydo phenylarsenico (formula II) e do arsenobenzol e fazel-os utilisar facilmente na therapeutica.



Os primeiros representantes d'estas substancias de ha muito que são conhecidos. O acido arsanilico, por ex., foi preparado a primeira vez por BÉCHAMP, em 1863, com anilina e acido arsenico. Durante muitos annos que ninguem mais se importou d'esta substancia e só em 1907 EHRLICH e BERTHEIM revelaram claramente a sua constituição (formula IV). O seu sal monosodico (formula V) é, como se sabe, o atoxyl.



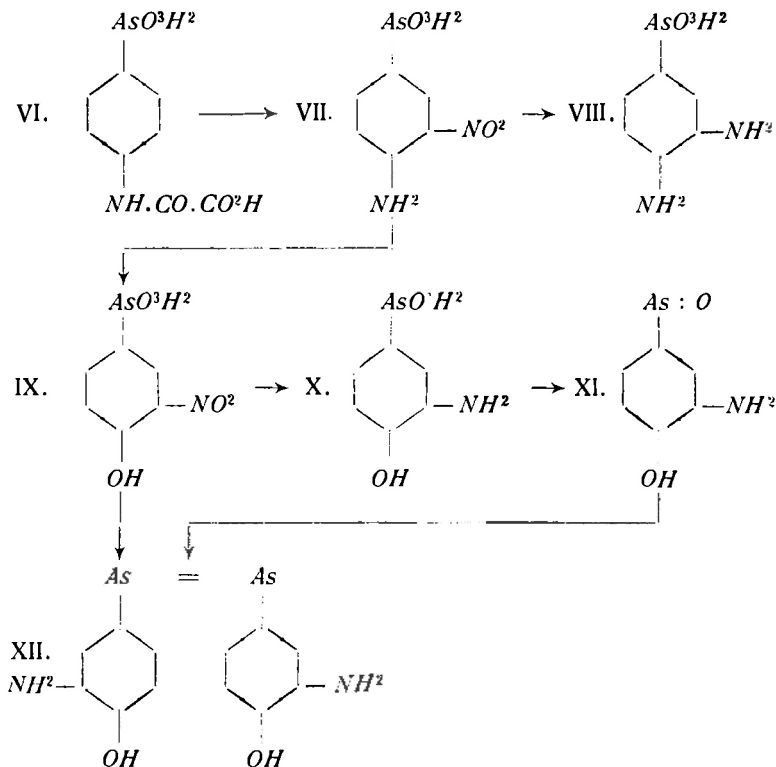
MICHAELIS com os seus discipulos preparou, entre 1875 e 1895, toda uma série de outras combinações arsenicaes, de estructura mais simples. A estes trabalhos tambem se lhes não ligou a principio grande importancia, até que o emprego therapeutico do atoxyl mostrou o grande valor pratico d'estas substancias.

¹ Por nos parecer muito interessante, traduzimo: do *Chem. Ztg.* (n.º 11. 22 de agosto 1912), este artigo, devido á penna do Prof. DR. MOHR.

² Não podemos deixar de fazer referencia especial aos notaveis trabalhos do professor AVRES KOPKE, da Escola de medicina tropical de Lisboa, sobre o tratamento da doença do somno pelo atoxyl, publicados em varios jornaes medicos, nacionaes e estrangeiros.

As primeiras indicações sobre a preparação do salvarsan foram publicadas em algumas patentes, pedidas pelas Höchster Farbwerke. Desde o principio do anno de 1911, EHRLICH, BERTHEIM e BENDA completaram, felizmente, as curtas indicações dadas n'esses pedidos de patentes.

O salvarsan prepara-se, partindo do acido arsenilico ou do acido amidophenylarsenico (formula IV). No grupo NH^2 ainda deve ser introduzido primeiro um acyl, por exemplo, um oxalyl; não deu bom resultado a introdução do grupo acetyl que tantas vezes e com vantagem é empregado em taes casos. Nitratando o acido oxanilarsenico (formula VI) em acido sulfurico concentrado a frio, entra um nitrogrupo em posição *ortho* para o amidogruppo. Depois de fazer ferver durante uma hora a solução sulfurica diluida, o resto do acido oxalico é eliminado, o acido nitroarsenilico (formula VII) assim obtido é aquecido a 80° com lixivia de potassa durante tanto tempo quanto fôr necessario para não se produzir nenhuma substancia c6rante n'um ensaio com *R* — Sal acidificado e adicionado de nitrito.



Durante este aquecimento com lixivia de potassa produz-se, em consequencia da troca do amido pelo hydroxyl, o acido 1 — arsenico 3 — nitro 4 —

oxyphenyl (formula IX), da qual é obtido, por reduçãõ energica, a base do Salvarsan, isto é, o 4,4'-dioxo-3,3'-diamidoarsenobenzol (formula XII).

Entre o acido nitrophenylarsenico e a base do salvarsan ha, naturalmente, muitos productos intermediarios que podem ser isolados, empregando-se meios reductores fracos e tratando-se com cuidado. A amalgama de sodio transforma, por ex., primeiro simplesmente o nitrogrupo no amidogrupõ.

