



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



I Anno - n.º 3

1905

A nutrição em geral ⁽¹⁾

PELO

Prof. J. R. Carracido

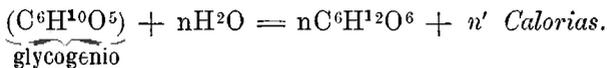
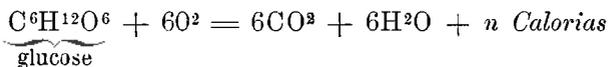
(Cathedratico de chimica biologica na Faculdade de Pharmacia de Madrid)

O que ha de mais caracteristico em todo o ser vivo é a troca material com o meio exterior: incessante e simultaneamente d'elle tira materia—o alimento—que transforma e regeita sob a fórma de residuo de desassimilação.

Alimento é toda a materia dotada d'um certo potencial chimico utilisavel pelos organismos para realisar todos os seus processos vitaes.

O alimento não se limita a ter o papel estatico de fornecer o material da architectura organisada; o seu fim é, acima de tudo, dynamico: fornece energia á fabrica da vida.

Assim o oxygenio é alimento, e alimento dynamico, porque constitue com as materias combustiveis um systema de grande potencial chimico; a agua, que BUNGE diz não ser alimento porque é corpo queimado, é-o pelas hydrolyses exothermicas que produz e das quaes procede a setima parte do calor desenvolvido no organismo:



Mas não basta a circumstancia de ter potencial chimico para que qualquer corpo possa ser considerado alimento; é ne-

(¹) Simples notas d'uma conferencia realisada em 1902 na Escola Medico-cirurgica do Porto, a pedido do snr. dr. JOAQUIM DE MATOS. Na memoria dos felizes que assistiram a tão notavel conferencia deve ainda estar bem gravada a funda impressão que provocou no auditorio o entusiasmo e a convicção que o Prof. CARRACIDO soube imprimir, com a sua palavra quente e maravilhosa de rigor e singeleza scientifica, a essa conferencia sobre um dos mais bellos capitulos de chimica biologica.

cessario, além d'isso, que a energia seja utilisavel pelo organismo; essa utilidade muito variavel está subordinada á sua configuração anatomica, tal como acontece nas machinas da industria; assim a corrente de agua é utilisada pela turbina, a energia electrica pelo dynamo, e a energia thermica pelo embolo da machina a vapor.

A nutrição terá pois tantas fórmias quantas são as organisadas, mas o seu estudo, antes das differenças especificas dependentes da organização, deve fazer-se no elemento fundamental e factor commum, a *cellula*.

As partes essenciaes d'esta são o cytoplasma, o nucleo, a membrana accidental e a secreção d'aquelles.

Existirão cellulas sem nucleo, isto é, moneras? Á medida que se aperfeçoam os methodos de investigação o seu numero diminue, mas ainda subsistem algumas.

Note-se porém que a consideração morphologica do nucleo é da alçada do histologista e não do chimico. Este descobre a nucleina nas moneras, d'onde se deve inferir que n'ellas coexistem os albuminoides cytoplásticos e os nucleares.

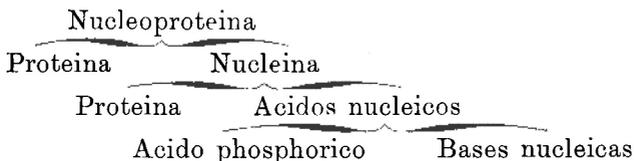
Misture-se uma solução acida e outra alcalina e constituir-se-ha um gerador de electricidade capaz de mover a agulha do galvanometro, tal como succede com uma pilha electrica. Aqui, como na questão do nucleo a differença é toda morphologica, mas não chimica, e muito analogia á da hematose nos invertebrados que teem a hemoglobina dissolvida na sua hemolympha, ao passo que os vertebrados a teem nas hematias.

Em contraste com as moneras em que o cytoplasma é abundante e o nucleo exiguo como individualidade, figuram as bacterias que geralmente são formadas por nucleo com pequenissima porção de cytoplasma.

No protoplasma e no nucleo isolados por merotomia, só ha momentos vitaes: a sequencia d'esses momentos, ou seja a serie vital caracterisada pela nutrição, exige a coexistencia dos dois factores.

Para o *equilibrio movel da vida* é necessaria a compensação dos dois processos oppostos e solidarios — o anabolico e o catabolico. O primeiro effectua-se especialmente no nucleo e o segundo no cytoplasma.

Os principaes albuminoides do nucleo são *proteides phospho-*
dos que se denominam *nucleoproteinas*. A sua hydrolyse é:



Os acidos nucleicos são capazes de fixar moleculas succesivas de proteinas de modo a constituir nucleoproteinas, em que á medida que augmenta a magnitude molecular diminue gradualmente a acidez; tal mecanismo revela o papel anabolico do nucleo.

Alcançado que seja o maximo de complexidade as zymazes hydrolysam as nucleoproteinas, operando-se a serie de simplificações indicadas na escala acima exposta.

Muito provavelmente a chromatina dos histologistas não é materia especial, mas um dos graus do processo a que alludimos e segundo o qual fixam em relação com a sua acidez, quantidade variavel de córantes basicos.

