



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA







# REVISTA DE QUÍMICA PURA E APPLICADA

(Publicação mensal)

I Anno — N.º 5

15 de Maio de 1905

## FUNDADORES

**PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA**

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

**PROF. ALBERTO D'AGUIAR**

Lente de Pathologia Geral na Escola Medico-Cirurgica e de Chimica Pharmaceutica na Escola de Pharmacia, Chimico no Laboratorio Municipal do Porto, etc.

**JOSÉ PEREIRA SALGADO**

Demonstrador de Chimica na Academia Polytechnica e Chimico no Laboratorio Municipal do Porto

## COLLABORADORES PRINCIPAES

Prof. Cons.º *Achilles Machado*

Prof. Dr. *Alvaro Basto*

Prof. *Charles Lepierre*

Prof. *Eduardo Burnay*

Dr. *Hugo Mastbaum*

Prof. Cons.º *José Arroyo*

Prof. *J. da Ponte e Souza*

Prof. *L. Rebello da Silva*

Prof. *Rodrigues Diniz*

Prof. *Santos e Silva*

Prof. Dr. *Souza Gomes*

Prof. Cons.º *Virgilio Machado*

## SUMMARIO DO N.º 5

---

<b>Chimica geral:</b>	
Pesos moleculares das substancias dissolvidas—Prof. Cons.º	
Achilles Machado . . . . .	Pag. 193
<b>Chimica agricola:</b>	
As cinzas de raspa de cortiça — Dr. Hugo Mastbaum . . . . .	» 213
<b>Chimica sanitaria:</b>	
Fiscalisação sanitaria, recursos e peritos—Prof. A. J. Ferreira da Silva. . . . .	» 221
A questão das aguardentes em Inglaterra e a apreciação das aguardentes vinicas — Prof. A. J. Ferreira da Silva . . . . .	» 228
<b>Chimica mineral e technica:</b>	
Sulfitos e metassulfitos e o seu emprego na sulfuração dos vinhos—Prof. A. J. Ferreira da Silva . . . . .	» 216
<b>Bibliographia:</b>	
<i>Chimica agricola</i> : O valor agricola do nitrato de sodio e do sulfato de ammonio (Graftiau). . . . .	» 231
Relatorio sobre os trabalhos da secção œnologica da estação chimico-agricola de Vienna no anno de 1904 (Haas). . . . .	» 232
<b>Revista dos jornaes:</b>	
<i>Chimica sanitaria</i> : Estudo chimico dos cafés vendidos em Coimbra—(Rodrigues Diniz) . . . . .	» 233
Sobre o emprego do assucar queimado para a coloração dos vinhos brancos—(Windisch). . . . .	» 234
<b>Variedades:</b>	
A fiscalisação do leite em Coimbra—Productos com base de acido sulfuroso ou sulfitos.—Annaes scientificos da Academia Polytechnica—Congresso de leitaria e azeites —A nossa Revista . . . . .	» 235-238
<b>Necrologia:</b>	
Dr. D. José Ramon de Luanco . . . . .	» 239

## Pesos moleculares das substancias dissolvidas

PELO

Prof. Conselheiro Achilles Machado

O estudo das propriedades colligativas das soluções diluidas e a sua applicação á determinação de pesos moleculares, de calores de fusão e de volatilisação, etc., teem adquirido tal importancia, que pensamos não será desprovido de interesse, para muitos dos leitores da *Revista de Chimica*, um resumo das noções mais praticas e de maior interesse, relativas a tal assumpto.

Tem-se dado o nome de *propriedades colligativas* ás que dependem essencialmente do *numero* de moleculas existentes em um determinado volume; são, pois, propriedades independentes do peso e natureza de taes particulas.

O exemplo mais simples de uma propriedade colligativa encontra-se no *volume* dos corpos no estado gazoso.

A uma dada temperatura e a uma determinada pressão, todos os gazes, quer simples quer compostos, occupam o mesmo volume, quando teem o mesmo numero de moleculas (*lei de AVOGADRO*).

As propriedades colligativas, como é obvio, tomam valores eguaes para quantidades *equimoleculares* dos diferentes corpos, entendendo-se por quantidades equimoleculares as que correspondem ao mesmo numero de moleculas, em determinadas circumstancias.

A medição das propriedades colligativas conduz, pois, á determinação dos pesos moleculares.

Taes propriedades observam-se nos gazes e tambem nas soluções diluidas; effectivamente, as moleculas estão, então, bastante afastadas para só influirem pelo seu *numero*, tornando-se pouco sensivel a influencia da differente natureza, ou da differente massa de taes particulas.

Entre as propriedades colligativas das soluções figuram a *pressão osmotica*, o *abaixamento da tensão de vapor*, o *abaixamento do ponto de congelação* e a *elevação do ponto de ebullição de um dissolvente*, pelo facto de n'elle estar dissolvida uma substancia qualquer.

### Pressão osmótica das soluções

*Em que consiste a pressão osmótica. Leis que regem o phenomeno.* — Um vaso de barro poroso (como os que se empregam em muitas pilhas electricas, mas de menores dimensões), depois de lavado, successivamente, com solutos diluidos de potassa caustica e de acido chlorhydrico e, em seguida, com agua, é mergulhado, durante alguns dias, em agua, recentemente destillada, onde perde todo o ar existente nos seus póros.

Enche-se, em seguida, com um soluto de ferrocyaneto de potassio (3 %) um tal vaso que, immediatamente, se mergulha em um soluto de sulfato de cobre (3 %).

Os dois liquidos caminham em sentidos contrarios, através das paredes porosas, e encontram-se a meia espessura d'essas paredes ; ahi formam uma membrana gelatinosa de ferrocyaneto de cobre, membrana a que se dá o nome de *semi-permeavel*, por gozar da propriedade de se deixar atravessar pela agua, mas não pelas substancias n'ella dissolvidas.

Esta delgada membrana é bem visivel na superficie de fractura de um vaso preparado pelo processo descripto.

Quando a experiencia é bem succedida, o que nem sempre se consegue, a membrana apresenta-se sem a menor solução de continuidade, como é indispensavel.

Depois de tornado semi-permeavel, o vaso poroso é submettido a uma lavagem com agua, até ficar privado de todas as substancias soluveis.

Introduza-se agora uma solução aquosa diluida dentro de um vaso de paredes semi-permeaveis que, em seguida, se fecha hermeticamente, de modo que no seu interior não fique ar algum, e por tal fôrma que a solução esteja em contacto directo com o mercurio de um manometro de ar comprimido ; mergulhe-se, então, o apparatus em agua destillada.

O manometro indicará um augmento successivo de pressão e, por fim, estacionará ; a pressão maxima indicada é o valor da *pressão osmótica* da solução.

Reconheceu-se que este phenomeno é regido pelas seguintes leis :

1.<sup>a</sup> «A uma dada temperatura, a *pressão osmótica* é proporcional á concentração da solução (PFEFFER, 1877);

2.<sup>a</sup> «Quando se representa por  $P_0$  a *pressão osmótica* á temperatura  $0^\circ$ , o valor  $P$  da *pressão osmótica* da mesma solução, á temperatura  $t$ , é dado pela formula

$$P = P_0 (1 + \alpha t),$$

em que  $\alpha$  tem, sensivelmente, o valor do coefficiente de dilatação dos gazes,  $\alpha = 0,00367 = \frac{1}{273}$ ;

3.<sup>a</sup> «O valor da *pressão osmótica* é egual ao valor da pressão que a substancia dissolvida exerceria, se estivesse no estado gazoso, á temperatura da solução e occupando o volume d'esta (VAN'T HOFF, 1886).

Consideremos, por exemplo, uma solução de 1 gr. de assucar ordinario (1) em 100 gr. de agua.

A formula da saccharose é  $C^{12}H^{22}O^{11}$ , e portanto o seu peso molecular é 342; uma molecula-gramma (342 gr.) de assucar, no estado gazoso (se tal substancia fosse volatil, sem decomposição) occuparia, a  $0^\circ$  e a  $760^{mm}$ , o volume  $22,3$ , pois, como se sabe, é este o volume occupado pela molecula-gramma de qualquer gaz, nas condições normaes de pressão e temperatura.

1 gr. de assucar (no estado gazoso, a  $0^\circ$  e  $760^{mm}$ ) occuparia o volume  $\frac{22,3}{342}$ ; quando o volume fosse o da solução considerada, ou seja approximadamente  $0,1$ , o valor  $x$  da pressão seria dado pela proporção  $\frac{22,3}{342} : 0,1 :: x : 760$ ; d'onde  $x = 495^{mm}$ .

PFEFFER determinou, experimentalmente, a pressão  $493^{mm}$ .

Uma solução normal de uma substancia organica (uma molecula-gramma em um litro) tem, como se vê, a pressão osmótica de  $22,3$  atmosferas, a  $0^\circ$ .

A 1.<sup>a</sup> lei da pressão osmótica é, verdadeiramente, a lei de BOYLE ou de MARIOTTE, que, applicada aos gazes, póde, effe-

(1) Referir-nos-hemos sempre ás substancias organicas, pois, como veremos, observam-se, geralmente, com as substancias mineraes, excepções, de que mais tarde nos occuparemos.

ctivamente, ser enunciada: «A pressão de um gaz (a uma dada temperatura) é proporcional á sua concentração».

A 2.<sup>a</sup> lei da pressão osmotica é a lei de GAY-LUSSAC que, no caso dos gazes, se enuncia: a pressão de uma dada massa de gaz, debaixo de um certo volume, varia proporcionalmente ao binomio de dilatação ou á temperatura absoluta T (contada a partir de 273° abaixo do zero centigrado):

$$P = P_0 (1 + \alpha t); \text{ ou } P = P_0 \frac{T}{273}$$

A 3.<sup>a</sup> lei da pressão osmotica é uma generalisação da lei de AVOGADRO:

«Em todos os gazes, debaixo do mesmo volume e nas mesmas condições de pressão e temperatura, ha o mesmo numero de moleculas» e, do mesmo modo: «Em todas as soluções diluidas, com um volume constante e nas mesmas condições de pressão osmotica e temperatura, ha o mesmo numero de moleculas dissolvidas.

A solução de uma molecula-gramma de substancia terá, a 0°, uma pressão osmotica de 760<sup>mm</sup> de mercurio, se essa solução occupar o volume de 22,3.

O conhecimento das leis referidas permite-nos avaliar a pressão osmotica das soluções de substancias de peso molecular conhecido.

Supponhamos, por exemplo, que queremos avaliar a pressão osmotica de um soluto de glycose, contendo 3 gr. no volume dois litros, a 10°.

A pressão seria de 760<sup>mm</sup>, se o soluto contivesse uma molecula-gramma (180 gr.) de glycose em 22,3, e a temperatura fosse 0°; facilmente calcularemos a pressão P correspondente a 1 molecula-gramma, occupando o volume 2', á temperatura 10°:

$$\frac{P}{760} = \frac{22,3}{2} (1 + 10 \alpha);$$

d'onde:

$$P = 8785^{\text{mm}}.$$

Mas o numero de moleculas-grammas de glycose dissolvidas em dois litros é  $\frac{3}{180}$ ; a pressão osmotica da solução considerada deve pois ser:  $\frac{3}{180} \times 8785^{\text{mm}} = 146^{\text{mm}}$  approximadamente.

A pressão osmotica,  $\pi^{\text{mm}}$ , a  $0^{\circ}$ , de um soluto que tem, no volume  $v^l$ , um peso  $p^{\text{gr}}$  de substancia dissolvida, cujo peso molecular é  $M$ , será, approximadamente:

$$\pi = 760^{\text{mm}} \times \frac{22,3}{v} \times \frac{p}{M} = 16948^{\text{mm}} \times \frac{p}{vM} \dots\dots (1).$$

Do que fica exposto conclue-se que ha uma perfeita analogia, quasi identidade, entre a materia no estado gazoso e no estado de solução diluida.

Medida directamente a pressão osmotica de uma solução, podemos, por meio da formula (1), calcular o peso molecular da substancia dissolvida.

É. porém, difficil obter um aparelho que permita medir o valor da pressão osmotica. É muito mais simples verificar se uma dada solução aquosa tem pressão osmotica superior ou inferior á de uma outra solução no mesmo dissolvente.

Vejamus como se póde proceder.

Prepare-se, pelo modo indicado, um vaso de paredes semi-permeaveis; para esse fim temo-nos servido, com commodidade, das velas de porcellana, empregadas como filtro.

Dentro do vaso, depois de preparado, introduza-se uma solução aquosa diluida de qualquer substancia organica; adapte-se á tubuladura, por meio de um pedaço de tubo de cautchu, um delgado tubo de vidro que, por meio de um suporte, se mantém verticalmente; encha-se o tubo, até certa altura, com a mesma solução com que se encheu o vaso. Introduzindo este em agua, observa-se que o liquido penetra através da membrana semi-permeavel, pois a solução eleva-se no tubo de vidro. O mesmo se passa, quando o vaso poroso é introduzido em uma solução aquosa de qualquer substancia organica, contanto que o numero de moleculas-grammas dissolvidas, que existem em um dado volume da solução externa, seja inferior ao numero

de moléculas-grammas que existem dissolvidas em egual volume da solução contida no vaso poroso (fig. 5).

Se, porém, mergulharmos o vaso em uma solução de *concentração molecular* superior (e portanto de pressão osmótica superior) á do liquido n'elle contido, observaremos que o nivel baixa no tubo de vidro; é maior a porção de agua que sáhe, n'um certo tempo, através da membrana semi-permeavel do que a porção de agua que, no mesmo tempo, penetra no vaso.