O acido amidophenylarsinico (formula X) pode então, por meio do acido sulfuroso e do acido iodhydrico, ser transformado em oxydo amidophenylarsenico (formula XI) e este finalmente transformado na base do salvarsan (formula XII), por meio do hydrosulfato de sodio ou chloreto de estanho e acido chlorhydrico ou amalgama de sodio. Empregando meios reductores energicos (por exemplo, hydrosulfito de sodio) passa-se por cima de todos estes productos intermediarios. Põde-se assim, em uma operaçãõ só, attingir a base do salvarsan, partindo do acido nitrophenylarsenico.

As formulas de constituicãõ que acabam de ser dadas baseiam-se, por um lado, em que o acido arsenico (formula IV) fervido com o acido iodhydrico, produz *p*-iodanilina, por outro em que o acido nitroarsinico (formula VII) dá por reduçãõ um acido amidoarsinico ou diamidophenylarsinico (formula VIII), que mostra ser uma diamina typica, pela maneira por que se comporta em relaçãõ ao acido azotoso, ao phenanthrenchinono, etc.

As reacções que acabam de ser indicadas mostram já nitidamente que as propriedades das combinações aromaticas arsenicas concordam essencialmente, em todos os pontos importantes, com as de outras combinações aromaticas. As conhecidas regularidades de substituiçãõ e as influencias attractivas de alguns substituintes sobre outros, encontram-se, em geral, tambem n'estes casos. O resto do acido arsenico AsO^3H^2 , comporta-se a maior parte das vezes como o sulfogrupõ SO^3H , muitas vezes como o carboxylgrupõ, CO^2H . A analogia entre os silfoacidos e os acidos arsenicos não vae, porém, tão longẽ que se possa prever, com segurança, as propriedades dum acido arsenico ainda não conhecido. As regras que teem applicaçãõ n'estes casos, como acontece com muitas outras regras da chimica organica, tambem apresentam as suas excepções.

E' claro que é impossivel e tambem desnecessario fallar de todas as substancias e reacções que foram descriptas a proposito d'estes trabalhos com o Salvarsan. Mencionaremos simplesmente e muito rapidamente, que foram preparados, alem do acido amidophenylarsinico, tambem o *O*- e o *M*-isomero; alem d'isto um grande numero de acidos arsenicos, oxy-, oxy-nitro-, amido-nitro-, diamidophenylarsinicos, os oxydos arsenicos e os derivados do arsenobenzol, etc. A prova da formula de constituicãõ, determinaçãõ de logares, etc., foram feitas quasi sempre segundo os methodos conhecidos. E' digno de mençãõ um methodo de reduçãõ, que tambem deu bons resultados n'outros casos, pois que se pode conseguir uma acçãõ energica a temperatura baixa. Esse methodo baseia-se no augmento da acçãõ do acido sulfuroso ou chloreto de estanho pela addiçãõ d'uma pequena quantidade d'acido iodhydrico ou iodeto de potassio e acido sulfurico. O agente reductor é o acido iodhydrico que é regenerado sempre immediatamente de novo, durante

a redução pelo iodo que fica livre, pois que ha sempre bastante acido sulfuroso ou chloreto de estanho. O iodo livre, que poderia actuar aqui como oxydante, não pôde n'este caso de forma alguma apparecer, tal qual como acontece na combinação conhecida do acido iodhydrico e fosforo vermelho. N'um caso determinado, por exemplo, no qual a redução com o chloreto de estanho e acido chlorhydrico, mas sem acido iodhydrico a 40° c. se produz só muito lentamente, foi preciso recorrer a uma mixtura frigorifica quando se juntou uma pequena quantidade de acido iodhydrico, pois que do contrario a reacção produzir-se-hia com demasiada energia.

A base do Salvarsan, 5,5' diamido — 4,4' dioxydo arsenobenzol (formula XII) é corada de amarello como a maior parte dos arsenobenzoes analogos. No estado livre, como todos os amidophenoes, decompõe-se com muita facilidade e muito especialmente quando se acha em solução alcalina. Por isso a base deve ser transformada, immediatamente depois de preparada, em dichlorhydrato e este, para ser protegido contra o oxygenio do ar, conservado em tubosinhos de vidro, com um alto vacuo ou cheios d'um gaz indifferente, fechados á lampada, nos quaes o chlorhydrato se conserva perfeitamente inalteravel. Este dichlorhydrato é o universalmente conhecido «Salvarsan» ou «Ehrlich-Hata 606». E' amarello pallido e microcristallino, dissolve-se facilmente na agua e no alcool methylico, é pouco soluvel no alcool ethylico, muito pouco soluvel no ether ou no acido chlorhydrico concentrado. A solução aquosa é córada de amarello, de reacção acida fraca, pondo-se em liberdade a base pela addição de 2 moleculas de lixivia de soda: esta base dissolve-se, é claro, n'um excesso de lixivia alcalina, precipitando-se de novo da solução alcalina pelos acidos fracos, por exemplo, pelo acido carbonico. O oxygenio do ar oxyda o Salvarsan gradualmente transformando-o no oxydo-amidophenolarsenico (formula XI) 20 vezes mais venenoso, o iodo ou agua oxygenada no acido amidophenolarsinico (formula X). A avidez do arsenio para o oxygenio é portanto n'estas combinações tão grande, que os grupos amidophenoes, habitualmente muito sensiveis, ficam intactos, a principio, n'estes casos. D'outra especie parecem ser os productos de decomposição, pois que, mesmo na ausencia do ar, as soluções alcalinas se decompõem.

