



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VI Anno - n.<sup>os</sup> 8, 9, 10

1910



N.os 68, 69, 70

# REVISTA DE QUÍMICA PURA E APPLICADA



(Publicação mensal)

6.º Anno — N.ºs 8, 9, 10

Agosto a Outubro de 1910

FUNDADORES REDACTORES E PROPRIETARIOS

PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

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

PROF. ALBERTO D'AGUIAR

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

PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

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

COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

Prof. Cons. Achilles Machado — Prof. Dr. Alvaro Basto — Prof. Charles Lepierre  
Prof. Eduardo Burnay — Engenheiro Eug Ackermann — Dr. Hugo Mastbaum  
Prof. Cons. José Diogo Arroyo — Prof. José da Ponte e Souza  
Prof. Luiz Rebello da Silva — Prof. Rodrigues Diniz  
Prof. dr. Souza Gomes — Prof. Cons. Virgilio Machado

EDITOR:  
JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:  
APRIGIO DANTAS

Redacção, administração e composição

Typ. OCCIDENTAL DE PIMENTA, LOPES & VIANNA

Rua da Fabrica, 80

PORTO

SUMMARIO DOS N.ºs 8, 9, 10

	Pag.
<b>Chimica geral e physica:</b> — Primeira contribuição para o estudo da radioactividade das aguas mineraes de Portugal, pelo Prof. F. d'Oliveira Pinto	269
<b>Chimica organica:</b> — I. Sobre um novo composto contido nos productos alimenticios. II. Investigações sobre o maltol pelo Dr. Arnold Backe . . .	249
<b>Chimica sanitaria:</b> — As aguas do novo abastecimento do Porto (como se trabalhou para a sua defeza em 1896). . . . .	279
Sur l'analyse des alcools et eaux-de-vie par le Dr. Hugo Mastbaum. . .	289
O acido sulfuroso na vinicultura, as experiencias de Wiley e os resultados dos trabalhos da commissão bordeleza pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva.	316
O segundo congresso internacional para a represão das fraudes pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva. . . . .	317
<b>Chimica technica:</b> — A analyse das materias e extractos taninosos pelo Prof. A. J. Ferreira da Silva . . . . .	237
Revista de chimica industrial por Eugène Ackermann. X. O fabrico artificial do cauchu. XI. A respeito do rubi artificial. . . . .	256
<b>Chimica biologica:</b> — Classification biochimique des matièeres albuminoïdes par le Prof. José R. Carracido. . . . .	314
<b>Chimica pharmaceutica:</b> — Generalidades sobre a analyse quantitativa e suas applicações por Annibal Cunha . . . . .	259
<b>Bibliographia.</b> — <i>Chimica physica:</i> Misure di radio-attività sull'acqua di Fiuggi. — Sulla realtà dei raggi N. — Elektrische Zerstreuung in der atmosphärischen Luft auf dem Mittelländischen Meere. — Über die Natrium-Emanation. — Sopra alcuni fenomeni di ionizzazione ottenuti con l'acqua piovana. — Sulla radioattività della neve. — Sulla radioattività delle piogge. — Dispersione elettrica in giornate temporalesche — Sopra alcuni fenomeni di ionizzazione ottenute con l'acqua piovana. — Sulla scariche elettriche temporalesche. — Sulla formazione della pioggia. — Über einige durch Regenwasser hervorgerufene Ionisationserscheinungen — Über einige durch Schnee hervorgerufene Ionisationserscheinungen. — Über die durch die Blätter der Pflanzen hervorgerufene Ionisation. — A propos de la radio-activité des eaux-minérales en Portugal (communication présente à la séance du 27 juillet 1910). — <i>Chimica mineralogica:</i> L'île de Madère au point de vue scientifique et économique. — <i>Chimica technologica:</i> Dicionario dos termos mineiros portuguezes. — Les prix Nobel en 1907. — Onorange al Dottor Prof. D. Vitali; Cenui biografici, Ricordo del municipio agli scolari. . . . .	322 326
<b>Revista dos jornaes.</b> — <i>Chimica analytica:</i> Avaliação da pureza do cianamato de sodio. — Uma causa d'erro respeitante á pesquisa e doseamento do acido salicylico. — <i>Chimica mineralogica:</i> As riquezas de Portugal, o ouro e a prata do Sado. — <i>Chimica agricola:</i> Revue d'electrochimie et d'electrometallurgie. — <i>Chimica technica:</i> Revue technique de chimie. — Desin-crostantes das caldeiras. — Le Professeur Barbosa du Bocage . . . . .	326 329
<b>Variedades:</b> — Comité portuguez da federação internacional de leitaria. — Alunos classificados nas cadeiras de chimica da Academia Polytechnica (1909-1910) — Regulamento para o commercio de vinhos de pasto de Collares e do Dão. — Suspensão da execução dos artigos 44.º a 47.º do Regulamento para o commercio dos vinhos da Madeira. — Azoteto de aluminio. — Agua mineral do Barreiro, na Beira Alta. — As salinas de Rio Maior. . . . .	332 332
<b>Necrologia:</b> — Dr. Miguel Bombarda . . . . .	332

## A analyse das materias e extractos tanninosos

E O

Methodo official de analyse das materias tanninosas adoptado  
pela Associação Internacional dos Chemicos  
da Industria do Couro

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

I

Tendo-se levantado uma questão no Tribunal do Commercio d'esta cidade a respeito do teor do tannino de uns extractos fluidos fornecidos pela «Société des Anciens Établissements V.<sup>ve</sup> Paul Gondolo», de Nantes, a uma casa commercial d'esta cidade, designou-me o juiz respectivo perito de desempate na causa em litigio.

Aos meus collegas propuz, e elles acceitaram, que os methodos seguidos na analyse fossem os approvados por accordo internacional entre os chemicos que se occupam d'esta especie de analyses.

Os esclarecimentos que vou fornecer interessam áquelles que tiverem de occupar-se de questões semelhantes, e, por lhes poderem ser uteis, aqui os deixo archivados.

Existe uma «Associação internacional dos chemicos da industria do couro», a que já alludimos n'esta *Revista*, n'uma noticia bibliographica, a proposito do estudo do snr. COSTA e SOUSA (Esta *Revista*, t. v, p. 400). Esta Associação tem por orgão uma revista chamada «*Collegium*», que se publica em Francfort-sôbre-o-Meno.

«A repartição central da Associação é em Freiberg (Saxonia), e tem o nome de *Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie*.

O methodo internacional para o doseamento do tannino nos extractos tanninosos não usa o permanganato de potassio; mas recorre á absorpção do tannino pelo pó de pelle, que tem de ser preparado em condições bem definidas e precisas.

Aquella repartição encarrega-se de fornecer o pó de pelle, a preços modicos, aos chimicos que d'elle careçam.

A amostra que pedi para as determinações exigidas pela questão commercial que se debatia era acompanhada, como são todas as remessas, de um certificado, que aqui reproduzimos, o qual dá as indicações da percentagem da agua e do grau d'acidez da amostra, esta sendo expressa em c<sup>3</sup> de acido decinormal para 6,5 gr. de pó de pelle secco:

### HAUTPULVER

hergestellt von der

Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg in Sachsen

Partie-Nummer: 11, - Liefer-Nummer: 104. - Tag der Absendung: 27. Juli 1909.

Wassergehalt: 7,7 %.

Acidität: 4,5 ccm N/10 = Säure für 6,5 g Trockensubstanz.

Para a construcção do filtro usado para a absorpção do tanino pela pelle, o analysta encontra os pormenores precisos no livro de G. LUNGE, *Analyse chimique industrielle*, ultima edição, traducção franceza de E. CAMPAGNE, 2.º vol., Paris, 1908, p. 453-458.

Os boletins da analyse tem de ser redigidos como foi o que remettemos para o tribunal, e de aqui damos a cópia:

#### Analyse d'um extracto fluido tanninoso

A composição chimica do extracto tanninoso, determinada pelo processo de doseamento em peso adoptado pela *Associação internacional dos chimicos da industria do couro*, empregando o pó de pelle levemente chromado e garantido por documento official, é a seguinte:

Substancias tanninosas fixadas pela pelle . . .	40,21 %
Substancias soluveis não tanninosas . . . . .	9,46 »
Substancias insolueis . . . . .	0,53 »
Humidade . . . , . . . . .	49,80 »
	100,00

Nos boletins passados pela *Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie*, e que são assignados pelo presidente, que é o DR. PAESSLER, inserem-se, depois dos dados da analyse em peso, o peso especifico a 18º C. e os graus correspondentes BAUMÉ.

Reproduzimos na integra um d'estes boletins:

## Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie

## FREIBERG, SACHSEN

«An Société des Anciens Etablissements V.<sup>ve</sup> Paul Gondolo. – Nantes.

Das am 17 August eingetroffene (lt. Zuschrift vom 14 August) und als Extrakt flüssig n.º 567 aus Sauveterre. (Anal.-Tagebuch 1907, n.º 2513)

bezeichnete Muster hat nach der in der Deutschen Versuchsanstalt ausgeführten Analyse (nach der vom «Internat. Verein der Leder-Industrie-Chemiker» vereinbarten gewichts-analytischen Hautpulver-Filter-Methode und unter Verwendung von schwach chromiertem Hautpulver nach den Beschlüssen der Deutschen Sektion vom 22 april 1906) folgende Zusammensetzung:

<b>Gerbende Substanz</b> . . . . .	40,2 %
Lösliche Nichtgerbstoffe . . . . .	7,6 »
Unlösliche Stoffe . . . . .	0,9 »
Wasser . . . . .	51,3 »
	100,0

Spezifisches Gewicht bei 18° C. 1,2558  
entspr. 290,9 Bé.

Freiberg, Sachsen, den 19 August 1907. – Der Vorstand, DR. PAESSLER,

*Bei Bezugnahme auf frühere Analysen ist die Tagebuchnummer anzugeben.  
Die Proben werden, wenn nicht besonders vereinbart, nicht länger als 3  
Monate aufbewahrt.*

A nossa analyse mostrou que a casa fornecedora do extracto tanninoso cumprira aquillo a que se obrigára na garantia do tannino, isto é, fizera o seu fornecimento em perfeita boa fé.

## II

Seguidamente inscrevemos as ultimas instrucções formuladas pela A. I. C. I. C. para a analyse dos productos tanninosos:

«As prescripções seguintes para a analyse das materias tanninosas contem as mais recentes decisões tomadas na conferencia de Bruxellas em setembro de 1908; representam, pois, o methodo official d'analyse das materias tanninosas, seguido agora.

«O texto primitivo das decisões foi conservado tanto quanto possivel; entretanto, em alguns casos onde isto era necessario por

causa da clareza, os paragraphos receberam uma outra fôrma, e n'este caso faz-se referencia ás decisões primitivas, publicadas no «*Collegium*».

«As prescripções foi ajuntado um supplemento que representa o resumo do trabalho publicado no «*Collegium*», n.º 354, de 17 de abril de 1909, pelo Prof. H. R. PROCTER: «*A precisão do methodo da A. I. C. I. C. no doseamento dos não tanninos*», no qual estão indicados exactamente os detalhes para a chromatagem e a lavagem do pó de pelle, taes como são praticados no laboratorio da Universidade de Leeds.

«Estes dados não são de fôrma alguma prescripções officiaes, mas só tem por fim ajudar os chimicos menos ao corrente d'este trabalho na applicação dos methodos officiaes.

«O agrupamento dos differentes artigos foi executado com cuidado por Mr. KARL SCHORLEMMER, redactor honorario do «*Collegium*», ao qual não queremos deixar de apresentar os nossos melhores agradecimentos.

Leeds, 14 de outubro de 1909.—HENRY R. PROCTER, presidente da A. I. C. I. C.».

### A) Prescripções geraes

O congresso de Bruxellas de 1908 decidiu que todo o methodo, que corresponda aos principios enunciados nos paragraphos 1.º e 4.º do regulamento seguinte deve-se considerar como correspondente ás propostas feitas pela commissão internacional de analyse das materias tanninosas; comtudo os membros da A. I. C. I. C. obrigam-se a seguir estrictamente as prescripções formuladas nos §§ 5.º a 8.º

§ 1.º—O soluto para a analyse deve conter entre 3,5 e 4,5 grammas de materias tanninosas por litro. As materias primas devem ser submettidas á exhaustão de maneira que a maior parte da materia tanninosa seja dissolvida a uma temperatura que não passe de 50º C. Se a exhaustão fôr feita no «Teas-Extractor», é preciso que a primeira parte dos succos obtidos seja, tão depressa quanto possivel, subtrahida á influencia do calor.

§ 2.º—O *soluvel total* deve ser definido por evaporação de

uma quantidade medida da solução, que fôra préviamente filtrada até que appareça opticamente clara de qualquer lado que seja apresentada á luz. Este ponto é attingido se um objecto luminoso, como o fio d'uma lampada electrica, fôr claramente visivel atravez de uma camada de liquido tendo pelo menos 5 cm. de altura, e se n'um gobelé collocado sobre um papel lustroso negro uma camada d'um centimetro de liquido, vista por cima, se apresente carregada, mas não opalescente. Qualquer methodo de filtração pôde ser applicado; se, entretanto, o methodo praticado occasionar uma perda em materias tanninosas, é preciso que um coeficiente de correcção seja estabelecido e applicado segundo as prescripções do § 6.º

A filtração deve-se effectuar a uma temperatura de 15 a 20º C.— A exsiccação deve ter logar até peso constante, n'uma capsula chata, a uma temperatura de 98,5 a 100º C., e, antes da pesagem, o residuo deve permanecer pelo menos 20 minutos, em presença do chloreto de calcio secco n'um exsiccador, que vede herméticamente.

§ 3.º—O residuo total deve ser determinado pela exsiccação até peso constante d'uma quantidade pesada de materia prima ou d'uma parte medida do soluto turvo n'uma capsula chata, a uma temperatura de 95 a 100º C. Antes de ser pesado, o residuo deve descansar pelo menos 20 minutos em presença do chloreto de calcio secco, n'um exsiccador que feche hermeticamente.

A *humidade* é representada pela differença entre 100 e o peso do residuo total; os «*insoluveis*» são representados pela differença entre o residuo total e os soluveis.

§ 4.º—*Materias não tanninosas.*— A solução deve ser privada do tannino por meio de pó de pelle chromado até que um soluto de sal de cosinha e de gelatina já não dê turvação opalescente no liquido limpido.

O pó de pelle chromado deve ser ajuntado por uma vez nas proporções de 6,0 a 6,50 gr. por 100 cc. de soluto tanninoso. Não deve conter menos de 0,2 a 1 parte de chromio por 100 de pó de pelle secco e deve ser lavado de maneira que, tratado por agua distillada, não dê mais de 5 mgr. de residuo, por evaporação de 100 cc. A agua total que fica no pó de pelle deve ser doseada e tida em consideração como agua adicional na solução.

**B) Os §§ seguintes dão a descrição do methodo adoptado pela A. I. C. I. C. e prescripto aos seus membros**

§ 5.º—*Preparação do soluto.*—Deve tomar-se para analyse uma quantidade de materia dando uma solução que contenha n'um litro tanto quanto possivel 4 gr.; mas, em todos os casos, nem menos de 3,5 gr., nem mais de 4,5 gr.

Os extractos liquidos devem-se pesar n'uma capsula ou n'um gobelé, e lavar com um jacto d'agua fervente n'um matraz d'um litro, que se enche com agua distillada fervente e o todo é rapidamente posto a resfriar a 17º,5 C., para perfazer em seguida o litro com agua distillada. Mistura-se bem tudo e filtra-se sem perda de tempo. Os extractos de sumagre e de myrabolano devem ser dissolvidos a uma temperatura inferior. Os extractos secos devem ser dissolvidos por agitação com pequenas quantidades d'agua distillada fervente, ajuntadas pouco a pouco, deixando decantar os insolueis, introduzindo as partes dissolvidas n'um matraz de litro e tratando as partes não dissolvidas por novas quantidades d'agua fervente. Se toda a parte soluvel foi recolhida, o soluto trata-se como o dos extractos liquidos.

As materias primas vegetaes devem-se moer de maneira que passem por um peneiro que tenha 16 malhas por centimetro quadrado e exaurir n'um aparelho de KOCH ou de PROCTER, a uma temperatura abaixo de 50º C., com 500 cc. d'agua distillada; depois d'isto a exhaustão para perfazer o litro é acabada com 500 cc. d'agua a 100º C. Antes de começar a exhaustão recommenda-se deixar estar de molho algumas horas a materia prima. A exhaustão não deve durar menos de 3 horas, de maneira que as materias tanninosas se dissolvam o mais possivel. As materias soluveis que, depois d'este tempo, ficarem na materia prima ou se devem desprezar, ou se devem mencionar como materias difficilmente soluveis. Depois do resfriamento, o liquido recuperado durante a exhaustão deve-se levar exactamente a 1 litro.

§ 6.º—*Filtração.*—O producto da exhaustão filtra-se até que seja opticamente limpido (§ 2.º). O emprego dos filtros—vélas de BERKEFELD ou dos filtros SCHLEICHER & SCHÜLL, n.º 590, dispensa correcção para a absorpção, com a condição de que uma quan-

tidade sufficiente de filtrado (250 a 300 cc.) tenha sido regeitada antes da colheita da quantidade necessaria para a evaporação. Pode-se fazer passar o soluto por diferentes vezes atravez do filtro, para obter um filtrado limpido. Se se empregarem outros processos de filtração, tem de se estabelecer um coeffericiente médio de correcção, como se segue: cêrca de 500 cc. do soluto tannico ou d'um outro soluto analogo são filtrados de maneira a dar um filtrado absolutamente limpido, depois de agitação; evaporam-se 50 cc. para determinar os soluveis totaes n.º 1.

Outra quantidade de soluto é filtrada segundo o methodo para o qual se pretende fixar o coeffericiente de correcção (o tempo de contacto com o filtro e a quantidade regeitada tem de ser strictamente observadas); 50 cc. d'este filtrado são egualmente evaporados e os soluveis totaes n.º 2, a dosear.

A differença entre n.º 1 e n.º 2 dá o coeffericiente de correcção procurado, e tem de se ajuntar ao peso dos soluveis totaes achados na analyse.

Um outro processo mais simples para determinar o coeffericiente de correcção consiste em filtrar uma parte do soluto atravez de um filtro BERKEFELD, de maneira a obter um filtrado limpido, o que se consegue geralmente regeitando os 300 a 400 primeiros cc. que passam e evaporando 50 cc. d'este soluto ao mesmo tempo que 50 cc. da solução limpida filtrada, segundo o methodo pelo qual o coeffericiente é procurado: a differença entre os pesos encontrados representa o coeffericiente procurado.

*Observação.*—Para estabelecer um coeffericiente de correcção médio, devem effectuar-se 5 determinações. Achar-se-ha que a correcção é quasi constante para todas as materias.

Com o papel SCHLEICHER & SCHÜLL, n.º 605', a differença, regeitando os 150 primeiros centimetros cubicos, é cêrca de 5 mgr.

Se foram empregados 2 gr. de kaolino, a correcção é de 7 1/2 mgr. para 50 cc. de soluto evaporado. Antes do emprego, o kaolino deve ser cuidadosamente lavado, agitando-o com 75 cc. do soluto, e deixando-o 15 minutos em contacto com elle antes da decantação.

O papel SCHLEICHER & SCHÜLL, n.º 605, tem um poder absorvente especial para uma materia colorante amarella, contida muitas vezes nos extractos sulfitados.

§ 7.º—O pó de pelle empregado deve ser lanoso e privado de cal a fundo, o melhor por meio d'acido chlorhydrico. Tomando 6,5 gr. de pó secco em suspensão em agua, não deve ser preciso mais de 5 cc. nem menos de 2,5 cc. de soluto N/10 de soda caustica ou de potassa caustica para dar, com a phenolphthaleina, uma côr rosea permanente.

Se o teor em acido ultrapassa estes limites, é preciso que seja corrigido por um tratamento de 20 minutos de pó em 10 a 12 vezes o seu peso d'agua, adicionada da quantidade necessaria d'alcali ou d'acido, isto antes da chromatagem.

O pó de pelle não deve inchar durante a chromatagem de maneira a apresentar difficuldades, quando o seu teor em agua tiver de ser reduzido, por pressão, a 70 a 75 %/o. Deve conter poucas materias organicas soluveis para que, por uma lavagem ordinaria com agua distillada, não deixe mais de 5 mgr. em 100 cc.

O pó de pelle fornecido pelos fabricantes não deve ter mais de 12 %/o de humidade e deve ser expedido em caixas de lata, fechadas hermeticamente.

A *destanninação* tem de se executar como se segue:

O teor em agua do pó secco ao ar, que ficará constante se o pó fôr conservado ao abrigo do ar, tem de se determinar, para tomar a quantidade equivalente a 6,5 gr. de pó secco. Segundo a quantidade de analyses a fazer, pesa-se um multiplo d'esta quantidade e humedece-se com 10 vezes o seu peso d'agua <sup>(1)</sup>.

Para 100 gr. de pó secco 2 gr. de chloreto de chromio crystallizado ( $\text{CrCl}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$ ) <sup>(2)</sup> são dissolvidos em agua e tornados basicos pela addição de 0,6 gr. de carbonato de sodio  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , juntando pouco a pouco 11,25 cc. de soluto normal, de maneira que o sal corresponda á formula  $\text{Cr}^2\text{Cl}^3(\text{OH})^3$ . Junta-se este soluto ao pó e agita-se fracamente tudo durante 1 hora.

Nos laboratorios onde ha um grande numero de analyses a fazer, é mais racional ter uma reserva, obtida dissolvendo 100 gr. de  $\text{CrCl}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$  n'um matraz d'um litro por meio d'um pouco d'agua, e ajuntando pouco a pouco e agitando constantemente,

---

<sup>(1)</sup> Os pós muito lanosos exigem um pouco mais que 10 vezes o seu peso d'agua.

<sup>(2)</sup> Este producto é fornecido pela casa Kahlbaum.

uma solução de 30 gr. de carbonato de sodio isento d'agua, para perfazer em seguida o litro. D'este soluto 20 cc. tem de se empregar para 100 gr., ou 1,3 cc. para 6,5 gr. de pó de pelle secco. Passada uma hora, o pó é espremido n'um panno, para lhe tirar tanto quanto possivel o liquido conservado, lavado com agua distillada e reespremido até que a addição d'uma gotta d'um soluto a 10 % de chromato de potassio  $K^2CrO^4$  e 4 gottas de soluto normal de azotato de prata a 50 cc. do filtrado da agua de lavagem dê uma coloração vermelha de tijolo. Um filtrado igual não póde conter mais que 0,001 gr. de chloreto de sodio em 50 cc.

O teor em agua do pó é em seguida levado por expressão a 70 e 75 %, e o todo é pesado. A quantidade Q correspondente a 6,5 gr. de pelle secca é pesada e introduzida em 100 cc. de soluto tannico não filtrado; com (26,5 cc. para Q) agua distillada; rolha-se, e agita-se tudo  $\frac{1}{4}$  de hora n'um aparelho de agitação mechanica, que não faça menos de 60 voltas por minuto. (Pode-se tambem agitar com a mão ou com o auxilio d'uma installação que preencha esta condição). Espreme-se em seguida atravez d'um panno, e filtra-se o liquido por um filtro que possa receber toda a quantidade de liquido a filtrar, até que se obtenha um filtrado perfeitamente limpido: 60 cc. do filtrado são evaporados e calculados como 50 cc. ou então o residuo é multiplicado por  $\frac{6}{5}$ . O filtrado contendo os «não tanninos» não se deve turvar pela addição d'uma gotta d'uma solução contendo 1 % de gelatina e 10 % de sal de cozinha.

Concordou-se em empregar 1 gr. de kaolino desembaraçado de todas as partes soluveis, quer ajuntando-o ao pó de pelle no frasco de agitação, quer applicando-o sobre o filtro, isto é, ajuntando-o ao liquido antes da filtração.

§ 8.º—A analyse dos succos e materias tanninosas já servidos deve ser executado segundo o methodo em vigor para as materias tanninosas frescas.

Os succos ou os productos da extracção são, ou diluidos, ou evaporados no vacuo ou n'um recipiente disposto de maneira que esteja sufficientemente ao abrigo do ar, até que o seu teor em materias tanninosas seja comprehendido entre 3,5 a 4,5 gr. por litro.

Em caso algum a concentração deve ultrapassar 10 gr. de

soluveis totaes por litro, e a quantidade de pó de pelle empregado deve ser sempre 6,5 gr.

Os resultados tem de se indicar taes quaes são obtidos pelo doseamento directo; mas seria para desejar que o teor em acidos na solução original e nos residuos dos não tanninosos fosse determinada, para poder indicar a quantidade d'acido lactico e d'outros acidos não volateis, absorvida pelo pó de pelle.

Para as materias tanninosas o boletim de analyse deve indicar se os resultados foram calculados segundo o teor effectivo em agua d'estas materias, ou segundo um teor médio admittido; e, para o succo das fabricas de cortumes, se o teor se refere a uma quantidade pesada ou a um volume determinado d'estes succos (X gr. em 100 cc.).

Nos dois casos tem de se mencionar o peso especifico.

§ 9.<sup>o</sup>— Todas as evaporações devem-se effectuar rapidamente, á temperatura da agua fervente, em capsulas chatas que não tenham menos de 6,5 cm. de diametro, e devem ser levadas até seccura perfeita. Os residuos são então seccos, até peso constante, n'uma estufa a vapor ou em agua a ferver; deixam-se então a resfriar, pelo menos durante 20 minutos, n'um exsiccador carregado de chloreto de calcio secco, e depois pesados rapidamente. Um exsiccador não deve receber mais de duas capsulas, e estas ultimas não devem ser enxutas á sua sahida do exsiccador.

Todas as analyses feitas pelos membros activos e associados da A. I. C. I. C. devem ser executadas exactamente segundo as prescrições já citadas, e o boletim d'analyses deve trazer a annotação: *Analysado segundo o methodo official da A. I. C. I. C.*». Se, entretanto, por qualquer razão se adoptar outro methodo, este methodo e as razões pelas quaes foi empregado deverão ser indicados no boletim da analyse. As denominações como «o *antigo methodo official*» — não são permittidas <sup>(1)</sup>. Uma copia ou copias <sup>(2)</sup> d'um boletim d'analyse, quer sejam apresentadas pelo analysta ou pelo seu cliente ou por um agente, devem inserir todo o con-

---

<sup>(1)</sup> DR. PARKER, «Segundo o antigo methodo official». «*Collegium*», 1908, p. 485. Protocolo official da IX conferencia em Bruxellas.

<sup>(2)</sup> Copias. Veja-se «*Collegium*». 1908, p. 485.

theudo do boletim original, tanto o que é escripto á mão como a parte impressa.

Os algorismos indicados nos boletins d'analyse devem representar o numero médio de dois doseamentos differentes (1), que para os extractos fluidos não devem differir de mais de 0,6 % e para os extractos seccos de 1,5 %. Se assim não fôr, é preciso que a analyse seja recommçada, até que se atinja esta concordancia.

O boletim da analyse deve indicar distinctamente que os resultados que elle dá representam a média dada por analyses que foram assim concordantes.