Se a concentração molecular (e, portanto, a pressão osmótica) do liquido interior é egual á do liquido exterior o nivel mantém-se sensivelmente estacionario no tubo de vidro.

Estas experiencias, cuja realisação não é difficil, logo que se tenha conseguido preparar um vaso de paredes semi-permeaveis, são muito proprias para se poder comprehender o que se passa em outras experiencias, que vamos relatar, e que fôram feitas por DE VRIES, com cellulas vegetaes.

O protoplasma contido n'estas cellulas é envolvido por uma membrana muito elastica, que constitue uma parede semi-permeavel e á qual DE VRIES deu o nome de *tonoplasta*.

O liquido interno das cellulas constitue uma solução diluida. Sendo assim, quando mergulhamos uma tal cellula em uma solução aquosa, poderão dar-se phenomenos da mesma ordem dos que se observam nas experiencias acima descriptas, feitas com um vaso poroso, cujas paredes fôram tornadas semi-permeaveis.

Se a solução em que mergulha a cellula é de concentração molecular inferior á do seu conteúdo, entrará uma certa quantidade de agua através da membrana semi-permeavel, phenomeno que não se torna aparente.

Se, porém, a concentração molecular (e, portanto, a pressão osmótica) da solução em que mergulha a cellula é superior á do succo cellular, uma porção de agua sahirá do interior da cellula e a membrana elastica semi-permeavel, que envolve o pro-

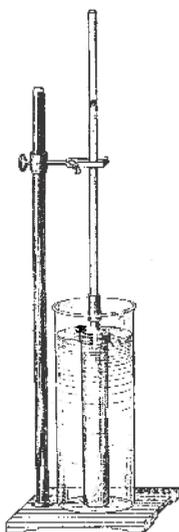


Fig. 5  
Osmometro  
(Ac. MACHADO).

toplasma e os liquidos cellulares, contrair-se-ha, afastando-se, por essa fórma, das paredes da cellula; este phenomeno póde ser facilmente observado ao microscopio, quando para as experiencias se utilizam plantas cujos succos cellulares são córados.

Quando uma solução é sufficientemente concentrada para determinar o phenomeno a que nos referimos, e que tem o nome de *plasmolyse*, diz-se *hyperisotonica* com o succo cellular.

Diluindo successivamente a solução em que hão-de mergulhar as cellulas, chega-se a uma concentração em que o phenomeno da plasmolyse deixa de se dar; a nova solução é sensivelmente *isotonica* com o liquido contido nas cellulas; isto é, os dois liquidos teem sensivelmente a mesma pressão osmotica.

*Aplicação á determinação dos pesos moleculares.*— Para determinar pesos moleculares aproveitando a noção da pressão osmotica, recorre-se ordinariamente ás cellulas das plantas. Uma das que são mais proprias para este genero de experiencias é a *Tradescantia discolor*, vulgarmente conhecida pelo nome de *Herva da fortuna*.

As folhas d'esta planta, quando ella é cultivada em boa terra e em logar bem exposto á luz, teem a pagina inferior de côr violacea e apresentam punctuações avermelhadas na pagina superior, principalmente junto á nervura média. E das folhas com estes caracteres que nos temos utilizado com mais vantagem.

É facil, por meio de uma navalha de barba, separar uma pequena porção de epiderme, acompanhada das cellulas vermelhas subjacentes.

Quando se observa ao microscopio uma d'estas preparações, vêem-se distinctamente as cellulas, aparentemente hexagonaes (fig. 6-A), cheias de uma materia avermelhada.

Supponhamos, como exemplo, que se trata de determinar o peso molecular do acido tartarico.

Começa-se por fazer uma solução d'uma substancia de peso molecular conhecido. N'esta solução mergulha-se, durante alguns minutos, a preparação cortada das folhas da *Tradescantia*; passado esse tempo, observa-se a preparação ao microscopio; se o phenomeno da plasmolyse se produziu, dilue-se successivamente a solução, repetindo a experiencia até se chegar a um

gráu de diluição em que o phenomeno da plasmolyse deixe de se dar, ou se dê apenas em poucas das cellulas da preparação. A solução está então sensivelmente isotonica com o succo cellular.

Supponhamos que a substancia dissolvida é o assucar ordinario, cujo peso molecular é 342; seja, por exemplo, 5<sup>gr</sup>,65 o peso de assucar dissolvido em 100 gr. de agua, na solução isotonica com o succo cellular; o numero de moleculas-grammas de assucar dissolvido em 100 gr. de agua é  $\frac{5,65}{342}$ .

Repitam-se agora experiencias da mesma ordem com soluções de acido tartarico, cujo peso molecular  $x$  se pretende determinar. Conseguida a solução isotonica com a cellula, seja 2<sup>gr</sup>,38 o peso de acido tartarico por 100 gr. de agua, n'essa solução; o numero de moleculas-grammas de acido tartarico dissolvido em 100 gr. de agua será  $\frac{2,38}{x}$ .

As soluções de assucar e de acido tartarico são isotonicas com o succo cellular e, portanto, são isotonicas entre si, isto é, tem egual numero de moleculas dissolvidas, são *equimoleculares*; logo:

$$\frac{5,65}{342} = \frac{2,38}{x}$$

d'onde:

$$x = 144,$$

valor bastante approximado do peso molecular 150 do acido tartarico.

O methodo que fica descripto é pouco sensivel e tem ainda o inconveniente de obrigar a tentativas fastidiosas para obter as soluções isotonicas com o succo cellular.

Exige que as substancias sejam bastante soluveis na agua, pois, geralmente, o succo cellular não tem fraca concentração (approximadamente  $\frac{2}{100}$  de molecula-gramma em 100 gr. de agua, no caso da *Tradescantia*).

Torna-se, tambem, indispensavel que a susbtancia em solu-

ção não ataque as cellulas; nem faça, por qualquer fôrma, desaparecer a coloração do succo cellular.

Muitas soluções como, por exemplo, as de assucar, de uréa, chloreto de sodio, chloreto de baryo, etc., não atacam a cellula nem a sua materia còrante (excepto quando estão em solutos de pressão osmotica muito superior á do succo cellular). Em taes casos, as preparações conservam-se muito bem, durante horas ou mesmo dias, no seio do liquido, podendo-se perfeitamente acompanhar a marcha do phenomeno da plasmolyse.

Depois de alguns minutos de immersão, o succo cellular

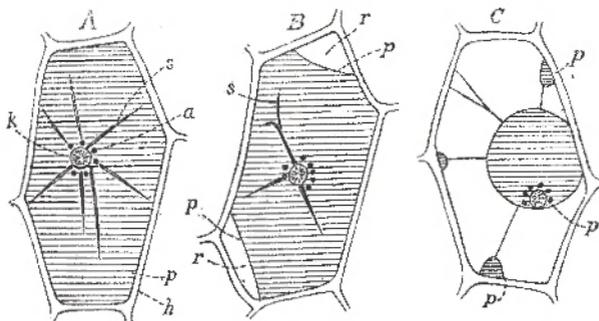


Fig. 6

Cellulas da epiderme da nervura mediana d'uma folha de *Tradescantia discolor*.

— A. Cellula normal; B. Plasmolyse incipiente; C. Plasmolyse energica.

còrado já não enche completamente a cellula; apresenta pequenos arredondamentos em alguns dos angulos do polygono que fôrma aparentemente o contorno da cellula, no campo do microscopio (fig. 6-B).

Passado mais algum tempo (uma ou duas horas), o tonoplasta tem-se separado de algumas das paredes da cellula, ficando adherente ás restantes e apresentando-se arredondado na parte destacada. Passado mais tempo (ás vezes 12 horas), o tonoplasta tem-se contraído tanto que o succo cellular còrado que elle encerra, se apresenta, no campo do microscopio, como um circulo roxo, tangente ou mesmo completamente interior ao contorno aparentemente polygono da cellula (fig. 6-C).

O phenomeno é, n'estes casos, bastante nitido, para que não possa haver duvida na determinação de duas concentrações

successivas, com uma das quaes ainda se dá o phenomeno da plasmolyse, que já não se observa com a outra.

Visto que varia sensivelmente a concentração do succo cellular de uma para outra parte de uma dada planta, é indispensavel que, nas experiencias que se fizerem para procurar obter as duas soluções isotonicas com o succo cellular e, portanto, isotonicas entre si, se empreguem, quanto possivel, cellulas da mesma folha.

### **Abaixamento da tensão de vapor. Elevação do ponto de ebulição**

*Lei do abaixamento da tensão de vapor.* — Consideremos um dissolvente que, á temperatura  $t$ , tem uma tensão maxima de vapor  $f$ . Se no peso  $P$  d'esse dissolvente dissolvermos um certo peso  $p$  de uma substancia qualquer, a solução obtida terá, á temperatura  $t$ , uma tensão de vapor  $f' < f$ . O abaixamento experimentado pela tensão do vapor é  $f - f'$ ; e o *abaixamento relativo* é  $\frac{f - f'}{f}$ .

A lei que rége este phenomeno, é a seguinte, que só se applica ás soluções muito diluidas:

«O abaixamento relativo da tensão de vapor é igual á relação entre o numero  $n$  de moleculas dissolvidas e o numero  $N$  de moleculas do dissolvente».

Esta lei traduz-se, pois, pela expressão:

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{N}$$

Se forem  $M$  e  $m$  os pesos moleculares da substancia dissolvida e do dissolvente, evidentemente é:  $n = \frac{P}{M}$  e  $N = \frac{P}{m}$ .

Será, portanto:

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{pm}{PM}$$

Reconhece-se, pois, que:

1.º O abaixamento determinado na tensão de vapor de um dissolvente, a uma certa temperatura, por

uma dada substancia dissolvida, é proporcional ao peso  $p$  d'esta (lei que já era conhecida ha muito tempo e tinha sido descoberta, em 1857, por WÜLNER);

2.º O abaixamento da tensão de vapor é o mesmo quando n'um dado peso do dissolvente se dissolve o mesmo numero de moleculas-grammas de substancias differentes (lei que foi descoberta, em 1887, pelo physico francez F. M. RAOULT).

Medindo os valores  $f$  e  $f'$ , conhecendo o peso molecular  $m$  do dissolvente e determinados, pela balança, os pesos  $p$  e  $P$ , podemos determinar o peso molecular  $M$  da substancia dissolvida, pois teremos:

$$M = \frac{p \times m}{P} \cdot \frac{f}{f - f'}$$

Para determinar  $f$  e  $f'$  podemos empregar três tubos barometricos A, B, C, invertidos sobre a mesma tina com mercurio (fig. 7). Para a parte superior do mercurio do barometro B fazemos passar uma quantidade de dissolvente sufficiente para fazer apparecer uma pequena camada d'este liquido sobre o mercurio; para a parte superior do mercurio do barometro C fazemos, do mesmo modo, passar uma quantidade sufficiente da solução; o mercurio desce em B e em C, descendo mais em B do que em C; com um cathetometro medimos a differença de nivel entre a parte superior do mercurio em A e em B; esta differença dá-nos o valor de  $f$ ; a differença de nivel entre a superficie livre do mercurio em C e em B dá-nos o valor de  $f - f'$ .

É este o processo de DALTON, que é pouco pratico para ser empregado nos laboratorios de chimica.

Admittidas as leis da pressão osmotica, podem-se, theoreticamente, d'ellas deduzir as leis do abaixamento da tensão de vapor.

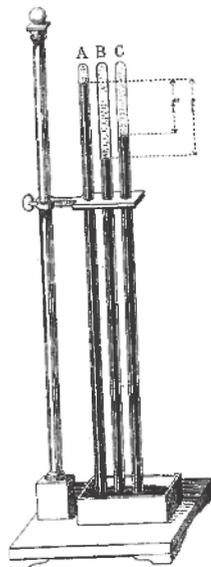


Fig. 7  
Apparelho para determinar  
o abaixamento da tensão  
de vapor

### Elevação do ponto de ebulição

*Leis da ebullioscopia.* Quando se trata de soluções muito diluídas, o abaixamento da tensão de vapor é muito fraco e pôde considerar-se proporcional á elevação do ponto de ebulição.

Consideremos um dissolvente que, á pressão atmospherica, ferve á temperatura  $t$ ; se no peso  $P$  d'esse dissolvente se dissolver o peso  $p$  de uma substancia, o ponto de ebulição da solução, ainda á pressão atmospherica, será  $t' > t$ .

A lei que rége o phenomeno pôde ser assim enunciada:

«A elevação  $t' - t$  determinada no ponto de ebulição de um dissolvente (a uma determinada pressão), por uma substancia n'elle dissolvida, é directamente proporcional ao numero  $n$  de moleculas dissolvidas e está na razão inversa do peso  $P$  do dissolvente:

$$t' - t = k \frac{n}{P},$$

sendo  $k$  uma constante para cada dissolvente e que representa o coefficiente de proporcionalidade.

Para vermos qual é a significação da constante  $k$ , basta fazer  $n = 1$  e  $P = 1000$  gr.; virá:

$$k = 1000 (t' - t);$$

isto é, a constante de proporcionalidade é egual a 1000 vezes a elevação produzida no ponto de ebulição do dissolvente, quando em 1000 gr. contém em dissolução uma molecula-gramma de qualquer substancia organica.