De todas as combinações arsenicaes até hoje estudadas tem sido o Salvarsan o que maior energia tem mostrado como toxico dos spirillos, exercendo essa acção em menor grau em relação ao organismo. E', portanto, um verdadeiro medicamento contra as spirilloses graves do homem, especialmente a syphilis, alem d'isso contra a framboesa e a recorrente.

EHRlich conseguiu obter, ha pouco, partindo do Salvarsan e do sulfoxy-lato de sodio e formaldehydo $HO. CH^2 O. SONa$, um novo medicamento, o Neosalvarsan, muitissimo superior ao Salvarsan e que foi experimentado já em 300 individuos. Este medicamento é preparado tambem pela *HÖCHSTEN FARBWERKE* e posto no commercio por esta casa.

Tambem se tentou obter, naturalmente, medicamentos da especie do Atoxyl e do Salvarsan, que, alem do arsenio, contivessem ainda iodo ou mercurio. Dos trabalhos chimicos publicados não se pode por ora dizer, se estas substancias corresponderam ás esperanças que n'ellas se depositavam.

O commercio dos vinhos do Porto, nos mercados do Brasil em 1911

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

Em sessão de 3 de novembro de 1911, o Presidente do *Conselho do Fomento Commercial dos Productos Agricolas*, Sr. *Sertorio do Monte Pereira* e o membro do mesmo Conselho, Sr. *Sousa Belford* chamaram a atenção para as imitações e falsificações dos vinhos portugueses no Brasil e para a campanha jornalística que no Rio de Janeiro se estava fazendo contra os vinhos do Porto. O auctor d'este trabalho foi encarregado de estudar e relatar a questão.

O relatorio foi apresentado na sessão immediata de 27 de novembro e approvedo pelo Conselho, estando presentes os Srs. *Sertorio do Monte Pereira*, *Dr. Francisco Augusto d'Oliveira Feijão*, *Antonio Arthur Telles de Menezes*, *Joaquim Gomes de Sousa Belford*, *Elysio dos Santos*, *Antonio Roque da Silveira*, *Fernando d'Almeida Loureiro de Vasconcellos*, *Virgilio Augusto Bugalho Pinto* e o relator.

Foi tambem deliberado que d'elle se fizesse uma tiragem de cem mil exemplares, para ser diffundido largamente pelos mercados do Brazil, por intermedio das Associações Commercial de Lisboa e do Porto e pelo agente commercial do *Mercado Central dos Productos Agricolas* no Rio de Janeiro, sendo a acção reforçada por intermedio do Ministerio dos Estrangeiros.

O governo português sancionou este voto e auctorizou a publicação official do relatorio.

As Associações Commercial de Lisboa e Porto offereceram o seu inteiro apoio ás medidas tomadas pelo Conselho na campanha em defeza dos nossos vinhos.

Eis o texto do relatorio.

I

A propaganda feita, no decorrer do mês de outubro findo, por uma parte da imprensa do Rio de Janeiro contra os vinhos do Porto tem manifestamente o intuito de fomentar o fabrico das

imitações do verdadeiro vinho licoroso de uvas por bebidas fermentadas de frutas indígenas.

«A cana, o genipapo, o caju, o ananás (assevera-se) produzem vinhos em nada inferiores aos mais puros vinhos de uva»; e acrescenta-se: «estes sucedâneos dos vinhos generosos serão fonte de riqueza inexgotavel para o país». São afirmações exageradas e inexactas; mas revelam, sem sombra de dúvida, que não é o lado hygienico da questão, nem o da lealdade commercial, que se teem em vista, mas unicamente a defesa de productos artificiaes, a que só imprópriamente, e por abuso, se pode dar o nome de *vinhos*.

Recebe certamente o Brasil vinhos licorosos de diverso caracter e procedencia, e nomeadamente o Madeira, o Xerez e o Marsala. Visam-se unicamente os vinhos do Porto. Eis outro ponto fraco da apreciação.

Com efeito, fazer carga sobre os vinhos generosos do Porto, porque são «*manipulados*» ou tratados, e considerá-los, por esse facto, vinhos ilegítimos, falsificados e nocivos á saude, é laborar n'um grosseiro equivoco. Todos os vinhos licorosos legítimos, os do Porto e os outros citados, são obtidos por tratamentos, variaveis conforme a especie, em grande parte tradicionaes, autorizados pela enologia mais correcta e que a hygiene não condemna.

A definição de «vinhos licorosos», adoptada, por consenso unanime de hygienistas, chimicos e productores, no primeiro congresso internacional de Genebra para a repressão das fraudes, em 1908, e sancionada no segundo congresso realizado em Paris em 1909, assenta sobre a cathegoria das manipulações.