### C) Supplemento

*Resumo do trabalho do Prof. H. R. PROCTER.:—A exactidão do methodo da A. I. C. I. C. no doseamento dos não tanninos. «(Collegium)», p. 354, 17-iv-1909.*

O pó de pelle é pesado, o seu teor em acido exactamente determinado, e, segundo as prescrições da A. I. C. I. C., chromatado durante uma hora. O pó de pelle chromado é em seguida deitado sobre um bocado de panno limpo, que se acha no recipiente d'uma prensa de parafuso (2) ou n'um funil; as partes que adherirem ás paredes da garrafa são lavadas sobre o panno com um pouco d'agua distillada. Deixa-se escorrer, tira-se o panno com o pó de pelle da prensa, espreme-se a mão, torna-se a pôr na prensa e emprega-se a pressão. Quanto mais se chegar n'este periodo a obter um pó que contenha pouca agua, mais rapidamente se chega a desembaraçar o pó de pelle dos chloretos; mas é preciso prestar attenção em não empregar muito depressa a pressão, senão o panno póde rasgar. O panno sahiu da prensa com o pó de pelle; e este ultimo, que se deixa durante toda a manipulação que se segue no panno, é separado d'este esfregan-

(1) Analyses em duplicado. Proposta MÜLLER. «*Collegium*», 1906, p. 402. Protocolo official da VIII conferencia em Francfort-sôbre-o-Meno.

(2) A prensa ordinaria allemã para fructos, que custa 15 Shs., da capacidade de 1 litro prestou bons serviços. É pratico ter um ou dois recipientes de grandeza differente para poder operar sobre quantidades maiores ou menores de pó de pelle.

do-o entre as mãos, e volta para a prensa, que se enche agora d'agua distillada. Remexe-se activamente o pó com uma vareta de vidro até que escorra toda a agua, e em seguida é de novo prensado. É essencial que o pó seja bem mexido, sem o que se podem formar canaes, pelos quaes a agua escorra e dê uma lavagem imperfeita. Esta manipulação é repetida cêrca de 5 vezes; 50 cc. das ultimas partes d'agua de lavagem que são extrahidas por pressão do pó são empregadas para determinar o teor em chloretos. Se se examinou a agua de lavagem, e se achou que ella satisfaz ás condições prescriptas pela A. I. C. I. C., é prudente repetir ainda uma vez a lavagem de maneira que duas gottas (em logar de 4 gottas) de soluto N/10 de azotato de prata bastem para produzir em 50 cc. d'agua de lavagem a coloração vermelha do chromato da prata. Em seguida espreme-se definitivamente de maneira que o teor em agua seja reduzido, para que o pó de pelle esteja prompto para a pesagem.

A lavagem deve-se fazer d'uma maneira ininterrupta; e, de qualquer maneira, o pó de pelle não deve ser abandonado tempo algum.

Uma quantidade de pó de pelle necessario para quatro analyses duplas (cêrca de 60 gr. de pó de pelle secco ao ar) pôde ser desembaraçado dos chloretos em trinta minutos, com a condição de que a manipulação seja feita sem interrupção. O pó, agora prompto para a pesagem, é tirado do panno com uma espátula e introduzido n'uma capsula ou um outro recipiente apropriado para a pesagem. Os ultimos vestigios de pó podem ser separados, dobrando os quatro cantos do panno, e batendo-o varias vezes sobre a meza; d'esta maneira o pó reune-se no meio do panno. O pó está então prompto para ser empregado.

Por um ensaio a branco, a manipulação é exactamente a que foi descripta para a analyse das materias tanninosas; sômente em logar de soluto tanninoso empregam-se 100 cc. de agua distillada. O pó de pelle empregado para este ensaio pôde em rigor ser ainda empregado para uma analyse.

Por vezes obtem-se residuos muito elevados na execução d'um ensaio a branco, pelas causas seguintes:

1.º Impurezas na agua distillada empregada. — A agua distillada não deve deixar residuo ponderavel pela evaporação de 100 cc.

2.º Materias soluveis das mãos, se se espremer depois da ultima agitação.—O pó póde ser desembaraçado das ultimas partes de liquido, apertando-o no panno por meio d'uma espatula contra as paredes do funil.

3.º Materias soluveis do panno que é empregado depois da ultima agitação.—Os pannos só devem ser lavados com agua pura, sem emprego de sabão d'especie alguma; em ultimo lugar, antes da seccagem, não se deve lavar senão com agua distillada.

4.º A insolubilidade incompleta do kaolino empregado.—Erros muito importantes foram nos ultimos tempos attribuidos a esta causa.

5.º A presença de pó no residuo da capsula.—A evaporação deve ser feita ao abrigo do pó, e, depois de evaporação completa, a capsula deve ser introduzido tão depressa quanto possivel na estufa.

6.º O emprego d'um pó de pelle que, depois da sua preparação, ficou abandonada mais do que algumas horas.

---

## I. Sobre um novo composto contido nos productos alimenticios — II. Investigações sobre o maltol

PELO

Dr. Arnold Backe

(Vevey, SUISSE)

### I

No mez de junho ultimo a alfandega do Rio de Janeiro assignalava a presença do acido salicylico n'uma farinha lactea, que certamente estava isenta d'ella. Investigando a causa d'este erro, mostrei que se fórma no cozimento das differentes especies de pães ou biscoitos um corpo que dá reacções muito visinhas das do acido salicylico (1). Este estudo, que interessa altamente a in-

---

(1) *Annales des falsifications*, novembro de 1909; esta *Revista*, t. v, 1910, p. 94-95.

investigação das fraudes, foi continuado no Rio de Janeiro com a colaboração do DR. HENNINGER.

As principaes diferenças entre o acido salicylico e o novo corpo são as seguintes: a coloração que dá o perchloreto de ferro com o acido salicylico é violete pura; com o novo corpo é vermelha se se empregar só muito pouco reagente, e só se torna violete se se ajuntar mais.

Com o acido salicylico a reacção só se dá em liquido neutro, no caso do novo corpo produz-se mesmo n'um meio fortemente acido. A reacção de JORISSEN, muito sensivel para o acido salicylico, é negativa com o novo corpo; a reacção de ZIPPER é diferente; emfim, o novo corpo é destruido por um cozimento prolongado com uma solução de soda que não altera o acido salicylico.

Não se encontra, pois, difficuldade alguma séria para fazer a distincção certa das duas substancias; é preciso, além d'isso, reconhecer que os casos em que se póde commetter uma confusão semelhante eram até aqui muito raros; o maltol, assignalado por BRANDT na cerveja, era uma excepção. Nós acabamos de fazer conhecer uma outra bem mais importante, pois que se observa n'um grande numero de productos alimenticios.

Reconheci a presença d'este composto em diferentes especies de biscoitos fabricados por simples cozimento de farinha de trigo em pasta, depois sobre a crôsta do pão. Varios chimicos do Rio, que em seguida ás minhas communicções, se occuparam d'esta questão, acharam-na em seguida no café e no cacão torrado, etc.

Para descobrir este corpo, pode-se extrahi-lo pelo chloroformio ou ether, depois fazer a reacção do perchloreto sobre o extracto; mas, como elle só existe em quantidades minimas, é mais seguro distillar a substancia n'uma corrente de vapor d'agua, depois de a ter acidulado pelo acido sulfurico ou acido phosphorico; exhaure-se em seguida o distillado pelo ether ou chloroformio. Em todo o caso, só fallaremos no que segue, da reacção pelo perchloreto de ferro.

A farinha de trigo aquecida sem agua á temperatura de 120°, 130°, 140° e 150°, não dá nada. A mesma, amassada, depois aquecida 2 horas a 120°: muito fraca reacção. A 130°: fraca

reacção. A 140°: bastante forte reacção. A 150°: reacção muito forte. Ora é a temperatura de 150° que a crôsta do pão ordinario se torna atrigueirada.

Para esclarecer o papel que a agua póde desempenhar aqui, aquecemos a farinha secca a 150°; depois transformamo-la em massa, e cozemo-la durante 2 horas a 150°, como no ensaio precedente: traços de reacção sômente, devida sem duvida ao facto da farinha aquecida a secco conter ainda uma pequena quantidade de agua hygrometrica. Isto mostra que se trata d'uma acção diastastica; tratamos então a farinha esterilizada por uma infusão de malte. A massa, conservada durante 2 horas a 150°, deu uma reacção muito forte. A solução de malte, secca só com uma materia inerte, depois torrada, não dava absolutamente nada. O mesmo estudo foi continuado com o amido e diferentes assucares.

Amido secco, aquecido a 150°: nada. Amido em massa, aquecido a 150°: nada. Amido tratado pelo extracto de malte, e aquecido a 150°: reacção muito forte. Amido tratado por uma solução de diastase (de MERCK), depois aquecido a 150°: nada.

Este ultimo facto é bem interessante, porque demonstra que não é a diastase ordinaria (amylase) que actua, mas sim uma enzima especial, presente ao mesmo tempo na farinha e no malte. Acrescentemos que, tanto com a farinha como com o amido, nunca se faz nada sem torrefacção, quer se tenha ou não ajuntado malte.

O DR. HENNINGER, do Rio, obteve a reacção com o assucar de canna, distillado em presença d'um acido mineral. Como a levulose actua assim, mas não a glucose, elle acreditava n'uma relação estreita entre o novo corpo e as cetoses; voltarei a este ponto. De facto, nenhum assucar, salvo os dois acima mencionados, dá a reacção depois de distillação em liquido acido. Não acontece a mesma coisa se os caramelisarem; as experiencias seguintes foram feitas aquecendo as materias em vaso fechado com agua a 150°.

Amido: nada. Dextrina, com ou sem agua: reacção fraca ou nulla. Glucose: reacção fraca. Saccharose: reacção forte. Maltose crystallisada de MERCK: reacção forte (nada antes de aquecimento).

É claro que, com certos assucares, a transformação faz-se mais facilmente que com outros, e a differença entre a glucose e a maltose póde depender do facto d'este ultimo, obtido por meio do malte, conter impurezas que não podem ser eliminadas.

A distillação com um acido (sulfurico ou phosphorico) produz o mesmo effeito que a caramelisação; e este effeito augmenta de intensidade, quando se augmenta a proporção de acido; este methodo, excellente para preparar o novo corpo, não póde, pois servir para o estudo d'um producto alimenticio, pois que o faz apparecer ainda onde elle não existia.

Em resumo: este corpo forma-se pela acção do calor (caramelisação) sobre certos assucares e materias amylaceas, só quando estas materias teem préviamente soffrido a influencia d'uma enzima muito espalhada nos vegetaes (cereaes, cafés, etc.), mas differente da amylase.

Qual é a sua natureza? Poder-se-hia crêr que se trata do composto descoberto por BRANDT no malte torrado, e que foi estudado ulteriormente por KILIANI e BARLEN, sob o nome de *maltol*.

Depois de ter penosamente isolado cêrca de 0,5 gr. no estado sensivelmente puro e crystallizado, podêmos fazer a comparação.

O novo corpo parece-se com o maltol, mas não é identico; as reacções córadas são as mesmas, e, sem duvida, os dois compostos pertencem á mesma familia; ambos sublimam em bellos crystaes e possuem reacção acida; mas as fórmias crystallinas são muito differentes, assim como os pontos de fusão: 159° para o maltol e 95° para o corpo extrahido do pó dos biscoitos; este é além d'isso muito mais volatil que o maltol e não escurece ao ar como este ultimo.

Accrescentarei que por vezes, os crystaes do novo corpo contem alguns que são identicos aos do maltol; os dois compostos podem pois produzir-se simultaneamente.

(28 de fevereiro de 1910).

## II

Na communicação, com data de 28 de fevereiro de 1910, fiz vêr que pela acção combinada d'uma enzima e do calor sobre

o amido, se fórma um corpo analogo, mas não identico ao maltol.

A analyse mostrou que a sua formula é  $C^6H^6O^3$ , como a do maltol já conhecido; por isso lhe chamaremos *isomaltol*.

Apresenta-se em crystaes incolores facilmente soluveis no alcool, no chloroformio, no ether e na benzina, egualmente na agua quente, mas muito menos na agua fria e no ether de petroleo. No estado de pureza (por sublimações e crystallisações repetidas) é muito estavel; o seu ponto de fusão é  $98^\circ$  (o do maltol é  $159^\circ$ ). Côra de vermelho o tornesol e dissolve-sê no carbonato de sodio, expulsando o acido carbonico; as suas soluções alcalinas são coradas de amarello.

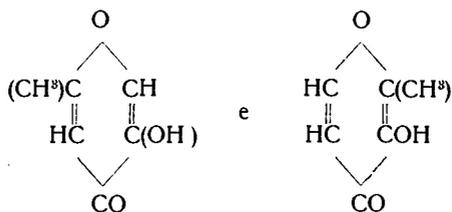
O isomaltol reduz lentamente, a quente, o liquido de FEHLING; é preciso, aliás, uma certa quantidade minima para que a redução se effectue. Reduz a frio os solutos ammoniacaes de prata. Com iodo e potassa caustica dá iodoformio. O seu ether benzoico  $C^6H^5O^3, C^7H^5O$  obtem-se facilmente sob a fórma de crystaes duros, fusiveis a  $99^\circ$  (o benzoylmaltol funde a  $116^\circ$ ).

Com o sulfato de cobre o isomaltol dá bellos crystaes verdes do composto  $Cu(C^6H^5O^3)^2 + H^2O$ , solúvel no alcool e quasi insolúvel na agua. Este isomaltol cuprico effloresce facilmente, mesmo na agua quente, tornando-se baço; é muito estavel, ao contrario do maltol cuprico, que é anhydro e regenera o maltol por sublimação (KILIANI e BAZLEN). Não reduz o licor de FEHLING, mas ao lado d'elle forma-se sempre um outro composto cuprico reductor, dotado d'um cheiro aromatico que lembra o caramélo, e reconhecivel sobretudo pela coloração verde intensa dos seus solutos. Este corpo, indeterminado até hoje, apparece ao mesmo tempo que o acido formico, todas as vezes que se oxyda o isomaltol.

Com o diazomethano, o isomaltol dá um derivado methylado  $C^6H^5O^3(CH^3)$ , que crystallisa no ether em crystaes tabulares duros, muito soluveis no alcool, soluveis na agua, fusiveis a  $102^\circ$  e sublimaveis em compridas agulhas incolores. O ether correspondente do maltol é oleoso e ferve a  $114^\circ$ . (PERATONER e TAMBURELLO).

Por hydrolyse do ether methylico do maltol obtem-se acido formico, acido acetico, e methylacetoether; é o que conduziu

PERATONER e TAMBURELLO a concluir, d'accordo com KILIANI, que o maltol é uma methyloxypyrona. Das duas formulas possíveis.



estes auctores escolheram a segunda, porque o maltol não reage como o acido pyromeconico (com o nitrito d'amylo, por exemplo) nos casos em que se suppõe que o grupo  $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$  se transforma por migração no seu tautomero  $-\text{CH}^2.\text{CO}-$ , o que não poderá ser em presença do grupo  $\text{CH}^3$ .

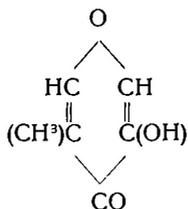
O isomaltol pertence evidentemente á mesma familia que o maltol, mas a hydrolyse do seu ether methylico só dá acido formico, sem acido acetico; as duas formulas precedentes não são, pois, acceitaveis.

Ao contrario do maltol, o isomaltol reage com o nitrato de amylo, dando crystaes amarells fusiveis a  $138^\circ$ ; a quantidade não foi sufficiente para se poder fazer a analyse. O soluto acetico d'estes crystaes dá com a phenylhydrazina crystaes amarells, dos quaes uma parte funde a  $152^\circ$  e a outra a  $205-208^\circ$ . O isomaltol em si parece ser decomposto pela phenylhydrazina; faz-se um precipitado amarello que se torna oleoso, mesmo a frio.

Dissemos que por oxydação o isomaltol dá um composto de cheiro caracteristico; observa-se a sua formação na acção do liquido de FEHLING (é por isso que o isomaltol reduz lentamente este reagente), do permanganato e do oxydo de prata. Produz-se tambem na hydrolyse do ether methylico do isomaltol. O permanganato, em soluto acido ou alcalino, a frio dá além d'isso acido formico.

A formalina attaca o isomaltol, em soluto aquoso; o liquido toma o cheiro aromatico de que acabamos de fallar, córa de verde pelo sulfato de cobre, cessa de reagir com o chloreto ferriico, emfim reduz a frio o liquido de FEHLING; o estudo d'esta reacção será continuado.

A dificuldade de obter o isomaltol em quantidades sufficientes não nos permittiu ainda estudar a fundo os seus productos de desdobramento, assim como os seus derivados; contudo parece que desde já se lhe póde attribuir a formula provavel:



Na preparação do isomaltol, por distillação do pó de biscoito, do assucar, etc., com um acido, obtem-se tambem uma fraca quantidade de maltol, e se, em logar de distillar, se exhaurir o pó de biscoito pelo ether ou chloroformio, recolhe-se sobretudo maltol, somente com muito pouco do seu isomero. Podia-se, por conseguinte, crêr que este provém d'uma transformação do primeiro; não é assim, porque o maltol, como o reconhecemos, resiste absolutamente á acção do acido phosphorico fervente, sem se isomerisar.

Está, pois, bem estabelecido, que o isomaltol se fórma somente pela distillação acida d'um corpo que se produziu sob as mesmas condições que o maltol, porque sem enzyrna e sem cozedura prévia as materias amylaceas nada dão.

Em circumstancias favoraveis, pode-se assim por distillação obter 0,07 gr. de isomaltol por kg. de pó de biscoito; pelo contrario, do mesmo peso de farinha não se póde isolar mais que 1 mg. pouco mais ou menos de maltol, e só vestigios de isomaltol, um e outro extractiveis pelo ether.

As misturas de maltol e isomaltol deixam-se facilmente separar por sublimação, sendo este ultimo já volatil á temperatura ordinaria; basta uma fraca quantidade de maltol (de ponto de fusão 159°) para abaixar o ponto de fusão do isomaltol de 98° a 80°-90°.

(4 de julho de 1910).

**Revista de Chimica Industrial**

POR

**Eugène Ackermann**

Engenheiro de minas

**X. O FABRÍCO ARTIFICIAL DO CAUTCHÚ**

A *Gummi-Zeitung* de Berlin, o órgão mais importante da industria do cautchú nos paizes de lingua allemã, trata nos seus n.ºs de 18 e 25 de março do corrente anno do fabrício artificial do cautchú. É verdade que já muitas vezes se pretendia ter achado o dito fabrício, mas não se tardava em reconhecer que era apenas phantasia, e que o supposto cautchú artificial não tinha nada de commum com o cautchú verdadeiro.

D'esta vez, comtudo, é sério. É verdade que, se se conseguiu fabricar realmente cautchú artificial, só se fez até agora em pequenas quantidades no laboratorio; é verdade egualmente que o processo seguido é ainda muito custoso para poder desde já fazer concorrência ao producto natural. Mas pouco importa: é apenas uma questão de tempo, e acabar-se-ha certamente por achar um methodo, completamente economico, que permitirá fabricar toneladas de cautchú artificial. O essencial é já ter realisado o que se declarava impossivel, isto é, ter fabricado artificialmente um producto colloidal, tal como o cautchú.

O cautchú insolúvel transforma-se em cautchú soluvel pela ebullicão com o acido acetico glacial. Ha n'isso uma questão de equilibrio chimico, porque se o cautchú pôde ser despolymerisado pelo acido acetico glacial, pôde ser egualmente retransformado em seguida em cautchú.

Ora, o Prof. HARRIES KIEL aqueceu o *isopreno* com acido acetico glacial, e isto em tubo fechado á lampada, visto a grande volatilidade do dito acido. Constatou, que, ligeiramente acima de 100º, ha separação d'um producto que, sob todos os pontos de vista, tem as diversas propriedades do cautchú. Constatou tambem que era preciso ficar nas mesmas condições, porque d'outro modo obtinham-se productos resinosos e viscosos, que nada mais tinham de commum com o cautchú.

O cautchú artificial obtido é tão elastico como o cautchú natural. Ozonisando o soluto chloroformico do producto artificial, ha addição de 2 moleculas d'ozono e formação d'ozonide  $C^{10}H^{16}O^6$ . Este ultimo corpo, hydrolysado pela agua, fornece, entre outros, aldehydo levulinico e acido levulinico. O producto artificial submettido ao acido nitroso dá um nitrosito  $(C^{10}H^{15}Az^3O^7)^2$ , que se decompõe a  $167^{\circ}$ ; pela acção do bromo, obtem-se um tetrabrometo. Em summa, o cautchú artificial obtem-se produzindo, em condições especiaes, a polymerisação do isopreno.

Ha muito tempo se sabia que o isopreno se produz em pequenas quantidades na distillação do cautchú natural; sobre 3 kg. de bom cautchú obtinham-se cêrca de 70 gr. de producto rico em isopreno.

Este isopreno póde dar todas as especies de productos de polymerisação; mas é só em certas condições especiaes que póde dar um producto tendo todas as propriedades do cautchú.

Fazendo passar simultaneamente n'um tubo aquecido ao rubro, acetyleno, ethyleno e chloreto de methylo, HEINERMAN teria igualmente produzido o isopreno, que, polymerisando-se, teria em seguida formado cautchú. Mas este processo é inferior ao do Prof. HARRIES.

Eis, segundo HARKIES, qual é a constituição do cautchú: é um carboneto d'hydrogenio de formula empirica  $C^{10}H^{16}$ , ou antes  $(C^{10}H^{16})^n$ , com disposição cyclica de 8 atomos de carbono.

O cautchú é opticamente inactivo, e não tem, pois, atomo de carbono assymetrico.

Como no tratamento por bromo absorve 4 atomos d'este ultimo, contém dois agrupamentos ethylenicos.

## XI. A RESPEITO DO RUBI ARTIFICIAL

Até agora os esforços para fabricar artificialmente pedras preciosas não foram sempre coroados de successo. É assim que o valor do diamante microscopico preparado artificialmente não tem relação alguma com as despezas extremamente elevadas da sua producção. Entretanto não acontece o mesmo com o rubi, que se fabrica muito bem no momento actual. Preparam-se bocados de dimensões bastante grandes, cujo gramma chega a pro-

duzir-se por cêrca de 5 frs., e que são, pois, infinitamente menos custosos que o rubi natural. Desde já o rubi artificial, chamado *rubi científico*, preparado artificialmente pelo processo VERNEUIL ou pelas suas variantes, parece espalhar-se pelos mercados de Paris, de Londres, etc.

Parece que já se fabricaram 200 kg. O aparelho mais usual comprehende um cylindro vertical de gaz e oxygenio. A chamma é dirigida sobre um suporte que se pôde mover verticalmente por meio d'um parafuso. O oxydo d'aluminio colorido com um pouco de chromio é submettido a um movimento de rotação rapido, emquanto que é levado pela chamma do cylindro a uma temperatura superior a 1800° (os pontos de fusão que foram indicados por diversos auctores são 1865° e 1880°). A nova materia ajunta-se pouco a pouco, de tal maneira que as camadas sobrepõem-se de baixo para cima, operando-se a fusão na parte da chamma rica em carbonio e hydrogenio. Obtem-se assim uma massa com a qual se podem em seguida obter os rubis. Em logar de cylindro pôde servir um forno electrico, especialmente construido para este fim.

Na operação é preciso evitar tanto quanto possivel as fracturas. Para isto, é a uma superficie extremamente pequena que se limita a superficie do producto derretido com o suporte.

O caso importante é empregar productos bem puros.

O oxydo de aluminio obtem-se precipitando pela ammonia um soluto de alumen ammoniacal, contendo alumen de chromo. A proporção é tal que, depois da lavagem e da calcinação, o oxydo de aluminio está misturado com 2,5 % de oxydo de chromo.

Pretendeu-se que já não existe differença alguma entre o rubi artificial e o rubi natural. Em todo o caso, para o não especialista é por vezes excessivamente difficil pronunciar-se, porque as propriedades physicas (dureza, peso especifico, refracção), assim como as propriedades opticas em luz parallela e convergente são as mesmas para os productos artificial e natural. Comtudo, poder-se-hão vêr por vezes estrias, assim como pequenas bolhas no producto artificial. Além de que o producto artificial não apresenta as variedades de côr vermelha que são apresentadas pelo rubi natural.

---

## Generalidades sobre a analyse quantitativa. e suas applicações

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

POR

Annibal Cunha

(Continuado do n.º 7, p. 222 – 6.º anno)

### ACIDEZ DO LEITE

*Reagente.* – Solutio decinormal N/10 de soda caustica NaOH  
– Solutio alcoolico de phenolphthaleina

A acidez total do leite representa a somma da *acidez natural* propria do leite e da *acidez fermentativa*; e é expressa em grammas de acido lactico por litro.

Entende-se por *acidez natural* aquella que o leite accusa logo após a mungidura, e por *acidez fermentativa* a que é devida á transformação d'uma parte da lactose em acido lactico:



produzida pela acção d'algumas bacterias lacticas, especialmente o *Bacterium lactis acidi*, que se encontram no ar, nas vasilhas, etc., e que existem nos leites mungidos com falta de aceio.

A *acidez natural* oscilla entre 1,5 e 1,6 gr. de acido lactico por litro (15º a 16º DORNIC).

Esta fermentação é mais rapida no verão do que no inverno, e póde attingir 7 a 8 gr. de acido lactico por litro em menos de 24 horas, produzindo a coagulação do leite á temperatura ordinaria. Á ebullicão metade d'esta acidez é sufficiente para determinar o mesmo effeito.

Exprimindo a acidez do leite em «*graus DORNIC*», cada grau indica a acidez equivalente a 1 centigr. de acido lactico por 100<sup>cc</sup> de leite ou seja 1 decigr. por litro.

Para os leites frescos a acidez deve estar compreendida entre 16° a 20° DORNIC. A acidez inferior a 16° faz suspeitar a adição d'agua ou substancias alcalinas ao leite, ou é indicio d'um leite pathologico. Sendo superior a 20° revela alteração (1).

O doseamento da acidez permite, pois, aferir a alteração do leite, observando os resultados obtidos entre duas determinações feitas com o intervalo de 12 horas.

Segundo DORNIC, só deve ser considerado *normal* o leite em que a *intensidade* da acidificação não vá além de 2° durante 12 horas de repouso á temperatura do ambiente, sendo imprprio para consummo e para o fabrico da manteiga todo o leite em que a intensidade da acidificação exceder 3°.

*Ensaio.*—Opera-se sobre 20 cc de leite medidos por pipeta aferida, doseando-se a acidez do leite pelo soluto N/10 de soda caustica NaOH, usando como reagente indicador a phenolphtaleina. O termo da reacção é indicado pela côr rosada muito leve mas persistente depois da agitação.

Sendo  $n$  o numero de cc. gastos no doseamento, e

$$\frac{E}{10000} = \frac{C^3H^6O^3}{10000} = \frac{90}{10000} = 0,009 \text{ gr.}$$

o titulo da soda expressa em acido lactico, será:

$$x = n \times 0,009 \times \frac{1000}{20} \text{ gr.}$$

a acidez total por litro expressa em grammas, ou, em graus DORNIC,  $n \times 4,5$ .

A acidez livre, isto é, a *acidez* fermentativa é a diferença entre a acidez total e a acidez *natural* (1,5 gr.).

