



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IX Anno - n.º 9

1913

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

Editor
A. Cardoso Pereira

Administrador
Dr. HUGO MASTBAUM

Composto e impresso
na Imprensa Libanio da Silva

COMMUNICAÇÕES

Sobre a pesquisa dos nitratos
em leites
conservados pelo dichromato de potassio

**Apreciação das observações e ensaios feitos
pelo Ex.^{mo} Sr. João Braga,
do Laboratório Chimico-Agricola do Porto**

POR

JOSE A. SANTOS

Director do Laboratório de Higiene do Porto

Sob o titulo *A pesquisa dos nitratos em leites dichromatados*, publicou¹ o sr. JOÃO BRAGA, com as suas conclusões, o resultado dos ensaios a que procedeu com o fim de estudar comparativamente com o processo indicado pelo notavel chimico sr. MASTBAUM para a eliminação do dichromato nos leites por meio do alcool em meio sulfurico, o que para o mesmo fim, e sob o titulo *A pesquisa dos nitratos em leites conservados pelo dichromato de potassio*, tive a honra de apresentar em sessão scientifica de 24 de maio de 1912².

Da discussão do meu modesto trabalho resultára, por iniciativa do sr. MASTBAUM, a decisão de se mandar proceder ao estudo comparativo dos varios processos indicados, no decorrer da sessão, dando-se depois conta dos resultados obtidos.

¹ Bol. Soc. Ch. Port., 9.º anno, n.º 5, pag. 166.

² Bol. Soc. Ch. Port., 8.º anno, n.º 6, pag. 181.

Antecipou-se, porém, o sr. BRAGA á conclusão d'esses trabalhos, o que é justificado pelo interesse que desde logo lhe despertou o assumpto e que muito grato me é registar.

O trabalho do sr. BRAGA, a que presto homenagem, necessita, contudo, de certos esclarecimentos importantes e d'ahi o objectivo d'esta communicacão.

Logo no começo do seu trabalho, referindo-se ao processo que tive a honra de indicar e que consistia na precipitaçãõ pelo chloreto de baryo do dichromato adicionado aos leites, apresenta o sr. BRAGA, como resultante das suas observações e ensaios e sem nenhuma especie de restricções, a seguinte conclusãõ :

«Devo desde já declarar que soffri grande desillusãõ, pois estava confiado em que as conclusões a que ia chegar não fariam senão confirmar as do auctor do processo e, afinal, bem a meu pesar, encontrei-me em frente da mais formal negativa.»

Como demonstraçãõ do que afirma, apresenta a seguir uma serie de ensaios, terminando por dizer :

«Concluo, portanto, que o chloreto de baryo em soluçãõ a 20% só é de confiança quando empregado na proporçãõ de 15 c. c. para 50 c. c. de leite adicionado de conservador, o dichromato de potassio a 10%, na razãõ de 1 c. c. por decilitro de leite.»

Deduz-se tambem dos ensaios do sr. BRAGA, embora este senhor não o diga claramente, que o chloreto de baryo provoca a coagulaçãõ do leite da mesma fórma que o chloreto de calcio, por isso que diz :

«*Leite sem conservador* (testemunha). Com e sem nitratos: Resultados concordantes nos dois processos.»

Mas, afirmando o sr. BRAGA que o chloreto de baryo pôde ser empregado como reagente de confiança, não só para coagular o leite, mas tambem como eliminador do dichromato de potassio nos leites em que se pretende pesquisar os nitratos por meio da di-phenylamina, fica sem efeito a sua *formal negativa*, não havendo

por isso motivo para a *grande desillusão* e o *muito pesar* de S. Ex.^a.

Com efeito, a quantidade de reagente a empregar facilmente determinavel, e que eu verdadeiramente não indiquei, como me dispensei de entrar em minucias de technica por demais conhecidas, é um ponto secundario no caso em questão.

O que escrevi foi o seguinte :

«Seguir na pesquisa dos nitratos em leites que foram adicionados de dichromato de potassio o processo descripto a pag. 16 das «Instrucções officiaes», substituindo apenas o *chloreto de calcio* pelo *chloreto de baryo*.»

«Com esta substituição, o leite coagula bem, precipita-se o dichromato, não dando depois o liquido filtrado a menor coloração azul pela diphenylamina, a não ser que o liquido contenha realmente nitratos.»

D'aqui concluiu o sr. BRAGA que se devia substituir-se o chloreto de calcio, indicado nas «Instrucções officiaes», por chloreto de baryo, este deveria forçosamente ser empregado na mesma concentração e proporção do primeiro e sobre este criterio se baseiou como sendo essencial para avaliar do processo em questão.

Ora, sobre as quantidades relativas de chloreto de baryo e dichromato de potassio a empregar, é minha opinião que se não devem considerar como sendo invariaveis no caso especial da fiscalisação sanitaria. Com efeito, sendo o serviço de colheita de amostras de leites geralmente desempenhado por pessoas extranhas á technica laboratorial, não devem os chimicos confiar inteiramente nas suas medições.

Assim, sempre que o leite dichromatado dê por filtração, após o tratamento pelo chloreto de baryo, um liquido que não seja perfeitamente incolor, deve augmentar-se a quantidade de reagente.

De resto, não sendo o chloreto de baryo puro¹, como é sabido, susceptivel de produzir coloração com a diphenylamina, nenhum inconveniente tem um pequeno excesso de reagente.

¹ Encontrei já um chloreto de baryo com a marca «puro», que continha vestigios de chlorato. Convém, pois, ensaiar a solução de chloreto de baryo

Concordo, no entanto, com o sr. BRAGA na conveniencia de se determinarem com as restricções indicadas, as quantidades de reagentes a empregar e nesse sentido poderiam ser aproveitados os ensaios de S. Ex.^a se, lamentavelmente, não tivesse feito recahir os seus ensaios sobre uma solução errada!

Com efeito, o sr. BRAGA declara que empregou uma solução de dichromato de potassio a 10%. Ora, a uma solução de dichromato de potassio a 10% corresponde, á temperatura de 19,05 C., uma densidade de 1.073, e as «Instrucções officiaes» claramente determinam o emprego de uma solução de dichromato tendo a densidade de 1,032, o que corresponde á temperatura de 19,05 C. a menos de 5% de sal¹. Comprehende-se a conveniencia d'esta ultima densidade por ser proximamente a do leite.

O sr. BRAGA alterou, pois, arbitrariamente a solução do dichromato de potassio, empregando-a com uma concentração mais do dobro superior á que é oficialmente indicada.

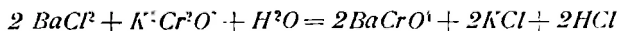
Sobre a comparação do processo pelo chloreto de baryo com o da redução pelo alcool em meio sulfurico, resulta dos ensaios do sr. BRAGA que ambos os processos são de confiança.

Entre os dois processos, porém, nada diz quanto á preferencia que poderia ser dada pela simplicidade, rapidez de execução. maior ou menor num e noutro caso, o que é para estranhar num estudo comparativo.

Tambem é para notar que, propondo-se o sr. BRAGA fazer um estudo critico de certo processo chimico, não tivesse conjugado os seus ensaios praticos com a parte scientifica respectiva.

Como não o fez, por isso lhe escapou a observação de certa particularidade interessante que na reacção do chloreto de baryo sobre o dichromato de potassio, em presença do leite, se nota.

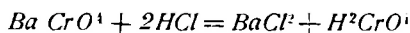
Sabe-se que os dichromatos alcalinos não podem ser precipitados completamente pelo chloreto de baryo



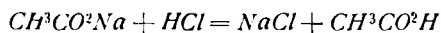
pela diphenylamina antes de a empregar. Eliminam-se facilmente por calcinação do sal quaesquer vestígios de chlorato.

¹ *Memento du chimiste*, 2.^{me} tirage modifié, pag. 104.

por isso que o HCl , posto em liberdade nesta reacção, dissolve metade do chromato de baryo formado



sendo necessario, para se obter precipitação completa, modificar convenientemente o meio, o que se obtem pela addição de acetato de sodio



Mas, e este é o caso interessante, a mesma reacção é completa sem addição de substancia alguma, operando-se em meio *leite*, que neste caso parece actuar como producto neutralizador.

Finalizando, direi que o que verdadeiramente se conclue do trabalho do sr. BRAGA, quanto ao processo em questão, é :

1.º— Que o chloreto de baryo póde ser empregado como reagente de confiança para, *numa só operação*, provocar a coagulação do leite e eliminar o dichromato de potassio nos leites destinados á pesquisa dos nitratos pela diphenylamina. (É assim fica plenamente confirmado por S. Ex.^a o que afirmei em minha comunicação de 24 de maio de 1912).

2.º— Que os ensaios feitos com o fim de precisar quantidades de reagente a empregar no processo do chloreto de baryo, partindo de uma solução de dichromato de potassio a 10^{0/0} empregada na proporção de 1 c. c. por decilitro de leite, foram organizados sobre uma base errada.

Préparation, composition et examen du vin de Porto

(Suite du n.º 8, pag. 283)

Avant de passer à la comparaison des produits des diverses maisons ainsi qu'à la discussion des diverses analyses, nous allons communiquer les résultats de recherches effectuées sur quelques Geropigas qui furent présentées pour juger de leur possibilité d'importation.

**Comparaison des résultats d'analyses de produits
qui en 1910 et 1911 ont été présentés comme «Geropiga»
au contrôle des vins de l'étranger à Hambourg**

GEROPIGA DE COULEUR ROUGE

N.º	Année d'importation	Poids spécifique à 15° C.		Polarisation dans le tube de 2 dcm.		Alcool		Extrait (indirect) d'après Windisch	Acide total	Sucre interverti	Extrait sans sucre	Par calcul		En % de sucre interv.	
				avant	après	gr. em 100 cc.	Vo. em %					Fructose	Glucose	Fructose	Glucose
				Inversion (Degrés à gauche)											
1	1910	1.0346	7.26	7.39	13.76	17.34	14.46	0.330	12.70	1.76	7.00	5.70	55.45		
2	"	1.0332	7.50	7.56	13.52	17.04	14.28	0.345	12.32	1.96	7.00	5.30	57.43		
3	"	1.0352	7.09	7.20	13.52	17.04	14.67	0.420	12.66	2.01	7.00	5.65	55.45		
4	"	1.0350	7.20	7.20	13.36	16.84	13.91	0.350	11.98	1.93	6.70	5.30	56.44		
5	"	1.0814	10.50	10.56	9.92	12.50	25.41	0.390	23.03	2.38	11.70	11.35	51.49		
6	"	1.0775	10.21	10.37	9.81	13.63	24.70	0.390	21.88	2.82	11.25	10.65	51.48		
GEROPIGA DE COULEUR BLANCHE															
7	"	1.0681	8.26	8.11	10.81	13.63	22.22	0.465	20.39	1.83	10.00	10.40	49.51		
8	"	1.0591	8.31	8.22	15.51	19.55	21.44	0.225	20.28	1.16	10.00	10.30	49.51		
9	"	1.0603	8.52	8.54	15.63	19.70	21.78	0.240	20.66	1.12	10.20	10.35	49.51		

Dans la composition chimique des échantillons de Geropigas examinés il y a des différences caractéristiques, qui sont dues évidemment à des différences dans la préparation.