«*Vinhos licorosos* são vinhos alcoolizados, ou preparados pela lotação dos differentes vinhos ou materias primas seguintes, que tambem são vinhos licorosos: 1.º *vinhos secos superalcoolizados*; 2.º *vinhos semi-doces*, resultantes de fermentação parcial, tendo sido esta suspensa naturalmente ou pela adição de alcool; 3.º *vinhos doces* (adamados), que resultam da adição de alcool á vindima ou ao mosto; as *mistelas*, que são os productos obtidos pela adição de alcool rectificado a mostos não fermentados de uvas frescas, entram n'esta cathegoria; 4.º *vinhos cozidos alcoolizados*.

Para a preparação d'estes differentes vinhos as uvas podem

ser mais ou menos aveladas. Na vinificação d'estes vinhos deve empregar-se de preferencia alcool de vinho; quando se faz uso d'outros productos, estes devem ser alcooes rectificadas a 95° C., pelos menos».

A esta definição, que é textual¹, segue-se nos votos do congresso a enumeração das *operações regulares*, licitas, portanto, que são: o emprego dos mostos concentrados, dos mostos mudos pelo acido sulfuroso, do caramello de assucar crystallizado (sacarose) ou de assucar de uva; a alcoolisação, que póde ir até 23° C.; a gessagem, limitada até o maximo de quatro grammas por litro (expressa em sulfato de potassio).

Vê-se, pois, que, á face da technologia enologica consagrada pelas auctoridades mais competentes e imparciaes, todos os *vinhos licorosos*, embora se empreguem para o seu fabrico as uvas escolhidas mais saccharinas e das regiões mais privilegiadas, exigem manipulações ou tratamentos, sem os quaes elles não se poderiam obter; e um d'elles é a alcoolisação ou aguardentação, que se pretende fazer passar erradamente por um signal de fraude.

Os congressos de Genebra e Paris acautellaram a lealdade do commercio d'estes vinhos, adoptando, em votação unanime, a seguinte proposição: «*Só tem direito á denominação d'uma propriedade ou lavra, d'um paiz ou d'uma região, o vinho licoroso que d'ahi provier exclusivamente*»².

A actual legislação portugueza garante por completo o nome de *vinho do Porto* como vinho regional (decreto de 27 de Novembro de 1908), no sentido de tornar efectiva aquella proposição.

E, pelo que respeita aos tratamentos, a nossa lei ainda é mais restrictiva do que a dos congressos citados, porque só auctorisa aquelles em que se empreguem productos tirados da uva, particularmente o alcool vinico para a alcoolisação, e os mostos con-

¹ *Compte rendu des Travaux du deuxième Congrès International pour la Répression des Fraudes*; Paris, 17-24 Octobre 1909; Paris, 1910; p. 1189.

² «A seul droit à la dénomination d'un cru, d'un pays ou d'une région, le vin de liqueur qui en provient exclusivement.» *Compte rendu des Travaux du deuxième Congrès International pour la Répression des Fraudes*; já citado, p. 1190.

centrados para o adamado, proibindo a baga de sabugueiro, não obstante ter por si a tradição e a inocuidade (decreto de 18 de setembro de 1908).

Nada, portanto, é menos exacto do que afirmar-se, gratuita e ligeiramente, que «os vinhos do Porto são na sua maioria feitos ou manipulados nos armazens de Gaya com assucar, glicerina, alcool de cereaes, essencias e outras drogas abjectas, nocivas á saude publica».

(*Continua*)

Sur la théorie atomique

PAR LE

Prof. A. W. WILLIAMSON

President de la Société Chimique, membre de la Société Royale, etc.

(*Suite du n.º 8, pag. 272*)

Dans le premier cas, le grand ensemble concordant des démonstrations chimiques de l'existence des molécules doit être mis de côté et réfuté et il faut aussi prouver que les confirmations physiques de leur existence sont erronées.

Dans le dernier cas, il faut montrer par des analyses quantitatives que ces molécules complexes auxquels nous attribuons un grand poids sont réellement plus légères que leurs simples analogues.

Maintenant le difficile c'est de choisir les arguments pour un adversaire. Probablement peu nous importerait de le voir choisir ce qu'il voudrait; mais quand il se contente de dire que nous avons tort, sans montrer sous quel rapport nos démonstrations ou nos raisonnements sont erronés et sans apporter d'autres démonstrations ou d'autres raisonnements qu'il préférerait, il est difficile de savoir ce que l'on peut faire d'autre avec lui que de lui énoncer notre cas et de le laisser à ses réflexions.

Valeurs atomiques

La plus importante et la plus puissante propriété chimique des atomes qui ait été découverte est celle qui est observée à l'aide de la connaissance des poids équivalents des éléments et des poids moléculaires d'un nombre considérable de composés.