No processo DORNIC faz-se o doseamento sobre 10 cc de leite, empregando 2 a 3 gottas de soluto alcoolico de phenolphtaleina e um soluto de soda caustica contendo 4,445 gr., por litro, tal que cada cc. equivale a 10 miligr. d'acido lactico

---

(1) Ha todavia leites que podem marcar 21°, sendo no entanto naturaes, se esta acidez persistir durante algumas horas.

$$\left( \frac{C^2H^6O^3}{NaOH} = \frac{90}{40} = \frac{10}{x}; x = \frac{400}{90} = 4,445 \text{ gr.} \right)$$

O numero de decimos de cc. indica a acidez do leite em «graus DORNIC» (1).

O *Manuel suisse des denrées alimentaires* recommenda o processo de SOXHLET e de HENZEL, operando sobre 50<sup>cc</sup> de leite, para determinar o grau de acidez. Procede-se ao doseamento por meio do soluto N/4 de soda caustica NaOH, empregando 2<sup>cc</sup> de um soluto alcoolico de phenolphtaleina a 2 % como reagente indicador.

O termo de reacção é indicado pela côr rosea persistente. Cada cc. de soda caustica N/4 necessario para neutralisar 100<sup>cc</sup> de leite representa um grau de acidez.

A acidez maxima 4,5 é correspondente a 20° DORNIC (1<sup>cc</sup> de soda caustica N/4 = 0,02250 d'acido lactico).

PFEIFFER e THÖRNER operam sobre 10<sup>cc</sup> de leite que diluem com agua distillada: o primeiro com 20<sup>cc</sup> e o segundo com 40<sup>cc</sup>. Determinam a acidez pela soda N/10, tendo como reagente indicador a phenolphtaleina.

Cada decimo de cc. do soluto N/10 de soda caustica NaOH empregado para saturar a acidez de 10<sup>cc</sup> de leite representa 1 grau de acidez.

22° correspondem approximadamente a 20° DORNIC; visto que 1<sup>cc</sup> de soda caustica N/10 = 0,009 de acido lactico; e

$$22 \times 0,0009 \times 100 = 1,99 \text{ gr.}$$

Estes dois methodos têm o inconveniente de não poderem ser comparados rapidamente nos seus resultados, visto que os graus SOXHLET não podem ser transformados em graus PFEIFFER. Sendo assim, ha vantagem em generalisar o emprego do methodo DORNIC, para unificar os resultados.

---

(1) Nas leitarias determina-se esta acidez com o auxilio de instrumentos especiaes, chamados *acidímetros* (*Lacto-acidímetro* de BORDAS, *acidímetro* de DORNIC), etc.

## ACIDEZ DA MANTEIGA

**Acidez total e volatil**

*Apparethos e reagentes.*—Solutio decinormal N/10 de soda caustica NaOH e solutio alcoolico de phenolphthaleina.  
Apparelho de LANDMANN modificado

A manteiga é constituida por glycerides de acidos gordos fixos (palmitico, oleico, estearico e myristico) e por glycerides de acidos volateis (butyrico, caproico, caprylico, etc.), predominando a butyrina.

A manteiga fresca contém acidos volateis livres (butyrico e caproico) na proporção de 1 a 2 decigr. por kilo; mas sob a acção das mucedineas, dos microbios e tambem sob a influencia do ar, da luz directa ou diffusa, a manteiga altera-se, especialmente no verão, augmentando sensivelmente a acidez e tornando-se *rançosa*, pela oxydação da materia gorda, que se saponifica pouco a pouco, pondo em liberdade os acidos volateis. Por ultimo, por virtude da acção do oxygenio, os productos de desdobramento dos glycerides de acidos gordos oxydam-se, dando logar á formação dos acidos *oxyoleico*, *formico* e *carbonico* (DUCLAUX, *Le Lait*).

A acidez total da manteiga costuma exprimir-se em centimetros cubicos de alcali normal necessarios para a neutralisação de 100 gr. de manteiga, isto é, um grau de acidez é igual a 1<sup>cc</sup> de soda normal.

A acidez volatil é expressa em acido butyrico.

**Acidez total**

*Ensaio.*—Dissolvem-se 5 a 10 gr. de manteiga em uma mistura neutra, ou préviamente neutralisada, de 20<sup>cc</sup> de alcool absoluto e 20<sup>cc</sup> de ether; e titula-se com soda caustica normal, servindo a phenolphthaleina de reagente indicador (methodo official).

Sendo *n* o numero de cc. de solutio N/10 de soda caustica gastos para saturar os acidos de 10 gr. de manteiga, o seu grau de acidez será *n*; isto é, *n* representa o numero de cc. de soda normal necessarios para saturar os acidos de 100 gr. de manteiga.

Segundo o Decreto portuguez de 14 de setembro de 1900, art. 15.º, § 5.º, a quantidade de acidos gordos livres não deve ser superior a 10<sup>cc</sup> de acido normal por 100 gr.

Na Suissa é de 20 graus o limite maximo da acidez, isto é são necessarios 20<sup>cc</sup> de soluto normal de soda para saturar os acidos gordos livres de 100 gr. de manteiga.

### Acidez volatil

*Ensaio.* — Submettem-se 10 gr. de manteiga á distillação n'uma corrente de vapor d'agua no aparelho de LANDMANN, usado para o doseamento dos acidos volateis nos vinhos; e titula-se a acidez volatil do producto da distillação com a soda caustica N/10, servindo a phenolphthaleina de reagente indicador.

Sendo  $n$  o numero de cc. gastos no doseamento, e

$$\frac{E}{10000} = \frac{C^4H^8O^2}{10000} = \frac{88}{10000} = 0,0088 \text{ gr.}$$

o titulo de soda expressa em acido butyrico, será

$$x = n \times 0,0088 \times \frac{100}{10} = n \times 0,088 \text{ gr.}$$

a acidez volatil de 100 gr. de manteiga.

As manteigas que contenham mais de 3 decigr. de acidos volateis livres por kilo, avaliados em acido butyrico, são consideradas rançosas. (Decreto de 17 de dezembro de 1903, art. 244.º, § 1.º).

### DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS FARINHAS

Designa-se por farinha o pó, mais ou menos tenue, de diversos fructos e sementes obtido por trituração em cylindros ou mós segundo processos diferentes.

Tractaremos apenas da farinha dos diversos grãos de cereaes que é constituída quasi exclusivamente pelo tecido nutritivo do grão, albumen e endosperma, e mais ou menos desprovida de fragmentos do seu involucro, conforme as farinhas são de 1.ª, 2.ª ou 3.ª qualidade.

Segundo a legislação portugueza sobre farinhas, (Decretos de

17 de dezembro de 1903 e 22 de julho de 1905), os cereaes panificaveis entre nós são: o trigo, o milho e o centeio.

A farinha de trigo contém agua, gluten, albumina e fibrina vegetaes, caseina, materias gordas, assucar, gommas, dextrina, amido, substancias mineraes e cellulose.

A determinação do grau de acidez d'uma farinha é um factor importante para aferir o seu valor commercial, visto que a farinha recentemente moida possui um certo grau de acidez que vae augmentando com o tempo. Segundo BALLAND, a acidez varia nas diversas partes do grão do trigo, augmentando do centro para a periphèria e, consequentemente, essa acidez depende tambem do processo de moedura, sendo menor nas farinhas de 1.<sup>a</sup> qualidade, porque é desprovida dos fragmentos do involucro do grão.

A acidez das farinhas é devida ás materias gordas que ellas contem, que são constituídas por um oleo muito fluido e acidos gordos solidos, acidos estes que são soluveis no alcool a 90-95°.

Esta acidez, que se exprime em acido sulfurico, pôde ser utilizada para verificar a alteração das farinhas, visto que ella augmenta com o tempo e está directamente ligada á alteração do gluten e á transformação das substancias gordas e amylaceas.

O oleo que existe nas farinhas recentes em maior proporção vae diminuindo pouco a pouco, dando logar á formação dos acidos gordos, os quaes desapparecem tambem por sua vez, pois que nas farinhas muito antigas apenas se encontram os acidos organicos, acetico e butyrico.

A relação entre o oleo e os acidos gordos ou o grau de acidez d'uma farinha permite, pois, verificar se ella é antiga ou recente.

### **Doseamento da acidez das farinhas**

*Reagentes:* – Solutio N/40 de soda caustica NaOH  
– Tintura de curcuma

N'um frasco de bocca larga, tapado com rolha esmerilhada, de capacidade sufficiente, e lavado com agua distillada, misturam-se 5 gr. de farinha com 50<sup>cc</sup> de alcool *bem neutro* a 90-95°,

agitando esta mistura de quando em quando no espaço de 12 horas e deixando-a depois em repouso durante a noite (1). Do alcool que sobrenada, bem limpido (quaesquer particulas em suspensão prejudicariam a exactidão do resultado da analyse) medem-se 25<sup>cc</sup> por uma pipeta aferida, que se deitam n'um gobelé e doseia-se a acidez d'este liquido com o soluto de soda caustica decinormal N/40, contido n'uma bureta dividida em decimos de cc., e uma gotta de tintura de curcuma, como reagente indicador (2).

O termo final da reacção é indicado pela côr de camurça persistente.

O soluto alcoolico será de preferencia contido n'uma bureta estreita e graduada de fórmula tal que os decimos de centímetros cubicos sejam bem espaçados, afim de ser possivel fazer-se a leitura de *meios* decimos de centímetros cubicos.

Quando o alcool não é neutro., é indispensavel neutralisal-o pela soda N/40 e determinar a correcção antes de exprimir a acidez da farinha.

Sendo  $n$  o numero de centímetros cubicos de soluto N/40 de soda NaOH gastos na saturação dos acidos contidos em 25<sup>cc</sup> do soluto alcoolico, e

$$\frac{E}{40000} - \frac{1/2 \text{ H}^2\text{SO}^4}{40000} - \frac{49}{40000} = 0,00125 \text{ gr.}$$

o titulo da soda expresso em acido sulfurico, a acidez de 100 gr. de farinha será:

$$x = n \times 0,00125 \times \frac{50}{25} \times \frac{100}{5} = n \times 0,00125 \times 40 \text{ gr.}$$

Segundo BALLAND, a acidez das farinhas novas, tendo menos

(1) MARION e MANGET recommendam juntar pequenas esferas de vidro á mistura da farinha e do alcool, afim de facilitar o mais possivel o contacto d'este com aquella.

(2) Alguns auctores empregam como reagentes indicadores a tintura de tornesol e o soluto alcoolico de phenolphthaleina e como solutos alcalinos os solutos de soda N/10, N/20 e N/100.

A tintura de curcuma, obtem-se fazendo macerar durante 10 dias 1 gr. de raiz de curcuma em pó em 10 gr. d'alcool a 60°.

de tres mezes oscilla entre 0,015 a 0,040, expressa em acido sulfurico por 100 gr. de farinha analysada.

Este doseamento da acidez deve ser feito quanto possivel á temperatura de 15°.

Entre nós o limite da acidez na apreciação das farinhas para panificação é o seguinte (1):

Farinha peneirada de trigo,	acidez %.	. . . . .	0,085
Farinha de trigo de 1. <sup>a</sup> qualidade,	»	» . . . . .	0,050
Farinha de trigo de 2. <sup>a</sup> »	»	» . . . . .	0,075
Farinha de trigo de 3. <sup>a</sup> »	»	» . . . . .	0,090
Farinha peneirada de milho ou centeio	»	» . . . . .	0,090
Farinha avariada	»	» . . . . .	0,100

#### DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DO PÃO

O pão é uma pasta preparada com certa proporção de farinha, agua e sal, que, depois de fermentada pela addição da levadura de cerveja, isco ou crescente, é cosida no forno.

As partes constituintes do pão são as mesmas que as da farinha, soffrendo apenas algumas d'ellas modificações, mais ou menos profundas, pela cozedura e fermentação prévia que teem por fim transformar as materias proteicas e augmentar a digestibilidade do amido, tornando-o parcialmente soluvel.

A panificação tem, pois, em vista tornar soluveis e mais assimilaveis os elementos contidos nas farinhas, como sejam a albumina vegetal, o gluten e as substancias amylaceas. Os polysaccharides contidos nas farinhas transformam-se parcialmente em glucose, que, por sua vez, se decompõe em alcool e acido carbonico, dando o alcool origem tambem á formação do acido acetico e acido lactico. Parte do amido que se não transforma em glucose fica na codea no estado de dextrina e amylo-dextrina.

Distinguem-se diferentes variedades de pão, segundo a natureza de farinha e o modo de preparação empregado.

A legislação portugueza sobre fabrico e venda do pão, De-

---

(1) Farinhas-Limites da sua composição segundo os trabalhos portuguezes pelo Prof. A. J. FERREIRA DA SILVA. (*Revista de chimica pura e applicada*, 1.º anno, 1905).

creto de 17 de dezembro de 1903, classifica o pão dentro dos seguintes typos:

1.º Pão superfino, de luxo, ou pequeno, sendo o pão de peso inferior a 400 grammas, de qualquer fôrma, fabricado exclusivamente com farinha do typo de primeira qualidade, devendo a sua acidez ser determinada no extracto alcoolico e computada em acido sulfurico monohidratado:

Acidez maxima, 0,150;

2.º Pão de familia, sendo o pão de 500 grammas, fabricado com farinha resultante do lote das farinhas dos typos de primeira e de segunda qualidade e devendo a sua acidez obedecer ao seguinte limite:

Acidez maxima, 0,180;

3.º Pão de uso commum, sendo o pão de 1:000 grammas, fabricado com farinha não inferior ao typo de terceira qualidade e devendo a sua acidez obedecer ao seguinte limite:

Acidez maxima, 0,200;

4.º Pão de centeio, sendo o pão fabricado com a farinha d'este cereal, depois de peneirada, e convenientemente manipulado, devendo a sua acidez obedecer ao seguinte limite:

Acidez maxima, 0,200;

5.º Pão de milho ou brôa, sendo o pão fabricado com farinha de milho peneirada e convenientemente manipulado, devendo a sua acidez obedecer ao seguinte limite:

Acidez maxima, 0,250;

6.º Pão de mistura, sendo o pão fabricado com a mistura de farinhas peneiradas de trigo e centeio, de trigo e milho, e de centeio e milho, convenientemente manipulado, devendo a sua acidez obedecer ao seguinte limite:

Acidez maxima, 0,250.

#### **Determinação da acidez do pão**

*Reagentes:* – Solutio N/10 de soda caustica NaOH... – Solutio alcoolico de phenolphtaleina

A acidez do pão determina-se d'um modo analogo ao das farinhas e é tambem computada em acido sulfurico, como acima indicamos, operando com o soluto N/10 de soda sobre 25<sup>cc</sup> do

extracto alcoolico, obtido por maceração duraute 24 horas, de 10 gr. de pão fragmentado em 50<sup>cc</sup> de alcool a 90°-95°, prévia-mente neutralizado.

BALLAND recommenda deseccar o pão a uma temperatura de 50° a 60°, de modo a tornal-o susceptivel de ser reduzido a pó por trituração, e referir os resultados do doseamento da acidez do pão considerado no estado anhydro e no estado normal. A deseccação completa do pão obtem-se na estufa durante 7 horas á temperatura de 105°, até peso constante.

Na determinação da acidez do pão deve usar-se de preferencia o seguinte processo de V. SOKOLOFF:

Pesam-se 50 gr. de pão que se banham com 200<sup>cc</sup> d'agua fervente; e, decorrida uma hora, addicionam-se-lhe mais 300<sup>cc</sup> d'agua distillada fria e 10 gottas de soluto alcoolico de phenolphtaleina. Deixa-se depois em repouso, e decantam-se 100<sup>cc</sup> de liquido aquoso, sobre os quaes se doseia a acidez por meio do soluto de soda decinormal N/10 até apparecimento da coloração rosea persistente.

Sendo  $n$  o numero de cc. do soluto N/10 de soda NaOH gastos na saturação dos 100<sup>cc</sup> do soluto aquoso, e

$$\frac{E}{10000} = \frac{1/2 \text{ H}^2\text{SO}^4}{10000} = \frac{49}{10000} = 0,0049 \text{ gr.}$$

o titulo da soda expresso em acido sulfurico, a acidez de 100 gr. de pão será:

$$x = n \times 0,0049 \times \frac{500}{100} \times \frac{100}{50} = n \times 0,0049 \times 10 \text{ gr.}$$

Segundo o Decreto de 17 de dezembro de 1903, será considerado pão avariado aquelle que se afastar dos seguintes limites maximos de acidez:

a)	Para o pão de luxo . . . . .	0,180
b)	Para o pão de familia. . . . .	0,200
c)	Para o pão de uso commum . . . . .	0,250
d)	Para o pão de milho ou misturado . . . . .	0250,

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS BOLACHAS, BISCOITOS  
E MASSAS ALIMENTÍCIAS, ETC.

As massas alimentícias são constituídas geralmente por farinha ou fecula, manteiga e ovos; algumas vezes entram também na sua confecção o assucar, as amendoas e a baunilha. Os biscoitos são manipulados com quantidades variáveis d'agua, farinha, assucar e ovos.

No doseamento da sua acidez, deve empregar-se o processo de V. SOKOLOFF, já descripto na determinação da acidez das farinhas, sendo indispensavel eliminar préviamente a materia gorda pela lixiviação com ether de petroleo.

Opera-se sobre 25 gr. do producto reduzido a pó.

*(Continúa).*

---

**Primeira contribuição para o estudo da radioactividade  
das aguas mineraes de Portugal**

PELO

Prof. P. Oliveira Pinto

(Do Collegio de Campolide)

I

Desde a immortal descoberta dos corpos radioactivos tem-se multiplicado assombrosamente as pesquisas em todos os ramos da physica e chimica experimental que de algum modo se relacionam com os interessantissimos phenomenos da radioactividade.

O estudo, porém, da radioactividade natural, comquanto se possa considerar ainda ao alvorecer, prendeu desde logo, em todas as nações cultas, a attenção e o mais aturado estudo de sabios experimentadores.

Entre nós, forçoso é confessal-o, apesar dos talentos e boas vontades que nos sobejam no campo scientifico, pouco ou nada se tem trabalhado.

Limitando-me agora ao estudo methodico da radioactividade natural das aguas mineraes, nada se publicou até agora como tra-

balho de conjuncto sobre as aguas mineraes de Portugal (1): e comtudo lá fóra é estudo explorado proficientemente por sabios, como J. J. THOMSON e STRUTT, etc., na Inglaterra; ELSTER, GEITEL, MACHE, etc., na Allemanha; POCHETTINI, STELLA, etc., na Italia; P. CURIE, M.<sup>me</sup> CURIE, LABORDE, MOUREU e tantos outros na França; e até na nossa vizinha Hespanha, pelo DR. MUÑOZ DEL CASTILLO, a quem infelizmente uma pertinaz doença roubou a tão importantes trabalhos.

Não deixará, pois, de ter algum interesse scientifico para os leitores d'esta *Revista* o meu modesto obulo no grande thesouro mundial dos estudos da radioactividade das aguas mineraes.

Agradeço ao Director da mesma revista a hospitalidade amiga que se dignou prestar-me para a publicação das minhas notas sobre este assumpto.

É de 1902 que datam os primeiros ensaios de valor scientifico sobre a radioactividade das aguas mineraes.

Os trabalhos de J. J. THOMSON sobre as aguas de Cambridge foram o prologo d'esses volumosos estudos que abrangem hoje em radiologia uma litteratura abundantissima.

É todavia para notar que nem todos teem olhado o problema sob o mesmo ponto de vista, o que consequentemente orienta de variados modos a interpretação das observações.

O que de positivo se póde estabelecer com sufficiente base scientifica é que a radioactividade das aguas mineraes, até agora estudadas, é devida quasi exclusivamente ao radio e ao thorio; não que as aguas accusem em solução os saes de radio e thorio, pois isso é caso extraordinariamente raro, mas que ellas manifestam a presença da *emanação* dos mesmos corpos.

O que vem a ser, porém, esta *emanação*? Como se poderá avaliar?

---

(1) Disse—trabalho de conjuncto, porque não desconheço analyses isoladas de aguas mineraes portuguezas, como a que foi feita por LABORDE e MOUREU dos gazes das aguas de Caldellas. E tenho pena de não poder apresentar por minha parte algum estudo sobre as mesmas aguas feitas na propria nascente, comquanto tivesse já auctorisação do ex.<sup>mo</sup> snr. Visconde de Semelhe para o fazer, na minha excursão ao norte em maio do corrente anno.

São duas perguntas a que procurarei responder brevemente, a fim de legitimar o processo que segui nos meus ensaios.

O radio, o thorio, e em geral os corpos chamados radioactivos, emittem radiações de efeitos tão surprehendentes que parecem attingir as fronteiras do maravilhoso; e entre elles não é o menos admiravel, para não dizer, scientificamente revolucionario, a invariabilidade apparente dos mesmos corpos, fontes constantes de energia, sem gasto correlativo. Este phenomeno, de apparencias contraditorias com o principio da conservação da energia, tem sua explicação no facto das transformações successivas que se estão operando constantemente nos corpos radioactivos a expensas do seu edificio atomico; de modo que a energia que elles desprendem não é mais que a transformação d'outra energia.

Em 1900 fez CROOKES uns estudos sobre as soluções dos saes de uranio, vindo a concluir a existencia do uranio X.

N'essa mesma ordem de ideias trabalharam outros physicos, como BECQUEREL; e todos assentaram n'um resultado que é a confirmação do que eu dizia.

Depois de obter do uranio propriamente dito o uranio X, este apresentava uma actividade tal que ia diminuindo successivamente com o tempo, ao passo que a do uranio propriamente dito ia augmentando. No fim de 22 dias o uranio X tinha perdido metade da sua actividade; e o uranio adquirira outra metade; aos 160 dias o primeiro perdera quasi toda a sua actividade, enquanto que o segundo a recobrava toda; e este phenomeno dava-se estando os dois separados a distancia em que era impossivel qualquer influencia mutua.

Comparando ainda as actividades do uranio X depois de um, dois, tres e mais dias nota-se que as actividades, para a variação dos tempos em progressão arithmetica, decrescem em progressão geometrica.

Designando por  $I_t$  a intensidade conservada pelo uranio X depois do tempo  $t$ , e por  $I_0$  o valor maximo inicial, a formula

$$I_t = I_0 \times e^{-\lambda t}$$

exprime a lei excepcional de decrescimento da sua actividade.

O uranio X, pois, transforma-se paulatinamente n'outro cor-

po durante 160 dias, e o uranio por sua vez, transforma-se, durante o mesmo tempo, em uranio X.

Esbocei quanto ao uranio os phenomenos das transformações successivas, sem pretender apresentar uma expedição completa do assumpto; por isso, omitti o producto intermedio da desagregação uranica, o *radiouranio*, descoberto por DANNE.

Ora os phenomenos que acenei de passo, são, com maiores ou menores complicações, os que se dão com qualquer corpo radioactivo.

A radioactividade do radio, por exemplo, vem unida sempre a uma transformação semelhante á do uranio, e sujeita ás mesmas leis.

O primeiro producto, pois, que o radio creou, para assim dizer, á custa da sua constituição atomica, é a *emanação*, gaz instavel, que, por sua vez, por desagregação espontanea, origina novos productos.

É, pois, ponto assente: do radio desprende-se um gaz radioactivo, a emanação, que é o producto de uma constante transformação do radio; effectivamente, 3, 8 dias depois de a recolher ou, em numeros redondos, depois de 4 dias, o radio recobra metade da radioactividade perdida, e ao cabo de um mez toda ella; — a radioactividade do radio, portanto, vae unida a uma transformação da materia, e a uma transformação da materia vae tambem unida a radioactividade da emanação.

Esta, como dizia, origina, destruindo-se espontaneamente, productos igualmente radioactivos, considerados como solidos, e que constituem a *actividade induzida*, porque se depositam sobre os corpos solidos, communicando-lhes a sua radioactividade temporaria.

Assim o primeiro composto da transformação da *emanação* é o radio A; os compostos successivos da actividade induzida são o radio B, C, D, etc.

Ora o que succede com o radio succede com o thorio; dos caracteres analyticos das suas respectivas emanações e correlativas actividades induzidas se pôde concluir a existencia de um ou de outro ou de ambos. Limitando o que vou dizendo ao estudo das aguas mineraes, digo que das propriedades das emanações e dos productos successivos da sua desagregação espontanea se pôde

deduzir a natureza radioactiva de uma agua mineral; a analyse do grau ou percentagem d'essa emanção dar á riqueza radioactiva da mesma agua mineral.

Assim, é mister ter presentes as características das emanções, bem como das actividades induzidas de cada corpo radioactivo em qualquer estudo a que se proceda. Para o radio, por exemplo, a actividade da emanção começa a diminuir 3 horas depois de ter sido recolhida no aparelho de avaliação, de tal maneira, que, *passados 4 dias, fica reduzida a metade*; a emanção do thorio diminue muito mais rapidamente — *diminue metade cada minuto*. O inverso succede, porém, com as actividades induzidas: a do radio *diminue sensivelmente metade de meia em meia hora*; a do thorio *leva 11 horas a reduzir-se a metade*.

Vê-se, pois, por estas breves advertencias, como é complexo, e por isso mesmo difficil, o estudo completo da radioactividade das aguas mineraes; que não se deve consequentemente, para ser profundo, limitar á radioactividade das aguas, senão que se deve estender tambem aos gazes que brotam nas nascentes, ás lamas, sedimentos e rochas das mesmas nascentes, aos gazes raros que as aguas contenham dissolvidos, etc., etc.

N'este primeiro ensaio a que procedi, resumo todo o meu trabalho n'uma analyse summaria da radioactividade, e que podesse ser o fundamento de estudos mais completos a que procederei por isso mesmo, quando as minhas occupações forçosas no magisterio m'o permittam.

E tenho fundadas esperanças de que tantos talentos da nossa terra, com meu modesto exemplo, venham a comprehender melhor do que eu o posso fazer, obra de tamanho alcance scientifico e patriotico; pois tende a valorisar ainda mais a riqueza superabundante que brota do solo portuguez n'essa profusão maravilhosa de aguas mineraes.

Para uma analyse summaria, como a que eu fiz, basta o ensaio da emanção que as aguas mineraes, mais ou menos, arrastam dissolvida.

O meio pratico d'essa analyse funda-se, como é sabido, no poder ionisante da emanção. O ar, sob a acção das irradiações do radio, o mesmo se diga de qualquer outro corpo radioactivo, torna-se bom conductor da electricidade e pôde deixar passar

correntes electricas, que não serão accusadas nos galvanometros de maior sensibilidade, mas que facilmente se podem avaliar por meio de um bom electometro ou electroscopio.

A maior ou menor exactidão, portanto, nas avaliações da radioactividade depende da maior ou menor sensibilidade e perfeição dos apparatus que se applicarem a essas avaliações.

D'aqui provém o impulso extraordinario que n'estes ultimos tempos teve a construcção dos electroscopios, procurando n'ella requintar a sensibilidade dos apparatus, conjugada com a maior singularidade de sua disposição e uso.

Os electroscopios ou electometros, devidamente aferidos, podem dar, pela velocidade da descarga a queda do potencial, e d'esta a intensidade da corrente que passa atravez do ar ionizado; se préviamente estiver calculada a intensidade da corrente para uma determinada quantidade de emanação, vê-se a relativa facilidade de calcular, por meio do electroscopio ou electometro, a quantidade desconhecida de emanação que contenha um corpo solido, agua ou gaz, uma vez que se recolha devidamente toda a emanação d'esses corpos.