As moleculas de proteina resultantes da hydrolyse, e as materias de reserva accumuladas no cytoplasma, são em parte hydrolygadas e oxydadas, fornecendo a energia necessaria para a elaboração das materias assimilaveis, que se effectua, como nas reacções endothermicas, á custa de energia das exothermicas, á semelhança da formação endothermica da agua oxygenada (H^2O^2) pela exothermica do chloreto de bario ($\text{BaO}^2 + 2\text{ClH} = \text{Cl}^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}^2$).

Posto isto, no cytoplasma (cosinha do nucleo) elaboram-se as materias tomadas do meio exterior a expensas de outras materias anteriores que fornecem o potencial necessario: uma vez elaboradas, são absorvidas pelo nucleo, e d'este, por acções hydrolyticas, passam ao cytoplasma, para contribuir, com a energia libertada na sua decomposição á elaboração de novas materias, e assim successivamente, do mesmo modo que na fabricaço do ether o acido sulfurico toma um corpo de forma-

ção endothermica — o alcool — e o devolve augmentado de potencial, sob a fórmula de ether.

Diz ROBERTO MAYER que toda a differença chimica é uma força, o que se evidencia na associação dos albuminoides cytoplásticos e nucleares, chamada, por J. SACHS, *energide*.

Mediante este artificio, mantem-se a coexistencia das reacções exothermicas e endothermicas geradoras do equilibrio movel da vida.

Depois d'estas considerações biochimicas, resulta nitido o papel de vehiculo de energia desempenhado pelo alimento.

Os *saccharomycetos* quando vivem a vida quasi anaerobia durante a qual produzem alcool e CO² reproduzem-se em pequena proporção: — mas se vivem aerobiamente, transformando a glucose em CO² + H²O, reproduzem-se em grande escala: no primeiro processo vital é pequena a quantidade de energia desprendida; no segundo é muito grande.

Julgava-se que só a energia luminosa, transformada em energia chimica pela chlorophylla, era capaz de produzir hydratos de carbono; mas WINOGRADSKI, observou que bacterias nitrificantes incolores produzem os hydratos de carbono, mediante a energia desprendida na formação do acido nitrico por oxydção



Este caso revela que a formação dos hydratos de carbono não é resultado exclusivo de um modo especifico da energia na cellula, mas sim um problema de mechanica chimica capaz de varias soluções algumas das quaes serão talvez algum dia resolvidas praticamente pela industria sacharina.

Eis o exame da nutrição cellula reduzida á sua expressão mais elementar. Pela acção conjuncta e solidaria do cytoplasma e do nucleo, pela coexistencia das reacções exothermicas e endothermicas em que ha desprendimento de energia, effectuar-se-ha a synthese dos materiaes constitutivos dos seres vivos; desde os mais simples até aos de mais complexa estructura chimica.

A analyse das urinas

SEGUNDO OS METHODOS DE UNIFICAÇÃO ADOPTADOS POR UMA COMISSÃO
DE CHIMICOS SUISSOS

Na Suissa accordaram os chimicos analyistas no methodo uniforme seguinte de realisar a analyse das urinas :

O medico que pede uma analyse d'urina deverá sempre indicar ao chimico o corpo ou corpos sobre que carece ser escla-recido.

É util conhecer a quantidade de urina emittida em 24 h. (1).

O chimico deve receber as urinas das ultimas 24 horas, ou uma porção da mistura.

Aconselha-se juntar 2,5 c³ de chloroformio por litro de urina, para evitar que ella se altere.

Se a urina é apresentada ao chimico sem indicação especial, este deverá fazer as indagações seguintes :

A) Caracteres organolepticos

- | | | |
|-------------------|---|----------------|
| 1.º Cór. | } | 4.º Limpidez. |
| 2.º Cheiro. | | 5.º Sedimento. |
| 3.º Consistencia. | | |

B) Analyse chimica e physica

- | | | |
|-------------------------------|---|--|
| 1.º Densidade. | } | 6.º Investigação de pigmentos billa-res. |
| 2.º Reacção. | | 7.º Exame microscopico (quando as urinas forem turvas ou depositem sedimento) (2). |
| 3.º Investigação d'albuminas. | | |
| 4.º Investigação de assucar. | | |
| 5.º Investigação de indican. | | |

(1) Entendemos que esta prescripção é não só util mas necessaria, a não ser que o clinico deseje saber, em caso especial, a composição da urina d'algumas das fracções do periodo natural de 24 horas, como urina das refeições, urina da noite, etc.

Para tornar os resultados comparaveis, dada a variabilidade de composição da urina nos differentes periodos do dia, é de obrigação que a analyse recaia sobre a mistura d'urina de 24 horas : só por esta fôrma se poderá estabelecer um confronto efficaz das diversas analyses executadas sobre a urina d'um mesmo individuo, afim de conhecer a evolução da sua doença.

(2) O exame microscopico deve ser sempre executado, mesmo que o sedimento seja minimo ou quasi nullo, desde que a urina contenha albumina. Urinas ha (por exemplo as de nephrite intersticial), que, com quantidade maior ou menor d'este elemento anormal, possuem um sedimento excessivamente pequeno : para encontrar elementos que habilitem o clinico a diagnosticar a origem da albumina é absolutamente indispensavel realisar o exame microscopico do sedimento, agglomerado em tal caso por centrifugação.