Substituindo  $n$  por  $\frac{p}{M}$ , teremos para  $t' - t$  o valor:

$$t' - t = k \frac{p}{MP} \dots \dots (2),$$

d'onde se tira:

$$M = \frac{kp}{P (t' - t)}$$

que permite determinar o peso molecular da substancia dissolvida.

Os valores de  $p$  e  $P$  são determinados pela balança: o valor de  $t' - t$  conhece-se, desde que se determinem os pontos de ebulição do dissolvente e da solução (a uma dada pressão).

Para isso fervem-se os dois liquidos em um *ebullioscopio*, empregando, para determinar as temperaturas, um thermometro que permitta avaliar centesimos de grau.

Para determinar a constante  $k$ , que já dissemos ser a mesma para cada dissolvente, qualquer que seja a substancia dissolvida, começa-se por fazer uma experiencia em que a substancia dissolvida tenha peso molecular conhecido.

Da formula (2) tira-se então o valor:

$$k = \frac{MP (t' - t)}{p}$$

Tambem se pôde determinar  $k$  theoricamente. VAN'T HOFF, partindo das leis da pressão osmotica, deduziu o valor theorico:

$$k = \frac{2T^2}{w}$$

em que  $T$  representa a temperatura absoluta (a temperatura centigrada augmentada de  $273^{\circ}$ ) de ebulição do dissolvente, e  $w$  o seu calor latente de volatilisação, isto é, o numero de pequenas calorias necessarias para fazer passar do estado liquido ao estado de vapor (sem variação de temperatura) o peso de um gramma do dissolvente.

O valor theorico da constante  $k$  concorda com o valor experimental, determinado como foi dito. Assim, por exemplo, sendo a agua o dissolvente, é  $T = 100 + 273 = 373$ , e  $w = 536$ ; portanto será  $k = 519$ ; o valor experimental é 520.

Se o dissolvente é o alcool, temos:  $T = 78 + 273 = 351$ ;  $w = 213$ , e, portanto,  $k = 1157$ . Experimentalmente achou-se o valor 1150.

*Determinação de calores de volatilisação.* O processo ebullioscopico pôde ser, com vantagem, utilizado para determinar os calores de volatilisação dos varios dissolventes.

Dissolvendo uma substancia de peso molecular conhecido, pode-se determinar, como vimos, experimentalmente o valor da constante ebullioscópica  $k$ ; entrando com esse valor na formula theorica,

$$k = \frac{2T^2}{w},$$

deduzimos o valor de  $w$ :

$$w = \frac{2T^2}{k} = \frac{2pT^2}{MP (t' - t)}$$

Os calores de volatilização determinados por esta fórmula concordam com os que são obtidos pelos processos da calorimetria.

*Ebullioscopio e termometro.* Para determinar o ponto de ebulição do dissolvente e o da solução póde empregar-se, com vantagem, o aparelho de BECKMANN (fig. 8). O liquido é in-

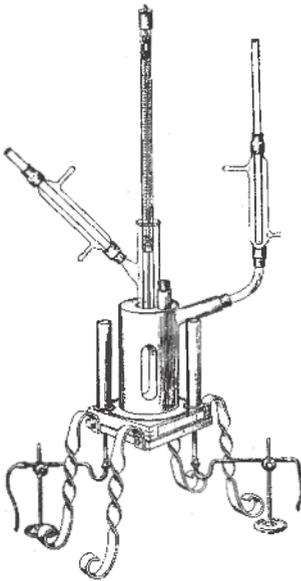


Fig. 8  
Apparelho ebullioscópico  
de BECKMANN.

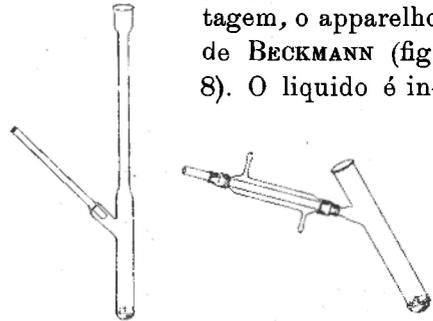


Fig. 9 e 10  
Dois modelos de tubos ebullioscópicos.

roduzido em um *ebullioscopio*, especie de tubo de ensaio com uns 2,5 centímetros de diametro, que, proximo á extremidade superior, tem uma tubuladura lateral (fig. 9 e 10).

O fundo do tubo é atravessado por um pedaço de fio de platina soldado ao vidro e que facilita o desenvolvimento das bolhas gazosas, á temperatura da ebulição, evitando o sobre-aquecimento.

Superiormente, é o tubo tapado com uma rolha, atraves-

sada pelo thermometro; á tubuladura lateral adapta-se um refrigerante ascendente, que faz condensar, e voltar para o tubo, o liquido reduzido a vapor, durante a ebullicão.

O ebullioscopio é rodeado, desde o fundo até á tubuladura lateral, por um vaso cylindrico, anular, de porcellana, em cujo interior se faz ferver o mesmo liquido que se introduziu no ebullioscopio, como dissolvente (fig. 11); este vaso anular communica, pela parte superior, com um refrigerante ascendente que condensa e faz retrogradar para o vaso o liquido que ahi se reduz a vapor pela ebullicão.

O fim do vaso anular é reduzir a um minimo a radiação do ebullioscopio para o exterior; só uma pequena quantidade de calor tem que ser fornecida ao ebullioscopio pela sua parte inferior, para fazer ferver o liquido n'elle contido, e é pouco para receiar que esse liquido seja sobre-aquecido.

O aquecimento, tanto do ebullioscopio como do vaso anular, é feito pela parte inferior de uma camara de amianto em que todo o aparelho assenta.

O thermometro, geralmente empregado, é o thermometro differencial de BECKMANN (fig. 12). Os numeros da escala não indicam a temperatura real; mas a differença das duas posições da extremidade da columna do mercurio corresponde á differença das temperaturas centigradas (em centesimos de gráu).

O comprimento correspondente a um gráu varia geralmente de 3,5 a 4,5 centimetros, por fórmula que o comprimento total da escala thermometrica abrange uns 5 a 6 gráus, cada um dos quaes está dividido em centesimos.

Um pequeno reservatorio está soldado á parte superior do tubo capillar, de modo que o mesmo thermometro póde ser utilizado para experiencias feitas com liquidos que fervem a temperaturas bastante differentes.

Quando se fazem experiencias a temperaturas baixas, o re-

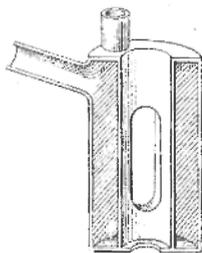


Fig. 11

Cóрте da manga isoladora de vapor do aparelho de BECKMANN



Fig. 12

Reservatorio superior do thermometro differencial de BECKMANN

servatorio do thermometro contem muito mercurio, indo pouco para o reservatorio superior; quando, pelo contrario, as temperaturas das experiencias são elevadas, 100° ou mais, uma quantidade mais consideravel de mercurio tem que ser transferida do reservatorio inferior para o superior.

Quando se tem que determinar uma elevação no ponto de ebulição, o thermometro deve ser regulado por fôrma que a parte superior da columna de mercurio estacione na parte inferior da escala, quando o thermometro é mergulhado no vapor do dissolvente puro, em ebulição. É indifferente a divisão da escala onde o mercurio então estaciona; basta que fique na parte inferior, afim de que possa marcar temperaturas um pouco superiores ás do ponto de ebulição do dissolvente. Para regular o thermometro basta adquirir certa pratica, para poder fazer passar o mercurio de um para o outro reservatorio, conforme as conveniencias.

Quando o thermometro é aquecido de 0° a 1°, a columna de mercurio sóbe, effectivamente, de 1 gráu (100 divisões na escala).

As temperaturas mais altas existe menos mercurio no reservatorio inferior e, por consequencia, para o augmento de temperatura de 1°, a columna de mercurio sóbe, realmente, um pouco menos do que 100 divisões da escala.

Por meio de uma tabella póde fazer-se a correcção que, geralmente, é insignificante.—De 95° a 100°, por exemplo, cada gráu da escala vale realmente 1°,03.

### Abaixamento do ponto de congelação

*Leis da cryoscopia.*—Um dado dissolvente congela á temperatura  $t$ . Se no peso  $P$  do dissolvente estiver dissolvida uma substancia qualquer, a congelação do dissolvente dá-se a uma temperatura  $t' < t$ .

As leis que regem o phenomeno podem enunciar-se assim:

«O abaixamento  $A = t - t'$ , determinado no ponto de congelação de um liquido por uma substancia n'elle dissolvida, é proporcional ao numero de mole-

culas dissolvidas e está na razão inversa do peso do dissolvente:

$$A = t - t' = k_1 \frac{n}{P}$$

sendo  $k_1$  o coeficiente de proporcionalidade, que é constante para cada dissolvente, qualquer que seja a substancia dissolvida.

Se fizermos  $n = 1$  e  $P = 1000$ , vem  $k_1 = 1000 (t - t')$ ; o que nos mostra que a constante cryoscopica  $k_1$  é igual a mil vezes o abaixamento determinado no ponto de congelação do dissolvente, quando 1000 gr. contém em dissolução uma molecula-gramma de uma substancia organica qualquer.

Substituindo  $n$  pelo seu valor, temos:

$$A = t - t' = k_1 \frac{P}{MP};$$

d'onde se tira:

$$M = \frac{k_1 p}{P (t - t')}.$$

Os valores de  $p$  e  $P$  são determinados pela balança. Para determinar o valor de  $A = t - t'$  é necessario conhecer o ponto de congelação do dissolvente puro e o do dissolvente, depois de ter em dissolução um peso conhecido da substancia cujo peso molecular se deseja determinar.

Para achar o valor da *constante cryoscopica*  $k_1$ , começa-se por fazer uma experiencia com uma substancia dissolvida cujo peso molecular seja conhecido; n'este caso a unica incognita é  $k_1$ , e teremos:

$$k_1 = \frac{MP (t - t')}{p}.$$

Tambem se pôde determinar  $k_1$  theoreticamente. VAN'T HOFF, partindo das leis da pressão osmotica, achou o seguinte valor theorico:

$$k_1 = \frac{2T_1^2}{w_1}$$

em que  $T_1$  representa a temperatura absoluta (a temperatura centigrada augmentada de  $273^\circ$ ) de congelação do dissolvente, e  $w_1$  o seu calor latente de fusão, isto é, o numero de pequenas calorias necessarias para fundir um gramma do dissolvente (sem mudança de temperatura).

O valor theorico da constante  $k_1$  approxima-se muito do valor determinado experimentalmente, pelo modo já indicado.

Assim, por exemplo, sendo a agua o dissolvente empregado, teremos  $T_1 = 0^\circ + 273^\circ = 273^\circ$ ;  $w_1 = 79,5$ ; portanto:

$$k_1 = 2 \times \frac{74529}{79,5} = 1874.$$

O valor experimental, calculado pela média correspondente a muitas experiencias, é  $k_1 = 1850$ .

*Determinação dos calores de fusão.*—O processo cryoscopico pôde ser vantajosamente utilizado para determinar os *calores de fusão* dos diversos dissolventes.

Dissolvendo uma substancia de peso molecular conhecido, pode-se determinar, como vimos, experimentalmente, a constante cryoscopica  $k_1$ . Entrando com este valor na formula theorica de VAN'T HOFF:  $k_1 = \frac{2T_1^2}{w_1}$ , deduziremos o valor de  $w_1$ :

$$w_1 = \frac{2T_1^2}{k_1} = \frac{2pT_1^2}{MP \cdot (t - t')}.$$

Os calores de fusão, determinados por esta fórmula, concordam com os que são obtidos pelos processos da calorimetria.

*Cryoscopia.* Para determinar pesos moleculares, pelo processo cryoscopico, faz-se geralmente uso do aparelho de BECKMANN (fig. 13). O dissolvente é introduzido em uma especie de tubo de ensaio com uns dois centimetros de diametro interno, e tendo uma tubuladura lateral, por onde se pôde introduzir a substancia que ha-de ser dissolvida. Uma e outra abertura são tapadas com rolhas de cortiça. O thermometro é introduzido através da rolha applicada á abertura principal do cryoscopio, por fórmula que o reservatorio com mercurio fica á altura de um

centimetro acima do fundo. Através da rolha passa tambem um agitador de platina, geralmente terminado na parte inferior em um anel, que fica em volta do thermometro e que se faz subir e descer continuamente durante a experiencia.

O cryoscopio é introduzido através da rolha de uma especie de tubo de ensaio de maior diametro, de modo a ficar um espaço anular contendo ar, o que permittirá um arrefecimento lento do aparelho; o conjuncto dos dois tubos faz-se passar através da tampa de um recipiente que deve conter a mistura frigorifica que mantém uma temperatura inferior de alguns graus ao ponto de solidificação do dissolvente; este recipiente pôde ser um vaso de vidro semelhante aos que se empregam nos elementos das pilhas de BUNZEN, e tem uma capacidade de litro e meio, approximadamente.

A tampa, que pôde ser metallica, tem três aberturas; a central dá passagem ao cryoscopio propriamente dito, com o tubo que o envolve; em uma segunda abertura da tampa passa o agitador metallico; na terceira é introduzido um thermometro, que indica a temperatura da mistura frigorifica.

O thermometro de BECKMANN, marcando centesimos de grau e que ha-de ser introduzido no cryoscopio, é agora regulado por fórma que a parte superior da columna de mercurio fique na parte superior da escala, á temperatura de congelação do dissolvente puro.