En ce qui concerne les Geropigas de couleur rouge, les 4 premiers échantillons (N.º 1—4) ont été certainement préparés en traitant modérément à l'alcool le suc exprimé de raisins rouges qui avaient subi une fermentation assez forte. C'est ce que montre avant tout la teneur en extrait (y compris le sucre) qui est relativement faible, puis la prédominance nette du fructose sur le glucose, enfin finalement la teneur en glycérine a-ses sensible qui a été reconnue dans un des échantillons (N.º 4) de composition très analogue. L'acide total et l'extrait sans sucre sont en quantité moyenne ce qui correspond à un traitement à l'alcool qui n'est pas très fort. Les 2 autres analyses de Geropiga rouge qui ont été effectuées (N.º 5 et 6) permettent de reconnaître directement qu'il y a un autre mode de préparation. D'après la haute teneur en extrait et en sucre non fermenté, qui se compose d'environ parties égales de fructose et de glucose, il s'agit ici évidemment de moûts non fermentés ou peu fermentés dans lesquels la fermentation a été arrêtée par une addition pas trop forte d'alcool. A la teneur en alcool plus faible cor-

¹⁾ Glycérine : 0,54 gr. p. 100 c³ de vin.

²⁾ Glycérine : 0,29 gr., matières minérales 0,19 gr., ac. phosphorique : 0,021 gr. p. 100 c³ de vin.

respondent les valeurs de l'acide total et de l'extrait sans sucre qui sont plus hautes que pour les 4 premiers échantillons (abstraction faite de l'acide total de l'échantillon 5). On n'a pas pu déterminer avec certitude, si la couleur rouge des boissons doit être attribuée à l'emploi des grappes colorées dites «Teinturiers» ou si l'on s'est servi de baies de sureau pour la coloration rouge.

Les échantillons de Geropigas de couleur blanche, qui ont été examinés, peuvent tous être considérés comme des moûts alcoolisés et ceci d'après les résultats trouvés, en particulier d'après la haute teneur en extrait et en sucre, ainsi que d'après le rapport du fructose au glucose dans lequel le glucose prédomine à un faible degré. Ce qui montre qu'il n'y a pas eu une fermentation sensible, c'est la faible teneur en glycérine qui a été déterminé pour un échantillon (n.º 9). (En ce qui concerne la glycérine nous faisons spécialement remarquer que nous avons aussi déterminé de telles teneurs faibles en glycérine d'après la méthode officielle (procédé à la chaux) de dosage dans des moûts de vins pasteurisés qui n'étaient absolument pas fermentés et qui se trouvaient dans le commerce sous le nom de «vin sans alcool»; il se pourrait donc qu'il ne s'agisse pas du tout de glycérine). La différence, qui se présente pour la teneur en acide et en extrait sans sucre entre le premier échantillon (n.º 7) et entre les deux autres produits (n.º 8 et 9), s'explique par le traitement à l'alcool qui a eu lieu en diverses proportions. Pour les 2 derniers échantillons, très riches en alcool, les chiffres d'analyses pour l'acide et l'extrait sans sucre sont si bas que l'on ne peut pas s'empêcher de soupçonner une addition d'eau, peut être sous la forme d'alcool fortement aqueux et peut être aussi avec emploi simultané de sucre.

Afin de pouvoir mieux comparer les vins de Porto, préparés par les diverses maisons, nous avons résumé ici séparément les valeurs moyennes prises aux tableaux. Pour des motifs que l'on comprend on n'a pas tenu compte ici des valeurs moyennes qui provenaient de moins de trois analyses.

Valeurs moyennes des produits d'origine connue et certaine

VIN DE PORTO ROUGE

Désignation des maisons	Alcool	Extrait	Acide total	Sucre interverti	Extrait sans sucre	Ra port du fructose au glucose	Nombre d'analyses	
								gr. par 100 ccm.
Groupe I								
Maison A	15,74	9,69	0,425	7,58	2,12	57:43	28	
» B	16,49	10,39	0,424	8,36	2,03	59:41	24	
» C	15,50	9,98	0,348	8,16	1,90	59:41	26	
» D	16,53	10,23	0,370	8,44	1,79	55:45	15	
» E	16,32	9,79	0,402	7,85	1,94	57:43	21	
» F	15,71	9,47	0,410	7,49	1,98	59:41	21	
» G	15,91	10,11	0,382	8,15	1,92	52:48	25	
» H	15,56	9,49	0,449	7,51	1,99	58:42	11	
» J	15,25	10,05	0,471	8,01	2,04	59:41	11	
» K	16,41	10,79	0,453	8,65	2,14	59:41	7	
» L	15,02	10,01	0,416	8,05	1,96	57:43	14	
» M	16,42	9,93	0,394	8,10	1,84	57:43	7	
» N	15,96	8,48	0,424	6,63	1,84	55:45	14	
» O	16,12	8,73	0,437	6,82	1,91	61:39	15	
» P	15,79	9,54	0,370	7,70	1,84	54:46	7	
» Q	15,68	9,56	0,465	7,35	2,21	55:45	4	
» S	15,38	9,33	0,458	7,42	1,93	55:45	4	
Autres maisons.....	16,04	9,77	0,397	7,88	1,88	55:45	89	
Valeur la plus basse	11,08	15,02	8,73	0,348	6,63	1,79	52:48	Nombre total des analyses 343
Valeur la plus haute	16,53	10,79	0,471	8,44	2,21	61:39		
Valeur moyenne....	15,79	9,74	0,416	7,79	1,96	57:43		

VIN DE PORTO BLANC

Groupe I								
Maison A	16,01	9,38	0,405	7,58	1,80	58:42	4	
» C	16,12	9,39	0,399	7,64	1,75	59:41	3	
» D	16,51	9,46	0,378	7,60	1,87	57:43	4	
» E	14,93	8,55	0,310	6,98	1,57	58:42	3	
» F	16,06	9,35	0,388	7,57	1,78	59:41	5	
» G	15,38	11,58	0,384	9,81	1,77	54:46	5	
» K	16,42	9,36	0,424	7,25	2,11	63:37	6	
» L	15,57	10,01	0,393	8,37	1,64	58:42	7	
Autres maisons.....	16,02	10,02	0,400	8,19	1,83	57:43	35	
Valeur la plus basse	14,93	9,35	0,310	6,98	1,57	54:46	Nombre total des analyses 72	
Valeur la plus haute	16,42	11,58	0,424	9,81	2,11	63:37		
Valeur moyenne....	15,89	9,68	0,386	7,89	1,79	58:42		

Valeur moyenne des produits d'origine moins certaine ou incertaine

VIN DE PORTO ROUGE

Groupe II	15,68	9,06	0,444	6,93	2,13	56:44	11	
» III	11,10	10,18	0,370	8,15	2,02	57:43	5	
» IV	16,08	10,37	0,388	8,56	1,81	55:45	6	
» V	15,06	8,96	0,448	6,78	2,19	55:45	23	
» VI	15,33	10,22	0,418	8,23	2,00	57:43	27	
Valeur la plus basse	14,40	8,96	0,388	6,78	1,81	55:45	Nombre total des analyses 73	
Valeur la plus haute	16,08	10,37	0,510	8,56	2,19	57:43		
Valeur moyenne....	15,31	9,76	0,442	7,73	2,03	56:44		

VIN DE PORTO BLANC

Groupe III	13,83	10,33	0,493	8,20	2,12	53:47	8	
» IV	16,42	9,05	0,367	7,51	1,54	56:44	3	
» V	11,21	7,78	0,382	6,11	1,67	55:45	5	
» VI	15,16	9,81	0,421	7,85	1,96	58:42	12	
Valeur la plus basse	13,83	7,78	0,367	6,11	1,54	53:47	Nombre total des analyses 28	
Valeur la plus haute	16,42	10,33	0,493	8,20	2,12	58:42		
Valeur moyenne....	11,91	9,24	0,416	7,12	1,82	56:44		

Les différences, qui se présentent dans les valeurs moyennes pour les divers vins de Porto d'origine connue et certaine (groupe I.) et qui, sauf quelques exceptions, ne sont que faibles, permettent tout d'abord de conclure de façon générale (et ceci d'après la composition chimique) que le vin de Porto importé en Allemagne est, malgré un certain caractère de vin fabriqué, un produit tout-à-fait uniforme. De plus une comparaison des valeurs moyennes des vins de Porto rouges et blancs montre qu'il n'y a pas de différence analytique sensible entre ces deux sortes de vins de Porto, ainsi que l'on pouvait d'ailleurs s'y attendre d'après le procédé de préparation qui est commun aux deux ; peut-être y aurait-il à remarquer, que pour le vin de Porto blanc la teneur en acide et en extrait sans sucre est en moyenne un peu plus basse que pour le vin de Porto rouge.

Lors du groupement des vins de Porto suivant les diverses provenances, ce qui frappe tout d'abord pour le vin de Porto rouge de la maison Q, c'est la valeur moyenne de la teneur en alcool qui se trouve au dessous de la limite inférieure. Comme toutefois il ne s'agit ici que d'une valeur moyenne de 4 analyses de produits d'une maison peu importante, ce fait ne peut pas avoir d'importance fondamentale pour la fixation de la qualité normale du vin de Porto. Parmi les vins de Porto des autres maisons ce n'est que pour ceux de la maison G, qu'il y a une composition chimique qui diffère un peu de la normale et qui se manifeste dans la valeur moyenne relativement basse du rapport du fructose au glucose. En examinant de plus près les diverses analyses des tableaux principaux, il y a pour un échantillon de la maison G (no. 3) une teneur assez sensible en saccharose qui n'a pas encore subi de décomposition ; comme la teneur en acide total est en même temps relativement basse, il se peut bien qu'il y ait eu addition de saccharose. Les produits de cette maison frappent par leur teneur anormalement haute et fréquemment observée en extrait total. D'après cela on pourrait soupçonner que la maison G opère suivant une méthode, qui diffère de la préparation usuelle des vins de Porto ; cette modification consiste peut être en un grand emploi d'une addition de sucre, que l'on a pu encore reconnaître dans un cas, peut-être aussi avec addition simultanée d'un peu de vins de base fortement fermentés ; dans certains cas il peut aussi y avoir des dosages plus forts de tels vins faibles avec de plus fortes additions de *geropiga*. Du reste il n'y a pas de différence fondamentale entre les groupes des produits de maisons connues et de confiance. — Naturellement, il ne faut pas tenir compte dans les diverses analyses, des différences qui ne dépassent que faiblement en plus ou en moins les valeurs normales et auxquelles il faut d'ailleurs toujours s'attendre pour un produit fabriqué en employant des substances naturelles. Dans ce cas, d'après leur composition chimique, tous les produits des maisons A, B, C, D, H, M, N, O, P, R et S ne sont nullement à critiquer. Un échantillon de vin de Porto blanc de la maison E (no. 23) montre pour presque tous les principes des chiffres d'analyses qui sont au-dessous des valeurs-limites inférieures, de telle sorte qu'il y a jusqu'à un certain degré soupçon d'un coupage avec de l'eau ou avec une solution sucrée aqueuse (ajoutée avant la fermentation). Pour les vins de Porto rouges de la maison F il y a dans un cas (no. 9) une teneur en alcool un