C'est ainsi que si nous connaissons les formules moléculaires des composés suivants nous pouvons les comparer les uns aux autres et noter leur différence de composition :

L'hydrate acétique a la formule moléculaire $C^2 H^4 O^2$
 » monochloracétique $C^2 H^3 Cl O^2$

L'hydrate dichloracétique	$C^2 H^2 Cl^2 O^2$
» trichloracétique	$C^2 H Cl^3 O^2$

Et encore :

Le gaz des marais a la formule moléculaire	CH^4
Le chlorure de méthyle	$CH^3 Cl$
Le chlorure de méthylène	$CH^2 Cl^2$
Le chloroforme	$CH Cl^3$
Le tétrachlorure de carbone	CCl^4

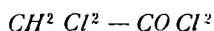
D'après ces séries de formules il est évident qu'un poids équivalent de chlore peut prendre dans une molécule la place d'un d'hydrogène ou que deux de chlore peuvent remplacer deux d'hydrogène ou que trois et ainsi de suite. On a trouvé que des composés hydrogénés contenant dans chaque molécule un bien plus grand nombre d'équivalents d'hydrogène permettent de même le remplacement, par un équivalent à la fois, de l'hydrogène par le chlore et jusqu'à un grand nombre d'équivalents par chaque molécule.

De même le potassium remplace l'hydrogène dans les molécules, quelque fois dans la proportion d'un nombre impair d'équivalents, ainsi que cela se voit par les formules moléculaires suivantes :

$H^2 O$	$H^2 SO^4$	$H^3 PO^4$	$K^3 N$	$H^2 C^4 H^4 O^6$
HKO	$HKSO^4$	$H^2 KPO^4$	$KH^2 N$	$HKC^4 H^4 O^6$
$K^2 O$	$K^2 SO^4$	$HK^2 PO^4$		$K^2 C^4 H^4 O^6$
		$K^3 PO^4$		

Si cependant l'oxygène prend la place de l'hydrogène, sans changement de poids équivalent, c'est seulement dans la proportion de deux équivalents d'oxygène remplaçant deux d'hydrogène, quatre d'oxygène remplaçant quatre d'hydrogène, six remplaçant six, et, ainsi de suite; c'est toujours un nombre pair d'équivalents d'hydrogène qui est remplacé ainsi. C'est ainsi que l'acide carbonique se forme du gaz des marais par la réaction normale $CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2 O$ dans laquelle quatre équivalents en poids d'oxygène remplacent quatre d'hydrogène. L'hydrate nitrique a une constitution similaire à l'hydrate d'ammoniaque; la différence est qu'il contient quatre équivalents en poids d'oxygène au lieu de quatre équivalents en poids d'hydrogène dans l'ammoniaque, ainsi que cela se voit aisément par une comparaison des formules $HONH^4$ et $HONO^2$.

De même le phosgène est du chlorure de méthylène dans lequel deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux d'oxygène.



Les composés ammoniaque, $2H^3 N$; acide nitreux, $O^3 N^2$; glycol, $C^2 H^6 O^2$; acide glycolique, $C^2 H^4 O^3$ et acide oxalique, $C^2 H^2 O^4$, montrent un remplacement graduel de l'hydrogène par l'oxygène; il y a chaque fois deux d'hydrogène qui sont remplacés par deux d'oxygène. Maintenant ce n'est pas lexis-

tence de ces composés qui démontre dans les atomes d'oxygène une valeur différente des atomes de chlore; il est un fait que l'on ne connaît pas un seul cas d'une molécule contenant un seul équivalent d'oxygène à la place d'un d'hydrogène, pas plus que l'on ne connaît de cas de trois équivalents d'oxygène à la place de trois d'hydrogène, pas plus en somme que l'on ne connaît le cas d'un nombre impair d'équivalents d'hydrogène remplacé par un nombre impair d'équivalents d'oxygène.

La même différence entre l'oxygène et le chlore peut être vue en comparant toutes les formules moléculaires bien connues qui contiennent l'un quelconque de ces éléments, à part bien entendu les réactions particulières par lesquelles elles ont été formées. C'est ainsi que nous avons, à titre d'exemple, pris quelques corps au hasard dans plusieurs classes de composés.

C^2H^1Cl	H^2O
$C^2H^4Cl^2$	CO
$C^2H^3Cl^3$	CO^2
C^2H^6ClN	$C^2H^2O^1$
$C^2H^3Cl^2N$	C^2H^6O
PCl^3	$C^1H^{12}O$
NH^4Cl	$C^1H^6O^1$
CrO^2Cl^2	$C^3H^8O^3$
SO^2Cl^2	C^2H^3OCl
SO^1H^2	$C^2H^1OCl^2$
PO^4HNa^2	
PbO^2H^2	
PbO	
PbO^2	

Il y a, cependant, quelques cas qui, à première vue, ne concordent pas avec cette conclusion générale. C'est ainsi, qu'en comparant le chlorure de potassium avec l'oxyde de potassium, on peut dire que dans le premier, le poids équivalent de chlore est combiné à un poids équivalent de chlore, et que dans le dernier il est combiné à un poids équivalent d'oxygène; donc $KCl, KO^{1/2}$. Mais la réponse est que cette comparaison est faite en défi de la formule moléculaire connue de la potasse (K^2O), établie d'après des réactions et des analogies qui ne laissent aucun doute de son exactitude. Chaque fois que l'oxygène remplace le chlore dans un tel chlorure, il lie l'un à l'autre deux équivalents basiques, l'un d'une molécule de chlorure, l'autre de l'autre; et de même quand le chlore remplace l'oxygène dans une molécule telle que l'eau H^2O ou l'hydrate de potasse, il relâche en deux molécules ce que l'oxygène avait combiné en une. C'est ainsi qu'en faisant passer de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique à travers un tube chauffé au rouge, il y a un remplacement du chlore par l'oxygène, aussi loin que cela va, suivant l'équation moléculaire $O^2 + 4HCl = 2H^2O + 2Cl^2$; il se forme moitié autant de molécules d'eau qu'il se décompose de molécules d'acide chlorhydrique; et d'autre part si nous envoyons du chlore et de la vapeur à travers un tube chauffé, nous détruisons une partie de la vapeur et nous formons des molécules d'acide chlorhydrique de chaque d'oxyde-