Eventualmente o chimico occupar-se-ha de

- | | |
|--|--|
| 1.º Determinação das albuminas. | 11.º Determinação do acido sulfurico. |
| 2.º Determinação do assucar. | 12.º Determinação do acido sulfo-conjugado. |
| 3.º Determinação da uréa. | 13.º Determinação dos diversos assucares. |
| 4.º Determinação do acido urico. | 14.º Pesquisas d'algumas substancias albuminoides (albuminas, peptonas, etc.). |
| 5.º Determinação da acidez. | 15.º Pesquisa da acetona. |
| 6.º Determinação do residuo secco. | 16.º Pesquisa do acido acetico. |
| 7.º Determinação das substancias mineraes. | 17.º Investigação do indol, do indoxilo, da creatinina, etc. (1). |
| 8.º Determinação da cal e da magnesia. | |
| 9.º Determinação dos phosphatos. | |
| 10.º Determinação dos chloretos. | |

Methodos analyticos

A *côr* é determinada pelo quadro ou escala chromatica de NEUBAUER e VOGEL (2).

Verificar-se-ha se a urina turva se clarifica por filtração ou aquecimento.

A *densidade* é determinada pelo methodo do frasco ou pycnometro ou por um areometro aferido.

Albuminas — As albuminas são investigadas na urina limpida, que se acidula a frio por algumas gottas de acido acetico, juntando gotta a gotta um soluto de ferrocyaneto de potassio a $\frac{1}{10}$. As albuminas são reveladas por uma turvação ou precipitado (3).

(1) E' amplo, como se vê, o quadro das substancias que se aconselha pesquisar ou dosear; precisamente por isso entendemos que não deveria de ser esquecida a indicação da dosagem do azoto total e do enxofre neutro. Aquelle é de proveito ser conhecido em todas as perturbações que acarretem uma modificação no metabolismo da substancia azotada; este — o enxofre neutro — é um dos documentos mais proveitosos para apreciar o funcionamento do figado, sobretudo na sua funcção biligenica, a mais notavel e evidente das suas multiplas actividades. Mais: n'uma analyse, mesmo summaria, d'urina a investigação da urobilina e a sua dosagem não devem deixar de se realizar.

(2) Relativamente á *côr* da urina julgamos que ha vantagem em determinar não só a sua intensidade, que proveitosamente pode ser feita pela escala chromatica de VOGEL, mas ainda o tom da coloração que é normal (a intensidade mede em tal caso a sua quantidade) ou anormal—sanguineo, icterico (bilirubinico ou biliverdinico), hemapheico, etc., etc.—segundo a especie de pigmento a que é devida a *côr* da urina.

(3) Muito embora seja sensivel o methodo do ferrocyaneto, aconselhado pelo *Comité de chimicos suissos*, para a pesquisa da albumina na urina

Diferenciação das albuminas — Effectua-se por meio dos ensaios seguintes:

a) Junta-se á urina limpida, a frio, algumas gottas de acido acetico. Uma turvação ou precipitado indica a presença da pyina (nucleoalbumina do pus) ou de mucina.

Decanta-se e dissolve-se o sedimento na ammonia: com a pyina, o soluto fica viscoso; no caso de mucina, o sedimento contem poucos leucocytos, mas muitas cellulas epitheliaes.

b) A urina filtrada juntam-se algumas gottas do reagente de TANRET. Havendo precipitado, existe globulina ou serina (seroalbumina).

Se a urina primitiva, exactamente neutralizada, der turvação com um soluto saturado de sulfato de magnesio SO^4Mg , ha globulina; se tratada pelo acido trichloracetico (desembaraçando-a préviamente da globulina) der precipitado, existe serina.

c) A urina primitiva, desembaraçada de globulina e serina, é adicionada de um pouco de soluto de ferrocyaneto de potassio, acidificado pelo acido acetico; se o precipitado fôr solúvel a quente, na agua e em um soluto diluido de bicarbonato de sodio, e reaparecer a frio — existe *albumose*.

Se a urina primitiva, desembaraçada das outras albuminas, precipitar pelo reagente de TANRET, solúvel a quente e refazendo-se a frio, — ha peptonas ⁽¹⁾.

affigura-se-nos que o calor não deve ser desprezado para a descoberta das albuminas precipitaveis a quente, e que são todas menos as albumoses e peptonas. O emprego do calor deve ser feito com todas as precauções que temos aconselhado (vide o nosso trabalho — *Questões d'urologia*, Porto, 1904), e que consistem essencialmente no aquecimento demorado ($\frac{1}{2}$ a $\frac{3}{4}$ d' hora), a banho maria, da urina absolutamente limpida e acidulada por acido trichloroacetico apenas no caso da sua reacção ser alcalina ou neutra. O calor demorado produz, conjunctamente com a precipitação dos vestigios mais ténues de albumina, a deposição d'alguns phosphatos terrosos: distinguem-se os dois juntando a frio algumas gottas d'acido azotico que dissolve os phosphatos e deixa intacto o precipitado de albumina. Este processo de pesquisa só necessita ser tentado no caso de ser negativo ou duvidoso o ensaio com o ferrocyaneto ou com o reagente de TANRET, que correntemente empregamos.

(1) A diferenciação das albuminas urinarias póde ser feita por outros methodos ou por outra ordem; no emtanto o que se aconselha como methodo official é susceptivel de fornecer indicações proveitosas para apreciar a natureza das albuminas, quer da urina quer d'outros liquidos organicos, como derrames pathologicos, etc. Apenas se nos affigura que não deve ser esquecido o facto do reagente de TANRET precipitar egualmente os alcaloi-

Doseamento das albuminas—Faz-se pelo aparelho e reagente de **ESBACH** ou por pesagem.