peu plus faible que la limite inférieure de la loi portugaise ; il en est de même pour un échantillon des maisons L (no. 2) et Q (no. 3). Nous avons déjà indiqué de façon générale la particularité des produits de la maison G ; une discussion des diverses analyses qui s'écartent des normales ne donnerait pas de nouveaux points de vue. Un échantillon de la maison J (no. 11) donne une image d'analyse intéressante tout-à-fait en dehors du cadre normal. Il s'agissait ici d'un produit particulier d'un rouge très foncé ayant pour ainsi dire une apparence d'encre, qui d'après nos informations rigoureuses n'est que très rarement importé et qui ne sert probablement qu'à des coupages. Il paraîtrait que ce vin de Porto anormal est bien naturel et non falsifié. Un échantillon de vin de Porto rouge de la maison R (no. 2) se fait aussi remarquer par une composition extraordinaire. D'après le rapport élevé du fructose au glucose, rapport combiné à de faibles teneurs en extrait et en sucre, il y a là, d'après nous, un produit riche particulièrement bien fermenté, peut-être un «Vintage-Portwine». On trouve un rapport semblable particulièrement élevé du fructose au glucose et en même temps de faibles teneurs en extrait et en sucre pour les analyses de 2 vins de Porto blancs de la maison K (no. 11 et 13), de 1 vin de Porto rouge de la maison L (no. 11), de 2 vins de Porto rouges de la maison O (no. 8 et 10) ainsi que d'un échantillon du groupe des autres maisons (no. 113). Dans quelques autres analyses de cette dernière rubrique il y a au contraire des rapports bas du fructose au glucose (no. 42, 55, 61 et 70), qui indiquent que l'on a des moûts de vins à peine fermentés et alcoolisés (geropigas) ou que l'on a des vins complètement fermentés, qui ont été traités et sucrés avec les geropigas, qu'en tout cas on est en présence de boissons qui ne correspondent pas à la préparation usuelle du vin de Porto véritable.

Les analyses de produits d'origine inconnue ou moins certaine, qui ont été réunies dans les groupes II à VI, montrent déjà dans les valeurs moyennes des divers groupes des différences relativement grandes. Dans une étude approfondie des diverses analyses des tableaux principaux, il n'y a que pour le groupe IV, qui comprend les produits importés comme «vin de Porto» par les grandes maisons espagnoles, que l'on retrouve complètement les images d'analyses caractéristiques des véritables vins de Porto, tandis que pour les autres groupes (II, III, V et VI) il y a souvent des valeurs d'analyses qui sont en dehors du cadre normal. Dans le groupe des produits d'origine inconnue ou peu certaine (II), exportés par le port d'Oporto, il y a 3 analyses qui demandent une explication spéciale. Le premier des échantillons (no. 6) pourrait peut-être représenter un «Vintage-Portwine» d'après sa composition et d'après les motifs qui ont déjà été indiqués plus haut. Les deux autres échantillons (no. 12 et 13) n'atteignent pas dans leur teneur en alcool les 16, 5% en volume exigés légalement au Portugal ; l'analyse des deux premiers de ces échantillons a montré en outre dans la teneur en acide et en extrait sans sucre des écarts des valeurs moyennes si sensibles, que nous ne pouvons pas considérer ce produit comme libre de toute objection. Les «vins de Porto» exportés par le port de Lisbonne (III) se caractérisent souvent par une faible teneur en alcool et par une haute teneur en acide, ainsi que dans bien des cas par un faible rapport du fructose au glucose. Sur les 13 analyses exécutées

il n'y en a en somme que 3 qui soient à l'abri de toute objection (no. 3, 7 et 11), pour 4 autres échantillons (2, 4, 5 et 13) les résultats rendent toujours douteux l'authenticité et la pureté des produits ; quant aux 6 autres échantillons ils ne nous paraissent pas, d'après leur composition chimique, être de véritables vins de Porto. L'un de ces échantillons (no. 1) est nettement caractérisé par une teneur en saccharose, quoique faible et en même temps par une haute teneur en acide, aussi indique-t-il un produit qui n'est pas naturel ; 2 échantillons (no. 6 et 10) ne satisfont pas d'après leur teneur en alcool aux prescriptions légales du pays d'origine ; d'après le faible rapport du fructose au glucose il pourrait en outre s'agir ici de produits obtenus en ajoutant des *geropigas* à des vins complètement fermentés. Quant aux 3 autres échantillons (no. 8, 9 et 12) ils pourraient encore passer comme vins de Porto réels par leur faible teneur en alcool ; mais les 2 premiers de ces échantillons sont par suite de leur haute teneur en acide, et le dernier par suite de sa quantité d'extrait, qui est exceptionnellement élevée, bien en dehors du cadre normal ; comme en outre pour ces 3 échantillons le rapport des sucres est peu favorable, ces produits ne peuvent pas passer comme vins de Porto réels et non falsifiés. Du reste les «vins de Porto de Lisbonne» sont nettement distingués dans le commerce du vin des véritables «vins de Porto du Douro» et passent pour des imitations de faible valeur.

Parmi les analyses du groupe V provenant de produits qui ne viennent pas directement du Portugal, mais qui sont importés par des ports d'autres pays, il y a à remarquer tout d'abord les valeurs anormalement faibles de la teneur en alcool ; cependant d'après cela seul nous ne pouvons pas mettre sérieusement en doute le caractère réel des produits, car ainsi que nous l'avons déjà mentionné, la teneur en alcool des vins de Porto doit être prise un peu différente conformément aux exigences des pays de destination. Cependant la composition chimique de 5 de ces échantillons (no. 2, 4, 19, 26 et 27) nous semble suspecte, car ces échantillons présentent une teneur en extrait au-dessous de la limite normale et en outre un rapport du fructose au glucose qui est bas ; il se peut qu'il y ait ici des vins complètement fermentés, rendus doux par des *geropigas*. Les 4 échantillons de ce groupe (no. 15, 16, 18 et 20) sont certainement falsifiés, car ils indiquent pour une faible teneur en alcool une teneur exceptionnellement élevée en acide et en extrait sans sucre ainsi qu'une prédominance notable du glucose sur le fructose. Finalement un échantillon (no. 24) pourrait être considéré comme un produit très inférieur, quoique préparé avec un vin de base relativement riche en sucre, ainsi que le montre tout le tableau d'analyses ; ici on ne peut pas entièrement éliminer le soupçon d'une addition d'eau.

D'après les analyses du groupe VI il y a parmi les échantillons d'origine inconnue qui y sont réunis un nombre sensible de vins de Porto qui sont certainement véritables. Les résultats des recherches d'un échantillon (no. 2) sont particulièrement discutables, car il y a un vin rouge alcoolisé qui est fermenté jusqu'à une faible teneur en sucre et qui, par suite du manque de douceur, n'a pas le caractère des vins de Porto commerciaux ; il représente peut-être un vin de base non encore dosé ; comme «vin de Porto» le produit ne

satisfait pas, par son degré en alcool, aux prescriptions légales portugaises. Dans ce groupe également il y a dans les analyses de deux échantillons (no. 12 et 20) un rapport anormal du fructose au glucose, rapport qui vu la teneur en extrait qui est en même temps extraordinairement élevée (en particulier pour l'un de ces échantillons (no. 20), permet de conclure à la présence de geropigas ou de produits préparés avec des vins de base complètement fermentés et de fortes additions de geropigas ; la teneur en alcool du dernier échantillon est en outre sensiblement au-dessous de la limite légale au Portugal. Finalement un échantillon de ce groupe (no. 34) ne peut pas d'après sa teneur en acide exceptionnellement élevée et en particulier d'après sa teneur élevée en extrait et en extrait sans sucre, être déclaré comme véritable vin de Porto. Les autres résultats de recherches, qui pour quelques chiffres d'analyses se trouvent en dehors du cadre normal, peuvent cependant encore provenir de produits naturels, quoique pour quelques-uns de ces échantillons il n'y ait pas moyen d'écarter un certain soupçon.

D'après nos explications il résulte, que même les résultats d'analyses, que l'on obtient dans une analyse partielle, telle qu'elle s'effectue pour examiner rapidement les échantillons d'après les prescriptions de l'arrêté douanier vinicole lors du contrôle des vins de l'étranger, permettent de tirer des conclusions importantes en ce qui concerne l'authenticité ou la falsification d'un vin de dessert présenté comme «vin de Porto». Mais dans des cas douteux il est toujours utile de faire encore d'autres dosages pour la détermination et de compléter les analyses, en particulier par les dosages des cendres, de l'acide phosphorique et de la glycérine. Dans le tableau qui suit nous avons réuni les analyses développées de quelques vins de Porto, qui d'après nous étaient absolument authentiques, ainsi que vins de Porto falsifiés qui se trouvent dans le commerce local.

Résultats des analyses de vins de Porto authentiques du commerce intérieur

N.º	Designation d'origine	Poids spécifique à 15° C	Polarisation dans le tube de 2 dm.		Alcool		Extrait indirect: d'après Windisch	Acide total	Sucre interverti	Extrait sans sucre	Cendres	Acide phosphorique	Glycérine	Par calcul		En % de sucre interv.		D'après les renseignements ultérieurs ont été reconnus comme	
			avant	après	gr. em 100 cc.	Vol. em %								Fructose	Glucose	Fructose	Glucose		
			Inversion (Degrés à gauche)		gr. em 100 cc.														
1	Vieux vin de Porto	1.0136	4,08	4,20	15,11	19,04	9,44	0,375	7,73	1,71	0,218	—	0,51	4,15	3,60	54	46	—	
2	Vin de Porto-Douro	1.0139	4,14	4,20	15,27	19,24	9,57	0,405	7,94	1,63	0,180	0,018	0,62	4,20	3,75	53	47	—	
3	Vin de Porto	1.0176	6,22	6,19	15,43	19,44	10,58	0,485	8,54	2,04	0,328	0,026	0,60	5,10	3,45	60	40	—	
4	Vin de Porto	1.0088	4,13	4,15	16,15	20,35	8,53	0,450	6,56	1,97	0,236	0,020	0,59	3,75	2,80	57	43	—	
5	Vin de Porto-Douro	1.0135	5,63	5,61	15,83	19,95	9,65	0,390	7,66	1,99	0,227	0,020	—	4,60	3,05	60	40	—	
6	Vin de Porto	1.0136	4,68	4,76	15,59	19,65	9,60	0,465	7,68	1,92	0,197	0,024	0,61	4,30	3,40	56	44	—	
7	Vin de Porto	1.0135	5,21	5,23	17,19	21,66	10,09	0,405	8,00	2,00	0,281	0,022	0,60	4,60	3,40	57	43	—	
8	Vin de Porto	1.0143	4,10	4,08	14,95	18,84	9,57	0,453	7,66	1,91	0,256	0,027	0,68	4,10	3,55	53	47	—	
9	Vieux vin de Porto-Douro fin	1.0147	4,56	4,61	15,27	19,24	9,78	0,450	7,82	1,96	0,220	0,021	0,59	4,30	3,50	55	45	—	
10	Vin de Porto-Douro rouge	1.0059	3,72	3,72	14,87	18,74	7,37	0,450	5,22	2,15	0,258	0,020	0,60	3,10	2,10	56	44	—	
11	Vieux vin de Porto supérieur	1.0028	2,68	2,69	16,07	20,65	6,95	0,435	5,08	1,87	0,206	0,027	0,69	2,70	2,40	53	47	—	