Quand nous appliquons le mot atome à deux équivalents en poids d'oxygène et quand nous disons qu'un atome d'oxygène a remplacé une valeur égale à celle de deux atomes de chlore ou d'hydrogène, nous donnons, à un couple de poids équivalents d'oxygène le nom d'atomes, comme un souvenir du fait que nous n'avons jamais su le diviser et que dans toutes nos considérations concernant l'oxygène nous devons avoir dans notre esprit cette particularité. On peut dire que dans l'oxyde de carbone un atome d'oxygène prend la place de 4 équivalents de l'hydrogène du gaz des marais et qu'il y a là le poids équivalent de 4 au lieu de son poids équivalent usuel 8. Mais d'autre part le gaz peut être représenté comme contenant le carbone avec un poids équivalent du double de son poids usuel, c. à d. de 6 à la place de 3. En tout cas le gaz montre un exemple d'un changement de valeur atomique et si nous décrivons la valeur de l'atome d'oxygène en dépit de ce cas, c'est parceque nous avons à rappeler sa valeur la plus usuelle.

Ce qui a été dit ici de l'oxygène s'applique également au soufre. On n'a jamais trouvé de molécules contenant un nombre impair de poids équivalents de soufre et l'atome de soufre a certainement la valeur de 2 de chlore ou d'hydrogène. Il y a cependant de bonnes raisons pour penser que dans quelques-uns de ces composés son atome a une valeur de remplacement de 4 ou même de 6. Dans leurs réactions le sélénium et le tellure sont si étroitement liés à l'oxygène et au soufre, que leurs atomes sont toujours classés ensemble. De même le brome et l'iode vont avec le chlore, et, le lithium et le sodium, etc. vont avec l'hydrogène et le potassium. L'argent a aussi un atome de valeur impaire.

Par de semblables démonstrations on trouve que l'azote ne se divise pas en plus petites proportions que celle de 3 fois $4\frac{2}{3}$ ou 14 parties en poids, car chaque fois qu'il a un poids équivalent de $2\frac{1}{3}$ comme dans NH^4Cl son atome a 5 valeurs.

Il me semble de très grande importance pour la bonne compréhension des fonctions de cet élément d'énoncer, de la manière la plus directe et comme un véritable fait, la proportion actuelle dans laquelle son atome remplace l'hydrogène. Si la valeur de remplacement d'un atome est mesurée par le nombre des atomes d'hydrogène nécessaires pour le remplacer, alors l'azote a dans l'ammoniaque la valeur atomique 3, car 3 atomes d'hydrogène sont nécessaires pour remplacer 1 d'azote dans NH^3 en formant 3 molécules d'hydrogène H^3H^3 et dans le sel ammoniac il a tout aussi distinctement la valeur atomique 5, car 5 atomes d'hydrogène sont nécessaires pour prendre la place d'un d'azote, formant une molécule d'acide chlorhydrique et 4 molécules d'hydrogène:

$ClNH^1$ devient $ClH + H^1H^1$. Le sel ammoniac est une molécule aussi bien connue que l'ammoniaque elle-même; chacune d'elles subit une décomposition à haute température, la molécule complexe n'exige pas pour sa décomposition une aussi haute température que la molécule simple. Les chimistes qui représentent le sel ammoniac comme contenant un atome d'azote de la même valeur que l'ammoniaque me semblent s'exposer au désavantage, d'énoncer plutôt ce qui, d'après leurs propres notions théoriques doit être, que ce qui est actuellement: et c'est ainsi qu'ils perdent de vue la plus importante de toutes les

propriétés des atomes, c. à d. la propriété de changement de valeur dans les conditions chimiques et physiques particulières qu'il est de notre tâche d'étudier et de décrire.

Je reviendrai un peu plus tard sur ce point important et je m'efforcerai de tracer un contour des conditions de ces changements.

Les éléments phosphore, arsénic, antimoine et bismuth sont toujours classés ensemble avec l'hydrogène. Leurs atomes ont fréquemment la valeur de trois, mais fréquemment aussi celle de cinq. Le bore a dans ses chlorures et fluorures la valeur trois, mais dans son double fluorure la valeur cinq — BCl^3 , BF^3 , KBF^3 . Il n'est pas prouvé que l'or a un poids atomique plus petit que trois, car nous n'avons aucune évidence du poids moléculaire du composé $AuCl$. Les composés qui correspondent à $AuCl^3$ et $NaAuCl^4$ sont usuels et assez bien connus.