Para determinar o ponto de congelação do dissolvente, introduz-se um peso determinado d'este no cryoscopio (fig. 14); durante o arrefecimento, que deve ser lento, vai-se sempre agitando o liquido com o agitador de platina; a temperatura vae até abaixo do ponto de congelação; quando tem attingido uns dois decimos de grau abaixo d'esse ponto (já conhecido approximadamente), agita-se com violencia para determinar a conge-

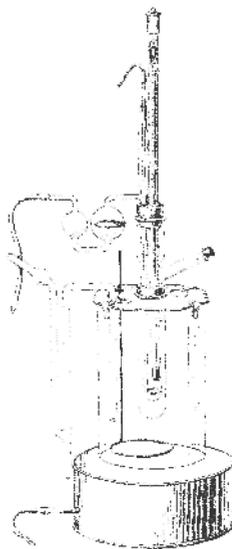


Fig. 13  
Apparelho cryoscopico  
de BECKMANN

lação do liquido que está em sobrefusão; tambem se póde determinar a congelação introduzindo no aparelho uma particula de gêlo (chamando *gêlo* ao dissolvente congelado, ainda mesmo que não seja a agua).

Logo que a sobrefusão cessa, o thermometer deixa de descer para subir rapidamente até ao *ponto de congelação*; lê-se a divisão a que se eleva a parte superior da columna de mercurio.

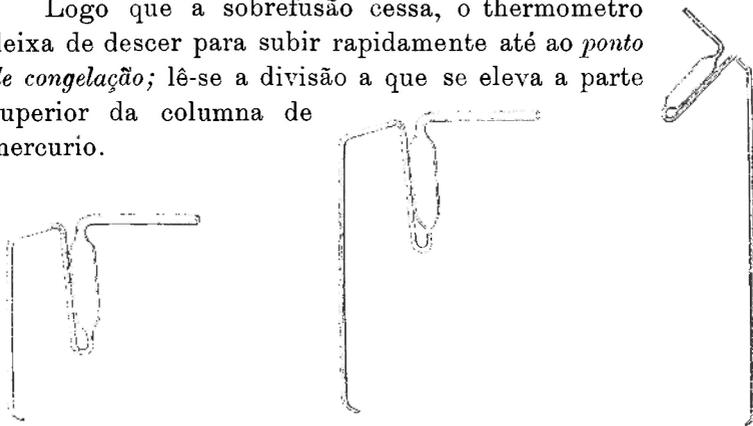


Fig. 14, 15 e 16

Pipetas de pesagem do dissolvente e para o introduzir no tubo cryoscopico

Tirando o cryoscopio de dentro do vaso refrigerante e aquecendo-o, na mão, o sufficiente para fazer fundir o gêlo formado, introduz-se, em seguida, pela tubuladura lateral do cryoscopio, um peso determinado da substancia, cujo peso molecular se procura; feita a dissolução, de novo se determina a congelação do liquido, e se lê a divisão a que o mercurio se eleva na escala thermometrica. A differença das duas leituras dá-nos o valor de  $t - t'$ .

O arrefecimento do cryoscopio póde, com commodidade, obter-se pela evaporação de ether, provocada por uma corrente de ar, obtida, por exemplo, com uma trompa.

Quando se determina um ponto de congelação, não convém que a sobrefusão vá muito abaixo d'aquelle ponto; dois decimos de gráu abaixo do ponto de congelação é, em geral, uma temperatura conveniente para se fazer congelar o dissolvente, quer por uma agitação rapida, quer pela addição de uma pequena particula de gêlo.

Quando a sobrefusão vai muito abaixo do ponto de conge-

lação, separa-se, no momento em que esta se dá, uma grande quantidade de géllo; como este é constituido pelo dissolvente puro, o restante liquido representa uma solução bastante mais concentrada do que a primitiva, e é o ponto de congelação correspondente a esta solução que fica determinado; em resumo, obtem-se uma temperatura de congelação, que é inferior de alguns centesimos de gráu á temperatura que se deveria determinar.

Como dissemos, o thermometro empregado está dividido em centesimos de gráu, mas podem-se avaliar menores differenças de temperatura, empregando uma lupa.

---

## As cinzas de raspa de cortiça

PELO

Dr. Hugo Mastbaum

O consumo, já muito consideravel, que em Portugal se faz de adubos chimicos é, pela sua quasi totalidade, coberto pela importação.

Das 50 mil toneladas de superphosphatos que a agricultura gasta actualmente por anno, pouco menos de tres quartas partes são importadas da Belgica, da Inglaterra e da Allemanha; o resto é produzido no paiz, mas só o acido sulfurico é fabricado com materia prima nacional, representada pelas pyrites de Aljustrel e Tinoca, tendo os phosphatos mineraes de ser importados da Belgica, da Algeria e da America.

É verdade que em Portugal se encontram phosphatos mineraes, perto da fronteira hespanhola, em Marvão, por exemplo; infelizmente, porém, os jazigos são dispersos, não tendo a devida capacidade para permittirem uma exploração vantajosa em larga escala.

Em 1898, o governo, em que então o malogrado Conselheiro ELVINO DE BRITO sobraçava a pasta das Obras Publicas, Commercio e Industria, ordenou, em portaria de 6 de setembro, que pelas circumscripções mineiras, como complemento das

pesquisas propriamente geologicas, se procedesse aos necessarios estudos experimentaes para se poder ajuizar, com segurança, do valor industrial dos jazigos das substancias utilisaveis como adubos, já reconhecidos e não explorados, especializando-se os de phosphorites, e bem assim em trabalhos de reconhecimento de novos jazigos, nos pontos em que a sua existencia já tivesse sido indicada, ou seja presumivel em vista da concordancia dos caracteres geologicos e geognosticos, peculiares aos depositos d'esta natureza. Que eu saiba, nada ainda foi publicado sobre o resultado d'estes estudos.

As escorias Thomas que encontram um consumo de algumas milhares de toneladas em Portugal, são, é claro, todas importadas ou da Belgica ou da Allemanha.

Entre os adubos azotados, algumas centenas de toneladas de sulfato d'ammoniacico são produzidas em Lisboa pelas Companhias Reunidas Gaz e Electricidade, que possuem installações para a destillação das aguas ammoniacaes. Vem, porém, ainda uma quantidade consideravel do mesmo fertilisante de fóra; e o nitrato de sodio, por ora ainda o mais importante dos adubos chimicos azotados, vem todo do Chili, dando a volta por Hamburgo ou Antuerpia.

O emprego dos saes potassicos tem sido descurado um pouco em Portugal, começando só ultimamente a tomar um certo incremento, graças á intelligente e energica propaganda, em que brilhantemente se manifesta o talento experimental e litterario do meu antigo mestre, o agronomo snr. RAMIRO LAR-  
CHER MARÇAL.

Os saes potassicos, a kainite, o chloreto e o sulfato de potassio, são todos oriundos das celebres minas de Stassfurt. Não existe em Portugal a industria da fabricaço dos saes potassicos com as aguas-mães das marinhas salinas, porque, pelos systemas usados nas marinhas do Tejo, do Sado, da ria d'Aveiro etc., taes aguas-mães não podem ser aproveitadas. Comtudo, seria digno d'um serio estudo o averiguar-se se, pela introducção de modificações no fabrico do sal com utilisação das aguas-mães, não se podia melhorar a situação precaria em que muitas marinhas de sal actualmente se acham. Seja dito de passagem que o estudo das industrias de sal em Portugal se impõe ainda

sob outros pontos de vista, tendo de intervir, para a resolução de certos problemas, os methodos modernos de bacteriologia.

Em todo o caso, a escassez de substancias phosphatadas e potassicas que possam ser utilizadas como adubos, deve levar a não desperdiçar, pelo menos, o que certas industrias, largamente exploradas no paiz, fornecem nos seus residuos.

Sob este ponto de vista, achei interessante analysar as cinzas da raspa de cortiça, que se obtem na preparação das pranchas, e que geralmente é usada como combustivel.

Devo a amostra d'este material á amabilidade do meu amigo o snr. MAX BIELER, proprietario d'uma fabrica de cortiça em Silves. As cinzas tinham sido passadas por um crivo para as isentar de pedaços de cortiça não queimadas, de pedras, de cascalho, etc.

O resultado da analyse foi o seguinte :

Humidade e substancia organica (perda pela calcinação) . . . . .	5,25 %
Silica e areia . . . . .	44,91 "
Cal . . . . .	20,87 "
Magnesia . . . . .	4,62 "
Oxydo de ferro e alumina . . . . .	3,79 "
Potassa . . . . .	5,55 "
Soda . . . . .	1,07 "
Acido phosphorico . . . . .	1,88 "
Acido carbonico e substancias não determinadas . . . . .	12,06 "
	<hr/>
	100,00

O valor do material como adubo reside no seu theor em potassa, acido phosphorico e cal.

Para computar aquelle valor em dinheiro, admitto, em attenção á fôrma em que os respectivos elementos se encontram no adubo, para 1 kilo de potassa o valor de 120 réis, para 1 kilo de acido phosphorico o de 50 réis e para 1 kilo de cal o de 5 réis. Contendo uma tonelada do material :

55,5 kilos de potassa a 120 réis . . . . .	6\$660
18,8 " " acido phosphorico a 50 réis . . . . .	940
208,7 " " cal a 5 réis . . . . .	1\$043
	<hr/>
Esta vale . . . . .	8\$643

Como se vê, o valor das cinzas de raspa de cortiça é approximadamente  $\frac{3}{4}$  do custo actual d'uma tonelada de superphosphato a 12 0/0 de acido phosphorico, soluvel na agua.

Mas não deve esquecer-se que o material é essencialmente um adubo potassico, e como tal indicado para terras arenosas faltas em potassa, e para culturas exigentes de potassa, como as das batatas, beterrabas, tremoços e milho.

## Sulfitos e metasulfitos e o seu emprego na sulfuração dos vinhos

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

(Continuado de pag. 171)

### III

Pretenderam alguns profissionaes combater como nocivo o uso dos sulfitos e bisulfitos no tratamento dos vinhos; que se limitasse a desinfecção ao acido sulfuroso livre obtido pela combustão do enxofre ou da mecha enxofrada; e até consideraram inefficaz e inutil o emprego dos sulfitos e bisulfitos.

No 2.º congresso internacional de chimica applicada, de 1897, foi adoptado um voto do snr. TAFFE, propondo a prohibição absoluta dos sulfitos, bisulfitos e saes equivalentes no tratamento dos vinhos (1).

Sem ser tão terminante, o conselho de hygiene publica e de saude do departamento do Sena approvou, na sua sessão de 1.º de março de 1901, o voto do snr. RICHE, limitando o emprego d'estas substancias até á cifra total de 200 mgr. d'acido sulfuroso, livre e combinado, por litro (2).

Havia muito exaggero nas apreciações pessimistas a res-

(1) *Compte rendu du 2.º congrès intern. de chimie appliquée*, par F. DUPONT, t. IV, Paris, 1897, p. 412.

(2) *Comptes rendus des séances du conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine*; année 1901, p. 170-173.

peito dos sulfitos, que se diziam impuros e até inquinados de arsenico. O certo é que a industria chimica fornece hoje estes saes, principalmente o bisulfito de potassio, sem vestigios de arsenico e n'um estado de pureza tal, que o emprego d'estes preparados não inspira receios aos œnotechnicos (1). — Os vinhos brancos de Sauternes, que exigem tratamentos mais repetidos com o acido sulfuroso, dão-se aos doentes, e nunca se apurou que o seu uso moderado tivesse consequencias nocivas á saude.

A mecha enxofrada e o enxofre são de certo os meios mais economicos de tratamento dos vinhos pelo gaz sulfuroso; mas os bisulfitos e metabisulfitos permitem regular com precisão o emprego d'esse indispensavel antiseptico; além de que o gaz, desprendendo-se no estado nascente, e d'um modo lento e gradual, pela acção dos acidos do vinho, tem uma energia de acção que a corrente gazosa não possui, segundo a observação judiciousa do snr. REBELLO DA SILVA.

E, por isso, dizem os entendidos que a introdução dos metasulfitos na pratica vinicola constitue um progresso notavel (2). Por isso tambem o inculca o nosso illustre œnologo, o snr. BATALHA REIS, no tratamento da *casse* dos vinhos (3).

É fóra de toda a duvida que estes sulfitos, bisulfitos e metasulfitos, adicionados aos vinhos, ahi são decompostos, com desprendimento do acido sulfuroso, que, assim se espalha e incorpora intimamente no vinho, produzindo os seus efeitos salutaros, conhecidos desde a antiguidade.

Nem o voto do segundo congresso de chimica foi, depois de maduro exame, adoptado officialmente; nem ainda mesmo a limitação aos 200 mgr. proposta pelo conselho d'hygiene do Sena.

---

(1) Na Estação œnologica de l'Aude analysaram-se as amostras de bisulfitos de potassio diversos, em nenhum dos quaes se encontrou arsenico — *Revue de viticulture*, de 6 de set. de 1902, p. 259.

(2) Entre outros o snr. ASTRUC, in *Revue de viticulture*, ix anneé, t. 18, 1902, p. 259.

(3) Diz o snr. BATALHA na sua *Revista viticola* de 30-4-902, no *Comercio do Porto*: «Mas como não é facil apreciar exactamente a dose de acido sulfuroso que fica junto aos vinhos, quando esse acido é obtido pela combustão do enxofre, por isso, indicamos o bisulfito de potassa, que tem uma acção constante e lenta sobre o vinho, sendo facil se medir a dose».