Résultats des analyses de vins de Porto imités du commerce intérieur

1	Vin de Porto	1.0309	4,94	4,99	13,09	16,49	13,29	0,615	10,91	2,38	0,304	0,018	0,80	5,55	5,35	51	49	Vin grec
2	Vin de Porto	1.0320	4,43	4,44	12,58	15,85	13,39	0,555	10,47	2,22	0,384	0,015	0,64	5,29	5,25	50	50	«Porto Levant»
3	Vieux vin de Porto fin	1.0344	4,90	4,94	11,96	15,07	13,81	0,390	11,44	2,37	0,280	—	0,53	5,70	5,75	50	50	Vin grec
4	Vieux vin de Porto	1.0294	3,65	3,74	12,27	15,16	12,61	0,450	9,55	3,06	0,510	0,016	0,89	4,65	4,90	49	50	Vin grec
5	Vin de Porto	1.0308	4,72	4,66	13,28	16,74	13,31	0,525	10,97	2,34	0,266	0,032	0,50	5,50	5,45	50	50	Vin de Tarragone
6	Vin de Porto	1.0454	5,98	6,19	13,13	16,54	17,07	0,330	15,28	1,79	0,228	0,024	0,41	7,50	7,80	49	51	Vin de Tarragone
7	Vin de Porto	1.0230	4,16	4,15	12,81	16,11	11,13	0,385	8,40	2,75	0,326	0,030	0,60	4,40	4,05	52	48	Vin de Tarragone

Les résultats qui précèdent montrent tout d'abord que presque tous les résultats d'analyses pour l'alcool, l'extrait (y compris le sucre), l'acide total, l'extrait sans sucre et le rapport du fructose au glucose se trouvent à l'intérieur du cadre normal adopté. Ce n'est que pour deux échantillons (n.º 10 et 11) que la teneur en extrait total n'arrive pas à la limite inférieure.

Quant aux résultats de recherches pour les cendres, l'acide phosphorique et la glycérine, les valeurs des cendres et de l'acide phosphorique sont relativement basses, ce qui correspond à la faible teneur du vin de Porto véritable en acide et en extrait sans sucre. D'après notre expérience, la teneur normale des cendres est pour le vin de Porto d'environ 0,15-0,30 gr. par 100 cm.³

Des quantités de 0,35 gr. par 100 cm.³ sont certainement très anormales pour les cendres d'un vin de Porto. En ce qui concerne l'acide phosphorique, nous avons trouvé en moyenne pour le vin de Porto environ $\frac{1}{10}$ des cendres déterminées; cependant les valeurs normales de la teneur d'acide phosphorique se trouvent en des limites encore plus étroites que pour les cendres, attendu que pour une faible teneur en cendres l'acide phosphorique représente souvent plus de 10% des cendres, tandis que pour des quantités de cendres plus élevées l'acide phosphorique n'arrive généralement pas tout-à-fait à 10%. De façon normale les valeurs d'analyses pour l'acide phosphorique se trouvent entre 15 et 30 milligr. par 100 cm.³; des quantités plus élevées que 30 milligr. doivent être considérées comme suspectes, en particulier quand en même temps l'acide phosphorique représente plus de $\frac{1}{10}$ du total des cendres. Le faible pourcentage en acide phosphorique des cendres de vins de Porto peut se ramener principalement à la nature du sol des vignobles du Douro qui a déjà été mentionnée; ce sol est relativement pauvre en acide phosphorique.

La teneur en glycérine du vin de Porto est naturellement intermédiaire, car le vin qui sert de base dans la préparation usuelle du vin de Porto est alcoolisé immédiatement à fond après le cours de la fermentation principale. Comme limite normale pour la teneur en glycérine du véritable vin du Porto, il faut adopter environ 0,5-0,7 gr. par 100 cm.³ Des quantités plus faibles indiquent une fermentation insuffisante ou un vin complètement fermenté, qui est coupé avec des quantités relativement grandes de moût alcoolisé, préparation qui n'est pas usuelle au Douro. Dans le vin de Porto authentique il faut tout aussi peu s'attendre, d'après la méthode de préparation usuelle, à une teneur en glycérine particulièrement élevée, aussi quand l'on trouve beaucoup de glycérine, on peut soupçonner que le produit présenté comme «vin de Porto» est imité.

Il en résulte qu'en se basant sur la composition chimique pour l'appréciation de l'authenticité et de la non-falsification d'un vin de dessert présenté comme «vin de Porto», on peut employer presque toutes les données de l'analyse usuelle des vins doux. Mais on voit qu'en tenant compte de nos considérations sur la préparation et la composition normales du vin de Porto, on peut très bien, en se basant sur les données analytiques de la détermination d'un vin de dessert, décider si un vin de Porto est authentique ou non d'après la comparaison des résultats de recherches de divers échantillons prélevés

lors du contrôle du commerce intérieur. En se basant sur la composition chimique les produits ont été déclarés ne pas être du «vin de Porto» ou être du moins suspects, de ne pas être des vins de Porto véritables ou non coupés. Les déterminations qui ont été faites ensuite après un contrôle des registres de vin, etc., ont justifié dans tous les cas la déclaration de vins falsifiés ou suspects à l'extrême. Les valeurs remarquables des diverses analyses ont été indiquées en italique, tout comme précédemment dans les tableaux principaux. Pour l'instant nous n'allons pas parler davantage de notre manière de voir et nous n'allons pas en présenter les bases, afin de ne pas empiéter sur notre publication prochaine que nous avons l'intention de faire sur les substituts du véritable vin de Porto.

L'examen critique du vin de Porto

L'examen critique du vin de Porto doit se faire dans deux directions d'après les dispositions légales qui entrent en jeu ; il doit examiner : 1.^o l'authenticité du vin de dessert comme tel ; 2.^o l'authenticité et la pureté du produit comme «vin de Porto».

Il n'entre d'ailleurs pas dans le cadre de notre travail spécial d'examiner les nombreuses possibilités de l'imitation ou de la falsification des vins de dessert. Nous nous limitons donc ici à discuter les choses inadmissibles, qui ont été surtout reconnues par nous dans l'examen du vin de Porto lors de l'importation et de la circulation à l'intérieur du pays. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer spécialement dans nos explications sur la préparation du vin de Porto, les vins de Porto préparés de la manière ancienne et d'après les lois du pays d'origine dans le Douro correspondent, d'après notre manière de voir, aux exigences de la loi viticole allemande du 7 avril 1909. Les falsifications du vin de Porto qui, d'après notre expérience, doivent être observées en première ligne sont : l'adoucissement par le sucre, le coupage par l'eau sous forme de solution aqueuse sucrée et peut être aussi d'alcool fortement aqueux, ainsi que la coloration artificielle par les matières colorantes du goudron ou les baies de sureau. Les modes de traitements de cave qui viennent d'être cités, sont certainement inadmissibles d'après les §§ 5 et 4 de la loi viticole allemande et d'après les arrêtés d'exécution qui y correspondent, autant du moins qu'ils sont employés dans le ressort d'action de la loi viticole allemande. Pour juger de la capacité d'importation et de circulation des vins étrangers, il y a, en ce qui concerne le traitement de cave, les prescriptions en usage dans le pays d'origine et ceci d'après les arrêtés d'exécution du § 15 de la loi citée, en tant que ces arrêtés ne sont pas en contradiction avec les exceptions a) et b) de l'alinéa 2. D'après cela, en ce qui concerne la coloration des vins d'origine étrangère, ce sont les arrêtés d'exécution aux §§ 10, 16 de la loi viticole qui sont applicables ; suivant ces arrêtés les matières colorantes, à l'exception de petites quantités de caramel, ne peuvent pas être employées. Du reste ainsi que nous l'avons déjà indiqué plus haut, la coloration du vin par des matières colorantes du goudron ou par des baies de sureau est aussi illégal au Portugal.

En ce qui concerne l'adoucissement du vin de Porto par du sucre au pays d'origine, il est à remarquer qu'au Portugal, d'après l'article 55 du décret royal concernant le résumé de la loi du 18 septembre 1908 sur le commerce du vin et d'après les décrets du 1^{er} Octobre 1908¹ qui s'y rattachent, il est expressément défendu «d'employer dans la fabrication, préparation ou dans le traitement des vins ou des moûts de vins mélangés d'alcool le saccharose, le glucose technique ou une autre matière sucrée ne provenant pas de la grappe du raisin, que ce soit sous forme solide ou en solution».

En conséquence les conditions du § 3 de la loi vinicole allemande sur l'admissibilité du sucrage des vins d'origine portugaise ne sont nullement remplies; d'après les dispositions de la loi viticole allemande les vins de Porto préparés avec addition de sucre ne sont pas susceptibles d'être importés et d'être mis en circulation dans le commerce. Les coupages de vins de Porto par des additions d'eau sucrée sont d'autant moins admissibles. Par contre il semble douteux que des coupages de vins de Porto préparés avec de l'alcool fortement aqueux puissent être directement considérés comme des falsifications inadmissibles. Comme d'après HESSELINK la teneur en alcool de l'eau-de-vie employée pour l'alcoolisation est de 75-80) et d'après nos propres renseignements en moyenne d'environ 78 % en volume, comme l'alcool absolu ajouté à 100 parties en volume de vins de Porto est tout au plus de 15 parties en volume, l'accroissement de la teneur en eau du vin de Porto par l'alcoolisation usuel n'est que d'environ 5% en volume. Une dilution tellement faible pourra en général échapper à la recherche analytique.

Des coupages qui se présentent nettement dans les résultats d'analyses doivent donc se rattacher à l'emploi d'eau, d'eau sucrée ou d'un alcool renfermant beaucoup d'eau dont l'emploi ne semble pas complètement exclu, car, d'après ce que nous savons, les lois portugaises, au contraire de la loi vinicole allemande, ne renferment pas de prescriptions sur la teneur minima en alcool de l'eau-de-vie employée pour l'alcoolisation du vin. D'après cela il faudra être très prudent dans l'appréciation de coupages observés pour les vins de Porto et — (au cas où il n'y a pas moyen de prouver en même temps une addition de sucre) — il ne faudra condamner un vin, que quand les chiffres d'analyses qui entrent en jeu auraient été considérablement au-dessous des valeurs normales. Finalement nous considérons les moûts de vins (Geropigas), non fermentés ou à peine fermentés, tout simplement comme des imitations de vins². Les produits, obtenus par des coupages de vins verts complètement fermentés avec des Geropigas, doivent être considérés, d'après notre manière de voir, comme des produits falsifiés et comme des imitations de peu de valeur de vins de Porto véritables; pour l'appréciation de ces produits il faudra dans certains cas considérer les décisions de la loi sur les substances alimentaires.