Este ultimo processo é assim realisado: 100 c³ de urina são francamente acidificados pelo acido acetico diluido e aquecidos a banho maria até formação de grandes floccos de albumina. Recolhe-se o precipitado em filtro tarado, lava-se com agua quente, em seguida com alcool e com ether, secca-se e pesa-se; incinera-se o filtro com o conteúdo, e desconta-se o peso das cinzas.

(Pormenores—os indicados na obra de **SPAETH**—*Untersuchung des Harns*, Leipzig, 1903, p. 310).

Determinação e pesquisa do assucar—Defecar a urina pelo

des (leucomainas pathologicas ou alcaloides therapeuticos eliminados pela urina), sendo o precipitado solúvel a quente, tal como o das peptonas; e que para afirmar a existencia de nucleinas será preciso verificar se o precipitado obtido pelo acido acetico é solúvel no acido acetico concentrado (no caso de mucina é insolúvel), e se contem phosphoro, que se investigará no residuo salino da calcinação do precipitado com nitro e um pouco de carbonato de sodio.

Egualmente não deixará de ser util confirmar a existencia de albumoses e peptonas por outras reacções como por exemplo a do biureto para as peptonas e a da precipitação das albumoses pelo acido azotico a frio e dissolução do precipitado a quente, com reaparição pelo resfriamento.

Démos observar que os methodos de differenciação das albuminas urinarias raras vezes poderão ser applicados, pois que é muito pouco frequente na urina a existencia d'alguns albuminoides, como albumoses e sobretudo nucleinas, e que a existencia de varias especies d'albuminas é na urina facto ainda mais raro. Por isso costumamos, em vez de realisar os ensaios aconselhados ou outros analogos, sempre trabalhosos e embaraçosos n'uma analyse completa d'urina, deprehender d'alguns outros elementos qual será a natureza da albumina. Para esse fim attendemos principalmente aos resultados da precipitação pelo calor (depois de acidulação por acido azotico) e pelo reagente de **TANRET** e aos fornecidos pelo exame microscopico:

| | | | |
|---|-------|---|------------------------|
| { | Calor | Precepit. agglomerado como escarro á superf. da urina; o exame microscop. revela filamentos ou massas mucosas | Mucina |
| | | Precepit. branco, floccoso, depondo-se com facilidade; o exame microscop. revela cylindros ou cellulas renaes | Serina |
| | | Precepit. branco pesado, minimo, com abundancia de globulos purulentos no sedimento | Globulina, |
| | | | nucleo albumina |
| | | Precepit. avermelhado floccoso ficando a urina menos corada; o exame microscop. revela globulos rubros corados ou descorados (sombra de globulos) | Hemoglobina |
| | | Reagente de TANRET .—Precepitado solúvel total ou parcialmente a quente. | Peptonas ou alcaloides |

Segundo os resultados d'esta observação, ordinariamente summaria mas por vezes definitiva, assim se orientará a pesquisa nos entido da albumina que se suspeita.

acetato de chumbo, eliminar o excesso de chumbo por carbonato de sodio, e empregar o liquido de FEHLING.

Para doseamento, usar o methodo de FEHLING ou de ALLIEN ou o methodo polarimetrico (1).

Determinação do indican — É aconselhado o methodo de JAFFÉ. Misture-se 5 c³ de urina, 5 c³ de acido chlorhydrico conc. e 1 c³ de chloroformio. Juntar gotta a gotta, agitando de cada vez, um soluto concentrado de cal chlorada ou hypochlorito de sodio.

Havendo indican, o chloroformio córa-se mais ou menos fortemente de azul.

Determinação dos pigmentos biliares — Usa-se a reacção de GMELIN. Deixa-se correr lentamente a urina, por meio de uma pipeta, sobre o acido azotico amarello. No ponto de contacto apparecem zonas coradas de verde, azul e vermelho; só a côr verde indica os pigmentos biliares (2).

Doseamento da urêa — É recommendado o azotometro de Knopp e o ureometro de Lunge (3).

(Continua).

A. A.

(1) A proposito da dosagem do assucar e defecação da urina para este ensaio, já este jornal deixou archivado no seu n.º 2 (pag. 60) o tratamento indicado por DENIGÈS no V congresso de chim. realisado em Berlim para proceder á defecação da urina por meio do azotato acido de mercurio, e a conveniencia de fazer os ensaios pelos methodos chimico (de CAUSSE modificado) e polarimetrico, de forma que a differença entre os dois não seja superior a 0.5 gramm. N'esse mesmo numero do jornal, a pag. 92, ficou archivado o processo de HEGLAND para a dosagem do assucar urinario.

(2) Esta reacção, ou a modificação proposta por ROSENBAACH — acção d'uma gotta d'acido azotico nitroso sobre o papel de filtro que serviu a filtrar a urina — é insufficiente muitas vezes para descobrir vestigios ou pequenas doses de pigmentos biliares. Para este fim, a não empregar processos d'isolamento dos pigmentos — operação morosa — costumamos apreciar não só a côr obtida pela defecação da urina com a mistura de chloreto de bario e barita caustica (ao fazer a dosagem dos sulfo-conjugados) ou melhor ainda pelo exame microscopico do sedimento. No caso da existencia de pigmentos biliares, mesmo em quantidade insufficiente para dar a reacção de ROSENBAACH, observam-se elementos cellulares (das vias urinarias) corados d'amarello pela bilirubina, dada a forte afinidade de impregnação tintorial das células para os pigmentos biliares.