Muitos physicos avaliam a radioactividade em unidades electrostaticas, determinadas pela intensidade  $i$  da corrente capaz de produzir no apparatus, de que se servem, o mesmo effeito.

O coefficiente da radioactividade é dado pela formula

$$N = i \times 10^8.$$

Por convenção compara-se o resultado da emanação que se pretende estudar com a acção obtida por um milligramma de brometo de radio sobre uma quantidade equivalente de ar ou de agua, em tempo determinado.

Para exemplificar estas comparações, CURIE propoz a unidade de *milligramma-minuto*, — ou a quantidade de emanação que produz um milligramma de brometo de radio puro n'um minuto.

É, consequentemente, necessario possuir uma solução de brometo de radio com as proporções rigorosamente determinadas para com ella aferir o apparatus respectivo.

A solução de brometo de radio puro de que me tenho servido nos meus ensaios devo-a á amabilidade de M.<sup>ELLE</sup> GLEDITSCH,

a quem aqui, mais uma vez, protesto o meu reconhecimento. E aproveito a occasião para agradecer tambem a M.<sup>ME</sup> CURIE, a quem devo o ter trabalhado, em dezembro do anno findo, no seu laboratorio; bem como a Mr. A. LABORDE, que muito me auxiliou então, e a quem sou devedor da pratica que tenho em estudos de radioactividade.

Por tudo o que acabo de expôr pode-se legitimamente concluir a summa conveniencia de fazer as analyses da radioactividade das aguas mineraes na propria nascente; de tal modo que se possa estar certo de ter recolhido do volume da agua que se analisa toda a emanação que contenha.

Este foi o motivo porque em meio d'este anno empreendi uma excursão de estudo a algumas fontes de aguas mineraes do norte: Vidago, Sabroso, Pedras Salgadas, Aguas Romanas, Mole-do, Gerez; e a Doçãos (Villa Verde).

Acompanhou-me em todos os ensaios o meu discipulo Duarte Harter Ressano Garcia, que grandemente me auxiliou nas medidas a que procedi. Oxalá que este tirocinio de alguns dias o tenha entusiasmado a continuar mais tarde, depois de concluido o seu curso superior, as pesquisas scientificas n'este ramo da physica, tão descurado entre nós.

Na analyse da agua de Sabroso tive a honra de ser acompanhado pelo ex.<sup>mo</sup> snr. conselheiro FERREIRA DA SILVA, a quem aqui deixo patente o meu reconhecimento, não só por este favor, como tambem pela facilidade que me proporcionou no estudo das outras fontes mineraes.

## II

O processo que segui em todas as minhas experiencias para recolher a emanação dissolvida na agua mineral foi sempre o da ebulição completa do liquido. Se succedia estudar alguma nascente extraordinariamente rica em gaz carbonico, como a de Sabroso, etc. — procurava elimina-lo por meio da potassa caustica.

Servi-me quasi exclusivamente do aparelho de DANNE; ainda que levei comigo tambem outro aparelho de grande sensibilidade, o electrometro bifilar de WULF.

Não será de todo fóra de proposito descrever brevemente um e outro aparelho.

O aparelho de DANNE compõe-se essencialmente de tres partes.

1) *Caldeira para a ebullição completa da agua* (fig. 1). É um recipiente de metal nickelado *a*, ao qual se pôde adoptar um refrigerante vertical *b*.

A lampada *c* faz entrar a agua em ebullição, a qual se pôde activar na devida occasião por uma corrente de ar que pôde ser introduzida na massa liquida pelo tubo lateral *d*;—esta disposição serve para arrastar completamente toda a emanação que porventura tivesse ficado na agua ou no refrigerante.

2) Os gazes arrastados pela ebullição do liquido e a emanação com elles são dessecados atravez de uma columna de chloreto de calcio *f*; passam depois pela torneira *g* ao recipiente graduado *h*, cheio préviamente de mercurio;—d'este recipiente podem-se recolher no electroscoPIO pela aspiração que esta exerce em virtude da rarefação do ar, produzida n'ella antes da operação, por meio de uma simples bomba de mão.

Ao passarem para o electroscoPIO, os gazes e a emanação são novamente dessecados por uma columna de anhydrido phosphorico e filtrados atravez de uma camada de lã de vidro.

Se alguns gazes activos ficaram retidos em *k*, em *l* e nos tubos de communicção, podem ser arrastados para o electroscoPIO por uma corrente de ar filtrado por uma camada de lã de vidro no tubo *m*. O jogo da torneira de tres vias *g* permite obter estas communicções independentes.

3) A parte principal para a medida da radioactividade está no *electroscoPIO*, que se compõe de um reservatorio cylindrico de 6 litros de capacidade, completamente vedado; na direcção do eixo está o electroscoPIO propriamente dito, de folha de oiro ou aluminio, perfeitamente isolado por uma haste de ambar.

No microscopio H com ocular micrometrica pôde observar-se a velocidade da descarga do electroscoPIO.

Carrega-se facilmente por meio de uma sonda, que entra pela haste de ambar, e se põe em contacto com o suporte metallico da folha de ouro; a massa electrica necessaria para a carga obtem-se facilmente pela barra G de ambar.

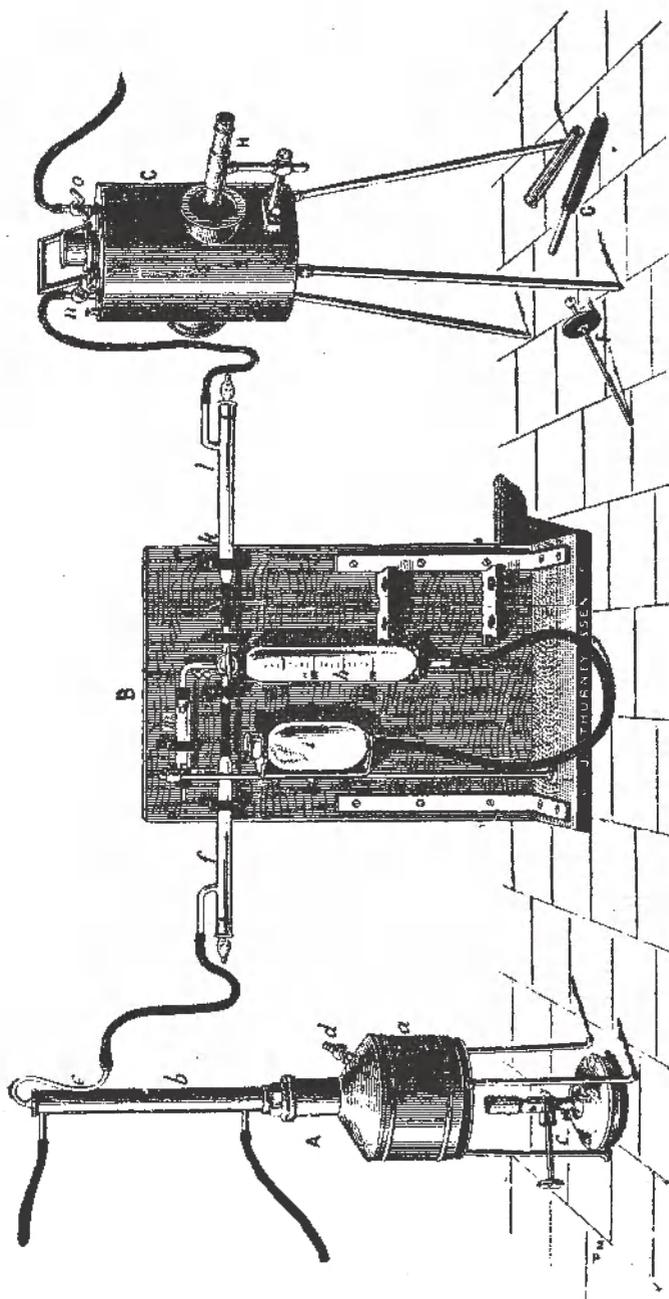


Fig. 1

Apparelho de DANNE para medida de radioactividade

As duas torneiras *n* e *o* põem o aparelho em comunicação de um lado com o recipiente *h* e por outro com a bomba da aspiração para fazer o vacuo antes da introdução dos gases activos. Se o electroscopio foi previamente aferido por meio de uma solução conhecida de brometo de radio, facilmente se deduz a emanação em *milligrammas-minutos*.

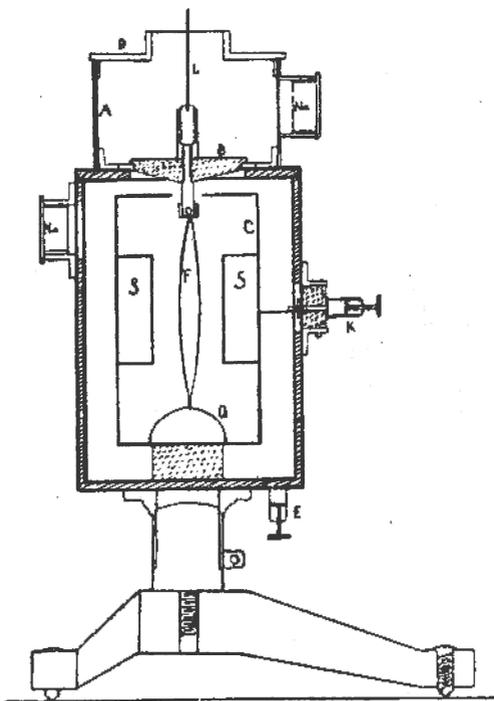


Fig. 2

Apparelho de WULF para a medida de radioactividade

Supponhamos que 0,06 é o numero de *milligrammas-minutos* que correspondem á velocidade *V* conhecida no aferir do aparelho; para a velocidade *v* correspondente á quantidade *x* de emanação, 3 horas depois de ter introduzido esta no electroscopio, teremos evidentemente:

$$x = 0,06 \times \frac{v}{V}.$$

Disse — *3 horas depois de introduzida a emanação*, porque é depois d'esse tempo, pouco mais ou menos, que a corrente attinge o seu maximo, começando em seguida a diminuir até estar reduzida a metade 4 dias depois.

Com o apparelho WULF pode-se determinar semelhantemente a emanação de uma agua mineral, ou de um gaz.

Este electrometro de precisão consta essencialmente de uma caixa rectangular, em cuja tampa superior estão fixos a uma massa de ambar B (fig. 2) dois fios de quartzo prateados; na parte inferior estão fixos a um arco de fio de quartzo Q que faz as vezes de mola. Percebe-se facilmente que ao communicar-se nos fios uma carga electrica estes se afastam tanto mais quanto maior fôr a massa electrica.

Na parte anterior da caixa está fixo um microscopio de ocular micrometrico onde se pôde observar a posição dos fios como dois traços parallelos a projectar-se nas divisões do micrometro.

A velocidade da descarga pôde tambem, uma vez aferido o apparelho com uma solução de brometo de radio, indicar a emanação que contenha qualquer fonte mineral. Basta communicar os gazes e a emanação com um cylindro que se adapta á parte superior do electrometro, em substituição do recipiente A.

Conhecida a capacidade electrostatica do apparelho e a queda de potencial, pôde igualmente deduzir-se a intensidade da corrente e d'esta a emanação.

(*Continúa*).

## As aguas do novo abastecimento do Porto

(COMO SE TRABALHOU PARA A SUA DEFEZA EM 1896)

Dos tempos já idos, em que se cuidava dos interesses da hygiene dos cidadãos do Porto, são esses documentos, que julgamos util archivar n'esta *Revista*, mostrando como se trataram as questões que respeitavam ao abastecimento d'aguas da cidade. São documentos todos de 1896.

O 1.º artigo é do snr. DR. RICARDO JORGE, ao tempo medico-municipal, e foi inserido no *Primeiro de Janeiro*.

## I. Impressões de uma visita recente aos rios Sousa e Ferreira

(1896)

Quem ha pouco ainda, em digressão curiosa, se dirigisse ao rio Sousa, transposto o cabeça alto de Juvim, onde se perfurou o tunnel colossal que aloja a agua do abastecimento do Porto, veria ao fundo da costa abrupta um formoso lençol d'agua, derivando dos dois braços do Sousa e do Ferreira, represado por um grande açude, e encaixado entre margens ingremes, arripia-das de pinhaes. O verde-escuro da paisagem reflectia-se no lume d'agua, de uma côr e transparencia d'esmeralda; não bulico, mas o panorama fazia acudir ajustadamente os versos de Camões para ali talhados:

N'um valle ameno que os outeiros fende  
Vinham as claras aguas ajuntar-se,  
Onde uma meza fazem que se estende  
Tão bella quanto póde imaginar-se.

Esta vista, tão grata aos olhos, infundia confiança a quem se lembrasse que aquella farta veia d'agua, tão coada que deixa vêr o alveo em fundura de metros, a deslizar n'um terreno agreste e selvagem, sem visinhança de classes, é a bebida da cidade. Varreria os ultimos escrupulos do portuense, que, a principio receioso do saber e pericia de quem lhe inculcava a agua da Companhia, acabou por acceital-a gostosamente, no que diz respeito a paladar e excellencia.

Hoje, o quadro está infelizmente *mutatus ab illo, e quantum!* O rio claro volve agora aguas turvas, lodosas e mal assombradas; já não é o limpido Sousa, é o Douro do caes d'alfandega nos seus peores dias; parece enxurrada de barrocal em dia de catarata. O rio irmão, o Ferreira, mantem, para contraste a clareza, mas a confluencia tolda-se na mesma sujidade.

Este impuro semblante mais se carrega ao saber-se que a conspurcação está tão intimamente aggregada á agua que a custo se desfaz pelos processos ordinarios de clarificação; não é lodo commum que facilmente sedimente ou cõe. Emfim, as investigações do laboratorio mostram modificações de composição; a agua não é substancialmente a mesma, mudou e para peor.

E claro que se não trata d'uma agua tofana, venenosa, como se receou, a ensaiar-nos o estomago em tolerancia toxica, á similhança do buxo de Mitridates. Mas a nossa agua, a agua que por legitimo direito é nossa bebida, foi lesivamente adulterada e prejudicada; perdeu os seus excellentes requisitos sanitarios, nadam n'ella bacterias de má casta, já não é agua digna da canalisação d'uma cidade. E não foi por uma causa cosmica e irremediavel; o mal veio d'uma officina mineira, tres kilometros a montante da captagem, desde que ella explora em grande a lavagem do minerio aurifero, excretando pelos seus esgotos para o Sousa grande caudal d'agua contaminada pelos

processos metallurgicos. Obstar e prevenir a este maleficio impõe-se como um dever commum; a alimentação d'uma cidade inteira não é licito que esteja a ser damnificada impunemente, sem que ninguem se dôa ou clame. Não ha direitos adquiridos; se o foram, não ha immunidades que valham; ha, sim, uma causa collectiva que bole com o estomago de toda a gente, perante a qual tudo cessa. *Salus populi suprema lex esto*, não se tema repetil-o. Mas não é necessaria nenhuma medida subversiva, nem cruelmente attentatoria de industrias creadas e uteis. Basta, respeitando a hygiene, acatar a lei promulgada; que não seja ella, no que toca á salubridade, a perpetua lettra virgem do *Diario do Governo*.

Não se trata tão sómente d'uma obrigação, inspirada por motivos superiores de segurança publica: existe um dever ordenado, e emanado d'um direito legal.

Carecemos, é certo, d'uma legislação sanitaria á altura das necessidades publicas e dos dictames da hygiene d'hoje. Não temos especificadamente uma lei como a *Rivers pollution Act.*, de Inglaterra, que veio proteger as correntes fluviaes contra a polluição industrial, tal e tanta em certos districtos que a agua do Croydow deu a tinta natural com que se escreveu a representação levada á camara dos communs.

Mas esta insufficiencia não vae tão longe que povo e particulares estejam desprotegidos para a salvaguarda das aguas que lhes pertençam. Era impossivel que os legisladores se tivessem esquecido d'um direito sacratissimo, qual é o da pureza da agua de que o homem vive.

Ora este direito encontra-se hoje consignado nos dois codigos fundamentaes, o civil e o penal. Estatue o primeiro (art. 441.º) que «os que tem direito a servir-se de quaesquer aguas correntes não podem alterar ou corromper as que não consomem, de j forma que as tornem insalubres, inuteis ou prejudiciaes áquelles que igualmente teem direito ao seu uso»; e diz o segundo (art. 251.º, § 2.º), que quem o faça, corrompendo ou alterando agua que serve para bebida, é reu d'um crime punivel.

São positivas e terminantes estas disposições.

Agora os regulamentos.

O dos *serviços hydraulicos* de 2 de outubro de 1886 (art. 142.º) prohibe, sob pena de multa, lançar aos rios objectos nocivos á salubridade publica e á existencia do peixe, quer seja em consequencia d'exploração d'alguna industria, quer por outra qualquer causa. Se este regulamento acata o principio da integridade fluvial em geral, o dos serviços mineiros de 30 de setembro de 1892, elaborado e referendado pelo snr. PEDRO VICTOR, preceitua a materia mais especificamente, encabeçando responsabilidades e intervenções.

Os empregarios das minas (art. 36.º e §§ 2.º, 3.º e 13.º), auctores de impurezas nocivas das aguas, teem de responder por esse prejuizo, e fazer as obras necessarias para garantia da salubridade publica. É uma das suas obrigações expressas, e ao governo civil (art. 61.º) compete intervir directamente em todos os casos em que a salubridade e a segurança publica possam ser ameaçadas pelos trabalhos de mineração. Emfim, o proprio *regulamento de*

*serviços agrícolas* de 20 de abril de 1893 (art. 34.º e 38.º) proíbe o arremesso de entulhos para dentro das aguas dos rios, assim como o de substancias nocivas á vida dos peixes, mandando que os projectos d'egoto das minas sejam submettidos ao exame da commissão de piscicultura.

Estas disposições, applicaveis em geral, são aqui de particular interesse, n'um rio de grande abastecimento, visto que o bem e o mal a tantos tocam. Ao elaborar-se o contracto que auctorisou a captagem do Sousa, não esqueceu este requisito, obrigando-se o governo (art. 2.º, § 3.º) a fazer os regulamentos necessarios para impedir que se lancem nas correntes quaesquer substancias, que alteram ou corrompem as aguas.

Está, pois, sabido o mal e indicada a base do remedio; urge pôr ponto n'aquelle e applicar este com firmeza e rapidez.

Ingerir aguas que os beiços d'um solipede enjeitariam e os peixes refugam, chega a ser uma falta de dignidade animal, a menos que apacientemos com o proloquio «o que não mata, engorda», ou nos resignemos, como o cordeiro da fabula, a beber do regato sujo e a sermos sacrificados ainda por cima, se não na vida, na saude e na algibeira, pagando caro agua ruim e condemnada.

## II. As analyses chimica e bacteriologica feitas á agua do rio Sousa em 1896

«Temo-nos abtido até agora de alludir á importante questão da alteração das aguas do rio Sousa, porque não eram ainda conhecidos os resultados das visitas ultimamente feitas a este rio e os das analyses chimicas e bacteriologicas a que em seguida se procedeu, com o fim de avaliar até que ponto eram justificadas as apprehensões do publico.

«Felizmente, não é o mal tão grande como se espalhou; mas tambem não é tão insignificante que se cruzem os braços; não se acham envenenadas as aguas do abastecimento d'esta cidade; mas ficariam depreciadas no seu valor, como aguas potaveis, se se continuasse a consentir o despejo quasi directo no rio, sem clarificação prévia, das aguas de lavagem das areias e lamas da officina de tratamento do quartzo aurifero em Montalto.

«Tomem-se, pois, promptas providencias, afim de se não repetir o alarme, que ha pouco tanto vulto tomou.

«Pelo extracto da sessão camararia de ante-hontem vimos que o snr. presidente do municipio louvavelmente se associou aos votos da cidade inteira; e não duvidamos de que o illustre chefe do districto e nosso amigo snr. Conselheiro JOSÉ NOVAES, usando da auctoridade que n'esta materia lhe confere o artigo 61.º do decreto de 30 de setembro de 1892, intervenha sem demora para que os factos determinantes do ultimo alarme não mais se repitam.

«Um rio que serve para abastecimento de uma cidade não pôde ser o despejadoro das minas; acima dos interesses de uma empresa mineira estão os de milhares de cidadãos. Esta questão é, acima de tudo e primeiro que

tudo, uma questão de hygiene a que outras tem fatalmente, em boa razão, de se subordinar. As leis do paiz, e o nosso código civil, são expressos em não consentir a exploração de minas com prejuizos de terceiros.

(Do *Commercio do Porto*).

A. Eis o documento dirigido á Camara Municipal pelo snr. director do Laboratorio Chimico Municipal, em que se acha illucidada e exposta, de uma maneira exacta, a gravidade da questão:

«*Ill.<sup>mo</sup> e Ex.<sup>mo</sup> Snr.* — Tenho a honra de accusar a recepção do officio de v. ex.<sup>a</sup>, com data de 24 do corrente mez, relativo ao exame chimico da agua do rio Sousa, pedido pela auctoridade superior do districto, a fim de serem tomadas as providencias necessarias, para assegurar a pureza da agua d'aquelle rio, que hoje serve, com o rio Ferreira, para o abastecimento d'esta cidade.

O exame a que procedi versou:

1.<sup>o</sup> Sobre duas amostras de agua do rio Sousa, colhidas cêrca de 3 kilometros a jusante das minas do Covello e proximo do estabelecimento hydroaulico da Companhia das Aguas, uma em 12 do corrente pelo meu collega DR. RICARDO JORGE, outra em 22 de este mez, por mim, na occasião da inspecção então feita ao rio pelo snr. vice-presidente da camara, por aquelle meu illustre collega e pelo digno Engenheiro fiscal das aguas, o snr. IZIDORO FERREIRA.

2.<sup>o</sup> Sobre uma amostra da agua do rio Sousa, que colhi no mesmo dia, a montante da mina do Covello;

3.<sup>o</sup> Emfim, sobre uma outra amostra colhida na mesma occasião no rio Ferreira.

Procedi á analyse comparativa e simultanea das quatro amostras, a fim de determinar por um modo certo, se as aguas da laboração das minas do Covello, que actualmente são lançadas no rio Sousa, influíam sobre as qualidades hygienicas da agua d'este rio, no local em questão.

Eis aqui, os resultados do estudo a que procedi, reduzidos á mais simples expressão e desacompanhados de pormenores analyticos, que n'este lugar seriam descabidos.

As amostras da agua do rio Sousa, a montante das minas do Covello e do rio Ferreira, são incolores, limpidas, transparentes, inodoras, gratas ao paladar, neutras aos papeis reagentes. As colhidas a juzante são incolores, inodoras e tambem neutras aos papeis reagentes; o sabor é ainda agradável, mas com levissimo resabio terroso ou argilloso; eram, porém, ambas turvas, especialmente a colhida em 22, e a materia que tinham em suspensão achava-se, em grande parte, em tamanho estado de divisão que uma só filtração atravez do papel de filtro usado nos laboratorios não era sufficiente para a clarificar completamente, ficando opalina a agua filtrada.

O exame microscopico mostrou que o sedimento, abandonado por estas aguas depois de algum tempo de repouso, era formado principalmente por

fragmentos crystallinos de natureza mineral, quartzo e sesquioxydo de ferro. Na amostra colhida em 12 havia tambem algumas diatomaceas e finissimas particulas, cuja natureza não é possivel determinar.

Na analyse chimica propriamente dita determinou-se successivamente o residuo de evaporação e a perda que elle experimentava por calcinação; a dureza total pelo methodo hydrotimetrico; o chloro; o ammoniaco; os nitratos; o acido sulfurico; a oxydabilidade pelo permanganato de potassa. Tambem se indagou se existiam metaes toxicos: chumbo, cobre, zinco, etc., e a proporção relativa do ferro nas quatro amostras.

O residuo solido da evaporação da agua augmentou na agua colhida a jusante; para a agua do dia 22 é quasi o dobro do que é a montante; esta circumstancia é devida em grande parte á materia que fica em suspensão na agua, não obstante a filtração.

O grau hydrotimetrico augmentou de cêrca de 10,3.

Os chloretos augmentaram tambem um pouco, cêrca de 2 cêntigrammas, por litro.

A materia organica, que na agua a montante era expressa por 1,36 milligr. de oxygenio, passou a jusante a 2,8 mgr.

Ha tambem leve accrescimo nos sulfatos e na porção de ferro conservada em solução.

Ha ausencia de metaes toxicos em todas as amostras, em quantidade que seja apreciavel pela balança, ainda mesmo realisando a experiencia na agua concentrada por evaporação  $\frac{1}{20}$  do seu volume.

Assim: as aguas do Sousa, d'antes normalmente limpidas e transparentes junto á confluencia d'este rio com o Ferreira, e realmente limpidas e transparentes a montante do Covello, apparecem hoje turvas e sujas no periodo de actividade de laboração das officinas d'aquella localidade.

A crase salina e a dureza da agua augmentaram um pouco; diminue na razão inversa a finura e leveza da agua; esta alteração é pouco pronunciada, devo dizel-o, mas é real.

A materia organica augmentou tambem.

É, pois, certa a alteração, pelo esgoto das minas do Covello, das aguas do Sousa no local em que são captadas para o abastecimento d'esta cidade, resultando d'ahi a depreciação na sua pureza e qualidades hygienicas, manifestadas particularmente pela falta de limpeza e de transparencia. Em março d'este anno ponderei a v. ex.<sup>a</sup> que a alteração da pureza da agua era muito mais notavel nas proximidades da mina, tendo ficado por vezes impropria para bebida do homem e dos animaes; e referi-me tambem á circumstancia do desaparecimento do peixe, que outr'ora era abundante no rio.

Em 1887 (permitta-me v. ex.<sup>a</sup> recordal-o) eu insistia sobre as medidas de protecção dos rios Sousa e Ferreira, não só para evitar que n'elles fossem lançados directamente os esgotos ou entulhos das minas, mas tambem outras materias corruptas, nocivas a doencas, de qualquer procedencia. (*Contribuições para a hygiene da cidade do Porto*, p. 72-79).

Os, factos de que acabo de dar conta a v. ex.<sup>a</sup>, determinantes do ultimo

alarme, mais uma vez vem justificar a necessidade da prompta adopção de taes medidas prophylaticas nos termos das leis geraes do paiz.

Existem ainda n'este laboratorio amostras recentes de agua colhida a jusante das minas, em que se póde verificar o defeito da turvação e a difficuldade de eliminar, por meio do filtro, as materias tenuous que se acham suspensas. Está em estudo a agua de tanques de deposição das lammas, proveniente da officina do tratamento.

Deus guarde a v. ex.<sup>a</sup>—III.<sup>mo</sup> e ex.<sup>mo</sup> snr. presidente da camara municipal do Porto.—O director, (a) A. J. FERREIRA DA SILVA».

B. O relatorio do snr. DR. RICARDO JORGE sobre o mesmo assumpto é assim concebido:

III.<sup>mo</sup> e Ex.<sup>mo</sup> Snr.—Os maleficios, actualmente infligidos ás aguas do abastecimento geral d'esta cidade, acham-se agora sufficientemente definidos, em face das inspecções feitas e das analyses ultimadas, a ponto de deverem servir de base ás providencias completas que este caso de saude publica urgentemente requer.