D'après nous, les falsifications qui ont lieu dans le commerce allemand du vin de Porto à l'intérieur du pays consistent presque exclusivement à

¹ GÜNTHER, *Legislation de l'étranger sur le commerce du vin*, Berlin, 1910, page 154.

² Inutile de répéter que cette manière de voir basée sur des renseignements incomplets est tout-à-fait erronée (N. de la Réd.).

donner des vins de dessert d'autre origine pour du vin de Porto naturel, à couper le vin de Porto naturel avec d'autres vins et à faire circuler de tels produits sous des dénominations inadmissibles. Le vin de dessert désigné sous le nom de «vin de Porto» a parmi les produits étrangers une situation particulière en ce qui concerne les exigences de l'authenticité parfaite, situation qu'il partage avec quelques autres vins (Madère, Tokai)¹. D'après les dispositions du traité commercial et maritime du 30 Novembre 1908² entre l'Allemagne et le Portugal «les noms Porto (Oporto, vin de Porto ou dénominations analogues) doivent être considérés comme désignations d'origine, dans le sens strict, des vins produits dans le district portugais du Douro et ceci pour le commerce allemand intérieur. Donc pour le commerce intérieur de l'empire la vente de vins, qui ne sont pas des produits du district portugais en question, n'est pas permise sous le nom de Porto (Oporto, vin de Porto ou dénominations analogues) et elle doit être poursuivie d'après la loi». D'après cela les noms de vins cités ne sont permis que pour les produits du district viticole du Douro véritables et non coupés avec d'autres vins; ils servent de désignation d'origine dans le sens des prescriptions de la loi allemande qui entre en jeu. D'après les dispositions légales portugaises qui ont déjà été mentionnées, on ne peut pas considérer comme vins de Porto véritables les produits du district du Douro qui renferment moins de 16,5% en volume d'alcool. De plus, d'après le § 6 de la loi viticole du 7 avril 1909 les désignations géographiques (désignations d'origine) ne doivent s'employer dans le commerce du vin que pour caractériser la provenance. En dehors des noms Porto et Oporto, qui même sans les articles du traité de commerce allemand-portugais seraient soumis aux décisions du § 6 en qualité de désignations géographiques, les dénominations «vins de Porto et compositions analogues» ne doivent être employées que comme indications de provenance dans la désignation des vins du commerce intérieur; ici les dispositions du § 7 de la loi viticole qui concerne la désignation avec des noms géographiques (d'origine) pour des produits coupés ne peuvent pas être appliquées. — Il n'est donc pas permis de donner, suivant d'anciennes habitudes, le nom de vin de Porto à des vins espagnols, grecs, californiens ou du Cap ayant l'apparence de vins de Porto ou à des coupages de vins de Porto véritables avec les divers vins énumérés.

De même les étiquettes qui donnent simultanément la véritable indication d'origine, telles que «vin de Porto de Lisbonne», «Porto de Tarragone», «vin de Porto grec», etc., doivent être en somme considérées comme inadmissibles³.

¹ Pour le Madère comme pour la note 2; pour le Tokai d'après l'addition du 25 janvier 1905 au traité commercial et douanier du 6 décembre 1891 entre l'Empire allemand et l'Autriche-Hongrie; GÜNTHER, *Legislation de Pétranger sur le commerce du vin*, Berlin, 1910, page 145.

² GÜNTHER, au même endroit, page 156.

³ Compar. la décision du tribunal suprême de Bavière sur la non-admissibilité de la désignation viticole «Málaga Grec», *Revue viticole allemande*, 1911, n.° 82; ainsi que l'opinion du chancelier de l'empire en ce qui concerne le caractère illégal de la dénomination de vin «Bourgoigne allemand». — Lois et arrêtés concernant les substances d'alimentation

Quant à l'emploi des noms de vins cités dans le traité de commerce, emploi qui a lieu en indiquant principalement le caractère, l'espèce, la ressemblance, etc., du vin de dessert, tandis que la provenance est nettement exprimée dans la désignation, il est aussi, d'après notre manière de voir, inadmissible dans le strict sens des mots des décisions ministérielles. Dans des désignations telles que «vin de Tarragone à caractère de vin de Porto», «Malvoisie grec, vin de dessert genre Porto», «vin doux de Californie genre Porto», etc., le mot vin de Porto n'est pas employé, il est vrai, comme fausse désignation d'origine, mais pour indiquer le caractère, la ressemblance ou la nature du vin, tandis que d'après le sens strict du § 6 il ne peut servir que pour caractériser la provenance¹. Une autre conception de ces prescriptions légales, dont l'interprétation exacte est laissée aux tribunaux réguliers, devrait logiquement faire que, d'après les prescriptions de la loi viticole, il serait permis de donner à un vin du Palatinat la désignation de «caractère de Rudesheim» ou à un vin de la Haute Moselle la désignation «espèce de Bernkastel», ce qui d'après nous ne concorde guère avec les intentions de la loi viticole. Il est hors de doute que des compositions telles que «Portglut», «Portogrec» et autres semblables ne sont pas admissibles pour des vins de Porto non authentiques ou pour des coupages des véritables vins de Porto.

En ce qui concerne la pureté du vin de Porto il faut finalement remarquer que des désignations telles que «vin naturel» et autres semblables ne peuvent pas être acceptées d'après les idées allemandes et ceci à cause de l'alcool qui est toujours ajouté au vin de Porto et même au «Vintage — Portwine».

Quoiqu'il faille convenir, que les prescriptions de désignations pour ce qui concerne l'emploi du mot «vin de Porto» soient très rigoureuses, il faut cependant considérer que le vin de Porto véritable occupe parmi les vins de dessert une position spéciale et ceci par suite de sa préparation et du caractère particulier qui en découle; en tout cas les prescriptions de désignations qui existent pour le vin de Porto sont absolument dans l'intérêt de la clarté générale exigée pour la désignation des substances d'alimentation et de jouissance.

Résumé des principaux résultats

1. *Préparation.* Le vin de Porto est un vin de dessert portugais préparé exclusivement d'après d'anciennes méthodes dans le district viticole du Douro. Les opérations principales de ce mode spécial de fabrication consistent à abandonner à la fermentation violente les grappes fraîches de raisins avec toutes leurs parties et à empêcher la fermentation ultérieure du vin, qui découle, par une addition d'alcool. Les vins de base ainsi obtenus, qui renferment encore

et de jouissance, 1912, 4, 201; *Revue viticole allemande*, 1912, n.º 18; *Revue des distillateurs allemands*, 1912, n.º 291, 30.

¹ Compar. à cet égard la réponse du chancelier de l'empire à une demande de l'Association des négociants en vins de Dresde sur l'admissibilité de désignations additionnelles telles que «espèce de vin de Porto», «caractère de vin de Porto» et autres. — *Revue viticole allemande*, 1912, n.º 48.

des quantités sensibles de sucre, sont ensuite, au bout d'un court repos, amenés dans les magasins de vins de Porto où ils subissent une «éducation» spéciale pour devenir le vin do Porto commercial ; pour ce but on les rend doux par des additions de vins de dessert aromatiques (riches en sucre) et de Geopiga et on les traite aussi à d'autres mélanges d'alcool. Ce n'est que dans les années spécialement bonnes (*vintage*) que l'on n'effectue pas l'adoucissement.

2. *Composition.* Les vins de Porto possèdent une composition chimique spéciale qui est basée sur leur mode de préparation particulier et qui est uniforme dans de certaines limites, ce qui dans bien des cas permet de les distinguer des vins de dessert d'autre origine. De façon normale, la teneur en alcool du vin de Porto importé en Allemagne varie entre 14,5 et 17,5 gr. par 100 ccm., ce qui correspond à env ron 18-22% en volume ; la teneur en extrait (y compris le sucre) varie entre 8 et 11,5 gr., celle en acide total varie entre 0,3 et 0,5 gr., celle en extrait sans sucre varie entre 1,5 et 2,5 gr.) celle en cendres varie entre 0,15 et 0,3 gr., celle en glycérine entre 0,5 et 0,7 et celle en acide phosphorique entre 15 et 30 milligr. par 100 ccm. De plus il est spécialement caractéristique que dans le sucre total le fructose surpasse en général fortement le glucose.

On n'a pas pu fixer avec certitude une différence analytique d'après les principes constituants entre le vin de Porto rouge et le vin de Porto blanc.

3. *Examen critique du vin de Porto:* Les noms de Oporto, Porto, vin de Porto et dénominations analogues ne peuvent être employés que pour la désignation des vins de Porto du Douro authentiques et non coupés avec d'autres vins et ceci d'après les dispositions du traité commercial et maritime entre l'Allemagne et le Portugal et d'après les prescriptions de la loi allemande sur le commerce des vins dans l'empire.

Unidade da chimica

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

(1881)

A divisão da chimica em *mineral* (ou inorganica) e *organica* vem já do seculo xvii. Fundamentada de diversos modos e considerada umas vezes como natural, outras como somente commoda para o estudo, esta distincção tem sido conservada até hoje.

NICOLAU LEMERY, o celebre chimico francez que, abandonando a linguaem enygmatica e obscura na exposição dos factos da chimica, iniciou o ensino positivo d'esta sciencia, foi o primeiro, segundo parece, que no seu celebre *Cours de chimie*, publicado em 1675, apresentou a divisão dos corpos em mi-

neraes, vegetaes e animaes, conforme tinham a origem no reino mineral, vegetal e animal, e estabeleceu assim a differença que motivou a divisão da chimica em organica e inorganica.

Já então BECHER e seu commentador STAHL entendiam que não era racional a separação do estudo chimico das substancias só pela origem e pretendiam achar differenças de composição nos corpos que provinham dos diversos reinos da natureza. Assim o primeiro, suppondo que os elementos eram os mesmos nos diversos reinos, justificava a divisão pela complicação maior dos compostos organicos comparados com os mineraes; e STAHL, pelo contrario, pensava que a razão da distincção estava na diversa qualidade dos elementos, e, na linguagem do seu tempo, dizia que nos mineraes predominava o principio terroso e nos vegetaes e animaes o aquoso e combustivel.

LAVOISIER, o chimico de nome immortal, que lançou as bases da chimica moderna, adoptou a divisão dos compostos estabelecida por LEMERY; mas tendo introduzido na sciencia a verdadeira noção de corpo simples ou *elemento*, e estabelecido os principios da analyse das substancias organicas, com o fim de reconhecer os elementos de que ellas eram formadas, exprime as differenças das diversas substancias de uma maneira mais clara e rigorosa: «Os principios verdadeiramente constitutivos dos vegetaes, dizia elle, são tres — carbono, hydrogenio e oxygenio; os animaes tem além d'estes o azoto e algumas vezes o enxofre e o phosphoro. Nos compostos mineraes oxygenados a parte combinada com o oxygenio é simples, na maioria dos casos; nos vegetaes e animaes é sempre composta, n'aquelles, mais commummente, de hydrogenio e carbono; n'estes de hydrogenio, carbono, azoto e algumas vezes enxofre e phosphoro.»