Contra esta limitação se levantou energicamente a vinicultura da Gironda, sendo apoiada pelo conselho de hygiene e de salubridade do mesmo departamento. O DR. BLAREZ, director do Laboratorio Municipal de Bordeus, e relator do conselho, conclue que o «*regulamento proposto pelo snr. RICHE era feito n'um espirito muito estreito e incompativel com os processos de vinificação usados na Gironda*».

Estas reclamações, sancionadas pelo parecer de chimicos e technicos competentes, levaram o governo francez a abrir um inquerito, confiado aos principaes œnologos officiaes, que julgando bem fundada a limitação de 200 mgr. de acido sulfuroso total por litro, foram, entretanto, de parecer que havia necessidade de estabelecer uma excepção para os vinhos brancos licorosos da região bordeleza.

De sorte que a regulamentação ainda não se fez em França, estando pendente do voto do *comité* de hygiene publica d'aquelle paiz.

Tambem, entre nós, o acido sulfuroso não é prohibido (art.<sup>os</sup> 37.º e 46.º do Decreto de 17-12-903), nem está regulamentado. Mas é preciso ter presente que no Brazil se prohibe a addição do acido sulfuroso aos generos alimenticios; de sorte que seria conveniente que se fizessem as devidas deligencias diplomaticas para se não condemnarem lá vinhos assim tratados, como já as fez a França perante o governo dos Estados-Unidos (1).

#### IV

Como quer que seja, ao empregar os sulfitos, bisulfitos e metasulfitos no tratamento dos vinhos, uma coisa *inteiramente indispensavel* é: que o dono do vinho se assegure, pela analyse chimica, não só da pureza, como do rendimento em acido sulfuroso dos preparados que adquire, afim de poder regular com precisão o uso do antiseptico.

Esta precaução é indispensavel, sobre tudo quando se trata

---

(1) Veja-se *Revue de viticulture*, t. xx, 1903, p. 629 e 763.

de solutos, fornecidos pelo commercio, e que, por vezes se acham alterados, por causa da sua transformação em sulfatos.

As analyses de que démos conta na primeira parte d'este estudo (1) mostram a necessidade d'este exame preliminar: uma amostra de bisulfito de sodio estava na quasi totalidade transformada em sulfato; e o mesmo se dava com o soluto de bisulfito de calcio.

Em regra, é preferivel comprar os saes solidos, em vez das soluções, cujo titulo é mais variavel.

A este proposito cumpre informar que os metasulfitos de sodio e de potassio solidos não soffrem alteração apreciavel ao ar, ao contrario dos bisulfitos, que se oxydam com facilidade. De sorte que os primeiros saes são muito preferiveis aos segundos, pela sua estabilidade.

Emquanto ás suas soluções aquosas, sendo bastante concentradas (acima de 20 %) conservam-se bem umas e outras; mas não assim se forem diluidas, porque então oxydam-se facilmente (2).

Dos compostos que mencionamos, os mais usados são os saes de potassio e de calcio, que se podem obter no commercio em grande estado de pureza.

Entre nós, o snr. REBELLO DA SILVA (3), e no estrangeiro os œnologos italianos (4), dão preferencia ao *sulfito de calcio*, porque não communica sabor algum extranho ao vinho, emquanto que os sulfitos ou bisulfitos alcalinos lhe deixam qualquer sabor extranho e um pouco amargo, que conhece bem quem é provador. Este sal tem composição constante, representada pela formula  $\text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , e abandona, decomposto pelos acidos, 41 % de seu peso de anhydrido sulfuroso. Como é composto neutro, não augmenta, antes diminue a acidez natural do vinho; e, por isso, se esta fôr baixa, convirá associar ao trata-

---

(1) Esta *Revista*, p. 131.

(2) LUMIÈRE (A e L.) e SEYEWETZ (A.), in *Revue gén. de ch. pure et appliquée*, 1904, p. 111-115 e 241-243.

(3) Communicação pessoal inedita.

(4) Entre outros: J. KÖNIG, in *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, 1889, vol. xvi, p. 307; e POZZETTO, *La chimica del vino*, Torino, 1887, p. 281-282. N'este ultimo livro vem, por equívoco, citado o bisulfito de calcio, em vez de sulfito neutro.

mento pelo sulfito a addição ao vinho da quantidade equivalente de acido tartrico.

Mistura-se o sal em pó finissimo com uma quantidade de vinho que forme com elle uma mistura uniforme liquida e, assaz fluida, e depois deita-se na vasilha que contém o vinho.

O snr. BATALHA REIS <sup>(1)</sup> e muitos oenologos francezes aconselham o bisulfito de potassio, ou, melhor o metassulfito, muito mais estavel e mais rico em anhydrido sulfuroso, entendendo que o cheiro e sabor com que fica o vinho é pouco sensivel, e não é defeito superior ao que elle adquire quando resulta de uvas que tenham sido enxofradas.

## V

Pelo que respeita a doses a empregar, sabemos que teem sido muito exageradas <sup>(2)</sup> entre nós, e o podem ser por uma applicação empyrica ou ás cegas.

Numerosas experiencias provaram que o acido sulfuroso, na dose média de 5 gr. por hectolitro <sup>(3)</sup>, é um meio preventivo contra qualquer alteração do vinho.

Se o vinho já se acha atacado de *cassee* ou d'outra doença, então carece-se de uma *sulfuração energica* para impedir o progresso do mal; mas não é preciso ultrapassar, conforme os casos, o duplo ou o triplo, isto é, 10 ou 15 gr. de acido sulfuroso por hectolitro.

Quer isto dizer que, para assegurar a conservação do vinho, não é necessario passar dos 10 gr. de bisulfito de potassio por hectolitro, sendo o mais que se usar em pura perda, e tendo

<sup>(1)</sup> *Revista vinicola* de 30 de abril de 1902, no *Commercio do Porto*.

<sup>(2)</sup> Um nosso amigo deitou em 85 litros de vinho 70 gr. de bisulfito de potassio. O vinho era de Traz-os-Montes, quasi sem côr; e mais descolorado devia ficar pelo tratamento.

<sup>(3)</sup> Segundo o snr. BATALHA REIS, MARTINOTTI, POZZETTO, MONÁ, KÖNIG, etc., (POZZETTO, *ob. cit.*, p. 281). O snr. MATHIEU considera boa a média de 5 gr. de SO<sup>2</sup>. A dose de 10 a 15 gr. de sulfito ou bisulfito de cal é indicada pelo snr. COSTE-FLEURET como sufficiente para tornar os vinhos mudos, determinando a anesthesia dos fermentos (COSTE-FLEURET, *Procedes modernes de vinifications*, II, *Vins blancs*; Montpellier, 1903, p. 192).

o inconveniente de communicar ao vinho algum sabor desagradavel (1).

Como se vê, é pela percentagem de acido sulfuroso que os sulfitos podem sempre conter, que se tem de regular o tratamento; e, por isso, a analyse chimica preliminar tem de ser o guia do vinicultor.

## VI

Ao terminar, é bom dizer que aos sulfitos, bisulfitos, metasulfitos, de que é preciso usar com a devida descrição e conhecimento, preferem alguns cœnologos os solutos alcoolicos de anhydrido sulfuroso, de força conhecida (2); e que esses saes não podem supprir o gaz sulfuroso, obtido por combustão de mecha ou pelos sulfuradores, para a desinfecção do vasilhame vinario.

### Fiscalisação sanitaria, recursos e peritos

(O REVERSO DA MEDALHA)

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

(Concluido da pag. 168)

#### 3.º CAFÉS

Ainda houve no Porto analyses de recurso sobre amostras de café, em que interveiu como perito official o snr. LEPIERRE e como perito da parte o snr. SALGADO. A essas se refere o snr. LEPIERRE no *Movimento Medico* (3) e no opusculo intitulado: *Contribuição ao estudo da alimentação portugueza: Farinhas*, que teve a amabilidade de nos offerecer.

(1) COSTE-FLEURET, *ob. cit.*, p. 56-57.

(2) COSTE-FLEURET, *ob. cit.*, p. 56; e POZZELTO, *ob. cit.*, p. 285.

(3) N.º 12, de 15 de outubro de 1904, p. 192.

Duas amostras de café tinham a composição indicada nos rotulos impressos dos pacotes; e eram formadas de «cacau, assucar, cevada e café».

Não houve, ainda n'este caso, discordancia alguma entre os peritos nos resultados do exame; reconheceram elles *por unanimidade* que o producto era o que o rotulo dizia.

Houve, sim, divergencia na apreciação: os peritos da maioria, os snrs. LEPIERRE e MAGALHÃES, declararam que o producto devia ser considerado como fraudulento, e justificaram-se nas suas contra-declarações ás declarações do perito da minoria, allegando que as palavras — *cacau, assucar e cevada* — estavam impressas em typo muito pequeno; e a palavra — *café* — se destacava muito das outras, por ser impressa, *d'uma maneira capciosa*, em typo maior (1). O outro perito avaliou o factio em inteira conformidade com os termos strictos do n.º 2, § unico, do art. 3.º do Regulamento de 23 de agosto de 1902, que não condemna as misturas, quando ellas são indicadas nos rotulos, e nada dispõe sobre o tamanho das letras.

As pessoas competentes dirão se o laudo do perito da minoria era um sophisma, arranjado para favorecer o vendedor; e se n'elle havia parcialidade.

Para nada deixar no escuro, cumpre dizer que na data d'estes exames de recurso, isto é, em 24 de agosto de 1903, ainda não tinha sido publicado nenhum regulamento especial sobre o commercio e venda do café; tal decreto tem a data

---

(1) Phrases dos peritos da maioria... «Sempre diremos que, se na verdade, como consta das analyses e das conclusões, os rotulos dos pacotes indicavam a composição da mistura n'elles contida; tambem é certo, e o perito snr. SALGADO tambem sabe, que os rotulos estavam impressos d'uma maneira capciosa. Com effeito, emquanto as palavras *cacau, assucar, cevada* estavam impressas em typo muito pequeno, a palavra *café* destacava muito das outras, por ser impressa com letras muito maiores».

«Torna-se, pois, evidente qual foi o intuito do vendedor, embora para isso se collocasse caviliosamente ao abrigo da lei; claro está que se o seu intuito fosse apenas vender um producto alimenticio e complexo, como o que apresenta, bem escusado era chamar muito especialmente a attenção do publico, e quiçá dos... incautos para a palavra *café*».

«Na verdade não compete ao analysta indagar qual foi o intuito do vendedor; e as phrases que precedem foram apenas motivadas pela observação do perito snr. SALGADO; e tambem para fornecer aos julgadores elementos de apreciação».

posterior de 18 de setembro do mesmo anno (titulo CAFÉ); e n'esse decreto, art. 3.º, encontram-se, *pela primeira vez*, disposições taxativas sobre o typo dos rotulos.

De sorte que o snr. SALGADO regulou-se na sua apreciação pela lei e regulamentos vigentes; os outros peritos legislaram por sua conta; e deve dizer-se, em sua honra, que o fizeram acertadamente, porque o regulamento posterior adoptou os seus alvitres! Tiveram a presciencia da lei nova!

Mas, sendo os factos assim, como quer culpar o snr. LEPIERRE o seu collega perito de incompetente, e de parcial em beneficio do falsificador!

Em quanto aos cafés apresentados e vendidos como puros, aqui, sim, houve divergencia na apreciação dos factos. Os peritos da maioria affirmam que «nas amostras analysadas se encontravam predominantemente as cascas dos cereaes»; e o snr. SALGADO disse que não se tratava senão de impurezas accidentaes, porque os elementos extranhos não eram tal, predominantemente.

Allegou o snr. SALGADO, em reforço do seu modo de vêr, que as amostras continham 1,01 % de cafeina, que elle doséara pelo processo de LAJOUX e GRANDVAL (1), e não podiam, portanto, conter 50 % de elementos extranhos; e que não se revelava no extracto aquoso dos cafés a reacção do amido pelo iodo, que se dá com cafés misturados com cereaes. O snr. LEPIERRE não deu importancia a estas razões: para elle valeu mais do que os 101 mgr. de cafeina a existencia de «cerca de uma duzia de *grãos inteiros* (sic!) de cereaes (trigos talvez) já torrados» que foram encontrados em 100 gr. de café, para demonstrar que se não tratava de impurezas accidentaes, mas de um producto formado principalmente por... *cascas* de cereaes!

Elle, com o seu collega da maioria, contradictando o snr. SALGADO, affirmou: *que o apparecimento accidental d'uma substancia extranha no café é sufficiente para o dar como falsificado*, sendo, em tal caso, desnecessaria qualquer prova chimica supplementar para decidir da fraude. Chegou a propôr a determinação

(1) A cafeina existe no café torrado nas proporções de 0,68 a 1,07 % (LEHMANN, KÖNIG).

do extracto aquoso, para satisfazer ao snr. SALGADO; mas essa mesma a julgou *perfeitamente dispensavel*.

Se n'um casco de vinho se encontrassem uns poucos de fructos de sabugueiro, devia inferir-se por este theor que o vinho tinha sido feito de baga, porque... a baga não cahia do ceu! É o argumento do snr. LEPIERRE!