É de tres ordens a polluição de que está affectada a agua do Sousa.

A *pulluição physica* manifesta-se por uma turvação intensa e persistente; hoje o Sousa faz o mais profundo e doloroso contraste com a transparencia e limpidez crystallina que tem a montante da mina do Mont'Alto e de que gosa ainda o seu affluente Ferreira.

A turvação é de tal ordem e tão intensa que, para se dissipar, exige uma filtração rigorosa.

A *polluição chimica* denota-se por um acrescimo de chloretos, de saes alcalino-terroso, e saes de ferro. A analyse do snr. Prof. FERREIRA DA SILVA não denunciou metaes toxicos, e ainda bem; mas demonstrou por pesquisa comprovativa que a agua ao passar pela mina é alterada na sua crase.

A *polluição organica* mostra-se á analyse chimica pelo augmento de materias organicas e á bacteriologica pela apparição d'especies pathogenicas denunciadoras. Effectivamente, na analyse a que procedi na colheita de 12 de novembro, deparou-se-me o *coli-bacillo* com todos os seus caracteres, o que constitue um mau indicio, embora só nas aguas do rio.

De todos estes factos incontrastaveis deduz-se que a agua do Sousa carece indispensavelmente de medidas de protecção, applicadas de modo efficaz e permanente, que garantam a sua pureza normal, obviando ás inquinacões possiveis e removendo particularmente as nocividades causadas pelo esgoto das minas de Mont'Alto.

Já em 1887 o snr. FERREIRA DA SILVA elaborou um projecto de fiscalisação dos dois rios de abastecimento, para que se não prejudicassem as suas aguas com materias corruptas, nocivas ou toxicas, provenientes ou não das minas.

Em 1894, por occasião d'uma inspecção feita aos filtros da Companhia e d'analyses bacteriologicas comparativas, propozemos que apezar da bacia do Sousa e do seu affluente Ferreira na zona susceptivel estar em condições to-

pographicas satisfactorias, se deviam tomar medidas de inquerito e vigilancia sobre tudo no que diz respeito á escoante das minas de Mont'Alto e outras, quando eilas estejam em laboração activa. O mal tinha sido, pois, visto e previsto e apontado o remedio. Agora, desde que as minas de Mont'Alto deram todo o desenvolvimento á lavra de quartzo-aurifero, a poluição do rio opera-se n'uma escala intoleravel, e, ainda por cima, a accumulção de pessoas occupadas nas suas officinas constitue um segundo perigo de inquinção, que explicariam o resultado da analyse bacteriologica.

Dado mesmo que se tratasse apenas de particulas innocentes em suspensão, são ellas em numero e tenuidade tal que os filtros da Companhia das Aguas se tornam impotentes, como directamente o reconhecemos, para restituir á agua a sua limpidez; por muito perfeitos que fossem não poderiam oppôr barreira á turvação. Accresce que, conforme nos foi assegurado e facilmente se presume, a invasão do filtro, pela sugidade finissima da agua, intupe-o rapidamente e torna-o, em breves dias, incapaz de funcçionar.

Convém que com estes factos capitaes se jogue para adopção das providencias a tomar, e se não pense que o *statu* que se póde manter, dada a não toxicidade das substancias dissolvidas e que a agua barrenta pelos dejectos das minas póde ser admittida aos filtros, a quem se liberalisa uma funcção purificadora impossivel de realizar em taes circumstancias.

O problema assim encarado só comporta duas soluções. A primeira — a purificação immediata da escoante da mina antes de se lançar ao Sousa por qualquer tratamento idoneo; a segunda — a rejeição da agua escoada ou para outra bacia ou para jusante dos filtros da Companhia das Aguas. E claro é que a segunda solução sobreleva infinitamente á primeira.

Novamente voltaremos a informar v. ex.<sup>a</sup> quer do resultado de trabalhos ainda entre mãos, quer do mais que convenha prever.

Deus guarde, etc.».

RICARDO JORGE.

### III. Intervenção do governo: a commissão de inquerito e as medidas oficialmente tomadas

Em consequencia d'estas analyses, o governo nomeou uma commissão para estudar o assumpto. Eis o texto da portaria:

A. PORTARIA NOMEANDO UMA COMMISSÃO DE INQUERITO.— Sua Magestade El-Rei, a quem foi presente o resultado da analyse effectuada sobre as aguas de abastecimento da cidade do Porto, ha por bem ordenar, pelo ministerio das obras publicas, commercio e industria, que o engenheiro inspector de minas JOAQUIM FILIPPE NERY DA ENCARNAÇÃO DELGADO, o engenheiro chefe de 1.<sup>a</sup> classe de obras publicas, director da 2.<sup>a</sup> circumscripção hydraulica, JOÃO THOMAZ DA COSTA, os engenheiros chefes de minas, FRANCISCO FERREIRA ROQUETTE, director do laboratorio chimico annexo á repartição de minas e SEVERIANO AUGUSTO DA FONSECA MONTEIRO, chefe d'esta reparti-

ção, o presidente da camara municipal do Porto, conselheiro WENCESLAU DE SOUSA PEREIRA LIMA, o chefe do serviço de saúde e hygiene do mesmo municipio, DR. RICARDO D'ALMEIDA JORGE, o director do laboratorio chimico municipal do Porto, ANTONIO JOAQUIM FERREIRA DA SILVA e o engenheiro subalterno de minas, chefe interino da circumscripção mineira do norte, ALFREDO AUGUSTO FREIRE D'ANDRADE, constituídos em comissão, sob a presidencia do primeiro dos nomeados, e servindo de secretario o ultimo, examinando as circumstancias locais, proponham as providencias que devam adoptar-se para obstar á polluição das aguas dos rios Sousa e Ferreira.

Paço, em 12 de dezembro de 1896—ARTHUR ALBERTO DE CAMPOS HENRIQUES.

(*Diário do Governo* de 17 de dezembro de 1896, p. 3406).

B. RELATORIO DA ULTIMA REUNIÃO DA COMMISSÃO.— «Sob a presidencia do snr. NERY DELGADO, reuniu novamente, nos paços do concelho, a comissão nomeada pelo governo para estudar e propôr as necessarias providencias afim de se obstar á polluição das aguas dos rios Sousa e Ferreira.

Depois de approvada a acta da sessão anterior, deu-se redacção definitiva á proposta que a comissão resolveu fazer ao governo sobre as providencias regulamentares de policia dos rios Sousa e Ferreira, inserindo-se n'ella o theor do artigo 441.º do Código Civil, segundo o qual não é permittido alterar ou corromper aguas, de modo a tornal-as inuteis, insalubres ou prejudiciaes, sendo estes casos passiveis do processo administrativo e nomeando-se desde já o pessoal indispensavel para a fiscalisação dos referidos rios.

Foi lido pelo snr. SEVERIANO MONTEIRO o relatorio d'essa proposta, dirigido pela comissão ao governo, pedindo a sua adopção, reservando a comissão para occasião mais opportuna e depois de uma inspecção ao local, que n'esta occasião não daria resultado, em virtude das enxurradas que turvam as aguas dos rios, o propôr as providencias definitivas que foram julgadas já indispensaveis e urgentes.

A este proposito, foi acrescentada pelos vogaes snrs. DRs. FERREIRA DA SILVA e RICARDO JORGE a declaração de que, embora attendendo aos motivos que obrigam a adiar a inspecção e em face da qualidade das aguas residuarias das minas de Montalto e da difficaldade em lhes precipitar as materias em suspensão por causa da sua extrema densidade, entendiam que o meio mais efficaz e que destroe todas as suspeições era um dos alvitres apresentados pelo snr. THOMAZ DA COSTA, e o qual consiste na conducção do esgoto da mina por uma valla até abaixo da officina de captagem das aguas.

Foi registrada esta declaração, a proposito da qual o snr. Conselheiro WENCESLAU DE LIMA disse concordar em que, de facto, esse meio era o mais efficaz, o que não obstava a que se experimentassem outros que foram apresentados pelos technicos, e em cujo bom resultado confiavam os outros vogaes da comissão; mas que se estes não fossem sufficientes, entendia que o esgoto só se deveria fazer pelo processo alvitado pelo snr. THOMAZ DA COSTA.

Resolveu-se por ultimo que a comissão não tinha que tomar conheci-

mento de mais analyses para as suas deliberações, e bem assim que ella não devia considerar como presente um documento adduzido pela empresa das minas.

A sessão fechou com uma eloquente homenagem do snr. DR. RICARDO JORGE ás qualidades scientificas e moraes do snr. NERY DELGADO, presidente da commissão e ornamento da sciencia portugueza, associando-se a essa homenagem os snrs. DR. FERREIRA DA SILVA e Conselheiro WENCESLAU DE LIMA, que na qualidade de presidente da camara municipal consagrou um voto de louvor ao snr. NERY DELGADO pela maneira como conduziu os trabalhos, e agradeceu á commissão os serviços prestados á cidade n'esta questão que tanto a interessa.

A commissão não se dissolveu; espera continuar os seus trabalhos em breve, logo que as circumstancias tornem as inspecções fructuosas.

Os vogaes da commissão que vieram de Lisboa retiraram no comboyo da noute, para a capital, indo despedir-se á *gare* os vogaes portuenses».

C. MODIFICAÇÕES PROPOSTAS AOS ARTIGOS 219.º E 231. DO REGULAMENTO DOS SERVIÇOS HYDRAULICOS.—*Ministerio das obras Publicas, Commercio e Industria.*—*Direcção dos serviços de obras publicas.*—*Repartição de estradas, obras hydraulicas e edificios publicos.*—Tendo-me sido presente a proposta apresentada pela commissão encarregada, pela portaria de 12 de dezembro ultimo, de propor as providencias necessarias para obstar á polluição das aguas dos rios Sousa e Ferreira, que abastecem a cidade do Porto; e

Conformando-me com o parecer do conselho superior de obras publicas e minas:

Hei por bem ordenar que os artigos 219.º e 231.º do regulamento para os serviços hydraulicos, approvado por decreto de 19 de dezembro de 1892, sejam respectivamente substituidos pelos que, com igual numero e assignados pelo ministro e secretario d'estado dos negocios das obras publicas, commercio e industria, vão annexos ao presente decreto.—Paço, em 21 de janeiro de 1897.—Rei=ARTHUR ALBERTO DE CAMPOS HENRIQUES.

Artigo 219.º Quando um estabelecimento industrial localizado na proximidade de lagoas, lagos, vallas, canaes, esteios, rios e mais correntes de agua navegaveis ou fluctuaveis, ou o exercicio de qualquer industria, ou ainda a pratica de quaesquer actos, alterem ou corrompam as aguas que não consomem, de fórma que as tornem insalubres, inuteis ou prejudiciaes áquelles que igualmente teem direito ao seu uso (art. 441.º do Codigo Civil), o director da respectiva circumscripção hydraulica, ou um seu delegado, ouvidos os interessados, procederá com o administrador do respectivo concelho a uma vistoria technica; e, sendo fundadas as queixas e verificados os factos alludidos, o mesmo administrador mandará suspender o exercicio da industria, ou fará cessar as causas da alteração, até que se dê remedio aos males occasionados, devendo n'este caso o dono do estabelecimento industrial ou o causador da alteração pagar as despesas da vistoria, ficando, porém, salvo o disposto no paragrapho unico do art. 6.º do decreto n.º 8 de 1 de dezembro de 1892.

§ 1.º Quando houver queixa particular, as despesas da vistoria serão pagas pelo queixoso, se a queixa fôr infundada; e pelo dono do estabelecimento industrial, ou pelo causador da alteração, no caso contrario.

§ 2.º Quando, no fim de seis mezes, o dono do estabelecimento industrial ou o causador da alteração não tiver empregado o meio indicado para evitar o mal, intende-se que renuncia a continuar a exploração da sua industria, ou a pratica dos actos de que aquella alteração tenha resultado, incumbindo á auctoridade competente a sua prohibição definitiva.

§ 3.º Quando a vistoria seja motivada pela reclamação da commissão central permanente de piscicultura, ou sempre que tenha logar por motivo da destruição da fauna ichthyologica, assistirá á vistoria o inspector especial, delegado da mesma commissão.

§ 4.º Quando os estabelecimentos a que se refere o presente artigo, dependam de concessão do governo, ou tenham tido auctorisação especial, será sempre ouvida a estação official por onde tenha corrido o respectivo processo.

Art. 231.º É applicavel ás aguas e correntes de agua não navegaveis nem fluctuaveis a doutrina dos artigos 218.º e 219.º

Paço, em 21 de janeiro de 1897.—ARTHUR ALBERTO DE CAMPOS HENRIQUES.

## Sur l'analyse des alcools et eaux-de-vie

*Rapport au II.º Congrès International d'hygiene alimentaire, Bruxelles, 1910.*  
(4--8--octobre)

PAR LE

**Dr. Hugo Mastbaum**

Directeur du Laboratoire de l'Inspection générale des vins et des huiles

### **I. Les alcools et eaux-de-vie au VII.º Congrès International de chimie appliquée, à Londres (1909)**

L'année passée j'ai présenté, au Congrès International de chimie appliquée, à Londres, un rapport sur l'état, alors actuel, de l'analyse des alcools et des eaux-de-vie <sup>(1)</sup>, rapport qui aboutissait aux conclusions suivantes:

(1) Ce rapport a été publié dans la *Revista de chimica pura e applicada* (1909, numéro d'avril, p. 168), du Professeur FERREIRA DA SILVA, à Porto. Il a été reproduit, comme je le constate par la même revue (numéro d'avril 1910, p. 126), dans la *Revue de la Société scientifique d'hygiene alimentaire*, t. VII, n.º 8, sep.-oct. 1909, p. 241-252.

1). Dans l'analyse des alcools et eaux-de-vie le groupement des composants par fonctions chimiques: acides, éthers, aldéhydes, alcools supérieurs, paraît être généralement adopté.

2). Pour les méthodes de dosage et leurs détails, il n'y a pas encore concordance. Les doutes se réfèrent:

a) pour les acides et les éthers au choix de la liqueur alcaline et de l'indicateur;

b) pour les aldéhydes: aux méthodes volumétriques et colorimétriques, et quant à ces dernières, au choix entre les procédés de GAYON, de BARBET-JANDRIER, et d'autres;

c) pour les alcools supérieurs: aux méthodes de séparation et de dosage, procédé français colorimétrique (SAVALLE-GIRARD); procédé allemand physico-chimique (ROESE-STUTZER-SELL); procédé anglais par oxydation (MARQUARDT-ALLEN-SCHIDROWITZ).

3). Il est fort probable que des méthodes différentes devront être employées pour l'analyse des diverses classes d'alcools, eaux-de-vie et boissons alcooliques. Pour la classification, on se servira en premier lieu de la dégustation.

4). Pour l'étude expérimentale de toutes ces questions excessivement complexes, nous proposons la création de trois laboratoires spéciaux indépendants des rivalités nationales qui se font sentir actuellement: un pour les pays où il y a prépondérance d'alcool industriel (Suisse ou Belgique); le second dans un des pays où prédominent les eaux-de-vie dites naturelles (Portugal ou Roumanie); le troisième dans l'Amérique du Nord.

Sur des questions relatives aux alcools et aux eaux-de-vie, le Congrès avait encore reçu des rapports de Mr. CHARLES GIRARD, X. ROCQUES, CH. ORDONNEAU et L. MATHIEU. La lecture et la discussion des rapports présentés au sous-groupe de bromatologie VIII C, eurent lieu dans la session du groupe, du 31 mai, l'après-midi, et on peut dire, qu'elles furent un peu somnolentes à cause de l'absence de quelques congressistes, experts éminents en la matière, qui à l'heure de la session étaient retenus dans d'autres groupes du Congrès. Nous regrettons surtout l'absence de Mr. HEHNER, auteur du rapport bien connu sur le Brandy, publié dans «*l'Analyst*»; de Mr. BARBET, constructeur d'excellents appareils pour la distillation des alcools et profond connaisseur en toutes les questions concernant leur

analyse et de Mr. SCHIDROWITZ, *public analyst* à Londres, à qui l'on doit de si beaux travaux comparatifs sur le dosage des alcools supérieurs dans les eaux-de-vie, notamment dans les wiskeys, dont il est un des meilleurs connaisseurs.

Le rapport de Mr. CH. GIRARD, qui insistait sur le rôle important du Laboratoire Municipal de Paris dans l'analyse pratique des alcools et eaux-de-vie, fut lu par M. SANGLÉ-FERRIÈRE. M. GIRARD s'y réfère surtout au dit *coefficient d'impuretés* comme critérium analytique et préconise une nouvelle méthode technique pour l'obtention des eaux-de-vie par la distillation au *vacuum*.

Dans les remarques avec lesquelles M. SANGLÉ-FERRIÈRE accompagna la présentation de la communication de Mr. GIRARD, il réduisit l'importance du *coefficient d'impuretés* à sa juste valeur. À mon avis on peut se féliciter que l'expression *coefficient d'impuretés* tend de plus à plus à disparaître. Employé d'abord dans un sens purement analytique, ce terme a pris insensiblement, dans l'idée des industriels, des commerçants et, malheureusement, aussi dans celle des hygiénistes, la signification d'un critérium de valeur industrielle et hygiénique, signification qui ne lui appartient absolument pas. Il suffit de se rappeler que les vrais cognacs français de haute marque ont un *coefficient d'impuretés* élevé, tandis que les cognacs contre-façon, fabriqués avec du bon alcool industriel, ont un coefficient bas.

En France le terme *non-alcool* commence à se généraliser pour désigner la somme des acides, éthers, aldéhydes et alcools supérieurs contenus dans les alcools et eaux-de-vie. L'expression est formée à l'image du *non-sucre* de l'industrie sucrière. Mais il existe une différence marquée entre les deux termes. Dans l'analyse des produits de l'industrie sucrière on dose effectivement le pourcentage de sucre (saccharose) et d'humidité, et la *différence* entre 100 et la somme du sucre et de l'humidité, représente le *non-sucre*.

Dans l'analyse des alcools et eaux-de-vie, nous n'avons pas encore une méthode pratique pour doser exactement le pourcentage du vrai alcool éthylique. Par la méthode du Laboratoire Municipal de Paris, actuellement adoptée, avec quelques modifications, comme méthode officielle en France, on dose, d'après leurs

fonctions chimiques, la plupart des composées secondaires dans les liquides alcooliques: les acides, les éthers, les aldéhydes (entre celles-ci séparément le furfurol) et les alcools supérieurs et c'est la *somme* de ces produits, que les chimistes français désignent comme non-alcool.

Dans les cas où il y aurait intérêt de connaître ce chiffre, comme c'est souvent le cas pour des buts analytiques, il semble préférable de dire exactement ce qui en est: la somme (ou si l'on veut, le coefficient) des produits secondaires. Mais lorsqu'on considère les alcools et les eaux-de-vie sous les points de vue bromatologique ou hygiénique, il vaut infiniment mieux s'abstenir complètement de former de telles additions de corps hétérogènes. On évite alors le danger de tomber dans l'erreur du Gouvernement brésilien, <sup>(1)</sup> qui a interdit l'importation de boissons spiritueuses contenant plus de 3 grammes (chiffre global) d'impuretés *toxiques* <sup>(2)</sup> par mille grammes d'alcool. En vertu de cette loi, les vrais cognacs français furent complètement exclus du marché brésilien, pendant quelques années.

La limite a été élevée jusqu'à 5 grammes, il y a deux ans, et la loi n'est donc plus tout à fait aussi absurde qu'auparavant; il ne faut pas oublier, cependant, que sa base, le soit-disant *coefficient d'impuretés*, n'a rien perdu de sa non-valeur absolue comme critérium hygiénique.

Aussi M. X. ROCQUES, tout en vantant, dans sa communication au Congrès <sup>(3)</sup>, le coefficient *non-alcool*, ne laisse pas de constater que *ce coefficient ne peut pas, à lui seul, permettre de juger de la pureté des eaux-de-vie.*

Dans les eaux-de-vie de vin des Charentes (cognac) le coefficient peut varier de 280 à 1170, ce n'est donc pas plus facile d'établir des limites maxima que des limites minima. M. ROCQUES propose de tenir compte des rapports entre les divers constituants du *non-alcool*, surtout les éthers et les *alcools supérieurs*.

Dans les cognacs, la somme des alcools supérieurs et des

<sup>(1)</sup> *Zeitschrift f. Nahrungs, und Genussmittel*, 1903, p. 64.

<sup>(2)</sup> Entre les impuretés *toxiques* se trouvent l'acide acétique et les éthers.

<sup>(3)</sup> Les eaux-de-vie de vin; le Cognac; leur composition; la teneur en non-alcool; la nature du non-alcool. — *Bull. Ass. Chim. Sucre*. 1909, p. 1074.

éthers est souvent comprise entre 250 et 350 ne s'abaissant jamais au dessous de 200. Le rapport  $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$  est généralement compris entre 1 et 2 et s'élève, quand la teneur en éthers est très faible (1).

À mon avis, la valeur de telles observations arithmétiques, purement empiriques, est très discutable; on se voit fort embarrassé lorsqu'on veut s'en servir dans des cas douteux.

La communication que M. L. MATHIEU fit au Congrès se référerait aux *Variations du non-alcool dans les eaux-de-vie naturelles* (2). L'auteur analysa deux eaux-de-vie de vin, l'une obtenue par la distillation du marc trempé par l'eau pendant la distillation et l'autre par la distillation de la solution aqueuse du marc après la macération (second vin). La première était plus riche en non-alcool, surtout en aldéhydes, que la seconde.

M. CH. ORDONNEAU communiqua un travail *Sur la nature des éthers de l'eau-de-vie de vin et sur les causes qui font varier la qualité qu'elle possède* (3).

L'auteur a étudié le produit de la distillation de 10 hectolitres de lie de vin des Borderies de Cognac en y séparant les acides volatils et les éthers et il a déterminé la quantité des éthers dans un grand nombre d'eaux-de-vie de vins sains et de vins malades (piqués, tournés, etc.). Les eaux-de-vie faites à l'alambic primitif et à feu lent, sont toujours plus riches en éthers que celles faites avec un appareil rapide ou à premier jet.

«Comme conclusion, l'auteur, tout en constatant que la présence d'éthers dans un mélange alcoolique n'implique point la présence d'eau-de-vie de vin dans ce liquide, admet que les meilleures eaux-de-vie étant obtenues par distillation lente à l'appareil primitif, doivent être riches en éthers, mais que, néanmoins, dans la pratique, il est utile d'établir que ces éthers ne proviennent pas de vins avariés, ce que peut indiquer le dégustateur» (4),

Donc nous voici encore dans la désagréable situation si bien dépeinte par M. BARBET dans son rapport au Congrès de

(1) *Annales des falsifications*. 1909, p. 348.

(2) *Sucrierie indigène*, L. XXIV (1909), p. 67.

(3) *Sucrierie indigène*, L. XXIV (1909), p. 68.

(4) *L. c.* (L. XXIV).

Rome: Les résultats de l'analyse chimique nécessitant du contrôle et, au besoin, de la correction par le résultat de la dégustation (1).

La discussion qui suivit la lecture des rapports porta presque exclusivement sur la définition du mot *Brandy*. Il fut facile de se convaincre qu'il serait impossible, dans l'état actuel de l'analyse chimique, d'établir une définition basée sur les qualités du produit; après des discussions assez chaleureuses on parvint à décider que *Brandy is a product of the distillation of wine and the term is synonymous with eaux-de-vie de vin*.

Cette résolution marque incontestablement un progrès. Tout de même, elle a besoin, pour ainsi dire, d'un règlement d'exécution. Comment le chimiste qui se trouve—le cas le plus fréquent—vis-à-vis d'un produit dont il ignore absolument la provenance et le mode de fabrication, doit-il reconnaître qu'il a, ou non, entre les mains un produit de la distillation du vin?

Quant aux conclusions que j'avais présentées au Congrès relatives à la création de trois laboratoires spéciaux pour l'étude des alcools et eaux-de-vie, elles ne furent pas soumises au vote. Le président de la session, M. BORDAS, croyait interpréter—certainement avec toute raison—les sentiments de l'assemblée en supposant qu'elle n'aimerait pas à émettre un voeu qui resterait probablement platonique. Selon l'avis de M. BORDAS il serait préférable de laisser l'étude des alcools et des eaux-de-vie aux efforts libres des laboratoires et des chimistes.

En face de l'attitude de M. le Président je n'ai pas insisté pour provoquer un vote qui aurait peut-être été un refus.

On comprendra, cependant, que j'exprime ma satisfaction, en voyant que la Conférence internationale pour la répression des fraudes, dernièrement tenue à Paris (2), a résolu de recommander la création d'un Institut international d'études et de recherches, chargé de faire la sélection des méthodes qui devaient être adoptées comme les plus pratiques, les plus simples et les plus rigoureuses (3).

Les travaux de ce futur Institut, en ce qui concerne les al-

---

(1) Comparer CH. BLAREZ. *Ann. des falsifications*, 1909, p. 48.

(2) Du 27 juin au 1<sup>er</sup> juillet 1910.

(3) *Revista de chimica pura e applicada*, VI (1910), p. 227.

cools et les eaux-de-vie, réaliseront, sans doute encore plus parfaitement et avec plus d'autorité, l'idée que j'ai eue en présentant mes propositions.

## II. Progrès dans l'analyse chimique des alcools et des eaux-de-vie

Dans les lignes suivantes je passerai en revue les travaux de laboratoire sur l'analyse des alcools et eaux-de-vie dont j'ai acquis connaissance après mon rapport au Congrès de Londres.

### A. Opérations préparatoires :

Comme on le sait, dans la plupart des échantillons de liquides spiritueux, le dosage des différents composés doit être précédé de la distillation de l'échantillon. Sur l'influence de cette distillation préalable M.M. GIRARD et CHAUVIN ont publié un travail très important <sup>(1)</sup>.

Ils analysèrent les distillats de plusieurs échantillons de cognac, rhum, eaux-de-vie de marc et kirsch, ayant effectué la distillation préalable :

- 1) au vacuum, dans un appareil spécial dont ils donnent la description détaillée;
- 2) sans vacuum, le bout du tube du réfrigérant débouchant dans le récipient vide;
- 3) sans vacuum, le bout du tube du réfrigérant plongeant dans 10 c<sup>3</sup> d'eau contenus dans le récipient;
- 4) sans vacuum, le récipient étant refroidi à  $-12^{\circ}$  ou  $-13^{\circ}$ .

L'influence de ces diverses manières de conduire la distillation est très remarquable. Seule la distillation au vacuum garantit que l'échantillon ne subit pas de modifications dans sa composition. En distillant sans vacuum la somme des acidités du distillat et du résidu, est toujours supérieure à l'acidité primitive totale de l'échantillon; aussi le taux d'aldéhydes apparaît-il augmenté. Le furfurole et les alcools supérieurs restent les mêmes, ou ne subissent que des changements tout-à-fait insignifiants. Les éthers

---

<sup>(1)</sup> *Monit. scientifique*, 1909 (4), 23, p. 75 à 89.

augmentaient par la distillation à l'air libre pour les cognacs et les eaux-de-vie de marc, ils diminuaient pour les rhums et les kirschs. Comme on voit, si les résultats de GIRARD et CHAUVIN se confirment, la distillation préalable des échantillons de liquides alcooliques ne devrait jamais se faire autrement que dans le vide.