Emfim deu-se tambem a supposta differença de forças e leis a que está sujeita a materia organica e inorganica como sufficiente para justificar a separação da chimica em duas secções, affirmando-se que era a vida uma força especial que determinava os phenomenos chimicos que se passam nos seres vivos; que essa força actuava segundo leis essencialmente distinctas das que regulam os movimentos da materia bruta; e que era sómente por intervenção d'ella que se formavam á custa dos elementos as materias organicas, notav'is pela sua instabilidade. O contrario succede com as materias inorganicas, que podem ser obtidas pelo exercicio regular das forças que produzem ou determinam phenomenos chimicos, e reproduzidas artificialmente.

A origem, a composição, e as forças e leis que presidem á formação dos compostos mineraes e organicos, taes são as razões em que se tem querido basear a divisão da chimica em mineral e organica. E' facil, porém, de ver que nenhuma d'ellas é sufficiente.

*
* *

A diversidade de origem não pode servir de fundamento a uma divisão chimica dos compostos.

Com effeito a chimica tem por objecto estudar as transformações dos corpos e as leis a que ellas obedecem, perscrutar, por assim dizer, o passado

e o futuro dos corpos, indagando as relações de cada um d'elles com aquelles de que provém e com aquelles em que se pôde transformar. E assim é indifferente á chimica a origem de um composto. Estudar os corpos que constituem os materiaes dos seres vivos e as transformações que lá se operam cabe ao dominio da *chimica physiologica*; mas esta sciencia que, consoante as substancias de que se occupa, assim se divide em *phyto-chimica* ou *chimica vegetal* e *zoo-chimica* ou *chimica animal*, é uma sciencia applicada, como a chimica agricola, a chimica pharmaceutica, a chimica tecnologica, etc. Na base de todas estas sciencias, e como fundamento de todas ellas, está a chimica pura, que abstrahê da origem dos compostos.

Mas, ainda que assim não fosse, nem por isso a divisão se podia fazer. Com effeito, muitos principios mineraes se encontram na trama dos tecidos dos seres vivos.

Nos vegetaes entra sempre a agua em quantidades variaveis, formando para alguns d'elles $\frac{8}{10}$ do seu peso. D'elles fazem parte constantemente, além d'outros elementos, o potassio, o calcio, o magnesio, o ferro, o phosphoro e o enxofre, que se encontram nas cinzas. Dos orgãos e tecidos dos animaes fazem parte saes mineraes, como o chloreto de sodio, o phosphato de calcio, o carbonato de calcio e outros, o gaz carbonico e a agua, a qual forma os $\frac{2}{3}$ do peso do corpo humano, segundo os calculos feitos.

Estes simples factos revelam a impossibilidade de estabelecer uma divisão natural dos corpos em mineraes e organicos.

Não sendo a origem sufficiente para traçar a divisão das duas chimicas, procuraram al uns justifical-a, como pretendia BECHER, pela diversa complicaçào dos compostos.

BERZELIO e LIEBIG, que definia a chimica orgânica a *chimica dos radicaes compostos*, são d'este numero. Não entramos detidamente na apreciação das opiniões d'estes chimicos tão illustres, não só porque ellas reflectem o estado ainda pouco adiantado da sciencia do seu tempo, como porque as suas definições se baseam sobre as hypotheses particulares ácerca da constituição dos compostos chimicos. Basta, porém, que digamos que havia em todas estas tentativas o sentimento de que os compostos organicos tinham uma composição mais complexa que os mineraes.

Os processos de *analyse immediata* dos corpos organicos, os quaes permittiam d'um composto d'essa ordem separar, sem os decompor, os principios chimicamente definidos que o compunham, tinham sido indicados de um modo geral por CHEVREUL em 1813, depois de seus interessantes estudos sobre as gorduras: e os methodos de analyse elementar organica, já indicados por LAVOISIER, tinham sido successivamente aperfeiçoados por GAY-LUSSAC, THENARD, BERZELIO e LIEBIG. Dotados de meios já sufficientes de estudo, os chimicos conseguiram analysar e caracterisar um grande numero de principios immediatos extrahidos dos seres vivos ou derivados d'esses, e BERZELIO tinha ensina.o o modo de representar a composição dos compostos por *formulas* simples e abreviadas, por meio dos symbolos que representavam os elementos e o seu respectivo equivalente.

D'este modo não lhes foi difficil reconhecer que nas formulas dos compostos organicos se acumulam em numero consideravel os equivalentes de carbono, oxygenio e hydrogenio.

Sem entrarmos na exposição dos motivos d'esta complicação, que depende da natureza dos elementos, basta dizer que na chimica mineral se consideram compostos comparaveis sob o ponto de vista da complicação aos compostos de carbono — são os silicatos naturaes, que constituem um grande numero de rochas da crusta do globo. Acrescentemos ainda que chimicos illustres, como FRIEDEL, LADENBURG e CRAFTS tentaram com resultado applicar os methodos usados na chimica organica á preparação dos compostos de silicio, e tem conseguido assim obter corpos compostos de silicio, em que este elemento faz o papel do carbono.

Assim o silicio póde accumular-se nos compostos, como o carbono.

Em uma palavra, a analogia do carbono e silicio, que se revela em muitos pontos da historia d'estes dous corpos, indica-nos que não podemos attribuir ao carbono exclusivamente a propriedade de se condensar nos respectivos compostos.

Invocou-se tambem para justificar a divisão das duas chimicas a pretendida differença de forças e leis que regulam as metamorphoses da materia na natureza organica e inorganica. Admittia-se essa diversidade de forças e leis, porque era possivel fazer a synthese dos compostos mineraes, ao passo que se julgava impossivel formar os compostos que se encontram nos seres vivos partindo dos elementos, e pondo em jogo as affinidades chimicas. Nos compostos inorganicos procedia-se por analyse e por synthese, e verificava-se por esta a exactidão d'aquella; na chimica organica, pelo contrario, eram quasi exclusivamente empregados os processos analyticos; os syntheticos apresentavam taes difficuldades, que se tinha como impossivel a reproducção artificial dos principios immediatos por meio dos elementos. E' por isso que BERZELIO dizia que «na natureza viva os elementos parecem obedecer a leis inteiramente diversas, d'aquellas a que obedecem na natureza inorganica», e que GERHARDT declarava em 1844: «Duas ordens de phenomenos se passam nos seres vivos: uns aos quaes se assigna a força vital como causa primeira, outros puramente chimicos: no ser vivo estas duas forças equilibram-se, não podem actuar no mesmo sentido e constituem evidentemente forças contrarias.» Em outro logar dizia: «O chimico faz exactamente o contrario da natureza viva; queima, destróe, opéra por analyse; a força vital só opéra por synthese, reconstruindo o edificio desmoronado pelas forças chimicas.» Definia-se portanto a chimica organica como «a chimica dos compostos que eram formados sob a influencia da vida». E como d'estes principios immediatos, materiaes chimicos dos órgãos dos seres vivos, se derivavam muitos outros analogos ou identicos, por metamorphoses por meio dos reagentes, accrescentou-se áquella definição — «e das substancias que podem derivar-se d'elles por transformações chimicas.» Assim parecia estar traçada a linha divisoria entre a chimica mineral e organica.

Toda a importancia de uma tal opinião desapareceria se se demons-

trasse que as *syntheses* eram possíveis em química orgânica, e que, portanto, nenhuma necessidade havia de invocar forças novas. Antes de 1860 era impossível, porém, dar tal demonstração. Tinham-se feito algumas *syntheses* orgânicas, como a da uréia, pela transformação do cianato de amoníaco, realizada por WÖHLER em 1828, e a do ácido acético em 1845, devida a KOLBE e MELSSENS; mas estes exemplos eram tão poucos que a maior parte dos químicos julgavam que «elles não podiam dar auctoridade para asseverar que seria possível um dia constituir os compostos orgânicos por meio dos elementos». É o que faziam sentir BERZELIUS, o sr. VISCONDE DE VILLA-MAIOR, nas suas *Lições de química geral* (1852) e muitos outros químicos eminentes. Mas diz com muita razão o sr. BERTHELOT: «No estudo das sciencias e sobre tudo nas que tocam nas origens, é preciso abster-nos igualmente tanto de afirmações temerarias, como de declarações prematuras de impotencia; é preciso não restringir *à priori* o alcance dos conhecimentos futuros no circulo estreito dos conhecimentos actuaes; e sobre tudo não estabelecer limites absolutos que nada mais exprimem do que a nossa ignorancia presente. Quantas vezes estes limites tem sido derribados e ultrapassados!»

Foi o que aconteceu no caso que nos occupa. O illustre químico, cujas palavras acabamos de citar, foi quem dotou a sciencia com os methodos geraes de *synthese* dos compostos orgânicos, methodos pela primeira vez expostos n'uma obra classica.

Sem nos demorarmos sobre este ponto, basta dizer que se tem conseguido, por meio d'esses methodos, reproduzir um grande numero de principios naturaes e outros muitos que lhe são analogos. E a *synthese* tão importante de toda uma classe dos compostos naturaes fixos, os principios gordos, faz-nos esperar que se conseguirá tambem a das duas outras classes de principios, os hydrocarbonados e os azotados, *synthese* que está apenas esboçada.¹

Póde, portanto, dizer-se que a química orgânica assenta sobre as mesmas bases que a inorgânica: em ambas a *synthese* e a *analyse* operam com as mesmas forças e os mesmos elementos; as affinidades químicas, a electricidade, a luz, etc., bastam para compôr os principios immediatos dos seres vivos e das substancias analogas. Não ha, portanto, por esta razão, motivo para conservar a separação das duas químicas.

Poderá estabelecer-se a diversidade de elementos, como pensava STAHL? Assim pareceu por muito tempo. São de BUFFON as seguintes palavras: «Existe uma materia orgânica animada, universalmente espalhada em todas as substancias vegetaes, que serve igualmente para sua nutrição, desenvolvimento e reproducção.» Os resultados da *analyse* orgânica vieram desfazer este erro, mostrando que os seres vivos não eram constituídos por uma materia propria, distincta da dos mineraes, mas que os mesmos elementos en-

¹ Isto escrevia-se em 1881. Hoje a sciencia já progrediu muito, depois da obra *synthetica* de EM. FISCHER e seus discipulos sobre assucares e albuminoides.

travam n'uns e n'outros. Verdade é, que ha um elemento que entra em grande numero de compostos organicos, e portanto é o mais caracteristico d'elles : é o carbono. Por isso diziam GERHARDT e LAURENT : «A chimica organica é a chimica do carbono.» Mas definiu-a assim é fazer entrar n'ella corpos, cujo estudo estava consagrado na chimica inorganica, e de cuja origem mineral ninguém duvida : taes são o anhydrido carbonico, o oxydo de carbono, o gaz phosphogenio ou acido chloroxycarbonico, o sulfureto de carbono, o hydrogenio protocarbonado, o chlorureto de carbono, etc. Além d'isto encontram-se nos seres vivos saes mineraes, como tivemos já occasião de dizer.