(3) Para a dosagem da urêa damos a preferencia aos ureometros de vidro a mercurio, como mais proprios para obstar a qualquer perda do azoto. Servimo-nos d'um modelo nosso, simples ampliação do ureometro de YVON a mercurio, que teremos occasião de descrever n'este jornal, conjunctamente com o azotometro que empregamos para a dosagem do azoto total.

Persulfatos, perboratos e percarbonatos

(SAES DOS ACIDOS EXTRA-LIMITES)

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

Os *persulfatos*, *perboratos* e *percarbonatos* são saes correspondentes aos *acidos persulfurico*, *perborico* e *percarbonico*, a que o chimico italiano snr. PICCINI pôz o nome de *acidos extra-limites*, porque se referem ao typo agua oxygenada, e não ao da agua, sendo a proporção de oxygenio que n'elles entra superior ao limite de saturação na classificação periodica de MENDELEJEFF.

D'estes corpos interessantes, que já vão tendo applicações quer na medicina, quer nos laboratorios, vamos dar uma rapida ideia.

Além do enxofre, do boro e do carbono conhecem-se tambem alguns anhydridos e acidos extra-limites ou seus derivados correspondentes ao chumbo, molybdeno, niobio, selenio, tantalio, titanio, tungsteno, vanadio e zirconio.

São conhecidos tambem o *anhydrido de azoto*, chamado *anhydrido pernitrico* $O^2N \cdot O - O \cdot NO^2$ (1), o *acido perchromico* CrO^4H (2), este ultimo produzido na reacção bem conhecida da agua oxygenada sobre os chromatos; e ainda o *acido de CARO* (3) $S^2O^5H^2$.

Mas apenas nos referimos aos saes mencionados, por serem os mais importantes.

I. PERSULFATOS

É sabido que em 1878 o snr. BERTHELOT descobriu o *anhydrido persulfurico* S^2O^7 , fazendo actuar sob forte tensão o effluvio electrico sobre uma mistura de anhydrido sulfuroso e oxygenio (4).

(1) FERREIRA DA SILVA, *Chimica mineral*, 3.^a edição, Porto, 1903, p. 345.

(2) FERREIRA DA SILVA, *Chimica mineral*, já cit., p. 172 e 589; e *Analyse chimica qualitativa*, 3.^a edição, Porto, 1904, p. 67.

(3) FERREIRA DA SILVA, *Chimica mineral*, já cit., p. 325.

(4) FERREIRA DA SILVA, *Chimica mineral*, já cit., p. 324.

A esse anhydrido corresponde o *acido persulfurico* $S^2O^8H^2$, que se obtem em diversas circumstancias, e mais commumente na electrolyse dos solutos concentrados de acido sulfurico.

A este acido correspondem os *persulfatos* $S^2O^8M^2$ (M = metal alcalino).

De todos os mais importantes são os persulfatos de potassio e de ammonio.

O *persulfato de potassio* $S^2O^8K^2$ foi descoberto por H. MARSHALL na electrolyse dos solutos de sulfato de potassio. Usa-se um soluto saturado de sulfato de potassio no acido sulfurico de densidade 1,3, e electrolysa-se com uma corrente de 2 amperes.

O *persulfato de ammonio* $S^2O^8(NH^4)^2$ obtem-se por um processo analogo.

É muito mais soluvel na agua do que o sal de potassio.

As aguas-mães d'onde se depositou o sal ammoniacal, tratadas por acetato ou carbonato de potassio, produzem um precipitado de persulfato de potassio, que assim se pôde preparar tambem mais commodamente do que por electrolyse (1).

Estes persulfatos alcalinos são brancos, de sabor fresco e salgado, inodoros, teem reacção neutra aos reagentes indicadores.

Depois de algum tempo, ainda quando conservados em vasos fechados, começam a decompôr-se, emittindo cheiro particular, parecido com o do ozono.

O persulfato de potassio dissolve-se na agua apenas na proporção de 1,8 %; o de ammonio, na de 58 %.

Ao contrario dos sulfatos, o seu soluto a frio não dá com o chloreto de bario senão fraco precipitado; mas aquecidos a banho maria, precipitam abundantemente pelo referido reagente, com abundante desenvolvimento de chloro.

Tratados pelo acido sulfurico ou nitrico dão ozono, e pelo acido chlorhydrico desprendem chloro. São por isso saes energicamente oxydantes.

Em presença dos alcalis dão com os saes de manganesio,

(1) Sobre as condições de preparação dos persulfatos pôde consultar-se o artigo de LEVI (*Gazzetta chimica italiana*, t. 33, 1903, Parte 2.ª, p. 81-89).

nickel, cobalto, chumbo, cobre e thallio precipitados negros de peroxydos, enquanto que os compostos de chromo são transformados em acido chromico, soluvel.

D'ahi o emprego vantajoso do persulfato de ammonio para separar nitidamente o chromo do manganeseo (1).

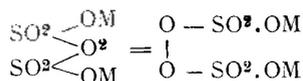
Com os saes de chumbo dão a quente um precipitado de oxydo pulga PbO^2 ; e com os de bismutho o de oxydo amarello de bismutho Bi^2O^3 .