Disse mais, invocando a propria «competencia em microscopio», comprovada pelo seu tirocinio de dezoito annos em chimica e de doze em microbiologia, pois que durante este tempo tem dirigido o laboratorio da Universidade, que pelo exame microscopico se póde avaliar approximadamente a quantidade de substancias extranhas adicionadas ao café torrado; e assim escreve que (textual): «*em cada campo microscopico a metade dos fragmentos do café não pertencia á amendoa do café*»; d'onde a sua affirmativa de que no café examinado existem 50 %, approximadamente, de substancias extranhas.

E, coisa singular, não dizem esses peritos, tão argutos em analyse microscopica, que veem o que só podem vêr pessoas privilegiadas e com tirocinio de muitos annos de microscopio, uma palavra no seu parecer sobre os caracteres d'esses fragmentos extranhos ao café que observaram no microscopico, nem sobre a natureza dos cereaes empregados na fraude!

E assim decidem, unicamente pelo exame microscopico, sem mais ensaios nem determinações chemicas, nem mesmo aquelles que, nos methodos officiaes adoptados nos outros paises, são consideradas como *indispensaveis*, que um café contém 50 % de impurezas!

N'este promenor não fôram tão felizes como no que respeita aos rotulos, porque o regulamento portuguez de 18 de setembro de 1903 obriga, além do exame microscopico, a determinar quantitativamente, em toda a analyse do café,—a *humidade, o extracto aquoso e as cinzas; em casos especiaes*, a pesquisar o assucar, as gorduras; e, como *investigações complementares*, a determinar cafeína e chloro.

Mas como a auctoridade superior sanitaria deu razão <sup>(1)</sup> ao

---

(1) Pela sentença de 1 de setembro de 1903.

snr. LEPIERRE (se ella nunca fez outra coisa, annullando-se como tribunal de recurso, e esfarrapando as suas proprias *Instrucções* de 29 de novembro de 1902!), e como os tribunaes ordinarios não usaram de branduras e se mostraram n'este caso, e nos outros, muito zelosos em defesa do publico contra as fraudes de que elle é victima, com prejuizo da saude e da bolsa, como muito bem diz o nosso illustre collega, — devemos acreditar que a razão tambem está do seu lado, e não do snr. SALGADO.

Estará.

Não obstante, é igualmente certo que nem a competencia technica do perito da minoria, nem a sua honestidade, foram em nada affectadas, e que mal fez o nosso collega contestando-as tão ruidosamente.

### III

Seria pequeno, e talvez não proprio d'esta *Revista*, este artigo, se se limitasse a desaggravar peritos, meus amigos, de accusações injustas e sem base, embora esse desaggravo carecesse de ser feito.

Mas aqui, como na momentosa questão tratada por PASTEUR a proposito dos trabalhos de BERNARD sobre fermentações, ha pontos doutrinaes que cumpre salientar, e apreciações erroneas que é preciso combater, para se não desacreditarem serviços de fiscalisação, que cumpre estabelecer no nosso paiz em bases sérias, e não apenas manter pelo capricho e pelo arbitrio.

Como exerceu o snr. LEPIERRE, n'esta cidade, a missão de esclarecer os tribunaes nos casos concretos a que temos alludido?

Fê-lo do modo seguinte:

I. Julgou da impropriedade de um azeite para consumo, baseando-se, não na falsificação ou em qualquer alteração nociva ou não nociva do genero, mas unicamente na inflexibilidade, sem discrepancia d'uma virgula, sem tolerancia de centesimas, d'uma baliza numerica ou limite convencional, em desharmonia, aqui no Norte, com os processos usuaes da te-

chnologia oleicola <sup>(1)</sup>; como se fôsse justo pretender que o fabrico se aperfeiçõe com a applicação de multas e penas, consignadas nas leis sanitarias para os que fazem damno á saude dos consumidores!

II. Porque, no auto de apprehensão de um vinho, este foi designado como *maduro*, julgou-o, sem mais exame, vinho de pasto, sendo elle vinho licoroso, do typo dos abafados; e, como vinho de pasto, considerou-o como falsificado com saccharose (cerca de 13 0/0) e alcool (até a graduação de 20°C.), como se fosse possivel admittir falsificador que adulterasse o cobre ou o latão com ouro!

III. Decidiu que um vinho fôra falsificado com *saccharose*, sem a ter determinado *nem qualitativa, nem quantitativamente*; havendo-se limitado a dosear o assucar reductor no vinho tal qual, e não fazendo qualquer doseamento do mesmo assucar, depois da inversão, o que era indispensavel.

IV. Escreveu, para uso dos tribunaes portuguezes, que os *vinhos abafados genuinos* não podem ter senão glucose; e se devem ter como falsificados, quando n'elles se encontre levulose;

V. Julgou praticas prohibidas pelas nossas leis, e como taes criminosas, a *alcoolisação* ou aguardentação e a addição do *assucar de canna* aos vinhos; e levou a esse deploravel erro os tribunaes ordinarios <sup>(2)</sup>.

VI. No exame de café para fins judiciaes limitou-se, unica e simplesmente, ao *exame microscopico*, que julgou sufficiente

<sup>(1)</sup> Basta, para consignar a exactidão d'esta asserção, dizer que entre os azeites apresentados na ultima exposição agricola e de productos mineaes no Palacio de Crystal em 1903 havia diversos com acidez comprehendida entre 5 e 10 0/0. (Esta *Revista*, n.º 1, p. 13-15).

<sup>(2)</sup> Em verdade, a sentença de 31 de janeiro de 1905 do Supremo Trib. de Justiça diz que :

1.º «Um vinho com uma força alcoolica de 20°C. e 14 0/0 de assucar reductor não corresponde á designação de *vinho maduro*»; o tribunal technico reputára-o improprio para consumo, por irregularmente beneficiado!

2.º «Um vinho, nas condições do anterior, não póde ser considerado *vinho abafado*, licoroso ou destinado a lotação para beneficiar vinhos»; e isto porque o tribunal technico ensinara que os vinhos abafados não podem ter levulose!

para asseverar que uma determinada amostra continha 50 %/, aproximadamente, de elementos extranhos.

VII. E, emfim, para coroar esta obra, permittiu-se a liberdade de apreciar o procedimento de collegas seus, peritos nas analyses de recurso, por uma fórmula pouco em harmonia com o respeito alheio, com a propria dignidade professional e com a elevação da critica scientifica.

#### IV

A critica é indispensavel ao regular andamento da sciencia; disse-o uma vez o snr. LEPIERRE, e é essa toda a verdade; mas não a critica como elle a fez aos seus collegas do Porto.

Esta foi não só aspera e injusta; mas até anti-scientifica; julgo, com effeito, ter sido o snr. LEPIERRE o mais culpado em sancionar, com a sua intervenção, os maiores desacertos que aqui se déram no Norte n'essa tentativa de campanhasanitaria, que abortou.

Entretanto deixo ás pessoas competentes e imparciaes o avaliarem em sua consciencia, depois de exposição que acabo de fazer, e dos reparos que lhe queira oppôr o snr. LEPIERRE.

Creio que este illustre professional, a quem eu rendo os merecidos louvores por outros trabalhos prestados ao paiz em que é hospede, fez, na sua intervenção n'estes casos do Porto, um desserviço real.

Todos nos podemos enganar: é, por demais, conhecida a sentença de CICERO, sempre profundamente verdadeira: *Errare humanum...* Um pouco de benevolencia na critica quadraria, por isso, perfeitamente ao apreciar o procedimento dos outros na resolução dos problemas que aqui se debateram. Nem essa a quiz ter o snr. LEPIERRE.

Pela minha parte cumpre-me declarar que, combatendo o theor das criticas, e o que supponho gravissimos erros de apreciação do meu collega, não ponho, por sombras, um momento em duvida, nem a sua perfeita isempção, nem a sua honradez professional, nem a nobreza dos intuitos com que pretendeu servir a estação official que o nomeou como perito.

Pôr embargos aos processos incorrectos de critica de que

elle d'esta vez se serviu, e aos defeitos dos seus relatorios sanitarios, foi o meu fim, no interesse dos serviços publicos.

Criticando os *analystas* que por *analyses vagas (analytical vagaries)* condemnaram nos ultimos tempos em Inglaterra aguardentes de vinho ou *brandy*, pelo unico motivo de não terem uma cifra d'etheres, avaliada por um imaginario limite, uma revista ingleza escreveu ha pouco «que era uma perfeita monstruosidade que se punissem negociantes que exercem o seu negocio com perfeita boa-fé, e cuja condemnação como falsificador é um grande erro de justiça»; e aconselha, os peritos, para credito da sciencia, a serem mais cautelosos, para não induzirem em erro os magistrados. «É a sua missão (dos *analystas* publicos) proteger o publico contra as fraudes e garantir ao comprador que se lhe dê aquillo a que tem direito; mas é indispensavel que elles se não desviem uma linha do conhecimento dos factos; e que não pretendam fazer pelas *analyses* o que se acha além da alçada dos conhecimentos chimicos».

Estas ultimas phrases são de um chimico tão esclarecido como é HEHNER; e permitta-se que eu as applique aos casos deploraveis da fiscalisação sanitaria n'esta cidade.

## A questão das aguardentes em Inglaterra e a apreciação das aguardentes vinicas

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

Em 16 de janeiro do anno passado, dando esclarecimentos a uma casa exportadora de vinhos <sup>(1)</sup> sobre a significação da cifra de «impurezas» de suas aguardentes vinicas, que déram respectivamente á analyse 384 gr. e 509 gr. por hectolitro, dizia eu que: «a cifra das chamadas «impurezas» das aguardentes naturaes não tem a importancia que ha pouco tempo se lhes dava; cum-

---

(1) Os snrs. TAIT, RUMSEY & SYMINGTON. As amostras déram entrada no Laboratorio Municipal com os n.ºs 8:125 e 8:126 (Officio do Laboratorio Municipal, n.º 2:598, de 16 de janeiro de 1904).

prindo na apreciação d'estes productos ter principalmente em vista as qualidades de aroma e do bouquet».

A questão das aguardentes de vinho foi ultimamente muito debatida em Inglaterra, depois das condemnações injustas proferidas pela Justiça d'aquelle paiz, em consequencia de apreciações de analyistas, menos ao corrente d'estas questões.

O principal erro resultou de se ter considerado como criterio absoluto de genuinidade de uma aguardente uma cifra de etheres superior a 80 gr. por hectolitro.

Felizmente, houve em Inglaterra quem levantasse a sua voz, para evitar que os tribunales continuassem a julgar, como até agora, esta questão das aguardentes vinicas, em detrimento do commercio leal, e sem attenção ao estado actual da sciencia.

A questão foi largamente ventilada n'uma recente reunião da *Society of Public Analysts*; apresentando sobre ella um desenvolvido e lucido relatorio um chimico bem conhecido, e muito distincto, o snr. OTTO HEHNER.

Alguns jornaes importantes inserem o relatorio d'este chimico e a discussão que se lhe seguiu, ou dão extractos, mais ou menos desenvolvidos, da notavel reunião (1).

«É monstruoso, diz uma d'estas revistas, que se punam os commerciantes que negoceiam com perfeita boa-fé, em casos nos quaes a prova da sophisticação é um grosseiro erro de justiça».

O snr. HEHNER diz estar inteiramente convencido de que o limite arbitrario (*imaginary limit*) de 80 p. de etheres por hectolitro para definir a origem e genuinidade de uma aguardente de vinho não pôde ser acceite como uma expressão da verdade dos factos; porque, diz elle, tem feito analyses de aguardentes vinicas inteiramente authenticas contendo um coefferiente menor d'etheres; e, de mais, das analyses publicadas, resulta que a cifra d'esses productos varia entre 18 a 450.

O snr. HEHNER, citando os criterios da apreciação dos chimicos mais especializados no estudo das aguardentes—FRESE-

---

(1) Mencionaremos — *The Wine & Spirit Trade Record*, n.º 371, de 8 de março do corrente anno (p. 274-281); *The Wine Trade Review*, n.º 503 de 15 de março (p. 195 e 201); *Revue de Viticulture*, n.º 592, de 20 de abril (p. 433-436).

NIUS, SELL, BERSCH, ROCQUES, GIRARD, CUNIASSE, KÖNIG (1), etc., contrapõe o modo prudente e cauteloso com que estes chimicos procedem na apreciação d'estes productos á attitude, que elle se abstem de commentár, dos seus collegas chimicos analyistas publicos, para os quaes a cifra dos ethers é sufficiente para fazer um juizo, pelo qual o vendedor pôde ser criminalmente perseguido! Importa, diz elle, que taes analyistas procedam com mais prudencia: a sua missão é proteger o publico contra a fraude, e assegurar que o comprador adquira aquillo a que tem direito; mas por fórma alguma devem dar informação afóra do seu conhecimento dos factos (*but they most not go one tittle outside their knowledge of the facts*).

Segundo o snr. HEHNER, a apreciação das aguardentes vinicas não pôde no momento actual basear-se unicamente na analyse chimica; a prova, pelos sentidos do olfacto e do paladar, é indispensavel; os sentidos são ainda melhores reagentes para apreciar a qualidade e pureza da aguardente vinica do que os meios chimicos (2).

É como se vê, o mesmo pensamento que enunciamos no começo d'este artigo.

A discussão que se seguiu ao relatorio do DR. HEHNER, e em que tomaram parte SALAMON, SCHIDROWITZ, THORNE, BEVAN, CHAPMAN, etc., foi muito interessante; mas não alterou essencialmente as conclusões do relator: as aguardentes legitimas, e até cognacs reputados dos melhores, teem por vezes cifra de ethers inferior ao limite de 80; e foram citados os numeros 47, 55, 57, 63, 67, etc.