*

* *

Em resumo e conclusão : não ha differença radical entre as substancias mineraes e os compostos organicos, nem nos elementos, nem nas forças e leis, nem no numero e modo de agrupamento dos elementos. Por isso a divisão da chimica em organica e inorganica só pôde ser artificial e feita para commodidade do estudo. Sob este ponto de vista podemos pôr-lhe os limites onde nos parecer mais commodo.

O mais natural é abranger na chimica organica todos os compostos de carbono, como faziam GERHARDT e LAURENT, porque então ficam comprehendidos n'ella os compostos que até aqui lhe pertenciam. Ao que hoje se chama *chimica organica* cabe mais propriamente o nome de *chimica dos compostos de carbono*, compostos que são tão numerosos e importantes, que o seu estudo constitue um vasto ramo de saber.

A chimica organica, assim considerada, tem uma base independente. Partindo dos elementos outr'ora chamados organogenicos (o carbono, oxygenio, hydrogenio e o azoto, com elles reconstitue uma immensidade de compostos binarios, ternarios, etc., uns, e é a maior parte, analogos aos que se encontram nos seres vivos; outros identicos.

A formação e o exame dos primeiros, posto que estranhos aos órgãos dos seres organisados, tem comtudo importancia; sem elles o edificio da sciencia seria incompleto. Com effeito, os principios naturaes são termos isolados de series geraes extremamente extensas, e cujo conhecimento completo seria quasi impossivel sem o estudo dos principios artificiaes. Tanto os principios naturaes como os artificiaes são élos da mesma cadeia, ligados pelas mesmas leis; é o estudo de uns e de outros que tem dado á chimica organica, no decurso dos quarenta ultimos annos, os methodos, o plano, as classificações.

A *physiologia*, que em outro tempo prestára soccorros á chimica, vae hoje pedir-lhe os dados para a resolução de seus importantes problemas. É o químico que, formando no laboratorio os compostos que se encontram nos seres vivos, descobrindo as leis de suas metamorphoses e a sua natureza, revela ao physiologista o mecanismo provavel da formação e metamorphose d'esses compostos no seio dos organismos. Eis porque tem tão subida importancia no estudo d'estes compostos de carbono.

Secção de minas

Mez de Setembro

I — Editos de descobridor legal

Cobre. — Sociedade das Minas do Vale do Vouga, Mina da Lomba da Fonte da Serra, freg. de Talhadas, conc. do Séver do Vouga, dist. de Aveiro. 1 de Setembro.

Cobre e chumbo. — A mesma. Mina de Pôrto de Vilarinho, freg. de Talhadas, conc. de Séver do Vouga, dist. de Aveiro. 2 de Setembro.

Estanho. — Francisco Lobo de Vasconcellos. Mina dos Limpos, freg. de S. Pedro, conc. de Celorico da Beira, dist. da Guarda. 3 de Setembro.

Ferro. — Henry Burnay & C.^a Mina de Alamo, freg. de Sobral da Adiça, conc. de Moura, dist. de Beja. 26 de setembro.

Uranio. — Henry Burnay & C.^a Mina da Quinta da Boa Vista, freg. de Abrunhosa a-Velha, conc. de Mangualde, dist. de Vizeu. 9 de Setembro.

II — Concessões de propriedade

Cobre. — Francisco Manuel Valente. Mina Aparis, freg. e conc. de Barrancos, dist. de Beja. 27 de Setembro.

Ouro. — Julio Cesar da Fonseca Araujo. Minas Pedra de Luz e Tombeirais (Serra Amarela), ambas na freg. da Trindade, conc. de Vila Flor, dist. de Bragança. 25 de Setembro

Uranio. — José Alvares de Almeida. Mina Coito da Casa Nova, freg. de Sant'Anna, conc. e dist. da Guarda. 29 de Setembro.

James Francis Shearer. Mina Golifar, freg. de Maçainhas, conc. e dist. da Guarda, 29 de Setembro.

Artur Rust. Mina «Vinhaça», freg. de Fiães, conc. de Trancoso, dist. da Guarda. 29 de Setembro.

Volframio. — Sociéte Civile d'Etudes de Tous Gisements Miniers. Minas do Campo Longo, freg. de Vila Verde, conc. de Alijó, e da Cevadilha, freg. de Borbela, conc. e dist. de Vila Rial. 27 de Setembro.

A mesma. Minas de Figueiredo e do Sufal, ambas na freg. de Moreira de Rei, conc. de Trancoso, dist. da Guarda. 30 de Setembro.

III — Transferencia de propriedade

Aguas minero-medicinaes. — De D. Maria da Piedade Caetano Alvares Pereira de Melo para D. Maria José Adelaide Caetano Alvares Pereira de Melo. Alcaçarias do Duque, freg. de S. João da Praça, conc. e dist. de Lisboa. 24 de Setembro.

Volframio. — Compagnie Minière du Tungstène para Gustave Thomás. Minas de Adoria, Rio Mau e Montado da Adoria, todas na freg. de Cerva, conc. de Ribeira de Pena, dist. de Vila Real. 24 de Setembro.

IV — Declarações da perda da concessão

Arsénio (pyrites arsenicaes). — Societé de la Mine de Gouveia. Mina da Herdade de Gouveia de Baixo, freg. de Safira, concelho de Montemor-o-Novo, dist. de Evora. 25 de Setembro.

Cobre. — Henrique Avelino da Costa. Minas da Courela do Conde e da Herdade de Safira, ambas na freguezia de Safira, conc. de Montemor-o-Novo, dist. de Evora. 4 de Setembro.

Dundas Wiborg & C. Mina da Courelinha, freg. de Safira, conc. de Montemor-o-Novo, dist. de Evora. 25 de Setembro.

Ferro. — Baldwins, Limited. Minas da Serra dos Monges n.º 1 e 2, freg. de S. Tiago do Escoural, conc. de Montemor-o-Novo, dist. de Evora. 4 de Setembro.

Secção de patentes

Patentes de invenção, solicitadas em Portugal, em Setembro de 1913, referentes a indústrias químicas ¹

N.º 8:915.

Manuel da Cruz Costa, residente em S. Brás de Alportel, para:
«Um processo de fabricação duma pólvora de minas, pedreiras e agricultura».

1.ª É uma pólvora física ordinária constituída pela mistura íntima de cloreto de potassa, alumínio e sébo;

2.ª Esta polvora denomina-se «Pólvora Cruz Costa».

Diário do Governo N.º 259 — 15 de Outubro de 1913².

N.º 8:919.

Charles Herendeen, fabricante, residente em Chicago, Estados Unidos da América, para: «Uma máquina para o tratamento aperfeiçoado da farinha».

¹ Esta lista foi fornecida pelo agente oficial de patentes: J. A. da Cunha Ferreira — Rua do Comercio, 178, 1.ª, Lisboa.

² Destas datas começa a contar-se o prazo de 3 mezes para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicado pela concessão destas patentes.

«1.ª Uma máquina para submeter a farinha a um tratamento, a combinação com um meio apropriado para suspender, temporariamente, na atmosfera, a farinha, completamente pulverizada, meios para introduzir um corrente de vapor pelas partículas descendentes, e meios para as aquecer imediatamente depois e aplicar-lhes pressão.

Seguem mais 15 reivindicações com pormenores do processo.

Diário do Governo N.º 244 — 18 de Outubro de 1913².

N.º 8:921.

Dr. Gustav von Rigler, lente, residente em Kolozsvár, Mikó-utcal, Hungria, para: «Leite artificial, o processo e a instalação para o seu fabrico».

«1.ª Leite artificial, composto de substâncias gordas emulsionadas num líquido que contém gluten dissolvido, respectivamente macerado e de quantidades convenientes de sais anorgânicos que entram na composição do leite natural, assim como de açúcar ou doutra substância sacarosa.

Seguem mais 5 reivindicações com detalhes do processo.

Diário do Governo N.º 244 — 18 de Outubro de 1913².

N.º 8:927.

Joseph Theodor Szek, engenheiro, residente em Bruxelas, para: «Processo para fabricar caucho endurecido armado».

«Processo para fabricar caucho endurecido armado, no qual o caucho é espalhado sobre um tecido antes da vulcanização, caracterizada pelo facto do tecido ser primeiramente impregnado duma dissolução de asfalto vulcanizado num dissolvente apropriado, á qual se podem juntar ingredientes, tais como alcatrão, pez, etc., e ser depois polvilhado — antes da eliminação completa do dissolvente por evaporação — com quartzite tinamente pulverizada, talco ou outra matéria; do caucho ser em seguida aplicado sobre tudo isto, e de finalmente, se vulcanizar o conjunto».

Diário do Governo N.º 250 — 25 de Outubro de 1913².

N.º 8:936.

Jan Szczepanik, engenheiro, e **Franz Habrich**, architecto, residentes em Dresden, Alemanha, para: «Processo para a produção de camadas branqueadoras para a fotografia de muitas côres, as quais estão já sensibilizadas ou serão sensibilizadas antes do uso».

«1.ª Um processo para a produção de camadas branqueadoras já sensibilizadas para a fotografia a côres, caracterizado em que se aplica sobre um

fundo como : papel, películas, vidro, massas de pó tingido (sólidamente) com substâncias corantes branqueadoras, vermelho, amarelo e azul, com ou sem uma camada intermediária e com ou sem uma liga que possa também ser tingida sólidamente e eventualmente sensibilizada».

Seguem mais 9 reivindicações com variantes do processo.

Diário do Governo N.º 259 — 5 de Novembro de 1913².

Patentes de invenção concedidas em Portugal, em Setembro de 1913, referentes a indústrias químicas

N.º 8:766, em 6 de Setembro de 1913, ao Dr. **Heinrich Im-mendorff** e Dr. **Hubert Kappen**, residentes em Jena, Alemanha, para: «Processo para fabricar com cyanamida, uma mistura de urea e de dicyandiamida, rica em dicyandiamida.

Vêja *Revista de Química Pura e Applicada*, 9.º anno, N.º 5, Pag. 184.

N.º 8:773, em 20 de Setembro de 1913, á **Aktien-Gesellschaft für Stickstoffdünger**, Dr. **Constantin Kraus**, com séde em Coln-Braunsfeld, e ao Dr. **Hubert Kappen** residente em Jena, Alemanha, para: «Processo para a separação de cal cyanamidocarbónica, de dissoluções de cyanamida de calcio».

Idem.

Diário do Governo N.º 249, de 24 de Outubro de 1913².

Bibliographia

M. PLANCK — **Leçons de Thermodynamique**, ouvrage traduit de l'allemand par R. CHEVASUS, Paris. 1913, Librairie scientifique A. Hermann & fils, Prix 12 fr.