A présent le carbone est peut-être l'élément dont les composés sont le mieux étudiés. La comparaison de la composition d'un immense nombre de composés du carbone n'a pas conduit à la découverte d'une seule molécule, renfermant un nombre de ses poids équivalents, qui ne soient pas divisibles par 4. Son atome est donc considéré comme pesant 12 et comme ayant la valeur 4. Dans l'oxyde de carbone l'atome de carbone a quelquefois une valeur incertaine, suivant que nous considérons que l'oxygène varie en valeur ou non. Sous bien des rapports, le silicium, le titane et l'étain sont si étroitement liés au carbone, que l'on peut s'attendre à ce que leur poids atomique soit tel qu'il donne aux atomes la valeur 4 dans leurs composés ordinaires. A première vue l'atome d'étain paraît avoir la valeur 2 dans le chlorure stanneux, mais la formule moléculaire du composé n'est pas connue et est peut-être Sn^2Cl^4 comme le gaz oléfiant. Dans son fluorure double SiF^6K^2 le silicium a évidemment la valeur 8 et le titane et l'étain ont certainement dans leurs seis doubles une valeur plus élevée que 4. Le platine semble varier de 4 à 8 valeurs comme dans les composés $PtCl^4$ et $PtCl^6K^2$ Son chlorure inférieur $PtCl^2$ doit probablement avoir une formule moléculaire plus élevée.

Non seulement la comparaison empirique du nombre des poids équivalents de chaque élément contenu dans des molécules bien connues doit conduire à la découverte des poids relatifs des atomes, mais il y a aussi d'autres démonstrations chimiques qui concourent avec. C'est ainsi que les métaux alcalins univalents ont été longtemps reconnus comme incapables de former des sels basiques, tandis que bien des métaux multivalents forment de tels sels avec une facilité remarquable, par exemple l'antimoine et le bismuth, le mercure et le plomb dans les composés $SbOCl$, $Bi^2O^2SO^3$, $Pb(HO)(NO^3)$. Dans de tels composés le métal remplit la fonction de lier ensemble plusieurs radicaux ou de simples atomes, tout comme dans l'eau ou l'hydrate de potasse l'oxygène relie ensemble les deux atomes ; et quand on enlève un tel métal et quand on met à sa place une quantité équivalente d'un métal à simple valeur, les atomes qui avaient été combinés ensemble s'échappent, chacun en combinaison avec son propre atome de métal. C'est ainsi que dans la réaction $Pb \begin{matrix} \text{VO} \\ \text{HO}^3 \end{matrix} + Ag^2SO^3 \rightarrow PbSO^3 + AgOH + AgNO^3$ nous avons une séparation de $AgOH$

d'avec $AgNO$, séparation qui n'aurait pas lieu si l'argent avait le double de son poids atomique et s'il avait comme le plomb la valeur atomique 2.

Des amides doubles, telles que $Hg \begin{matrix} Cl \\ NH \end{matrix}$, et des sels doubles, tels que $Ba \begin{matrix} NO- \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$, $Cu \begin{matrix} AsO^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$ sont également des preuves du caractère biacide de la base, tout justement comme $K Na C^1 H^1 O^6$ est une preuve du caractère bibasique de l'acide.

De plus des composés de métaux avec des radicaux organiques ont donné d'admirables preuves des poids atomiques de divers métaux dont les poids équivalents sont connus. C'est ainsi que les composés $Zn (C^2H^3)^2$, $Zn \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix}$, $Hg (C^2H^3)^2$, $Hg \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix}$, $Sn (C^2H^3)^4$, $Sn \begin{matrix} (C^2H^3)^3 \\ Cl \end{matrix}$, $Sn \begin{matrix} (C^2H^3)^2 \\ Cl^2 \end{matrix}$, $Pb (C^2H^3)^4$, $Pb \begin{matrix} (C^2H^3)^3 \\ Cl \end{matrix}$, etc., ont été parmi les meilleures démonstrations chimiques des valeurs atomiques des métaux respectifs.

Des preuves similaires de valeurs de l'atome de silicium ont été données par la formation de molécules contenant des atomes d'éthyle et de chlore, ensemble au nombre de 4, tout comme dans la molécule du gaz des marais l'hydrogène peut être remplacé par le chlore dans 4 proportions distinctes.

Chaleur atomique


Peut-être la confirmation la plus directe des poids atomiques établis par l'évidence de diverses espèces que nous avons considérées est donnée par la capacité de chaleur de corps élémentaires. La comparaison de la capacité relative de chaleur d'éléments solides a montré que tous les atomes ont à-peu-près la même capacité de chaleur. C'est ainsi que chauffés de 0° c. à 1° c., 23 grammes de sodium absorbent exactement la même quantité de chaleur que 39 grammes de potassium chauffés de 0° c. à 1° c. et 210 grammes de bismuth absorbent cette même quantité quand ils sont chauffés de 0° c. à 1° c. Le silicium, le carbone et le bore forment des exceptions à cette loi, mais dans tous les autres on admet que l'approximation d'égalité entre les nombres trouvés pour les divers éléments solides est aussi serrée qu'on peut l'attendre de déterminations entraînant à tant d'opérations difficiles et renfermant tant de sources d'erreurs.