Esta insufficiencia da analyse chimica, só de per si, para distinguir e caracterisar uma aguardente de vinho poderá affigurar uma confissão de desalento; mas a verdade é que o chimico tem de subordinar-se ás variantes da natureza (3).

(1) A citação de KÖNIG é muito expressiva: Vide—Dr. J. KÖNIG, *Die menschlichen Nahrungs und Genussmittel*; 4.<sup>e</sup> Auflage, Berlin, 1904; p. 1351-1352.

(2) «*Without doubt. the senses of taste und smell of the connoisseur are better reagents for quality and purity of Brandy than are the chemical means*».

(3) «*That might be called a policy of despair; but the real reason was that they could not fight against nature*».

Esta questão das aguardentes naturaes foi elucidada em Portugal, principalmente pelo snr. Dr. MASTBAUM e pelo auctor d'este artigo; e notamos com satisfação que a maior parte dos principios definidos agora pelas vozes dos chimicos mais competentes de Inglaterra já fôram divulgados entre nós.

### Bibliographia

GRAFTIAU (J). — **O valor agricola do nitrato de sodio e do sulfato de ammonio.** (*Valeur agricole du nitrate de soude et du sulfate d'ammoniaque* — extrait du *Journal des sociétés agricoles du Brabant et du Hainaut*, 1904); 1 op. de 27 pag.; Gand, 1904.

Ainda ha pouco tempo, no n.º 2 d'esta *Revista* (p. 86), demos noticia da interessante monographia do auctor sobre o sulfato de ammonio, como adubo azotado. N'este opusculo, o snr. GRAFTIAU analysa o trabalho recente do DR. PAUL WAGNER (*Düngungsfragen*, Heft. VI, 1904), sobre o valor relativo do sulfato de ammonio e do nitrato de sodio, que conduziria a conclusões contrarias ás d'elle; e mostra que as numerosas experiencias culturaes feitas sob a direcção do DR. WAGNER não conduzem logicamente á superioridade do nitrato de sodio em todos os casos.

«As opiniões que se divulgam no publico agricola (diz o A.) a coberto da auctoridade dos maiores nomes da sciencia agronomica são por vezes eivadas d'erro ou de exagero. É frequente tirar de experiencias, conduzidas em condições e visando a um fim determinado, conclusões que ellas não comportam. Abusa-se sobretudo do calculo das medias, systema deploravel que nivella os resultados, mascára as particularidades mais frisantes da experimentação e faz cerrar os olhos sobre factos, cuja observação attenta e continuada traria luz sobre questões, que até agora estão sem solução correcta e definitiva».

O auctor faz votos para que o accordo que já existe entre os agronomos a respeito dos dous adubos rivaes — o superphosphato e as escorias de desphosphoração — e os diversos adubos

de base de potassa—venha a estabelecer-se em relação aos adubos azotados.

Para o A. não é verdadeira a doutrina da escola que proclama a superioridade absoluta e constante do nitrato de sodio sobre o sulfato de ammonio.

HAAS (DR. BRUNO). — **Relatorio sobre os trabalhos da secção œnologica da estação chimico-agricola de Vienna no anno de 1904** (*Bericht über die Tätigkeit der Weinabteilungen der k. k. landw.-chemischen Versuchsstation in Wien im Jahre 1904*). — A estação œnologica de Klosterneuburgo, notavel pelos estudos que tem publicado, acha-se desde 1904 reunida á estação agronomica de Vienna de Austria, da qual constitue uma secção — a secção œnologica, cujo chefe é o DR. BRUNO HAAS. O relatorio, que nos acaba de ser offerecido, referente aos trabalhos realizados em 1904, mostra que para as auctoridades e para particulares foram realizadas durante o anno 1905 analyses, das quaes 1588 de vinhos (1099 vinhos brancos, 282 vinhos tintos, 158 vinhos licorosos, e 49 diversos), 81 de bebidas espirituosas, 30 de vinagres, 26 de vinhos mostos, etc.

Dos vinhos 90 amostras (isto é, 5,7 %) eram doentes de azedia; e 32 tinham defeito ao paladar ou ao sabôr.

Foram reconhecidas as addições de alcool, glicerina, acido salicylico, gesso, desacidificantes, assucar de amido, saccharina e anhydrido sulfuroso em demasia em diversas amostras analysadas de vinhos, licores, etc.

Entre os preparados submettidos ao exame de estação appareceram: um chamado *rumatina*, ou essencia de rhum, côrado com côres da hulha, e, por isso, condemnado; um chamado *citronade*, para preparar rapidamente limonadas, e que não passava de um soluto de acido citrico com 26,3 % d'este acido e uma pequena porção de essencia de limão; uma *colla rapida* para vinhos, de origem franceza, que não era mais de que um soluto de colla de peixe, addicionado de um bisulfito; um *pó clarificante* (*Klärpulver*), formado de colla forte impura addicionada de sal marinho e de um sulfito; um *conservador* para succo de framboezas, que não era mais que um soluto de acido formico, formiato de ammonio e tanino, que não deve ser tolerado para

conservador; umas *perolas de espirito de vinho* (*Branntwein-Perlen*), que eram um soluto alcoolico de um sabão de soda e ammoniaco; um *serum acetico* para curar a azedia, essencialmente constituido por um soluto de potassa a 50 % com 3 a 4 % de colla, não recommendavel, porque deixa no vinho um sabor extranho; o *leucol* e o *appertol*, conservadores de vinho, que não passam de um soluto de bisulfito de potassio; o *imperial fermento vinario*, pó pardo, formado de levadura secca com addição de phosphatos e acido tartrico; o *pó de fermento*, aconselhado contra diversas doenças, que é formado de fermento secco, já sem vida, adicionado de acido tartrico e tartrato de calcio, contendo 800 mgr. de cobre por kilo, e por isso nocivo á saude; o *enanthal*, para acidificar os vinhos e os mostos, que é afinal o acido citrico impuro, e não deve ser usado.

O DR. BRUNO HAAS recorda que o assistente do laboratorio SCHUCH fez o estudo analytico dos methodos para a determinação da glicerina.

---

## Revista dos jornaes

RODRIGUES DINIZ (J. C.).—**Estudo chimico dos cafés vendidos em Coimbra.**—O auctor procedeu em 1902 ao estudo dos cafés torrados e moidos, que colheu de onze estabelecimentos de Coimbra.

Poz de parte o *exame microscopico*, pois que não conseguiu distinguir os elementos do café do das substancias extranhas, parecendo-lhe que só no fim de longos mezes de tirocinio se tiraria d'elle alguma vantagem; não constitue, pois, um processo pratico.

No seu trabalho, fez sobre todas as amostras a determinação da — *humidade, cafeína, cinzas e chloro*, e referiu os resultados aos de um café typo genuino de S. Thomé.

Como ensaios qualitativos adoptou — *a reacção do iodo* sobre o infuso descorado pelo negro animal, que lhe pareceu meio muito sensivel de conhecer a falsificação pelos cereaes. Tambem procedeu ao *ensaio da chicoria*, baseado na textura diverso dos pós de café e de chicoria, absorvendo esta com muita

mais rapidez que aquella a agua e cahindo ao fundo do vaso. (*Dict. de alterat. et falsif. des subst. alim., etc., par CHEVALLIER, BAUDRIMONT et HERET, 7.º edit., Paris, 1895, p. 324*), reconhecendo, entretanto, que não é qualidade privativa da chicoria, mas que se dá tambem com o pó de bolota, trigo e cevada.

Tres das amostras analysadas eram puras. A *cafeina*, que foi determinada pelo methodo de GRANDVAL e LAJOUX, indicado no livro de VILLIERS et COLLIN (*Alt. et falsific. de subst. alimentaire, Paris, 1900, p. 198*), oscillou entre 1 e 1,2 ‰, e está comprehendida nos limites normaes. As *cinzas*, entre 4 e 4,8 (1), tambem comprehendidas nos limites normaes de 4 a 5,2 ‰. O *chloro* contido nas *cinzas* é em pequena quantidade, e excede n'uma das amostras (n.º 8) a 1 ‰ de pezo das cinzas; é em quantidade de 2 ‰ d'este pezo. A cifra da *humidade* é de 7 ‰, quando normalmente se admite 4 a 5 ‰; mas o auctor attribue este defeito ao acondicionamento do café nos locaes de venda, que podem ser humidos.

Os cafés falsificados extremaram-se bem dos puros pela baixa percentagem de cafeina, comprehendida entre 0,1 a 0,7.

A percentagem de chloro, que para os cafés falsificados com chicoria é muito mais elevada do que nos cafés puros, não deu ao auctor indicações muito precisas.

A principal adulteração seria feita com cereaes, e depois com bolota (2). (*Movimento medico, t. II, 1902, p. 258-261*).

WINDISCH (KARL). — **Sobre o emprego do assucar queimado para a coloração dos vinhos brancos.** — (*Ueber die Verwendung der Zuckercouleur zum Färben von Weissein*). — Varios casos de coloração artificial de vinhos brancos, tratados perante os tribunaes allemães, assim como a attitude de alguns peritos expressa no «*Codex. alimentarius*» da Associação dos fabricantes de substancias alimentares na Allemanha, fornecem ao auctor o

(1) Crêmos que ha um erro typographico no quadro da p. 260, em relação ao café n.º 6 (*Nota da R.*).

(2) Muito cumpriria realizar estudos semelhantes sobre os cafés á venda nas diversas cidades do reino, fazendo além das determinações consignadas no trabalho que analysamos, as do extracto aquoso, do assucar e da gordura. (*Nota da R.*).

ensejo de se occupar circumstanciadamente do emprego do assucar queimado para a coloração de vinhos brancos. WINDISCH cita, entre outras, a informação do DR. A. J. DA CRUZ MAGALHÃES (*Compt. rend.*, 1896) relativa á frequencia do uso do assucar queimado em Portugal.

Depois de tratar dos methodos para a preparação technica das duas variedades principaes de caramelo — do assucar queimado para os liquidos fortemente alcoolicos e do preparado para as bebidas mais leves — o auctor passa em revista os conhecimentos actuaes sobre a constituição chimica dos componentes do colorante, e os methodos para a sua pesquisa, especialmente nos vinhos.

Os processos mais em uso são os de NESSLER, que se serve da albumina d'ovo (precipitação da materia corante natural dos vinhos) e o do DR. AMTHOR baseado no emprego do paraldehyde e da phenylhydrazina. Ambos estes processos são officiaes em Portugal (n.<sup>os</sup> 54 e 55 das *Instrucções* de 1901). N'esta parte do seu trabalho, o auctor refere-se á observação do DR. MAGALHÃES, de que o caramelo dá reacções que podem originar a confusão com materias corantes derivadas da hulha; e dá conta do methodo empregado pelos snrs. ALBERTO D'AGUIAR e WENCESLAU DA SILVA para distinguir um corante do outro.

A parte mais larga do trabalho de WINDISCH trata da apreciação do emprego do caramelo sob o ponto de vista da fiscalização das substancias alimentares, especialmente em face da nova lei allemã sobre os vinhos. O auctor, que aliás não é adversario systematico de toda e qualquer coloração de substancias alimentares, admite o caramelo para os vinhos só debaixo de declaração, demonstrando, no que aconteceu com o *Cognac* (na Allemanha), como é perigoso para a industria e o commercio legitimos fazer concessões. O *principiis obsta* parece-lhe o caminho mais seguro. (*Zeits. f. Unters. der Nahr. u. Genussmittel*, t. 9, 15-3-905, p. 344-361).

---

## Variedades

**A fiscalização do leite em Coimbra.**— O Governo, em officio de 13 de abril do corrente anno, dirigido ao Governador civil de Coimbra, resolveu não attender á representação, a que alludimos no ultimo numero, e manter

o seu despacho anterior de 28 de março, contra o qual a Camara reclamára. Segundo a doutrina exposta no dito officio :

1.º *As camaras nada tem que providenciar sobre a fiscalização da venda de leite*, porque lh'o veda o art. 52, § unico do *Codigo administrativo* de 4 de maio de 1896, que diz :

«Não é, porém, permitido ás Camaras fazer posturas ou regulamentos de policia sobre assumptos da competencia de alguma outra auctoridade ou repartição publica, ou ácerca dos quaes providenciam as leis e regulamentos de administração geral ou districtal.»

2.º As posturas propostas não estavam em harmonia com as leis e regulamentos officiaes, como deviam estar, segundo as instrucções de 29 de dezembro de 1902.

3.º Contra o que a Camara allegava, é o *Regulamento dos serviços de inspecção e fiscalisação dos generos alimenticios, approved por Decreto de 25 de agosto de 1902 que regula a fiscalização do leite*, pois que este genero alimenticio acha-se incluído na tabella annexa ao mesmo decreto, e que d'elle faz parte, como se vê dos artigos 10.º e 13.º do mesmo diploma.

Estes são os motivos da denegação, que convém commentar.

Se a resolução agora tomada está de accordo com o *Codigo administrativo*, vae inteiramente de encontro ao artigo 55.º do *Regulamento geral dos serviços de saude e beneficencia publica* de 24 de dezembro de 1901, que diz, textualmente, no artigo 55, § 2.º :

«No exercicio das suas attribuições geraes podem as camaras deliberar sobre : 1.º «Posturas referentes a pureza e adulteração dos generos alimenticios ...».