O illustre prof. de Física da Universidade de Berlim redigiu o

² D'esta data começa a contar-se o prazo de 3 mezes para a interposição de recurso para o Tribunal do Commercio de Lisboa de quem se julgue prejudicado pela concessão d'estas patentes.

seu livro com modestas intenções de facilitar o estudo da Termodinamica, juntando em um volume os seus principaes trabalhos sobre o assumpto. Nas tres edições que teve o livro na lingua allemã o Dr. Planck introduziu successivamente todas as conclusões dos estudos mais recentes, de maneira que ficou sempre ao corrente dos ultimos progressos, devidos entre outros ao theorema de Nernst. Sobre este theorema e sobre a hypothese dos «quanta» de que elle é o autor, o professor Planck fez uma conferencia na Sociedade Quimica de Berlim, e esta conferencia está reproduzida na edição franceza.

A exposição está dividida em quatro partes correspondentes aos seguintes capitulos: Experiencias fundamentaes e definições. O primeiro principio da theoria da calor. O segundo principio. Aplicações a diferentes estados especiaes de equilibrio. — G. C.

H. BOUSSE — *Cours de Thermodynamique*. 2 volumes, Paris. Delagrave. Prix 34 fr.

O autor pode-se chamar um inovador no que se refere á pedagogia scientifica pelos tratados originaes de que enriqueceu a literatura positiva. Este curso de termodinamica aparece agora em segunda edição completamente refundida e extraordinariamente ampliada. O primeiro volume contem os conhecimentos necessarios ao estudo das maquinas termicas e da quimica; o segundo trata das aplicações dos principios da termodinamica ás maquinas termicas e expõe as leis geraes que são o fundamento da chimica moderna. O trabalho do professor BOUSSE afasta-se muito e vantajosamente, seja pelo conteudo, seja pela distribuição, dos tratados classicos.

A exposição clara, concisa e a elegancia das demonstrações tornam interessante a obra tanto para o estudo como para a consulta. — G. C.

PECHEUX — *Détermination des poids atomiques et des poids moléculaires*. Paris. Delagrave. Prix 5 fr. 50.

O volume de 72 paginas é a reproducção da these de doutorado do Autor. Em tres capitulos estão expostos os metodos quimicos e fisico-quimicos empregados para a determinação dos pesos atomicos e moleculares. Abundantes exemplos de determi-

nações escolhidos entre os mais recentes e melhores servem para completar a exposição.

Digno de particular menção é o capitulo sobre a determinação dos pesos moleculares e atomicos absolutos pela theoria cinetica e por os movimentos brownianos. — G. C.

Variedades

A soda artificial. *LEBLANC, um martyr da sciencia e um bemfeitor da humanidade.* — O mez de setembro encerra uma ephemeride, luminosa pelos progressos que representou na evolução da industria moderna, lugubre pelo que representa de ingratição dos homens.

E' a data da descoberta da soda artificial por NICOLAU LEBLANC.

Em 25 de setembro de 1791, fazem agora 122 annos, era concedida a LEBLANC a patente, ou *brevet*, do fabrico da soda artificial. Foi o 14.º *brevet* nos termos da lei sobre patentes votada pouco tempo antes pela Assembleia Constituinte. Pertencia ao grupo dos *brevets* secretos. Foi concedido depois de um relatório favoravel de DARCEY, DESMARETS e SERVIÈRES.

Mezes antes, em 27 de janeiro de 1791, fôra constituída a sociedade para a exploração da nova industria, cujos socios eram o Duque de Orléans, representado por Shée, Leblanc e Disé.

Durante dois annos, desde 1789 a 1791, trabalhou LEBLANC em apurar o seu processo, no qual empregava o cré (ou calcareo), que aquecia com a mistura de sulfato de soda (obtido por meio de sal marinho e acido sulfurico) e carvão. As proporções que afinal fixou para melhor rendimento quando o aquecimento era feito, como aconselhava, em fornos de reverbero, foram partes eguaes de sulfato de soda e de cré (100 p. : 100 p.) e metade de carvão (50 p.). E' notavel que os progressos da industria respeitaram estas indicações; o processo sahiu das experiencias d'elle perfeito, de um só jacto.

LEBLANC era medico, e servia n'essa qualidade o DUQUE DE ORLEANS: mas mostrou, não só na sua descoberta da soda, como no desempenho de diversas commissões technicas de serviço publico que pelo governo francez lhe foram confiadas, grandes aptidões nas applicações da sciencia á metallurgia, á hygiene, á agricultura, etc.

O DUQUE DE ORLEANS foi o patrono de LEBLANC nas suas experiencias para o fabrico da soda. Afim de construir a sua primeira fabrica em St. Denis cedeu a quantia de 40 contos de réis. Em 1793 a fabrica produzia já 250 kg. de soda por dia.

Tendo sido processado e condemnado á pena de morte na guilhotina o DUQUE DE ORLEANS pelo tribunal revolucionario no anno de 1793, foram sequestrados os bens d'elle, e d'ahi resultou uma era de difficuldades e torturas para LEBLANC.

Convidado pelo Comité de Salvação Publica a ceder em beneficio da patria em perigo o seu processo, não hesitou em o communicar. Mas viu-o deslealmente publicado em prejuizo da França e d'elle proprio, a fabrica, passando para a posse provisoria do Estado, foi fechada e o fabrico cessou.

Quando, passados quasi dez annos de tentativas e sollicitações, lhe eram reconhecidos, por um decreto do ministro de Finanças, datado de 1801, os seus direitos, faltavam-lhe os fundos necessarios para continuar a laboração; nem o Estado lh'os concedeu, nem elle poudé obtel-os das entidades a quem recorreu.

Assim cahiu em plena miseria, e foi recebido em 1806 n'um hospicio de mendicidade. Sem recursos, sem futuro, sem esperança, louco de dôr, poz termo á vida em 16 de janeiro de 1806.

Assim acabou em França quem fez ganhar aos industriaes inglezes e alle-mães centenaes de milhões!

HOFMANN, no seu relatorio sobre a exposição de Londres em 1862, relembrando esta lancinante historia de um descobridor tão benemerito, diz que «não é sem dôr, não isenta de vergonha, imperada pela sua desgraçada sorte, que se tem de recordar a memoria imperecível de LEBLANC.»

«NICOLAU LEBLANC, diz SCHEURER-KESTNER, conheceu toda a ingratidão da nação; a sua vida foi um longo martyrio; a miseria e o desespero o remate da sua nobre carreira.»

Das duas grandes descobertas industriaes do começo do seculo passado — a da machina a vapor e a da soda artificial — mal se pode asseverar, diz DUMAS (1885), qual seja a maior. Todos os melhoramentos que respeitam ás artes mecanicas derivam da machina a vapor; mas todos os beneficios que se relacionam com as industrias chemicas encontraram o seu ponto de partida no fabrico de soda extrahida do sal marinho. A *grande industria mineral* representada principalmente pela producção em larga escala do acido sulfurico, nasceu do fabrico da soda.

LAVOISIER é no dominio da sciencia chimica pura a maior gloria scientifica de França do seculo XVIII; e não só da França, mas de todo o mundo culto, porque constituiu uma das sciencias fundamentaes nas suas bases positivas.

LEBLANC é, no dominio da chimica technica, o auctor da descoberta mais gloriosa da industria.

Ambos trabalharam com a maior isenção em favor da patria. Para ambos a politica revolucionaria foi da mais revoltante ingratidão.

Só tarde, muito tarde, reparou a França estas injustiças — os dois grandes vultos teem hoje estatuas levantadas em sua honra na capital franceza.

LEBLANC nasceu em 1742, e morreu, portanto, com 64 annos.

Os estudiosos que queiram ter mais amplo conhecimento dos tristes incidentes da vida tão atormentada do descobridor da soda podem ler com proveito a conferencia feita em 18 de fevereiro de 1885, na Sociedade Chimica de Paris, por SCHEURER-KESTNER, intitulada — NICOLAS LEBLANC *et la soude artificielle*.

A soda artificial pelo processo de ammoniaco, ou soda Solvay. O cinquentenario da soda Solvay. — A França foi berço do processo do fabrico da soda pelo processo do ammoniaco, como o tinha sido 65 annos antes do antigo processo LEBLANC.

E com effeito aos Srs. SCHLÆSING e ROLLAND que se deve a installação da primeira fabrica de soda, utilisando a reacção do chloreto de sodio sobre o bicarbonato de ammoniaco, isto, é por ora humida. A fabrica funciou desde 1856 em Puteaux. Mas ainda n'este caso, como no anterior, não foi a França que colheu os principaes fructos da descoberta; os creadores da industria nova foram desapossados, como LEBLANC, d'ella, d'esta vez por exigencia do Estado.

LEBLANC teve de revelar o seu segredo por attenção aos interesses da nação em perigo; SCHLÆSING e ROLLAND foram, digamos assim, expropriados em nome do fisco, representado (é SCHEURE KESTNER quem assim se exprime) por uma administração ininteligente e desastrada.

Com o encerramento da fabrica de Puteaux lucrou o estrangeiro; como lucraram no começo do seculo com a divulgação do processo LEBLANC os industriaes inglezes e allemães centenaes de milhões.

Quando SCHLÆSING e ROLLAND começaram o fabrico, pesava sobre o sal empregado no fabrico um imposto exorbitante de 10 fr. sobre 100 kg. Pelo processo pelo ammoniaco utiliza-se só $\frac{1}{2}$ ou os $\frac{2}{3}$ do sal empregado; a porção não utilizada perdia-se com o chloreto de calcio. O fisco não deveria, por tanto, cobrar o imposto senão sobre o sal consumido no fabrico; mas não houve meio de se convencer d'isto. A sua *funesta obstinação* fez perder á França a nova industria.

Aperfeiçoado o processo por dois homens intelligentes, d'origem belga, os irmãos SOLVAY, installou-se a nova industria na Belgica em 1863, onde eram mais liberaes que em França os habitos fiscaes, eahi têm progredido a passos de gigante. O preço da soda baixou tanto, que hoje é difficil manter-se o processo antigo de LEBLANC.

Foi tambem no mez de setembro que começou o novo fabrico. No dia 20 d'este mez passou o quinquagesimo anniversario d'esse fabrico, que coincide com o casamento de SOLVAY.

Este chimico foi justo e reconhecido, concedendo por este facto dadas importantes a estabelecimentos de ensino chimico em França: um premio de 500:000 francos (ou 100 contos de réis) para o desenvolvimento do instituto de chimica applicada de Paris, e outro tanto á Universidade de Nancy para crear o ensino de electrotechnica. Não se esqueceu tambem de conceder importantes doações para obras de cultura e de caridade na Belgica.

As melhores leis, mal interpretadas, applicadas abusivamente, pódem comprometter por vezes a prosperidade, a reputação e o futuro de um paiz. Devem os governos prevenir-se contra um zelo excessivo, que brigue com as exigencias da industria moderna — é o voto que deriva das *tristes* lições do passado, no tocante ao malogro da industria da soda em França. Sem isso, nem a fortuna publica, nem a fortuna particular, nobremente conquistadas pódem resultar dos mais sagazes inventos (SCHEURE-KESTNER).