### B. Composés secondaires par fonctions chimiques.

Relativement au mode d'exprimer les résultats des analyses des alcools et eaux-de-vie par fonctions chimiques, la Conférence internationale pour la répression des fraudes, dernièrement tenue à Paris (27 juin au 1 juillet 1910) a pris la résolution suivante (règle spéciale):

Les éthers sont évalués en éther acétique ;  
 les aldéhydes en aldéhyde éthylique ;  
 les alcools supérieurs en alcool isobutylique *ou* en alcool amylique, mais en indiquant lequel des deux ;  
 les acides volatils en acide acétique.

Ils sont exprimés en milligrammes par litre d'eau-de-vie et, simultanément, en milligrammes pour 100 c<sup>3</sup> d'alcool absolu contenu dans l'eau-de-vie analysée.

Les matières extractives et l'acidité totale (calculée en acide acétique) sont exprimées en grammes par litre d'eau-de-vie.

1) *Acides*: Autant que je sais, aucun travail spécial sur les acides n'a été publié.

2) *Éthers*: Je rappelle le beau travail de M. ORDONNEAU, présenté au Congrès de Londres (1), déjà cité. M. FRANK BROWNE (2) distille 100 c<sup>3</sup> de l'eau-de-vie. Quand il n'y a que 5 c<sup>3</sup> de résidu, il ajoute 30 c<sup>3</sup> d'eau et distille de nouveau jusqu'à 5 c<sup>3</sup>. Dans les distillats réunis, on titre l'acidité en employant 1 c<sup>3</sup> de solution de phenolphthaléine (1:100) comme indicateur, on saponifie par 10 c<sup>3</sup> de solution alcoolique de soude déci-normale (3) en chauffant

(1) *Sucrierie indigène*, L. XXIV (1909), p. 69. Voir p., 293 de ce rapport.

(2) *Pharmaceutical Journ.* (4) 29 p. 598, par Chem. Centralbl., 1910, I. p. 62.

(3) Cette quantité ne sera pas toujours suffisante.

pendant 1 heure au réfrigérant ascendant et on titre l'excès d'alcali après refroidissement du ballon à 45° C.

L'auteur a dosé les éthers de 4 échantillons d'eaux-de-vie tels quels, après dilution avec 20 fois leur volume d'eau commune et, finalement, après les avoir mélangées les uns avec les autres. Les taux d'éthers des dilutions et des mélanges correspondaient à ce qu'on pouvait attendre théoriquement; il semble donc que M. BROWNE, travaillant à Hongkong, n'a pu confirmer les observations faites par GARDRAT (1).

3) *Aldéhydes* : Une description du procédé Gayon a été donnée dans le deuxième rapport du Conseil supérieur d'hygiène publique belge (séance du 1.<sup>er</sup> août 1907).

Le réactif est constitué par: fuchsine cristallisée—12 centigrammes, bisulfite de soude D.<sup>é</sup> 1,308—80 centimètres cubes, acide sulfurique à 66°—12 centimètres cubes, eau distillée—qu. s. pour faire un litre de solution.

On verse environ 300 cc. d'eau distillée dans un matras d'un litre; on y introduit la fuchsine; on laisse la dissolution se faire au bain-marie et, après refroidissement, on ajoute le bisulfite de soude et puis l'acide sulfurique; on complète le volume en eau distillée.

*La solution-type.*—La solution-type contient un gramme d'aldéhyde pour vingt litres de véhicule; elle est donc au vingt-millième. On emploie l'aldéhydate d'ammoniaque (2) pour la préparer.

On prépare d'abord une solution A, au 1/2,000. Prendre gr. 0,1386 d'aldéhydate d'ammoniaque; dissoudre dans environ 100 cc. d'alcool pur à 95° G.-L.; ajouter 22,7 cc. d'acide sulfurique décinormal et compléter en eau distillée jusque 200 cc.

Pour préparer la solution B au 1/20,000, prendre 10 cc. de la solution A; amener à 100 cc. à l'aide d'alcool à 50°.

---

(1) *Monit. scient.*, XXII, t. I, 1907, p. 145.

(2) L'aldéhydate d'ammoniaque pur est blanc; bien que conservé dans un flacon de verre brun, bouché à l'émeri, il prend après refroidissement une teinte jaunâtre due à la résinification partielle de l'aldéhyde. Pour le purifier on le broie avec un peu d'alcool à 96°-98° qu'on enlève à la trompe au bout de quelques minutes. Le résidu est lavé une deuxième fois à l'alcool, puis à trois reprises à l'éther sec. Lorsque celui-ci a été enlevé par aérage, on achève la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique. On aura soin de conserver le flacon contenant l'aldéhydate dans un exsiccateur.

Pour la pratique de l'analyse on se sert de tubes en verre de même diamètre (environ 2 centimètres), d'une capacité totale de 20 à 25 cc.; ils portent un trait de jauge à 10 cc. et sont de préférence bouchés à l'émeri.

Verser dans un de ces tubes 10 cc. du liquide alcoolique à essayer, amené à 50° G.-L.; dans un autre, un égal volume de solution aldéhydique; puis dans chacun ajouter 4 cc. de réactif; mélanger sans agiter et observer au bout de 20 minutes, à contre-jour, en plaçant derrière les tubes un fragment de papier blanc.

Si le liquide alcoolique est plus foncé que le type, recommencer l'opération en employant des proportions moindres qu'on amène à 10 cc. à l'aide d'alcool pur à 50° G.-L. Dans le cas contraire, diluer ainsi le type lui-même (1). Titrer au colorimètre les solutions qui paraissent semblables (2).

4) *Furfurol*: Le 2.<sup>e</sup> rapport du Conseil supérieur d'hygiène publique belge donne la méthode usuelle colorimétrique pour le dosage du furfurol par l'aniline et l'acide acétique et émet l'avis que *la recherche du furfurol est une très utile opération de contrôle*. Comme j'ai exposé dans mon rapport au Congrès de Londres, je ne partage pas cette opinion. Sauf quelques cas spéciaux (rhums) j'estime avec Mr. BARBET, que la recherche et le dosage du furfurol sont des opérations superflues.

5) *Alcools supérieurs* :

a) Méthode physico-chimique de ROESE, perfectionné par SELL, STUTZER, REITMAYER, etc.

Dans le 2.<sup>e</sup> rapport belge déjà cité, on trouve une excellente note sur ce procédé, faite par M. BRUYLANTS. Tous les détails de la construction des appareils et du mode opératoire y sont traités en détail.

Selon l'auteur, il arrive encore tout de même, *lorsque toutes*

---

(1) On ne peut faire le dosage même approximativement exact, qu'en amenant les deux liquides à fournir des colorations d'intensité égale ou très rapprochée. Les teintes obtenues ne sont pas, en effet, proportionnelles aux quantités d'aldéhydes ou ne le sont que dans d'étroites limites.

(2) Le dosage des aldéhydes dans les liqueurs se fait dans le distillat préalablement débarrassé des huiles essentielles, par le charbon désodorisant (noir spécial de Poulenc ou charbon Iselli).

*les précautions les plus minutieuses semblent avoir été observées, que l'on constate des différences de hauteur des liquides chloroformiques qui ne sont pas proportionnelles aux quantités d'alcool amylique dissous.*

b) Méthode colorimétrique de SAVALLE, perfectionnée par GIRARD, ROQUES, SAGLIER, etc.

Dans le même rapport M. BRUYLANTS donne aussi la description du procédé SAVALLE *auquel il préfère recourir dans la pratique courante.*

L'élimination des éthers, des aldéhydes et des huiles essentielles, qui à leur tour produisent aussi des colorations avec l'acide sulfurique concentré, ainsi que le mode opératoire final, sont nettement décrits.

Quant au type de comparaison M. BRUYLANTS a introduit une modification importante. Il ne compare pas les colorations obtenues avec celles d'une solution type, de 0,667 gr. d'alcool isobutylique par litre d'alcool à 66,7 (dernière forme du procédé parisien) mais avec des solutions contenant, 1, 2 et 3 grammes d'un mélange de 90 % d'alcool isoamylique et 10 % d'alcool isobutylique par litre d'alcool à 50° C.-L. Les colorations obtenues avec ce mélange ressemblent beaucoup à celles de l'huile de fusel, en tout cas mieux que celles de l'alcool isobutylique pur (1).

Il me semble cependant qu'on n'arrivera à avoir concordance entre les analyses de divers laboratoires, que lorsqu'on leur fournira le mélange des alcools isobutylique et amylique ou, mieux encore, les solutions-types toutes préparées.

c) Méthode KOMAROWSKY, perfectionnée par KREIS.

M. H. KREIS, en poursuivant ses études sur le procédé KOMAROWSKY (2) a observé que, outre les alcools supérieurs, il y a encore beaucoup de corps chimiques qui produisent la coloration rouge avec l'aldéhyde salicylique et l'acide sulfurique concentré. Des réactions intenses furent obtenues avec le pinène, le limonène-

---

(1) Cette modification de BRUYLANTS ne porte pas compte à la règle adoptée par la Conférence internationale de Paris, d'exprimer les alcools supérieurs en alcool isobutylique; ou en alcool amylique, mais en indiquant *lequel des deux.*

(2) *Chem. Zeitung*, 1910, n.º 53, p. 470.

ne, le phellandrène, le terpinéol, le menthol, le cinéol, le citral, le citronellal, le carvone, le thuyone, les essences d'anis, d'anis étoilé, de mélisse, de salvia (Salbeioel), de tanacetum, (Reinfarn-oel). Le fenchone, le menthone et le camphre ne donnaient pas de réaction. En tout cas, lorsqu'il s'agit de l'analyse de liqueurs alcooliques contenant des essences, il faut les débarasser soigneusement de ces composés, avant d'appliquer le procédé KOMAROWSKY. Aussi M. KREIS, en employant ce procédé pour le dosage des alcools supérieurs dans les rhums, a-t-il constaté des anomalies, surtout pour le rhum de la Jamaïque et, en moindre degré, pour ceux de Demerara et de la Martinique. La quantité d'alcools supérieurs trouvée n'était pas d'accord avec celles indiquées par le procédé de ROESE, ce que M. KREIS attribue à la constitution spécial des alcools supérieurs dans le rhum de la Jamaïque, notamment à la présence de fortes quantités d'alcool propylique. Tout dernièrement M. TH. DE FELLEBERG a étudié systématiquement la même réaction au laboratoire du BUREAU de santé suisse (1). Selon cet auteur la réaction KOMAROWSKY s'obtient:

a) Avec les alcools supérieurs de la série grasse et leurs éthers, ainsi qu'avec les alcools hydroaromatiques;

b) Avec les phénols;

c) Avec tous les corps qui contiennent des groupes d'éthylène dans la chaîne ouverte ou dans le cycle hydroaromatique; les composés tricycliques, comme, par exemple, le thujone, donnent également la réaction.

Font exception à ces règles:

a) Les alcools polyatomiques;

b) Les alcools et les phénols qui contiennent des groupes d'hydroxyle;

c) Les phénols qui contiennent des groupes phénoliques dans les positions ortho ou para;

d) Les dérivés aromatiques qui contiennent des groupes d'éthylène et, en même temps, un groupe de carboxyle dans la chaîne latérale.

---

(1) *Chem. Ztg.*, 1910, n.º 88, p. 791.

En conséquence de ces études théoriques M. de FELLEBERG a modifié le procédé KOMAROWSKY-KREIS, en ce qui concerne le dosage des alcools supérieurs dans les cognacs, de la manière suivante :

On introduit 10 c<sup>3</sup> du cognac débarassé des éthers et des aldéhydes (d'après KREIS) et ramené à 30° G. L. dans un ballon de 100 c<sup>3</sup>, on ajoute 1 c<sup>3</sup> d'une solution alcoolique d'aldéhyde salicylique (1:100), on place, au moyen d'une pipette, 20 c<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (D. 1,840) au dessous du liquide contenu dans le ballon et on mélange doucement. Après  $\frac{3}{4}$  d'heure on remplit le ballon avec de l'acide sulfurique à 62 % jusqu'au trait, on mélange et on compare au colorimètre avec une solution d'alcool amylique dans l'alcool à 30° G. L. (1:1000). En général la concordance des résultats obtenus par ce procédé, dans un grand nombre de cognacs, avec ceux du procédé ROESE, a été excellente, mais il y eut aussi des écarts très sensibles. Dans ces derniers cas, dit Mr. de FELLEBERG, il considère les produits comme falsifiés.

Cette conclusion me semble très hardie.

Il faut avouer, du reste, que la réaction de KOMAROWSKY est beaucoup plus sympathique au coeur du chimiste, que celle de SAVALLE, avec sa teinte mal définie, produite par une infinité de composés chimiques et influencée énormément par des modifications presque insensibles du mode opératoire.

d) *Méthode Allen-Marquardt.*— Cette méthode est adoptée par les laboratoires officiels de l'Amérique du Nord. Depuis les publications de SCHIDROWITZ et KAYE il ne semble pas qu'elle ait été soumise à de nouvelles études.

##### 5) *Huiles essentielles.*

Pas moins de trois méthodes ont été préconisées pour le dosage des huiles essentielles dans les boissons spiritueuses par le Conseil supérieur d'Hygiène publique (1) belge, chargé de proposer les procédés à employer dans l'analyse des alcools, eaux-de-vie et liqueurs présentés au débit.

---

(1) Propositions d'une commission composée de M.M. BECO, président, DEVAUX, f. f. de secrétaire, DEPAIRE, BRUYLANTS, DE WALQUE, ANDRÉ et BLAS, rapporteur.

Deux méthodes sont dûes à M. BRUYLANTS. J'en donne l'aperçu, d'après le rapport officiel du 28 juin 1906 :

«Le premier de ces procédés est destiné à l'analyse des liqueurs qui ne contiennent qu'une seule essence : anisette, kum-mel, crème de menthe, etc.; il est basé sur la comparaison du nombre de  $\text{cm}^3$  d'une solution titrée de brome, absorbé par une solution pétroléique de l'essence extraite de la liqueur, avec celui exigé par une autre solution pétroléique provenant d'une solution-type. La composition des huiles essentielles est suffisamment constante pour que ce procédé puisse donner des résultats exacts.

Le second procédé analytique est destiné à être appliqué à des liqueurs renfermant des mélanges d'essences (élixirs divers, chartreuses, etc.); il recourt à la pesée du résidu d'évaporation faite dans le vide sec, condition excluant toute intervention de l'humidité qui altérerait les chiffres de la pesée.

Les chiffres analytiques renseignés dans la note du travail de M. BRUYLANTS, montrent que les résultats fournis par les deux procédés sont très concordants».

Le troisième procédé, qui a pour but la détermination des essences à base de substances acétoniques (essences d'anis, d'absinthe) est décrit dans le troisième rapport de la même Commission, en date du 30 avril 1908. En voici le mode opératoire, selon les propres termes du rapport :

Prélever 100 cc. de la liqueur suspecte, y ajouter 25 à 30 cc. d'eau et distiller de façon à recueillir 100 cc.; déterminer la richesse alcoolique de ce distillat et le chauffer à reflux pendant une heure avec 1 cc. d'aniline et un égal volume d'acide phosphorique sirupeux; puis, après refroidissement, ajouter 25 à 30 cc. d'eau et distiller à nouveau pour recueillir 100 cc. de distillat (*a*).

D'autre part, préparer un liquide alcoolique à 50° G. L. contenant par litre 50 centigrammes d'un mélange de :

Essence d'anis . . . . .	3 centimètres cubes,
d'absinthe. . . . .	1 centimètre cube.

Prélever 100 cc. de ce liquide, y ajouter 25 à 30 cc. d'eau, distiller, recueillir 100 cc. de distillat (*b*).

Les deux distillats (*a* et *b*) sont additionnés séparément de

15 cc. d'éther de pétrole passant avant 40° C., puis dilués de moitié d'eau et additionnés de chlorure de sodium.

De chacun des deux, recueillir 10 cc. de liqueur pétroléique, verser celle-ci dans 4 à 5 cc. d'alcool fort, chauffer le mélange au bain-marie jusqu'à élimination totale de pétroleine.

Sur le résidu alcoolique des deux, faire par comparaison l'essai de Legal en y ajoutant :

10 gouttes de solution de soude caustique à 10 %,

1 cc. d'une solution de nitro-prussiate de soude à 10 % fraîchement préparée,

puis 1 cc. d'acide acétique à 50 %.

La solution type donne, dans ces conditions, une coloration rubis très nette ; les essais ont montré que des liqueurs contenant par litre un gramme d'essence de diverses menthes et de carvi, ne donnent pas la réaction.

Les liqueurs à base des essences de menthe sont d'ailleurs caractérisées par un arôme particulier (1)».

Dans la littérature, que j'ai à ma disposition, je ne trouve aucune étude sur la précision de ces procédés ; j'ai cependant l'impression qu'ils en ont bien besoin.

La méthode de VANDAM (2) que j'ai mentionnée dans mon dernier rapport, n'a pas non plus été l'objet d'études ultérieures. Cependant il donne à penser que bien que cette méthode ait été élaborée en Belgique, le Conseil supérieur d'Hygiène du même pays a cru nécessaire de prescrire d'autres procédés.

Sur la recherche qualitative des huiles essentielles naturelles contenues dans les rhums de la Jamaïque, de Cuba, et de Demerara, de l'arrac, du cognac et des eaux-de-vie de marc et de prunes M. K. MICKO, directeur du Laboratoire de l'État pour l'analyse des denrées alimentaires à Graz (Autriche), a publié des travaux très intéressants (3).

L'auteur avait observé que les parfums naturels caractéristiques des rhums et d'autres eaux-de-vie résistent à la saponifica-

---

(1) La réaction de Legal produite avec une quantité suffisante d'essences de menthe, est plus persistante qu'avec l'absinthe.

(2) *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 22, 1908, p. 295.

(3) *Zeitsch. f. Nahrungs- und Genussmittel* 16, (1908) p. 433 et 19 (1909) p. 305.

tion par les liqueurs alcalines, probablement parce qu'ils sont de nature hydro-carburique. M. MICKO dose donc la quantité des éthers, les détruit par la quantité justement nécessaire de liqueur alcaline et distille alors les eaux-de-vie ainsi traitées après acidification par l'acide tartrique. Par ce procédé l'auteur réussit à caractériser les bouquets spécifiques des différentes classes d'eaux-de-vie mentionnées et, comme ils n'ont pas encore pu être imités, le procédé peut servir pour distinguer les produits naturels, des falsifications.

Je peux confirmer que le procédé de MICKO sert réellement très bien pour séparer la partie essentielle du bouquet caractéristique des eaux-de-vie de vin. Reste à savoir si après des études plus approfondies sur la nature de ces bouquets, la chimie synthétique ne réussira pas à les produire artificiellement. Cette observation, du reste, ne tend pas à diminuer le mérite des travaux de M. MICKO qui ont jeté beaucoup de lumière sur une des parties les plus délicates de l'industrie des alcools et eaux-de-vie.

### *C. Études d'ensemble sur divers groupes d'eaux-de-vie.*

1) M.M. X. ROCQUES et L. LEVY, ayant observé certaines anomalies lors d'analyses de kirschs, ont étudié sous quelle forme se trouve l'acide cyanhydrique dans ces spiritueux <sup>(1)</sup>. Les essais de distillation faits avec des solutions aqueuses d'acide cyanhydrique et avec des kirschs frais et relativement agés, conduisent aux conclusions suivantes:

1) L'acide cyanhydrique n'existe pas complètement à l'état libre dans les kirschs, mais il est en partie combiné à des dérivés gras.

2) L'acide cyanhydrique n'existe pas à l'état d'éther éthylique.

Les auteurs continuent l'étude de la question afin de déterminer la nature de ces combinaisons, ainsi que leur influence sur le bouquet et le vieillissement des kirschs.

---

<sup>(1)</sup> *Ann. des falsifications*, 1909, n.º 7, p. 196.

2) M. NICOLA RICCARDILLI a publié un travail *Sur les variations du coefficient «non-alcool» dans les eaux-de-vie* (1).

Ayant analysé bon nombre d'eaux-de-vie anciennes et récentes, de provenance italienne et d'origine oenologique certaine, l'auteur trouve qu'il est impossible d'appliquer les règles du non-alcool et du rapport  $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$  sans s'exposer à de graves erreurs.

Les variations dans la composition des produits sont surtout dues au mode de distillation employé et non pas au vin qui a servi de matière première.

«L'auteur estime, à défaut d'une réaction caractéristique, que la garantie d'origine oenologique des eaux-de-vie, peut être suffisamment certifiée par les papiers de régie, puisque cette administration possède tous les renseignements relatifs à la genèse de ces produits et les suit jusque chez le consommateur».

Ce serait l'aveu de l'impuissance complète de l'analyse chimique en ce qui concerne les eaux-de-vie de vin!

3) La distillation des whiskeys aux États Unis de l'Amérique du Nord, fait l'objet d'une étude très intéressante de M. A. B. ADAMS, chef de service au «*Bureau of International Revenue*, à Washington (2)».

Aux États Unis on emploie, pour la première distillation des bières, presque exclusivement deux types d'appareils, l'un à travail discontinu (three-chambered beer still), utilisé principalement aux États de Maryland et Pensylvanie, l'autre à distillation continue (ten or twelve-chambered continuous beer still), utilisé dans les États de Tennessee et Kentucky. Dans les deux cas le produit résultant de la première distillation est rectifié par une seconde opération. L'auteur décrit soigneusement la marche du travail et donne les analyses des bières, employées comme matière première, des produits intermédiaires de la distillation et des whiskeys finis (finished product after diluting for bonding) réduits à 100 degrés de proof-spirit.

---

(1) *Giorn. uffic. delle stazioni agrarie*, 1909, par *Ann. des fals.*, 1909, n.º 8, p. 300.

(2) *Journ. of Ind. and Eugin. Chem.* 1909. 2. p. 34-42.

Les résultats de l'étude, qui comprend plusieurs tableaux d'analyses et des diagrammes, sont les suivants :

a) La presque totalité des alcools supérieurs provenant de la fermentation, se retrouve dans le produit final.

b) Les acides ne passent pas à la distillation ; les produits finaux sont donc presque neutres.

c) Les quantités des éthers et des aldéhydes se réduisent considérablement par la rectification.

d) Le furfurool est produit par la distillation dans les appareils à travail discontinu, mais pas dans les autres. A peu près neuf dixièmes du furfurool produit—du reste au total une quantité tout-à-fait insignifiante—se retrouvent dans la marchandise finale.

e) Les substances à odeur désagréable qui se trouvent souvent dans les queues et les résidus des distillations, ne sont pas du *fusel*, comme on croit ordinairement ; leur nature n'a pas encore pu être déterminée.

4) Sur les rhums de la Martinique deux excellents travaux ont été publiés dans les Annales des falsifications. Le premier, intitulé «*Recherches sur la classification des rhums Martinique d'après leurs coefficients d'impuretés*» est dû à M. A. SIMON, professeur de chimie au lycée de Fort-de-France (1).

L'auteur a analysé 40 échantillons de rhum Martinique fournis directement par les producteurs sur la demande du Gouvernement local. De ces 40 échantillons 27 étaient des rhums de mélasse (12 du type supérieur, 6 du type moyen, 9 du type inférieur), 5 étaient des rhums de sirop de batterie, 4 des rhums de vesou cuit et 4 de vesou cru. Après avoir comparé les résultats de ces analyses avec les limites adoptées à la Métropole pour le classement des rhums Martinique, M. SIMON constate «que les types moyens et inférieurs, tels qu'ils sont demandés par la Métropole, ne sont jamais réalisés à la Martinique, tout au moins par des rhums naturels (2)».

M. SIMON, en s'en tenant aux méthodes d'appréciation généralement adoptées, présente le tableau suivant pour le classement des rhums Martinique destinés à l'exportation :

(1) *Ann. des fals.*, 1909, n.º 13, p. 501.

(2) *Ann. des fals.*, l. c.

**Coefficient d'impuretés**

	Limite inférieure	Limite supérieure	Moyenne
Type supérieur . . . .	561	860	673
Type moyen . . . . .	451	560	495
Type inférieur . . . .	300	450	393 (1)

Ce tableau est, cependant, accompagné des remarques suivantes :

«A notre avis cette méthode de classement a le grand inconvénient de donner une trop grande importance à des impuretés qui jouent dans l'arome un rôle contestable. C'est ainsi qu'il résulte d'expériences souvent répétées qu'aux doses où il peut se rencontrer dans les rhums, l'influence du furfurool est tout-à-fait négligeable. Le rôle des aldéhydes est aussi très peu important quand on a affaire à des échantillons riches en éthers et en alcools supérieurs.

Les alcools supérieurs pouvant se trouver en grandes quantités dans les rhums, ont, sur la valeur du coefficient d'impuretés, une influence qui est loin d'être en rapport avec leur utilité. Au point de vue de la nocivité, il serait à souhaiter que les rhums contiennent le moins possible d'alcools supérieurs. D'ailleurs, leur prédominance donne une saveur désagréable connue sous le nom de *gout de chaudière*.

En ce qui concerne l'acidité, il serait préférable d'attribuer un rôle plus important à l'acidité volatile, la seule qui compte dans l'arome immédiat. Les acides fixes peuvent jouer un rôle dans le vieillissement, en éthérifiant les alcools au présence desquels ils se trouvent.

A mon avis, le facteur le plus important de l'arome, est représenté par les éthers.

Il serait à souhaiter que l'on prenne pour base d'appréciation chimique de l'arome une somme dans laquelle entreraient, non pas comme à présent, les poids bruts des différents groupes

---

(1) Remarquons comme curiosité, que d'après la nouvelle loi brésilienne on pouvait importer au Brésil les rhums Martinique du type inférieur et, parfois, peut-être, ceux du type moyen, mais jamais des rhums Martinique du type supérieur.

d'impuretés, mais ces poids multipliés par des coefficients en rapport avec l'importance du rôle joué par le groupe.

On pourrait arriver de cette façon à mettre d'accord, les sens exercés du praticien avec les chiffres fournis par l'analyse du chimiste».

5. Le second travail sur les rhums «Martinique» s'intitule «*Recherches sur la composition des rhums Martinique*» et a été publié par M. A. BONIS, chimiste principal au Laboratoire Central de la Répression des fraudes, à Paris (1).

De l'examen de 9 rhums de mélasse (4 type supérieur, 2 type moyen et 3 type inférieur), 4 rhums de vesou cru et 1 de vesou cuit, l'auteur conclut d'abord, en concordance avec M. SIMON, «que la classification des rhums d'après leur taux d'impuretés totales n'est pas rationnelle».

M. BONIS a encore fait classier les 9 échantillons de rhum de mélasse par plusieurs experts dégustateurs spécialistes, attachés au Service du Laboratoire Central de la Répression des fraudes. De l'examen du tableau qui donne la moyenne des classements effectués par ces experts—tableau qui se trouve, du reste, en plein désaccord avec la classification en types supérieur, moyen et inférieur—il ressort immédiatement« que ni les impuretés totales, ni les divers groupes constituants (acides, éthers, etc.) pris isolément ne peuvent servir de base à une classification par ordre de qualité marchande».