Reagem sobre alguns alcaloides d'um modo privativo, como mostrou VITALI.

Tratados a quente por um soluto d'anilina a 2% dão um precipitado pardo-alaranjado, soluvel em acido chlorhydrico com coloração amarella, tornando-se violeta pela acção do calor. É uma reacção característica.

Além dos persulfatos alcalinos ha outros, como os *persulfatos de bario, de caesio, de chumbo, etc.*, que se obtem por dupla decomposição.

Attendendo ás condições de sua formação por electrolyse, dá-se aos persulfatos a formula



II. PERBORATOS

O *perborato de sodio* $BO^3Na + 4H^2O$ foi primeiro preparado em 1898 por MELIKOFF e PISSARJEWSCKI (2) na acção de um soluto saturado de borax e uma quantidade equivalente de soda, sobre a agua oxygenada em excesso.

O *perborato de ammonio* $BO^3NH^4 + \frac{1}{2}H^2O$ é ainda mais estavel que o precedente.

Os *perboratos de calcio e de bario* obtem-se por dupla decomposição entre o sal sodico e os chloretos de calcio ou de bario.

O ultimo tem a formula $(BO^3)^2Ba + 7H^2O$.

(1) *Zeitschrift f. anal. Chem.*, t. 45, 1904, p. 1-14; e t. 44, 1905, p. 96.

(2) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. xxxi, p. 678.

Estudando recentemente a acção do acido borico sobre os peroxydos alcalinos, o snr. G. F. JAUBERT preparou o *perborax* $B^4O^8Na^2 + 10H^2O$ e o perborato de sodio.

Misturando quatro moleculas de acido borico crystallisado ($4BO^3H^3 = 248$) com uma molecula de bioxydo de sodio ($Na^2O^2 = 78$) e deitando pouco e pouco o pó obtido em dous litros d'agua fria, dissolve-se tudo a principio; mas depois depositam os crystaes do *perborax*.

O *perborax* é um pó crystallino branco, dando, por simples solução na agua, o peroxydo de hydrogenio ou agua oxygenada.

O *perborato de sodio* obtem-se á custa do perborax, saturando por um acido mineral a metade do sodio que n'elle existe.

Assim preparado, apresenta-se em crystaes brancos, estaveis á temperatura ordinaria.

Por simples solução d'este sal na agua fria, obtem-se um soluto que tem todas as propriedades da agua oxygenada livre.

Eis aqui um meio facillimo de obter a agua oxygenada.

Addicionado em pó ao acido sulfurico a 50% fornece, depois de filtração por algodão-polvora, agua oxygenada a 150-200 vol. (1). Este soluto deve manipular-se com precaução, porque ataca fortemente a epiderme das mãos, produzindo dôr ardente e descoloração momentanea da pelle, muito caracteristica.

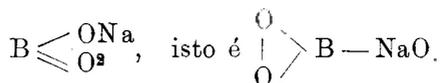
O soluto de perborato de sodio tem sido ensaiado sob o ponto de vista do seu poder microbicida, e goza de propriedades antisepticas analogas ás da agua oxygenada.

O soluto mais empregado para os usos correntes — garga-rejos, loções antisepticas, etc., é o *soluto a 2 volumes*, isto é, contendo 2 vezes o seu volume de oxygenio activo, no estado nascente (isto é, 2 litros de oxygenio por 1 litro de soluto). Prepara-se muito simplesmente dissolvendo o perborato de sodio até a saturação na agua á temperatura ordinaria, para o que basta empregar 25 gr. de perborato por litro d'agua.

Para obter a agua oxygenada mais activa, isto é, a 10, 12, ou 20 vol., é necessario dissolver o perborato em presença do acido citrico ou tartrico.

(1) *Comptes Rendus*, t. 139 (1904), p. 796; *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 3.^e série, t. 33 (1905), p. 218.

Ao perborato de sodio attribue-se a constituição seguinte:

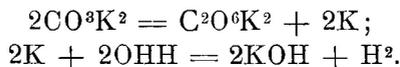


III. PERCARBONATOS

A descoberta dos percarbonatos alcalinos $\text{C}^2\text{O}^6\text{M}^{\text{s}}$ é devida aos srs. CONSTAM e von HANSEN.

O *percarbonato de potassio* $\text{C}^2\text{O}^6\text{K}^{\text{s}}$ é o que se obtém com mais facilidade, quando se electrolysa um soluto concentrado e bem arrefecido de carbonato de potassio: o producto principal formado no anodo é o percarbonato de potassio, e no cathodo o hydrogenio.

A reacção que lhe dá origem é representada pela seguinte equação:



Na preparação d'este percarbonato é extremamente importante manter o soluto de carbonato de potassio á saturação completa e á temperatura de 0° ; e empregar uma corrente de densidade muito elevada, de 30 a 60 amp. por decimetro quadrado, com uma voltagem de 7 a 8 voltas.

Os auctores descrevem o aparelho que lhe deu melhores resultados para preparar pequenas quantidades de percarbonato de potassio ⁽¹⁾.

O percarbonato de potassio humido tem côr distinctamente azul; mas estendido n'uma placa porosa, e secco n'uma corrente d'ar secco, fica cada vez mais claro; e quando perfeitamente secco é quasi incolor.