Está tambem de encontro ás *Instrucções* approvadas por Portaria de 29 de novembro de 1902 para execução do Decreto de 23 de agosto do mesmo anno que diz (*Capitulo: Posturas Municipaes*):

2.º «*As camaras municipaes, no uso das attribuições conferidas pelo Codigo administrativo e pelo § 2.º do artigo 55.º, do R. S. P., podem deliberar sobre posturas referentes á adulteração e pureza dos generos alimenticios, e á hygiene e limpeza dos estabelecimentos do seu preparo e venda*».

E acrescenta :

3.º «*As delegações de saude deverão proceder á revisáo das posturas municipaes actualmente vigentes, referentes a generos alimenticios, promovendo a sua reforma ou modificação, no que seja necessario*».

Deixando, porém, estas contradicções, entre o R. S. P. de 24 de dezembro de 1901, o R. G. A. de 23 de agosto de 1902, as *Instrucções* de 29 de novembro do mesmo anno e o *Codigo administrativo*, e deplorando a orientação demasiadamente centralista d'este *Codigo*, n'um assumpto em que em toda a parte se concedem ás administrações locaes regalias, por vezes muito amplas, — importa consignar a falta de fundamento da ultima allegação do Governo, segundo a qual deve ser considerado letra morta o regulamento de 14 de setembro de 1900 sobre fiscalisação do leite.

Este regulamento é assignado pelos tres ministros do reino, da justiça

e das obras publicas. Como é, pois, que se considera annullado pelo Decreto de 25 de agosto de 1903, que não dispõe nada especialmente sobre o leite?

O officio do Governo diz que sim; — e allega que fazem parte d'elle umas tabellas, a que alludem os artigos 10.º e 13.º

Mas essas tabellas só dizem respeito ás *quantidades* das amostras de generos alimenticios necessarios para analyse e aos *prazos* da sua execução e notificação.

Ora é manifesto equivoco considerar taes indicações como *regulamento de fiscalização* de qualquer genero.

Tanto o citado decreto de 23 de agosto não é um regulamento de fiscalização de leite, que muito expressamente se referem aos regulamentos especiaes sobre fiscalização do leite, vinho, vinagre, azeite e farinha o § unico, artigo 2.º do referido decreto considerando-os, como são, generos agricolas de consumo, e as *Instrucções* de 29 de novembro do mesmo anno, cap. I (generos alimenticios e suas alterações), § 6.º, nota.

Tanto é inadmissivel que o decreto de 23 de agosto tenha regulado *especialmente* a fiscalização dos generos comprehendidos nas tabellas que lhe estão annexas, que sendo n'elle incluidos o café, o chocolate e o chá, as instrucções para a fiscalização d'esses artigos são as de 18 de setembro de 1903, emanadas da Inspeção geral dos serviços sanitarios, de harmonia com o conselho superior de hygiene publica.

Tanto é inadmissivel a doutrina do officio sobre tal materia, que a Inspeção geral dos serviços sanitarios se tem apoiado nos regulamentos especiaes de fiscalização dos generos agricolas (vinhos, azeites, etc.), promulgados pelo ministerio das obras publicas (um dos quaes é o que se refere a leite) para julgar (1), em materia hygienico-fiscal, da genuinidade d'esses generos.

Para não andarmos para traz, muito estimariamos que se harmonisasse, n'este ponto, o codigo Administrativo com o Regulamento Geral dos Serviços de Saude.

#### PRODUCTOS COM BASE DE ACIDO SULFUROSO OU DE SULFITOS

**Sulfinol e sulfolina.** — O sulfinol é uma mistura de sulfito de sodio, borax, acido borico e *sulfolina*. Esta *sulfolina* é um sabão contendo sulfito e bisulfito de sodio, e emprega-se para desengordurar os tecidos.

**Sulfurina (solforina, zolforina),** em italiano. — É um liquido constituído por um soluto aquoso de sulfito de calcio e acido sulfuroso, preparado pela casa A. BOAKE ROBERTS & C.<sup>a</sup>, de Londres.

Serve para conservar o vinho, a cerveja e as materias primas empregadas no preparo d'esta.

**Leucogene ou leucogeno.** — É o nome com que por vezes se designa o bisulfito de sodio. É fornecido geralmente no estado liquido, de 35.º a 42.º B.

(1) Entre outras, na sentença de 24 de agosto de 1903. Esta sentença acha se publicada nos *Documentos de chimica applicada a hygiene*, de FERREIRA DA SILVA, p. 162-163.

**Sulfittartaro**—O sulfittartaro é um producto œnologico creado pelos snrs. GASTINE e GLADYSZ, para, em substituição ao gaz sulfuroso, simplificar as operações da depuração dos mostos (debourbage) e a conservação dos vinhos, assegurando um doseamento certo d'aquelle agente conservador.

O sulfittartaro é um soluto dos tartaratos das fezes do vinho (bitartarato de potassio e tartarato de calcio) no acido sulfuroso puro. Contém pois sulfitos acidos e acido tartrico livre, em relação molecular com a proporção das bases.

Alguns œnologos preconizam o emprego d'este preparado (entre outros: VICTOR SEBASTIEN, *Les vins de luxe*. Montpellier, Paris, 1897, p. 79 e 80; *Le vigneron champenois*, 11 sept. 1895).

No Laboratorio Municipal do Porto fez-se, em 30 de abril de 1896, uma analyse d'este producto (amostra n.º 4415), que deu á analyse: Materias fixas totaes  $\frac{0}{10}$  8,377; cinzas  $\frac{0}{10}$  1,762. Os componentes principaes são:

Acido sulfuroso, cremor de tartaro, bisulfito de calcio; contém tambem glucose, productos caramellcos, e pequenas quantidades de chloretos e sulfatos de potassio, sodio e ferro.

---

**Congresso de leitaria e azeites.**—A inauguração d'este congresso realisou-se a 7 do corrente mez. As reuniões das sessões effectuaram-se nos dias 8, 9, 10 e 11. Pelo que sabemos, foram muito interessantes as discussões. D'alguns dos themas nos occuparemos nos proximos numeros d'esta *Revista*.

**Annaes scientificos da Academia Polytechnica do Porto.**—Pela Direcção geral de Instrucção publica, depois de proposta do corpo docente da Academia Polytechnica do Porto, foi submettido á approvação superior a criação dos *Annaes scientificos da Academia Polytechnica do Porto*, onde terão cabimento memorias, notas e noticias bibliographicas relativas ás sciencias professadas na Academia. A nova publicação vem a succeder ao *Jornal de Sciencias Mathematicas* do Dr. GOMES TEIXEIRA. A portaria approvando a criação dos novos *Annaes* tem a data de 5 de maio (*Diario do Governo*, n.º 104, de 9 de maio de 1905).

**A nossa Revista.**—Nos ultimos numeros 10, 11 e 12 do *Boletin del laboratorio municipal de Madrid* publicados em janeiro passado, o snr. Dr. CHICOTE, director d'essa publicação e do Laboratorio madrileno, que faz honra á nação visinha, annuncia amavelmente a appareção da nossa *Revista*, e estabelece, com muito comprazer, a troca do Boletim com esta publicação.

Por proposta do illustre professor GABBA, do Instituto technico superior de Milão, a Sociedade chimica d'essa cidade, deliberou trocar o seu *Anuario* com esta *Revista*.

O snr. professor Dr. MOURGES, director do Laboratorio Municipal de Valparaizo, com uma grande gentileza, annuncia-nos que fará propaganda em favor da nossa Revista nas Republicas hespanholas da America.

O secretario geral da *Sociedade chimica de Paris*, o snr. professor BEHAL, em sessão de 24 de março do corrente anno, apresentou a nossa *Revista* áquella sociedade.

## Dr. D. José Ramon de Luanco

Tinhamos em tanto apreço a obra scientifica do Dr. LUANCO, e principalmente as qualidades didacticas do seu livro de chimica geral, que pouco depois de fundada esta «Revista» pediamos ao nosso illustre amigo e collega Dr. CARRACIDO que fôsse o intermediario para obter do Dr. LUANCO a collecção completa das suas obras, e fazê-las conhecidas em Portugal. Mas, pouco depois, recebiamos a noticia do fallecimento do digno professor, e de novo solicitamos do nosso amigo umas notas para aqui serem inseridas em homenagem ao illustre chimico hespanhol. Muito gostosamente se encarregou d'essa missão o Dr. CARRACIDO, que nos enviou a noticia junta que muito lhe agradecemos.

FERREIRA DA SILVA.

O illustre professor que acaba de fallecer em sua terra natal Castropol (Asturias), depois de se ter jubilado ha quatro annos, tendo entrado no magisterio em 16 de Abril de 1856, regeu nos seus primeiros tempos a cadeira de chimica em Oviedo, a de algebra superior e geometria analytica em Santiago, a de chimica mineral em Madrid, a de physica e chimica em Saragoça, e, depois d'estes transitos fugazes, a de chimica geral em Barcelona, que ensinou na maior parte da sua longa vida de magisterio.

Annos antes de 1870, quando em todas as cathedras de Hespanha se ensinava a chimica conforme o *systema dualistico*, sem a mais leve infidelidade ás ideias de BERZELIUS, LUANCO levantou a bandeira da *doutrina unitaria*, e com o fervor de apóstolo a expôz e defendeu na cadeira, em opusculos e em periodicos.

Na primeira edição de suas — *Lecciones de Quimica general* —, adoptou resolutamente a theoria dos typos, com criterio tão revolucionario que não estabeleceu separação alguma entre a chimica inorganica e organica, chegando até ao extremo de associar ás combinações constituidas pelo silicio e o estanho as do carbono, fundando-se em serem estes tres metalloides tervalentes. No desenvolvimento logico d'este plano, e sem se preoccupar com as suas consequencias, ao estudar o carbonylo  $\text{CO}''$ , apresenta as acetonas e as uréas como resultantes da união d'aquelle radical, correspondendo respectivamente aos typos hydrogenio e ammoniaco condensados; e por fórma analogica vai expondo no seu livro toda a variedade dos compostos organicos entre outras combinações mineraes.



D. J. R. Luanco

Ao fazer nova edição da sua obra no anno de 1884 diz no prologo: «não ignoro o decahimento em que está a chamada theoria dos typos, de que me sirvo com frequencia, porque a julgo muito vantajosa para auxiliar a memoria dos alumnos que pela primeira vez se consagram ao estudo da chimica»; e, perante o progresso das idéias, emprega em alguns casos as formulas desenvolvidas; este systema mixto é o que representa a ultima phase da propaga da das novas doutrinas chimicas realisadas pelo snr. LUANCO.

O que chama principalmente a attenção é que tendo-se singularizado entre os chimicos hespanhoes pelo seu empenho em modernisar o ensino, pondo em contribuição, como nenhum outro, os ensinamentos de GERHARDT e HOFMANN, se tinha entregado ao mesmo tempo com grande ardor aos estudos historicos e a investigações eruditas, percorrendo diversas cidades, só para compulsar em suas bibliothecas codices e manuscriptos em que se tratasse da Alchimia. Como fructo d'este trabalho, em que descobriu «que os devaneios alchimicos não lançaram fundas raizes em Castella, ao passo que encontraram credulos nas comarcas fronteiras com o sul da França» publicou em 1889 o tomo I de — *La Alquimia en Espana* —, e em 1897 o tomo II, constituídos um e outro por manuscriptos ineditos, seguidos de notas criticas.

Já em annos anteriores tinha provado, com multidão de dados, perante a *Academia de Buenas Letras* de Barcelona que os tratados alchimicos attribuidos a RAYMUNDO LULIO eram *todos* apocryphos, logrando o exito de convencer eruditos de tanto valor como o auctor da grande — *Historia de la Literatura española* — D. JOSÉ AMADOR DE LOS RIOS e os sabios francezes LITTRÉ e MORELL FATIO, que a principio se pronünciaram contra a these sustentada pelo chimico investigador da literatura alchimica.

Era o Dr. LUANCO um hespanhol amantissimo das glorias scientificas da sua patria, que não se limitou a pô-las em evidencia na publicação de seus trabalhos de erudição e critica; mas que, contra o costume, se preocupou em propagal-as entre os seus alumnos, intercalando no texto das mencionadas — *Lecciones de Quimica general* — noticias historicas dos descobrimentos realizados pelos hespanhoes, como o da platina, o do wolfranio e o tratamento dos minerios de prata por amalgamação. Na sua cadeira formava o snr. Dr. LUANCO o espirito da juventude á imagem e semelhança do seu, associando as idéias do progresso ao sentimento do amor patrio.

Nos ultimos annos da sua vida de magisterio foi o snr. LUANCO Reitor da Universidade de Barcelona e contribuiu para a homenagem tributada ao eminente naturalista francez LACAZE-DUTHIERS, indo pessoalmente apresentar na festa celebrada na Sorbonna o busto modelado pelo grande escultor hespanhol BENLIURE, patenteando por este modo o agradecimento ás attenções dispensadas pelo fundador do *Laboratorio maritimo de Banyuls-sur-Mer* a professores e alumnos da Universidade de Barcelona, todas as vezes que a elle recorreram, solicitando tomar parte nos seus trabalhos scientificos.

Desde a sua primeira proventude até seus ultimos momentos, o snr. Dr. LUANCO consagrou a vida inteira, sem a mais leve distracção nos seus propositos, ao melhoramento do ensino da chimica, e á dilatação do prestigio da sua patria, revivendo as glorias passadas e alargando o circulo das suas relações intellectuaes.

J. R. CARRACIDO.