M. BONIS recourt alors à certains rapports  $\frac{\text{éthers}}{\text{acides volatils}}$  et  $\frac{\text{éthers}}{\text{alcools supérieurs}}$ , pour mettre d'accord le classement des dégustateurs avec les données analytiques. Il continue: «Peut-on déduire de ces observations qu'il est possible d'établir une méthode analytique de classement des rhums de la Martinique? Il n'est pas certain qu'on y arrive, même en multipliant le nombre des essais analogues à celui-ci, mais les remarques qui précèdent permettent de présumer que les caractéristiques des rhums de mé-

(1) *Ann. des fals.* 1909, n.º 14. p. 525.

lasse Martinique bien constitués, oscillent entre des limites assez restreintes, et que la qualité, le bouquet du rhum, dépendent en quelque sorte de l'harmonie qui existe entre les divers constituants des impuretés, bien plus que de la quantité absolue de ces impuretés, celles-ci ne devant pas toutefois tomber au-dessous d'une certaine limite».

L'idée de l'harmonie entre les divers constituants, qui a certainement beaucoup de vrai, a déjà été émise par CH. GIRARD et CUNIASSE, dans leur ouvrage classique sur l'analyse des alcools et eaux-de-vie <sup>(1)</sup>. Aussi l'idée de M. SIMON de corriger les taux des différentes impuretés en les multipliant par certains coefficients, n'est-elle pas nouvelle. Elle vient à presque tous les analystes qui s'occupent de l'étude intime de n'importe quel groupe d'eaux-de-vie, lorsqu'ils comparent le classement industriel avec celui qui dériverait des chiffres de l'analyse *habituelle*.

Elle m'est venue, à moi aussi, quand j'ai analysé, en 1903, un nombre considérable d'eaux-de-vie de vin et de marc, d'origine portugaise, mais déjà à cette époque-là, j'ai dû me convaincre, qu'elle n'était ni nouvelle ni bonne <sup>(2)</sup>. Pour faire des progrès il faut avant tout s'émanciper du coefficient d'impuretés. Il semble absurde qu'un produit industriel, comme le rhum, soit d'une qualité d'autant meilleure qu'il a plus *d'impuretés*.

La tentative de mettre d'accord le classement industriel des eaux-de-vie avec les chiffres de l'analyse telle quelle se fait actuellement, me paraît presque aussi justifiée, que si l'on voulait reconnaître le caractère des hommes par le poids, en grammes, de quelques pièces principales de leurs vêtements: chemise, culotte, boutons de manchette, par exemple.

Il est vrai que l'habit fait l'homme, mais on ne réussit pas à les classer, en se basant sur la somme des poids de leurs atours.

Le coefficient d'impuretés a été créé par CH. GIRARD dans le but purement analytique de distinguer les eaux-de-vie dites

---

<sup>(1)</sup> GIRARD et CUNIASSE, *Manuel pratique de l'Analyse des alcools et des spiritueux*. 1899, p. 234.

<sup>(2)</sup> *Zeitschr. f. Nahrungsmittel*. 1903, p. 165.

naturelles, des alcools industriels rectifiés. C'est pour cette fin qu'il peut servir encore aujourd'hui.

On ne gagne pas grand'chose en appelant «non-alcool» cette somme de quelques composés secondaires des eaux-de-vie; il faut avouer forcément que nous ne connaissons pas encore suffisamment *tous* les composés secondaires, et, à ce qu'il semble, justement ceux qui ont la plus grande importance pour la valeur industrielle des produits. Les travaux de M. MICKO laissent entrevoir combien de progrès il y a encore à réaliser sur ce terrain.

### III. Réglementations

Je rappelle d'abord les définitions que le premier *Congrès International pour la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques* <sup>(1)</sup> a statuées pour les dénominations: alcool, eaux-de-vie en général, eau-de-vie de vin, eau-de-vie de cidre et de poiré, eau-de-vie de marc ou marc, cognac ou eau-de-vie des Charentes, armagnac ou eau-de-vie d'Armagnac, kirsch ou eau-de-vie de cerises, eau-de-vie de prunes, mirabelles, quetsches, etc., genièvre, rhums et tafias, liqueurs <sup>(2)</sup>.

Le second Congrès <sup>(3)</sup>, tout en ratifiant ces définitions, les a fait précéder de la classification en eaux-de-vie naturelles et industrielles, mais simplement pour la commodité du langage et sans vouloir imposer aux eaux-de-vie industrielles des dénominations spéciales; il a ajouté de plus les définitions des noms: brandy, gin, schiedam, whisky, (whisky de seigle, de maïs), arrack, Scotch whisky et Irish whisky, en corroborant la signification régionale de la plupart de ces termes.

Dans toutes ces définitions il n'y a jamais de références à la composition ou à l'analyse des produits.

En ce qui concerne des règlements sur la qualité technique ou hygiénique des alcools, eaux-de-vie et liqueurs, j'ai eu connaissance des suivants:

1. Dans la séance du 22 octobre de 1909 du II. *Congrès In-*

---

<sup>(1)</sup> Genève, 9-12 sept. 1908

<sup>(2)</sup> *Compte-Rendu des Travaux du Congrès*; p. 75, 76.

<sup>(3)</sup> Paris, 20-26 octobre 1909.

*ternational pour la repression des fraudes*, M. SUMULEANU, délégué du Gouvernement de la Roumanie, fit allusion à quelques modifications du règlement de son pays (1). Les limites pour le titre alcoolique des eaux-de-vie de consommation sont maintenant les suivantes (2):

Eaux-de-vie d'industrie aromatisées . . . . .	15–35 ‰
Eau-de-vie de prune . . . . .	25–40 ‰
Eau-de-vie de marc . . . . .	30–45 ‰
Liqueurs . . . . .	20–40 ‰
Cognac . . . . .	38–50 ‰
Rhum . . . . .	50–60 ‰

2) On connaît l'Arrêté royal *belge*, du 22 décembre 1905, qui règle, entre autres choses, les conditions de pureté que doivent réunir les alcools, les eaux-de-vie et les liqueurs, pour être admis au débit.

J'ai déjà plusieurs fois eu l'occasion de parler des méthodes analytiques que le Conseil supérieur d'hygiène a proposées au gouvernement belge pour l'exécution de cet arrêté. En conséquence de ses travaux le Conseil a recommandé de modifier l'article 3 de l'arrêté qui était libellé comme suit:

«Il est défendu de fabriquer, de vendre, d'exposer en vente, de détenir ou de transporter pour la vente, des spiritueux contenant par litre, une proportion d'alcools supérieurs (évalués en alcool amylique), d'aldéhydes (évaluées en aldéhyde éthylique) et d'huiles essentielles, qui excède 3 grammes au total. La proportion maximum est réduite à 2 grammes lorsque les spiritueux contiennent de l'absinthe. Les mêmes défenses s'appliquent aux boissons spiritueuses contenant par litre plus d'un décigramme d'acide cyanhydrique libre ou combiné».

Le Conseil a proposé de substituer cet article par le texte suivant:

«Il est défendu de fabriquer, etc., etc.:

A). Des eaux-de-vie contenant par litre une proportion d'al-

(1) De l'entente internationale concernant la législation et la surveillance du commerce des denrées alimentaires. Documents, 2<sup>me</sup> Volume. p. 145.

(2) Assemblée générale. Session du 22 octobre. Epreuve, p. 14.

cools supérieurs libres ou combinés à l'état d'éthers (évalués en huile de fusel) ainsi que d'aldéhydes (évalués en aldéhyde acétique) qui excède 3 grammes au total;

*B).* Des alcools ou des liqueurs, amers, bitters, etc., contenant:

*a)* Soit une proportion d'alcools supérieurs et d'aldéhydes qui excède au total 1 gramme par litre;

*b)* Soit une proportion d'huiles essentielles qui excède 1 gramme par litre;

*c)* Soit des substances fournissant, dans des conditions qui seront spécifiées par notre ministre de l'agriculture, la réaction des acétones;

*C).* Des eaux-de-vie ou des liqueurs contenant par litre plus de gr. 0,1 d'acide cyanhydrique libre ou combiné.

Notre ministre de l'Agriculture pourra déterminer les procédés à employer pour la recherche et le dosage de tous les corps mentionnés au présent article (1)».

La législation belge se trouve à l'avant-garde pour la réglementation du côté hygiénique de la question de l'alcool, certainement à cause des ravages que l'alcoolisme produit, notamment dans sa population ouvrière.

Je suis heureux de constater que le règlement belge, loin de se baser sur quelque chose comme le coefficient global des impuretés ou le non-alcool, évolue dans le sens que j'ai considéré comme la bonne voie dans mon rapport au V.<sup>ème</sup> *Congrès international de chimie appliquée*, de Rome, en 1906.

Il va de soi, cependant, que tout dépend de l'exactitude et de la sûreté des procédés analytiques employés pour le contrôle. Je dois avouer que j'ai mes doutes à cet égard-là; mais certainement nos collègues belges auront déjà réuni assez de preuves analytiques pour se prononcer sur ce point capital.

3) En *Portugal* on applique, à titre provisoire, pour être utilisées en harmonie avec les résultats de la dégustation, les bases d'appréciation suivantes (2):

(1) Troisième rapport. Séance du 30 avril 1908, p. 4.

(2) *Eaux-de-vie et alcools au Portugal*. Par le DR. HUGO MASTBAUM, Coimbra 1909.

Sont considérées impropres à la consommation et à la bonification des vins, les alcools, eaux-de-vie et boissons alcooliques contenant, par litre, à 15° centigrades :

1) Alcool en quantité moindre que 400 centimètres cubes (40° centésimaux de l'alcoomètre légal français).

2) Acidité, exprimée en acide acétique, dépassant 1,5 grammes.

3) Acidité, exprimée en acide acétique, et éthers, exprimés en acétate d'éthyle, dépassant au total 2,5 grammes.

4) Aldéhydes, exprimées en aldéhyde éthylique, en quantité dépassant 0,5 grammes.

5) Alcools supérieurs, exprimées en alcool isobutylique, en quantité dépassant 2 grammes.

6) Saccharine, dulcine et substances congénères édulcorantes.

7) Substances organiques ou inorganiques reconnues toxiques, en proportions telles que la consommation normale du produit peut compromettre la santé.

Les méthodes analytiques adoptées sont, en général, celles établies au Laboratoire Municipal de Paris, dont la dernière forme se trouve décrite au *Bulletin de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie*, xxiv, 1907, p. 807. Les dispositions citées n'ont pas encore reçu l'approbation officielle; elles ont plutôt la valeur des «Vereinbarungen» des laboratoires officiels allemands.

Du reste, en Portugal, en conséquence des conditions tout à fait spéciales de la production et de la consommation des alcools et eaux-de-vie, qui sont presque exclusivement d'origine vinique, la réglementation relative à ces produits peut être moins compliquée que dans la plupart des autres pays.

Il importe en outre de signaler la circonstance heureuse que l'alcoolisme, comme maladie sociale, n'est guère connue en Portugal, l'ivresse étant considérée par le peuple comme un vice indigne et honteux. Et la maxime de Tacite garde toujours encore toute sa vérité: «*Mores boni plus valent legibus optimis*».

---

## Classification biochimique des matières albuminoïdes

PAR LE

José R. Carracido

Prof. de la Universidad central de Madrid

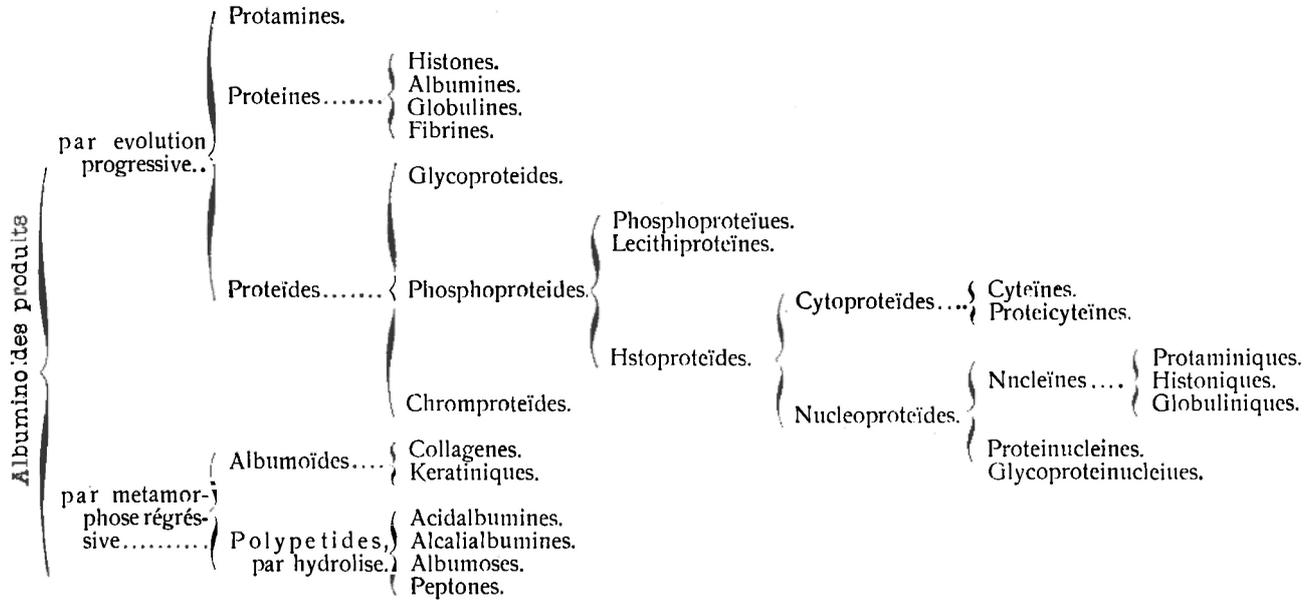
Esta interessante nota é o resumo da conferencia feita na Universidade de Bordeus pelo nosso eminente collega, e que ahi foi muitissimo apreciada e applaudida. *F. S.*

Il n'est pas de même dire classification chimique que classification biochimique. La première doit être fondée seulement dans les relations de constitution, et la seconde doit comprendre l'ordre de succession dans le cours des procès biologiques et de la manière d'agir dans les éléments organisés.

L'acide  $\beta$ -oxybutyrique, l'acétylacétique et l'acétone doivent être étudiés en différents groupes dans la chimie organique, mais dans la chimie biologique ils doivent être placés comme termes successifs d'un procès de transformation matériel, de la même manière que les lipoides forment un groupe très naturel dans le sens biologique, quoiqu'il soit grande la différence de comparaison qui existe entre eux.

La classification purement chimique des albuminoïdes serait celle qui tiendrait seulement compte de la qualité, du nombre et du placement des amino-acides integrantes de ses molécules, mais la biochimique est celle qui, en outre tient compte du procès de formation dans l'organisme et du rôle qui remplissent dans le même organisme.

Dans l'étude des formes organisées l'ordre naturel est celui qui correspond au développement de la série phylogénique, mais étant les matières albuminoïdes élaborées par les êtres vivants, ceux-ci et celles-là doivent se montrer entre-eux en déterminant une véritable série phylogénique dans le procès de la molécule protéique, et, en tout cas, une étroite correspondance entre le rôle biologique et la constitution chimique. D'après cette manière de voir est exposé le suivant tableau de classification biochimique des matières albuminoïdes.



Dans l'exposition de cette classification, on voit d'une manière claire la complexité moléculaire progressive de les protamines jusqu'aux proteïdes; et dans ceux-ci il continue à être très claire dans la constitution de son groupe prosthetique corrélativement à son rôle physiologique. Les albumoïdes sont des substances fondamentales intercellulaires, qu'on peut les supposer produites par un fractionnement des proteïnes; d'où vient aussi la prépondérance des groupes cycliques et sulfurés dans les keratiniques et des acycliques dans les collagènes.

Comme terme de transition des albuminoïdes d'évolution progressive à ceux de métamorphose régressive doit être placer l'*hemoglobine*, qui résulte de la dégénération du noyau de l'érythroblaste, se disjoignant la matière lipide phosphorée qui enveloppe l'érythrocyte.

## O acido sulfuroso na vinicultura, as experiencias de WILEY e os resultados dos trabalhos da commissão bordelesa

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

Em 1907 fez WILEY na America diversas experiencias sobre a acção do acido sulfuroso livre (em soluto aquoso) e dos sulfitos na saude do homem. Administrou durante vinte dias o sulfito de sodio em capsulas de 115 a 762 mgr., e o acido livre entre 70 a 400 mgr. a alguns homens e accusou o acido sulfuroso de provocar, sob todas as formas, cephalalgias, atordoamentos, fraqueza, a distruição de globulos rubros do sangue, a fadiga do rim e a albuminuria. Concluiu, pois, que o acido sulfuroso deve ser absolutamente proscripto como conservador e no tratamento dos vinhos.

Em face d'estas apreciações pessimistas, os syndicatos das propriedades e do commercio da Gironda incumbiram uma numerosa commissão de resolver a questão: «O acido sulfuroso contido nos vinhos tem uma acção sobre o organismo humano, e qual é esta acção?»

A commissão era presidida pelo snr. U. GAYON, e d'ella faziam parte os homens de sciencia de mais valor em Bordeus. As experiencias fizeram-se primeiro sobre animaes (cães), que ingeriam por dia vinhos contendo até 400 mgr. de acido sulfuroso total, e tendo-se notado que os animaes tinham resistido admiravelmente ao regimen de claustração e de alimentação a que foram sujeitos, e depois de 30 a 60 dias estavam cheios de vida, procedeu-se a experiencias methodicas sobre o homem.

Foram escolhidos oito individuos sãos, de constituição média e de profissões diversas, que se sujeitaram durante 30 dias n'uma casa de saude á prova comparativa.

Sem descrevermos os pormenores da experimentação (que o leitor curioso póde lêr na *Petite Feuille Viticole* de 23 de junho d'este anno) transcrevemos aqui as conclusões do DR. J. GAUTRELET, que foi o relator:

«A commissão, tendo feito taboa rasa dos dados da experiencias dos seculos, e rodeando-se de todas as garantias neces-

sarias, pôde convencer-se da completa innocuidade do acido sulfuroso nos vinhos brancos na dose por litro de 400 mgr. de acido sulfuroso total, dos quaes 100 mgr. de acido livre approximadamente».

Esta experiencia não faz mais do que justificar, a este respeito, a pratica antiquissima do tratamento dos vinhos brancos pelo acido sulfuroso.

Não tem, pois, fundamento as apreciações pessimistas de WILEY.

---

## O segundo congresso internacional para a repressão de fraudes

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

(Continuado do t. vi, 1910, p. 181)

### III

#### **Azeites**

##### *A correcção da acidez e a lotação dos azeites*

Quando aqui no Porto se iniciou a fiscalisação sanitaria, e se estava dando á acidez dos azeites uma importancia superior á que tal dado analytico merecia,—eu defendi a doutrina de se permittir a lotação dos azeites sãos, afim de se lhes corrigir o excesso da acidez, baixando-a á cifra regulamentar de 5%.

O que se não escreveu então para rebater esta noção simples e comessinha da lotação dos azeites! A minha opinião chegou a ser considerada heterodoxa nos tribunaes superiores do nosso paiz, e attentatoria dos interesses da alimentação publica!

O congresso votou, sem discussão, a lotação dos azeites entre si como operação perfeitamente regular.

A acidez dos azeites *não mede o grau do ranço*, como por aqui se pensava, ajuizando imperfeitamente da natureza d'esta alteração do azeite. Ninguém propoz lá que se fixasse um limite

para a acidez livre, como se acha nos nossos regulamentos. A acidez dos azeites puros e genuinos pôde ser algum tanto elevada em casos que são independentes da vontade do productor, porque derivam de circumstancias naturaes (modificação da materia gorda na semente ou no fructo, por doença ou por condições defeituosas de transporte, ou demora de armazenagem).

Este defeito pôde, e deve, corrigir-se facilmente pela *neutralisação* d'esses acidos livres, que foi tambem votada como operação regular.

Assim, em vez de se desvalorisarem, e até de se desnaturarem, azeites naturaes, o que ha a fazer é melhora-los e corrigil-os.

Foram tambem votadas como operações regulares: a *filtração*, a *depuração*, a *desodorisação* e a *desmargarinação* dos azeites.

A pratica da desmargarinação tinha-a eu já indicado como muito conveniente para melhorar alguns dos nossos bons azeites do sul <sup>(1)</sup>.

#### IV

##### Conservas

###### *Reverdecimento das conservas de legumes*

Em sessão de hygiene foi largamente ventilada a questão do reverdecimento das conservas de legumes, e particularmente das ervilhas, pelo sulfato de cobre, assumpto de que me occupei entre nós, e que estudei com bastante desenvolvimento <sup>(2)</sup>.

Se a pratica era innocua e consentida pelas leis dos outros paizes, não deviam os nossos industriaes ficar n'uma manifesta

---

<sup>(1)</sup> *Revista de chimica pura e applicada* t. 1; e memoria apresentada ao congresso de leitaria, olivicultura, e industria do azeite em 1905.

<sup>(2)</sup> *O reverdecimento das conservas de legumes no estrangeiro e entre nós*, 1 op. de 18 p.; Porto, 1906 (separata da *Revista de chimica pura e applicada*, 2.º anno, n.º 4, de 15 de abril de 1906). — *Le reverdissage des légumes devant le 1.º congrès international d'hygiene alimentaire*, 1 op. de 8 p.; Porto, 1907 (separata da mesma *Revista*, etc., 3.º anno, n.º 2, de 15 de fevereiro de 1907).

situação de inferioridade em competencia com os outros fabricantes estrangeiros.

Depois de larguissimas discussões, o reverdecimento foi autorisado na Belgica, na Suissa, na Italia, na França e até, pelo regulamento de 22 de dezembro do anno passado, na nossa vizinha Hespanha.

O publico e muitos dos congressistas estavam mal elucidados sobre a questão; de sorte que alguns viram, com uma certa surpresa, que o sulfato de cobre fosse proposto pela delegação franceza para fixar a côr verde dos legumes (1).

E mais surprehendidos ficaram ainda quando, tendo-se procedido á votação nominal (caso raro!) por causa das opiniões desencontradas que se trocavam a esse respeito, e que chegaram a tornar difficil o apurar ao modo ordinario o sentir da assembleia, se reconheceu que o reverdecimento fôra não só votado pela maioria dos industriaes (22 a favor e 10 contra) como dos doutores e hygienistas (38 votos a favor contra 22).

Entre os doutores que votaram contra, mencionaremos o DR. TAIROFF, delegado russo, e o Prof. LAVALLE, da Republica Argentina.

Devemos recordar que no congresso dos chimicos allemães, celebrado (1887) em Regensburg, depois de uma exposição muito minuciosa e documentada pelo DR. LEHMANN, a permissão do reverdecimento foi votada *por unanimidade*.

Quanto á dôse limite, a delegação franceza propozêra 120 milligr. de cobre por kilogramma de conservas escorridas.

Na sessão plenaria, em que se discutiu o assumpto, alguns congressistas pronunciaram-se no sentido do cobre ser expresso em *sulfato de cobre crystalisado*.

Sobre este ponto reclamei dizendo que em todos os regulamentos officiaes dos paizes que consentem o reverdecimento, sempre se exprimira o cobre em *cobre metallico*; que o sulfato de cobre, empregado em regra no reverdecimento, não ficava nos legumes n'este estado, mas se transformava por dupla de-

---

(1) Relatorio do snr. J. PREVET, presidente da União dos Syndicatos da alimentação por grosso.

composição em saes organicos de cobre, leguminato ou albuminato de cobre, insolueis e inoffensivos, que ficavam na casca da ervilha, e que a analyse chimica dosêa no estado de cobre metallico; e que, emfim, o limite de 120 mgr. em sulfato de cobre era *insufficiente* para o reverdecimento.

Depois da minha insistencia, o snr. ROUX declarou, ouvindo-me com attenção, e não obstante a opinião em contrario de alguns chimicos do congresso, que a razão estava do meu lado; e o congresso votou n'este sentido, isto é, que a dóse do agente empregado no reverdecimento se deveria exprimir em cobre metallico.

Eu, entretanto, propuz que não se passasse de 100 mgr., porque era este o limite já consignado na legislação internacional, e se devia ter como sufficiente, a avaliar pelas analyses que tinha feito de conservas portuguezas. Um dos congressistas, o snr. LEMY, observou que a dóse proposta attendia ás exigencias de algumas conservas; era a média outr'ora encontrada pelo Prof. RICHE n'uma série de analyses feitas em productos francezes e estrangeiros a proposito de um inquerito official, e a adoptada pela Sociedade de hygiene alimentar de França. O congresso votou os 120 mgr., deixando eu o meu voto, conforme a legislação internacional, de 100 mgr.

Esta deliberação de permittir o reverdecimento pelo sulfato de cobre é a que deixou talvez mais desfavoravel impressão nas pessoas leigas, e que chegou a principio a ser criticada. Esses que a estranharam deverão hoje reconhecer que foi uma lição dada por pessoas de toda a auctoridade e isenção.

Muitas pessoas ignoravam até que a legislação franceza *já permittia* o reverdecimento, e que portanto os legumes verdes de conserva fabricados em França eram reverdecidos!

## V

### **Cacau**

#### *Cacau soluvel e chocolate*

A questão do cacau soluvel, que resulta do tratamento pelos alcalis, apaixonou muito os espiritos na secção respectiva.

Estavam ainda defrontando-se, por um lado os fabricantes francezes de chocolate, dos quaes gosa uma grande importancia o conhecido snr. MENIER; e por outro lado os productores holandezes, suissos, allemães e inglezes de cacau soluvel — VAN HOUTEN, HUEPPE, RUSS-SUCHARD, GREIERT e BLOOKER, etc.

A resolução do 1.º congresso de Genebra contra as fraudes, sobre o assumpto, deixou uma impressão desagradavel nos representantes do 2.º grupo, que chegaram a declarar que o congresso parecia obedecer ao intuito de favorecer especialmente os productores francezes, deixando de ter aquelle caracter internacional que era para desejar que tivesse. Ainda d'esta vez o snr. SUCHARD chegou a fallar em injustiça que se lhes fazia.

Mas, depois de uma discussão demorada e viva e de diversos alvitres propostos para a limitação do alcali empregado, sobre o qual as opiniões se dividiram muito (1), a secção de hygiene approvára o voto seguinte: *« não ha inconveniente para a saude publica em preparar os pós de cacau pelo methodo hollandez, empregando uma quantidade de alcali insufficiente para saturar a acidez livre da materia, de modo que o pó do cacau resultante seja acido e nunca alcalino, devendo comtudo a quantidade de sal alcalino empregado ser tal que a alcalinidade normal das cinzas não seja augmentada de 2 gr. de potassa (K<sup>2</sup>O) por 100 gr. de pó de cacau secco ».*

(Continúa).

---

(1) Em votação nominal, votaram pela addição até 2 ‰: 22 hygienistas e 54 industriaes; até 3 ‰: 4 hygienistas e 5 industriaes; pediram 3,5 gr.: 2 hygienistas somente; pediram 4 gr.: 1 hygienista e 29 industriaes; 1 só (industrial) votou que a dóse fosse mantida a 1 ‰; 1 só (hygienista) que a addição fosse inteiramente interdicta: 1 só (hygienista) votou que se não fixasse limite e que o fabricante indicasse na etiqueta a quantidade de potassa empregada.