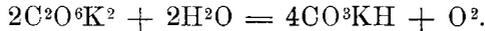
N'este estado, pôde conservar-se sem decomposição em frascos tapados durante bastante tempo. Mas ao ar humido decompõe-se muito rapidamente.

⁽¹⁾ *Zeitschrift f. Electroch.*, t. II. p. 137. Veja-se o artigo de PERKIN, in *Rev. gén. de chim. pure et app.*, t. V., 1902, p. 81-83.

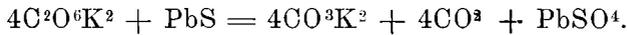
Aquecido a 200°, decompõe-se, dando carbonato neutro de potassio, com desprendimento de anhydrido carbonico e oxygenio:



Prepara-se facilmente, e d'um modo regular, o *oxygenio* aquecendo levemente o soluto aquoso de percarbonato de potassio:



É, por isso, um *energico oxydante*: põe em liberdade o iodo do iodeto de potassio arrefecido a 0°; transforma o sulfureto de chumbo em sulfato; branqueia o algodão, a lã e a seda:



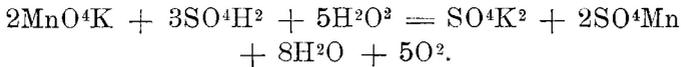
A potassa caustica transforma-o em carbonato, formando-se agua oxygenada.

Com o acido sulfurico diluido dá tambem agua oxygenada:



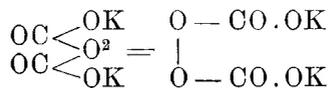
Aqui está *outro meio facil de obter a agua oxygenada*.

A ultima reacção constitue um methodo para dosear o percarbonato, podendo a agua oxygenada ser determinada por meio de um soluto graduado de permanganato de potassio, que se transforma em sulfato de manganeseio:



Não foi ainda possivel até hoje preparar no estado solido os *percarbonatos de sodio* $C^2O^6Na^2$ e o *percarbonato de ammonio* $C^2O^6(NH^4)^2$; mas na acção da corrente electrica sobre os carbonatos correspondentes obtem-se pequenas quantidades de percarbonatos, porque os solutos depois da electrolyse tem propriedades oxydantes.

A formula de constituição do percarbonato de potassio é:



Reacção dos hyposulfitos com o azotato de prata

POR

J. Salgado

Em vez de deitar o azotato de prata sobre o soluto do hyposulfito a ensaiar, como é costume fazer-se ⁽¹⁾, a reacção lucra em nitidez, precisão e rapidez fazendo-a como a dos phosphatos com o nitromolybdato de ammonio, isto é, deitando um pouco do soluto de hyposulfito a ensaiar sobre uns c³ de azotato de prata n'um tubo d'ensaio, de sorte a assegurar o excesso de reagente.

O precipitado é branco a principio, e forma-se immediatamente; depois passa a amarello, avermelhado e por ultimo fica negro.

Operando d'outro modo, o precipitado não se fórma logo a principio ⁽²⁾.

A glucose e a levulose nos mostos da uva e nos vinhos abafados e licorosos

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

I

Desde bastante tempo se sabe que a doçura dos mostos da uva é principalmente devida ao assucar invertido.

Este *assucar invertido* não é uma especie chimica; mas uma mistura de dous assucares isomeros, a *dextrose* e a *levulose*, assim denominados — o primeiro porque em soluto aquoso desvia para a direita o plano de polarisação da luz, e o segundo porque, pelo contrario, desvia para a esquerda o mesmo plano.

A formula chimica dos dois assucares, e portanto a sua composição qualitativa e quantitativa, é a mesma: C⁶H¹²O⁶.

⁽¹⁾ FERREIRA DA SILVA — *Analyse chimica qualitativa*, 3.^a edição, Porto, 1904, p. 64.

A dextrose chama-se tambem *glucose*, *glycose*, *assucar dos diabeticos* (porque se encontra na urina dos diabeticos) e *assucar de amido*. Foi, pela primeira vez, reconhecida no succo da uva por LOWITZ em 1792, e dahi lhe vem o nome, pelo qual tambem é conhecida, de *assucar d'uva*. KIRCHOFF mostrou, em 1811, que ella se podia obter por meio da fecula, que para esse fim se saccharificava pelo acido sulfurico diluido.

A levulose foi entrevista por PROUST, em 1832, e estudada por DUBRUNFAUT. Chama-se tambem *assucar incristallisavel* (palavra na verdade mal escolhida, porque ella se póde obter cristallisada), *fructose* ou *assucar de fructos*, porque se encontra, associada á glucose, na maior parte dos fructos assucarados e acidos, como nas groselhas, morangos, cerejas, etc., e tambem no succo das uvas. É um dos componentes do mel.

A dextrose, ou assucar da uva, não é exclusiva do mosto das uvas, como a fructose ou levulose não é dos fructos assucarados e acidos: os dous assucares acompanham-se constantemente nas uvas e outros fructos assucarados, por vezes associados á saccharose ou assucar de canna, que já tem uma composição diversa dos outros dois, resumida pela formula $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Estas noções são rudimentares, e encontram-se nos tratados elementares e completos de chimica organica (1).

II

Existem no mosto da uva os dois assucares em proporções exactamente eguaes, como no assucar invertido que se prepara desdobrando a saccharose ou assucar de canna pelos acidos diluidos, ou ha excedente de glucose, ou de levulose?