Tout comme toute autre confirmation de la théorie atomique, la loi de la chaleur atomique a contribué au développement, et à la systématisation de ces théories. On sait bien qu'un nombre considérable de métaux, tels que le plomb, le mercure, le fer, l'étain, le baryum, etc., paraissent, d'après les poids atomiques qui leur étaient primitivement assignés, avoir environ la moitié de la chaleur atomique des métaux déjà mentionnés. Cette circonstance était considérée par un illustre chimiste italien comme un argument pour doubler leurs poids atomiques, de manière à les ramener dans les limites de la loi. Vous savez également trop bien pour n'avoir pas besoin qu'on vous le montre, que les propriétés chimiques de ces métaux confirment amplement la vérité de la proposition de Cannizzaro.

En effet on a accumulé tant de démonstrations que nous retiendrions certainement les plus hauts poids atomiques pour le plomb, l'étain, le fer, le baryum, etc., même si nous ne savions rien de la chaleur atomique.

Les valeurs atomiques ne sont pas aussi variables que les poids équivalents. Une lumière très importante a été jetée sur les phénomènes d'équivalence par notre connaissance de valeurs atomiques et par les principes généraux de leurs changements. La base de cette considération a été établie par les chimistes qui ont prouvé que la molécule de chlore consiste de deux atomes de chlore combinés l'un à l'autre et que la molécule d'oxygène comprend deux atomes d'oxygène combinés l'un à l'autre.

(A suivre)



Bibliographia

POULENC (C.) — **Les nouveautés chimiques pour 1912** ; Paris, 1912, 1 vol. in-8.^o de 338 pag. — 4 frs. (Livrairie J. B. Baillièrre et fils, 19, rue Hautefeuille).

O plano d'esta edição, que é a 17.^a, do conhecido livro do Dr. Poulenc, é o mesmo das edições anteriores.

No primeiro capítulo descrevem-se os aparelhos de physica que se applicam particularmente á chimica, como, por exemplo, os que se destinam á determinação da densidade, das temperaturas elevadas, etc. Aqui se consignam os novos thermometros, a tensão dos vapores saturados, e o spectrographo engenhoso de Fery a prisma de quartzo, que são proprios a multiplos empregos industriaes.

No 2.^o capítulo acham-se reunidos todos os aparelhos de manipulação chimica propriamente dita e cuja disposição é de natureza a facilitar as operações longas e fastidiosas. Ahi se encontram descriptas novas disposições de aquecimento, novas lampadas de gaz, aparelhos para distillação, typos recentes de refrigerantes, etc.

O 3.^o capítulo comprehende os aparelhos de electricidade em geral : os de medida devidos a Carpentier, nomeadamente os registadores para ampereometros, volteometros, wattmetros, ohmmetros, volt-wattmetro, frequenciametro, endometro. Ahi se descreve tambem o aparelho portatil Sancher dos raios X e de alta frequencia.

No quarto capítulo dá-se noticia dos aparelhos com applica-

ção á analyse, entre elles o calcimetro de Neveu, o de Bruno para o doseamento dos acidos solúveis totaes nos corpos gordos, o aparelho para o doseamento do azoto nos nitratos, no algodão-polvora e nos ethers nitricos, o de Nolly para o doseamento do carbono total nos ferros, aços ; ureometros novos ; o aparelho de Breteau para a destruição da materia organica na pesquisa dos venenos mineraes.

O ultimo capitulo refere-se a aparelhos destinados a pesquisas microbiologicas.

CARLES (DR. P.)-- **Les dérivés tartriques du vin** ; -- 4^e édition ; 1 vol. in-8.^o de 230 pages ; éditeurs : Bordeaux, Feret et fils, rue de Grassi, 9 ; et Paris, L. Mulo, 12, rue Hautefuille ; prix 4,80 fr.

A utilidade d'este livro está demonstrada pela rapidez com que foram exgotadas as tres primeiras edições ; e de esperar é que o mesmo successo corôe esta 4.^a edição.

O consumo do acido tartarico e do tartaro augmenta incessantemente hoje em dia ; é indispensavel que todos que precisam d'estes productos ou com elles fazem transacção estejam habilitados a conhecer a origem, as variedades naturaes, os modos de extracção e de transformacção e o modo de fixar o seu valor commercial.

Os viticultores, os chimicos e os negociantes de sarros e tartaricos não devem esquecer que ha nos bagaços da vindima da maior parte dos paizes uma segunda colheita, d'ordem chimica, e digna de ser tomada em muita consideração.

Os derivados tartricos do vinho são susceptiveis de constituir no estado bruto ou refinado um producto de primeira ordem, se já o não são ; não é só pelos que se gastam no nosso paiz, mas pelos que se exportam

O livro do sr. dr. Carles, correspondente da Academia de Medicina, laureado do Instituto de França e professor da Faculdade de Medicina de Bordeaux, com quem tivemos o prazer de travar relações no 2.^o Congresso para a repressão das fraudes, deve tê-lo e consultal-o quem deseja resolver com acerto os problemas analyticos que lhe podem ser propostos.