## Bibliographia

23-26. COSTANZO (G.). — **Misure di radio-attività sull'acqua di Fiuggi.** (Estratto dagli «*Atti della Pontificia Accademia Romana dei Nuovi Lincei*», anno LXIII, sessione II<sup>a</sup>, dei 16 gennaio 1910); Roma, 1910, 1 op. de 10 p.

— **Sulla realtà dei raggi N.** (Estratto dos mesmos «Atti», anno LVIII, sessione v.<sup>a</sup>, del 16 aprile 1905); Roma, 1 op. de 8 p.

— **Elektrische Zerstreung in der atmosphärischen Luft auf dem Mittelländischen Meere.** (Sonderabdruck aus der *Physikalischen Zeitschrift*; Verlag von S. Hirzel, in Leipzig). Leipzig, 1909; 1 op. de 3 p. (traducção do italiano).

— **Über die Natrium-Emanation.** (Sonder-Abdruck aus den Verhandlungen der *Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, x Jahrgang, n.º 21). Braunschweig, 1908; 1 op. de 4 p.; 1908. (Tambem foi publicado no *Jahrbuch der Radioaktivitat und Elektronik*, vi Band, Heft. 1).

Este trabalho foi feito em Lisboa, onde actualmente reside o auctor.

F. S.

27-36. COSTANZO (G.) e NEGRO (C.). — **Sopra alcuni fenomeni di ionizzazione ottenuti con l'acqua piovana** (Estratto della «*Memorie della Pontificia Academia Romana dei Nuovi Lincei*». vol. xxvi); Roma, 1908; 1 op. de 9 p.

— **Sulla radioattività della neve** (Estratto das mesmas «*Memorie*»; Roma, 1906; 1 op. de 7 p.).

— **Sulla radioattività delle piogge** (Estratto das mesmas «*Memorie*»; Roma, 1906; 1 op. de 11 p.).

— **Dispersione elettrica in giornate temporalesche** (Estratto das mesmas «*Memorie*»; Roma, 1907; 1 op. de 6 p.).

— **Sopra alcuni fenomeni di ionizzazione ottenute con l'acqua piovana** (Estratto das mesmas «*Memorie*»; Roma, 1908; 1 op. de 9 p.).

— **Sulla scariche elettriche temporalesche** (Estratto dalla *Rivista di Fisica, Matematica e Scienze Naturali*, anno VIII—agosto, 1907, n.º 92); Pavia; 1907; 1 op. de 4 p.

— **Sulla formazione della pioggia** (Estratto dalla *Rivista «L'elettricità»*, vol. xxxi, n.º 19-20); Milano. 1909; 1 op. de 22 p.

— **Über einige durch Regenwasser hervorgerufene Ionisationserscheinungen.** (Aus. «*Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik*», V. Bd.; Heft 4); 1 op. de 8 p. — Leipzig, 1908 (traducção do italiano).

— **Über einige durch Schnee hervorgerufene Ionisationserscheinungen.** (Aus. «*Jahrbuch*», citado; V. Bd.; Heft 2); 1 op. de 5 p. Leipzig, 1908 (traducção do italiano).

— **Über die durch die Blätter der Pflanzen hervorgerufene Ionisation** (Sonderabdruck aus der «*Physikalischen Zeitschrift*», Verlag von S. Hirzel, in Leipzig); Leipzig, 1907; 1 op. de 3 p.

Recebemos todas estas publicações referentes a assumptos de radioactividade, e permitta-se-nos chamar a attenção para a que se refere a producção de chuva.

F. S.

37. OLIVEIRA PINTO (A. C.). — **À propos de la radio-activité des eaux-minérales en Portugal (communication présente à la séance du 27 juillet 1910;** extrait du *Bulletin* de la Société Portugaise des sciences naturelles, t. IV, fasc. 1.<sup>o</sup>); Lisbonne, 1910. — Depois de algumas considerações preliminares sobre a importancia do estudo da radio-actividade das aguas mineraes portuguezas, o snr. Prof. OLIVEIRA PINTO descreve os dois aparelhos de que se serviu nos seus estudos feitos recentemente, e a que já alludimos. (Esta *Revista*, 6.<sup>o</sup> anno, p. 269-279), o DR. DANNE e o de WULF. Remetemos os nossos leitores para o artigo que o illustre professor tambem escreveu para esta *Revista*, e que começa a publicar-se n'este numero.

F. S.

38. ACKERMANN (EUG.). — **L'île de Madère au point de vue scientifique et économique.** — É este o titulo d'um livrinho de 160 paginas que o nosso collaborador snr. EUGÈNE ACKERMANN acaba de publicar na Alsacia. Na sua qualidade de engenheiro, o snr. ACKERMANN fôra encarregado de diversas funcções scientificas e technicas no norte do Brazil, assim como em toda a costa occidental da Africa, desde o Senegal até Lagos. No regresso fez duas paragens nas ilhas da Madeira e Porto Santo, e são os resultados das suas observações e investigações mineiras e industriaes que estão condensados no volume em questão.

A ilha da Madeira é muito importante sob o ponto de vista

agricola, principalmente pela cultura da vinha e da canna de asucar; mas o que menos se conhece são os seus productos mineiraes.

O auctor começa por estudar as montanhas da Madeira, os meios de transporte para a ilha, dando numerosos esclarecimentos economicos. Trata em seguida com pormenores de todos os productos mineiraes que se encontram na ilha, e successivamente dá esclarecimentos muito precisos sobre a composição dos productos observados. Examina até o que se poderia fazer desde já n'esta ilha.

O ultimo capitulo, no qual resume as suas reminiscencias, é particularmente interessante, porque nos revela um estado de coisas pouco conhecido na Europa, e contém noticias d'uma grande importancia. Quer sabios, quer industriaes, até mesmo viajantes, agradecerão ao snr. ACKERMANN o tel-as introduzido n'este meio, digno de ser apreciado pela nossa Europa.

O trabalho será enviado franco como impresso recommendado contra o mandado de 500 réis em vale ou sellos portuguezes de 20 réis a M. EUG. ACKERMANN, 38. Weidemühlstrasse – Colmar – (Alsacia).  
F. S.

39. ACKERMANN (EUGÈNE). — **Diccionario dos termos mineiros portuguezes**, com traducção ou explicação em francez, inglez e allemão, podendo servir para Portugal e colonias, assim como para o Brazil, seguido de diversas informações geraes, entre outras sobre a legislação mineira portugueza. *The Mining Journal*, London, 1910. — Preço: 2\$000 réis (fortes).

Este vocabulario portuguez das palavras relativas ás minas é coisa completamente nova. Effectivamente não existia até hoje diccionario technologico mineiro portuguez. E, se existem dictionarios technologicos em seis linguas, nenhuma d'estas linguas é o portuguez.

Este livro é, pois, uma collecção das palavras portuguezas empregadas na arte das minas e nas industrias que a ella se ligam.

Não estando ainda a industria mineira portugueza muito desenvolvida, claro é que os proprios termos technicos tambem não são. Isto explica o facto de ser um diccionario de technolo-

gia mineira portugueza forçosamente menos rico do que um dicionario semelhante em lingua franceza, ingleza ou allemã.

O fim principal do presente dicionario é dar as significações franceza, ingleza e allemã das palavras portuguezas, que se empregam nos paizes de lingua portugueza (Portugal e colonias, Brazil) ou se encontram nas publicações ou relatorios. Certamente prestará muitos serviços.

O trabalho termina por um resumo sobre a legislação mineira actualmente em vigor em Portugal, assim como por um capitulo intitulado «*Primeiras indicações para a apreciação dos jazigos de mineraes em Portugal*». N'este capitulo o auctor occupa-se especialmente dos mineraes que mais se encontram em Portugal, isto é, dos mineraes d'antimonio, d'estanho e do wolfram.

Os pedidos da obra podem ser feitos ao auctor, engenheiro de minas EUG. ACKERMANN – 38, Weidemühlstrasse, 38 – Colmar, Alsace – (Allemanha).

F. S.

40. **Les prix Nobel en 1907** – Stockholm, 1909; 1 vol. de 60 p., seguidos dos retratos e noticias sobre os laureados, as medallas NOBEL e os diplomas, das conferencias feitas pelos laureados na Academia Real das Sciencias de Stockholm.

É uma publicação de luxo, que abre com uma magnifica photogravura do rei Oscar.

Como é sabido, os premiados de 1907 foram:

MICHELSON (ALBERTO ABRAHAM), para a physica, pelos seus instrumentos opticos de precisão e pelas pesquisas espectroscopicas e meteorologicas realizadas por meio d'elles.

BUCHNER (EDUARD), para a chimica, pelas suas investigações bioquimicas e pela descoberta de fermentação sem cellulas.

LAVÉRAN (CH. L. ALPHONSE), para a physiologia e medicina, em reconhecimento dos seus trabalhos sobre o papel dos protozoarios como agentes das doenças.

KIPLYNG (RUDYARD), para a litteratura;

MONETA (ERNESTO TEODORO) e RENAULT (LOUIS), premios da paz.

O volume insere as conferencias em francez do DR. LAVÉRAN, RENAULT e MONETA, bem dignas de leitura e estudo. A do DR. BUCHNER é em allemão e illustrada com os retratos de SCH-

WANN, LIEBIG, PASTEUR e TRAUBE, bem como de gravuras representativas dos apparatus empregados na preparação de zymase, a que já se referiu nos seus relatorios o snr. CARDOSO PEREIRA. Esta *Revista*, t. iv, 1908, p. 29-31). F. S.

41. **Onoranze al Dottor Prof. DIOSCORIDE VITALI; Cenni biografici, Ricordo dei Municipio agli scolari.** Cortemaggiori, 29 maggio, 1910.—Piacenza, 1910; 1 opusculo de 19 p. É um opusculo referente ás excepçoes homenagens que em 29 do passado mez de maio, tributou o municipio de Cortemaggiori, d'onde é natural o Professor VITALI, ao eminente homem de sciencia que tanto tem honrado o seu paiz.

O opusculo, que é acompanhado de um bello retrato de VITALI, abre com uma noticia biographica escripta pelo snr. LUIGI BORIANI, á qual se segue o elogio de sua obra scientifica pelo Prof. LEONE PESCI, que hoje occupa em Bolonha a cadeira da qual se retirou VITALI, pela sua aposentação.

O jornal *Il Piccolo* de Piacenza, no seu numero de 1 de junho, insere no lugar de honra um relato da brilhante festa, e o magnifico discurso proferido n'essa occasião pelo festejado.

O respeitavel velho dirigiu-se primeiro ás creanças das escolas primarias, reunidas na festa em sua honra, aos professores primarios e aos camaristas, com palavras muito cheias de altos pensamentos e de grande reconhecimento.

Ao nosso querido e respeitado collega as nossas cordeas felicitações e a expressão de nossa intima sympathia! F. S.

### Revista dos jornaes

LEMAIRE (P.)—**Avaliação da pureza do cinnamato de sodio.**—O cinnamato de sodio é hoje empregado em alguns medicamentos contra a tuberculose. Mas as amostras do commercio differem pela densidade, grau d'hydratação, acidez, neutralidade ou alcalinidade á phenolphthalina e, pela solubilidade.

O auctor dá um processo volumetrico pratico e rapido para avaliar do seu grau de pouco elevado nos factos seguintes:

1.º O cinnamato de sodio puro é, á diluição de  $\frac{1}{1000}$  do

peso molecular, neutro á phenolphthaleina; e o excesso d'alcali que um sal mal preparado contem é revelavel por meio d'este reagente;

2.º O acido cinnamico puro não reage com a helianthina. (*Ann. de Chim. Analytique*, xv année, t. 15, n.º 8, p. 311).

PELLET (H.)—**Uma causa d'erro respeitante á pesquisa e doseamento do acido salicylico.**—O nosso distincto amigo snr. H. PELLET dá conta, n'esta nota, do que se passou em 1909 no Rio de Janeiro, a proposito da pretendida falsificação da farinha lactea de Nestlé com o acido salicylico. Faz sentir a resistencia que lá houve em reconhecer o erro commettido. É de lamentar que quando se reconhece a inexactidão de um processo ou d'uma apreciação, os chimicos dos laboratorios officiaes, lá como cá, como em França (segundo confessa o mesmo snr. PELLET), não se deem pressa em mudar de methodo ou corrigirem a sua apreciação. É o caminho mais digno e o unico honesto; e, accrescentaremos, o mais conveniente para o perito. Porque a final, mais cedo ou mais tarde, se ha de dar razão a quem a tem. Foi o que aconteceu com o caso da formula Nestlé, é o que se verificou na questão dos vinhos suppostos erradamente salicylados no Rio, etc., etc. Official não quer dizer, nem é synonymo, de infallivel.

O auctor cita amavelmente esta *Revista*, numero de maio—(*Ann. Chim. Analytique*, xv année, t. 15 (1910), p. 302-305).

ROLDAN (MANUEL)—**As riquezas de Portugal: o ouro e a prata do Sado.**—Os minerios da serra da Caveira, proximo'ao Sado, são hoje tratados pelo snr. THOMAZ MACKENSIE, pelo processo de cyanuração, para a extracção de prata e ouro. O auctor fez em 1 de abril de 1910 uma conferencia perante a Associação dos Engenheiros civis sobre esta exploração mineira. Acompanham a conferencia 3 estampas, a ultima das quaes representa a installação de tratamento dos mineraes auro-argentiferos. A theoria chimica do tratamento é tambem apresentada.—(*Revista de Obras Publicas e minas*, t. XL, p. 525-538).

FRANÇA (CARLOS)—**Le Professeur Barbosa du Bocage—1823-1907.**—É o elogio historico pronunciado na sessão solemne, de

2 de maio de 1908 em honra do illustre naturalista portuguez na sociedade portugueza das sciencias naturaes. O elogio é acompanhado da lista pormenorizada das especies de mammiferos, aves, reptis, batrachios, peixes e espongiarios que elle descreveu, bem como é de seus titulos e trabalhos scientificos.—(*Bulletin de la Société portugaise des sciences naturelles*, t. II (1908); p. 141-194).

**Revue d'électrochimie et d'électrometallurgie.** (R. E. E.) — É uma revista mensal, que vae no 4.º anno da sua publicação. A redacção e administração é em Paris, Boulevard St. Germani, 1, e em Marselha—22, rue Cannehière.

Insere o n.º 6 d'este anno um artigo do snr. GUILLIN, sobre os «*novos adubos azotados, fabricados com o azoto atmosferico*». A revista das publicações francezas e estrangeiras sobre os assumptos da especialidade é muito extensa, e pareceu-nos cuidada e interessante.

**Le chimiste au laboratoire et à l'usine, Revue technique de chimie.**—É o titulo de uma nova revista quinzenal de chimica, que começou a publicar-se este anno, e que é editada em Berchem-Sainte-Agathe, na Belgica. É especialmente destinada a fornecer informações industriaes e commerciaes.

O n.º 6 d'este anno, que temos presente, insere, entre outros, um artigo do snr. BERLARMONT sobre «oleos e vernizes», e outro do snr. JANECKE sobre «o papel da physico-chimica na metallo-graphia».

**BALLAND — Desincrustantes das caldeiras.** — O auctor indica a composição dos desincrustantes, que foram propostos desde 20 annos no Ministerio da guerra francez.

A ultima formula é composta do seguinte:

Carbonato de soda—20,3 kg.; extracto campeche 2,2 kg.; extracto de quebracho 5 kg.; agua 76 kg.

A dose a empregar é de 30 gr. por metro cubico para cada grau hydrotimetrico. No começo do emprego é bom reduzir a  $\frac{1}{2}$  a dose maxima; augmentando-a ou diminuindo-a depois segundo os resultados alcançados.

O desincrustante decompõe os saes calcareos e conserva-os

em suspensão; de sorte que elles não podem adherir ás paredes no estado de depositos compactos e duros.

É necessario proceder todos os oito dias a uma sangria completa da caldeira e effectuar uma lavagem interna a agua corrente, todos os mezes, depois do despejo, a fim de evitar a calcinação e endurecimento do precipitado. (*Ann. Chim. analyt.*, t. xv (1910), p. 314-316).

## Variedades

### Comité portuguez da Federação internacional de Leitaria.

— Realizou-se no dia 21 de junho ultimo, pelas 9 horas da noite, na séde da Real Associação Central da Agricultura portugueza, em Lisboa, na rua Garrett, a sessão inaugural do Comité portuguez da Federação internacional de Leitaria.

O presidente do Comité é o da Real Associação da Agricultura, desempenhado actualmente pelo Conselheiro FEIJÃO; vice-presidente é o Prof. FERREIRA DA SILVA, secretario geral o snr. JOAQUIM RASTEIRO.

Por proposta d'este ultimo, foram estabelecidas as tres sessões seguintes para os trabalhos do Comité :

- I. Sessão pecuaria (produção do leite).
- II. Sessão hygienica (abastecimento de leite).
- III. Sessão tecnologica (industrias do leite).

Da primeira ficaram fazendo parte os snrs. OLIVEIRA FEIJÃO, EDUARDO PLACIDO, DAMAS MORA, MIRANDA DO VALLE e TORRES.

Da segunda os snrs. FERREIRA DA SILVA, CARDOSO PEREIRA, PEREIRA RAMIRES, DR. AZEVEDO e ULRICH.

Da terceira os snrs. CINCINNATO DA COSTA, RASTEIRO, CABRAL MASCARENHAS, ALBERTO FONTES e ADOLFO ARMANDO BORDALLO.

Uma commissão executiva, composta do presidente, secretario e 1 vogal de cada secção—EDUARDO PLACIDO, CINCINNATO DA COSTA e CARDOSO PEREIRA—resolve no intervallo da assembleia os negocios exigidos pelo exercicio do Comité.

Entre os estudos que foram lembrados como de interesse, apresentaram-se os seguintes:—O estudo de raça taurina; o estudo dos queijos da serra, especialmente o da coalhada, ficando encarregado o vogal snr. RAMIRO de o relatar; e a influencia do regimen alimentar sobre a produção do leite.

O secretario geral fez saber que a Federação internacional põe a concurso a seguinte questão:

«Determinar por experiencias novas, feitas pelo menos em parte sobre o proprio homem, o valor nutritivo comparado do leite crú e do leite cosido (pastorizado, esterelizado e secco). No caso de uma vantagem em favor do leite crú, determinar o papel que representam as zymases do leite na nutrição».

As memorias redigidas em resposta a esta questão deverão ser enviadas

á Secretaria geral da Federação internacional da Leitaria, 23, rua David Desvachez, Bruxellas-Uccle (Belgica), o mais tardar até o 1.º de abril de 1911.

Nos termos do art. 3.º do regulamento, do concurso, as memorias enviadas em resposta á questão proposta devem ser impressas ou daetylographadas, e poderão ser redigidas em francez, em allemão ou em inglez: deverão ser enviados 5 exemplares.

O premio é de 500 frs., que será destinado a recompensar o melhor trabalho.

**Alumnos classificados nas cadeiras de chimica da Academia Polytechnica (cursos de 1909-1910).** — 7.ª cadeira — 1.º premio, Illydio José Felix Alves. 2.º premio, Antonio de Sousa Guedes Cardoso Machado. 1.º accessit, Alvaro Acciainoli Menezes Leal, Alberto Brochado Alves da Rocha, Antonio F. Botelho da Silva Fernandes, Aureliano de Nazareth dos Santos Pecegueiro e Henrique Fernandes de Barros. 2.º accessit, João Carlos Pinto Machado. 1.ª distincção, Alfredo Barata da Rocha, Antonio Augusto de Castro Henriques, José Cardoso de Miranda, José da Rocha Ferreira e José Victorino Pinto. 2.ª distincção, Hernani Barrosa.

8.ª cadeira — Premio, *ex-æquo*, Hernani Bastos Monteiro, D. Maria do Patrocinio Thomaz e Victor da Cunha Ramos. Accessit, Arthur Pereira de Mesquita. 1.ª distincção, Antonio de Vasconcellos Lopes e Arthur de Azevedo Meirelles Junior. 2.ª distincção, Francisco Augusto de Sousa Sanches, Joaquim Ayres de Gouvêa Allen, Vicente de Paula Moura Coutinho de Almeida Eça e João Francisco Vieira Trocado.

**Regulamento para o commercio dos vinhos de pasto de Colares e do Dão.** — Pelo decreto de 25 de maio de 1910 foi approvedo o regulamento para o commercio dos vinhos de pasto do typo regional de Colares, que se publicou no *Diario do Governo*, n.º 138, de 27 de junho do corrente anno.

Por outro decreto da mesma data, e publicado no mesmo *Diario do Governo*, foi approvedo o regulamento para o commercio dos vinhos de pasto do typo regional do Dão.

**Suspensão da execução dos artigos 44.º a 47.º do Regulamento para o commercio de vinhos da Madeira.** — O governo, attendendo á actual situação economica do Archipelago da Madeira, no tocante ao regimen saccharino e do alcool, por ir avançado o anno agricola e industrial, suspendeu pelo decreto de 23 de abril do corrente anno a execução dos artigos 44.º a 47.º do regulamento de 11 de março de 1909, até ultima e definitiva resolução do assumpto. (*Diario do Governo*, n.º 89, de 25 d'abril de 1910).

**Azoteto de aluminio.** — O snr. OTTOKAR SERPEK, engenheiro chimico, residente em Paris, requereu já entre nós patente de invenção para o «forno electrico de resistencia destinado ao fabrico do azoteto de aluminio e para o «processo de fabrico do azotato de aluminio». Este ultimo processo

consiste em fazer reagir a alta temperatura o azoto sobre a mistura de carvão e alumina (bauxite), caracterizado pelo emprego de dois tubos girantes inclinados, que se seguem um ao outro, nos quaes as materias e os gases circuitam em sentido inverso, de modo a effectuar-se um aquecimento methodico, fazendo-se a reacção propriamente dita n'um forno electrico de resistencia intercalado no tubo inferior, e a calcinação da bauxite realisando-se no tubo superior por combustão, por meio de admissões de ar, na entrada d'este tubo, dos gases que provém do forno electrico e do gazogeneo que fornece o azoto necessario á reacção.

Tambem o mesmo requereu, no dia 7 de junho de 1910, patente de invenção para o processo de fabrico de aluminio puro, pelo processo BAYER, substituindo n'este processo a bauxite pelo azoteto de aluminio impuro.

Trata-se de um fabrico que vae modificar as condições de algumas das industrias actuaes. (*Boletim da propriedade industrial*, 3.<sup>a</sup> série, 27.<sup>o</sup> anno, n.<sup>o</sup> 6, junho de 1910, p. 223-224).

**Agua mineral do Barreiro, na Beira Alta.** — Encontra-se no mercado uma nova agua mineral, analysada pelo snr. C. von BONHORST em 25 de maio de 1902 e por elle classificada de — *Agua ferrea, carbonatada, silicatada e sulfatada sodica e magnesiana*, e cuja composição é a seguinte:

Chloreto de sodio . . . . .	0,0102 gr.
Sulfato neutro de sodio . . . . .	0,0314 »
Sulfato neutro de potassio . . . . .	0,0113 »
Sulfato de calcio. . . . .	0,0192 »
Sulfato de magnesia . . . . .	0,0126 »
Carbonato neutro de magnesio. . . . .	0,0065 »
Peroxido de ferro . . . . .	0,0375 »
Silica . . . . .	0,0205 »
Total das materias fixas. . . . .	0,1492 »
Residuo directo . . . . .	0,1471 »

No seu relatorio diz o snr. BONHORST:

«Que o residuo calculado não esteja completamente identico ao residuo determinado directamente, tem a sua razão no comportamento do carbonato de magnesio durante a evaporação, perdendo-se ahi, e ainda por influencia da silica, a quasi totalidade do seu ácido carbonico.

A agua em si tem sabor metallico e astringente, depositando-se d'ella, mesmo em garrafas fechadas, uma grande quantidade de ferro no estado de carbonato basico de ferro. Permanecendo algum tempo em copo aberto, desprende-se d'ella numerosas bolhas de gaz carbonico.

A agua, fortemente concentrada por evaporação, deixa um liquido, de reacção acida, permanente.

É para notar que a acção astringente do ferro d'esta agua, produzindo prisão de ventre, deverá ficar, pelo menos em grande parte, contrabalançada pela acção purgativa do sulfato de sodio e das combinações magnezianas, devendo por esta razão considerar-se uma excellente agua reconstituente.

**As salinas de Rio Maior.**— Poucos entre nós conhecem as *fontes salgadas* de Rio Maior. Esta villa, que é cabeça de concelho, pertence á comarca e districto de Santarem, e fica a 30 kilom. de Santarem, junto ao rio do mesmo nome e á estrada real que vae ás Caldas da Rainha. O Rio Maior é affluente do Tejo, proximo a Salvaterra de Magos. Ao norte, e a 3 kilometros de distancia, ha uma planicie cercada de collinas pouco elevadas, de 2,5 k. de comprido e 1,5 k. de largura, onde, no meio, ha um poço de agua muito salgada, de 6<sup>m</sup> d'altura e 2 de largo, com a qual se alimentam umas marinhas, elevando-se por meio de bombas a agua para uns 400 tanques de 12 a 18<sup>m</sup><sup>2</sup> de superficie. O sal é fornecido em crystaes ou em forma de queijos. O snr. PAUL CHOFFAT, eminente geologico, visitou o local, e diz a proposito da nascente, que se chama Fonte da Bica. o seguinte (*Comunicações da Comissão dos trabalhos geologicos* de Portugal, t. 1, com 9 estampas, Lisboa, 1883-1887, p. 121 e 122):

«Em relação á area typhonica da Fonte da Bica resta-me mencionar uma fonte salgada que surge no fundo d'um poço nas margens de Dagorda, a cêrca de 300<sup>m</sup>. do «dome» de teschenite. É a *unica fonte salgada* explorada em Portugal; a sua producção é importante, e poderia sem duvida ser consideravelmente augmentada; mas não é provavel que se façam nunca trabalhos serios para este fim, vista a enorme producção de marinhas em Portugal».

Procuraremos dar mais tarde uma noticia d'estas marinhas.

## Necrologia

Dr. Miguel Bombarda

Quando em Lisboa, no passado dia 3 de outubro, soubemos da morte do Prof. BOMBARDA, alvejado por um louco que em tempo estivera no hospital de Rilhafoles, invadiu-nos um grande sentimento de tristeza, por vermos assim desaparecer por fôrma tão brutal um professor eminente, e a quem deviamos testemunhos de imparcialidade e generosa apreciação. O nosso ultimo encontro foi na Academia das Sciencias, quando ahi fizemos a conferencia sobre BERTHELOT. A obra primacial do Prof. BOMBARDA foi a organização do congresso de medicina que se celebrou em Lisboa em 19-26 d'abril de 1906. Com que actividade e intelligencia elle attendeu a todos os pormenores para o seu exito e com que criterio e superioridade dirigiu os trabalhos?

O illustre medico era, como todos sabem, professor na escola medica e director do nosso collega *A Medicina Contemporanea*, e escreveu diversos trabalhos sobre medicina psiquiatrica.

Não pôde ser nossa a tarefa de avaliar e expor esta parte da sua obra, que não é da indole d'esta *Revista*; mas pensamos que era nossa obrigação render á sua memoria as nossas sinceras e sentidas homenagens, e depôr nas mãos de sua familia o testemunho de nossa sympathia e saudade.

FERREIRA DA SILVA.