Comportam-se ambos semelhantemente na fermentação alcoolica e na vinificação do mosto da uva?

(1) Citaremos os compendios de WURTZ, *Leçons élémentaires de chimie moderne*, 5.º édit., 1884, p. 664; GAUTIER, *Chimie organique*, 2.º édit., Paris, 1896, p. 210 e p. 236; BEHAL, *Traité de chimie organique*, 2.º édit., Paris, 1901, t. 1, p. 582; WILLM et HANRIOT, *Chimie minérale et organique*, Paris, 1888, t. 3.º p. 257; e, entre os grandes tratados, BEILSTEIN, *Org. Chemie*, 3.º Auflage, 1893, t. 1, p. 1041 e 1053; e BERTHELOT et JUNGFLAISCH, *Chimie organique*, 4.º édit. t. 1, p. 617.

Sobre o primeiro ponto, ha feitas diversas analyses por NEUBAUER, das quaes resulta que nos mostos da uva ha um excesso de levulose sobre o assucar invertido ; mas o facto não é inteiramente geral, como adeante se verá.

Em quanto á marcha da fermentação, DUBRUNFAUT e PORTES, comparando os poderes rotatorios de um liquido saccharino, contendo uma mistura de glucose e levulose que fermenta sob a acção do fermento de cerveja, e a quantidade de assucar que fica por decompor a cada momento, mostraram que o fermento ataca de preferencia, ou mais rapidamente a glucose, do que a dextrose, de sorte que no fim a levulose fica quasi só ou só (1).

Ao mesmo resultado conduzem as experiencias feitas em Italia pelo DR. PALLADINO sobre mostos de uva : durante a fermentação, a levulose resiste mais do que a dextrose ; dia a dia, á medida que desaparece um pouco a levulose, desaparece uma quantidade sempre maior de dextrose, de sorte que se chegar a desaparecer a dextrose, subsistirá ainda a levulose pura.

III

Sendo a fermentação vinosa no fundo uma fermentação alcoolica, parece que nos vinhos abafados e nos vinhos finos *adamados*, ou, como tambem se lhe póde chamar, *maduros* (em opposição aos vinhos *seccos*) (2), em que só algum assucar foi desdoblado, deve haver um excesso de levulose, maior ou me-

(1) DUCLAUX, *Traité de microbiologie*, t. III, p. 252-256, Paris, 1900. E' por erro que no *Traité de chimie minérale et organique*, de WILLM et HANRIOT, já citado, se diz no t. III, a p. 527 — *La levulose accompagne presque partout la glucose ; mais comme elle est plus faiblement attaquable, notamment par la fermentation, elle disparaît le premier.*

A's experiencias de DUBRUNFAUT referem-se PORTES et RUYSSSEN no seu *Traité de la vigne et de ses produits*, t. II, Paris, 1888, p. 208 e 214-215.

(2) E' vulgar, com relação aos vinhos de pasto, oppor entre nós a vinhos verdes os maduros.

Emquanto aos vinhos finos — a denominação de *maduro* oppõe-se a *secco*. O maduro dos vinhos finos e generosos é synonymo de *adamado*, e depende de assucar que elles conteem: *madureza* é doçura. A denominação de *vinho maduro* corresponde neste caso aos *vins doux* dos franceses, *vini dolce* dos italianos. Veja-se a 10.ª conferencia de ANTONIO AUGUSTO D'AGUIAR — *Conferencias sobre vinhos* — Lisboa, 1876, t. I, p. 422, 425.

nor, e tanto maior quanto menor foi a quantidade de assucar que se pôde transformar por fermentação. Mas não é isto o que acontece sempre.

Assim HAAS, sobre 350 vinhos finos maduros de diversas localidades achou 10 levemente dextrogyros (+ 0°,5 a + 6°,3) em tubo comprimento de 1 dec.

PALLADINO convenceu-se de que muitos vinhos doces, sobre cuja pureza não tinha duvidas algumas, continham um excesso de dextrose sobre a levulose (1).

Isto verificou-o especialmente nos *vinhos negros* de Malaga.

N'este ponto as experiencias feitas no *Laboratorio centrale d'elle gabelle* de Roma, em 1900, pelo snr. DR. VILLAVECCHIA, são inteiramente concordantes. Todos os vinhos genuinos de Malaga, obtidos pela addição ao mosto fermentado e alcolisado de *arrobe* e de *color* (2), contem um *excesso de dextrose* sobre a levulose.

A explicação d'este facto deriva, como fez sentir BORNTRÄGER em 1892, do modo de preparação d'aquelles vinhos. O *arrobe* e o *color* são mostos cosidos, e em parte caramelizados, e introduzem no vinho substancias dextrogyras, que alteram o calculo que se faz para determinar no vinho a dextrose e a levulose, de modo a fazer crer que realmente ha um excesso de dextrose (3).

(1) PALLADINO, *Sul comportamento degli zuccheri nella fermentazione alcoolica e specialmente nella vinificazione*, in — *Le staż sperim. agrarie italiane*, t. 21, 1891, p. 580-581.

(2) Na vinicultura de Malaga, o vinicultor, além do alcool de vinho, dispõe de que se chama :

1.º *Vino maestro*, que é um mosto abafado (uma especie de geropiga) pela addição de 20 % de alcool, o qual, por isso, não fermenta, e conserva todo o assucar por desdobrar ;

2.º *Arrope*, que se obtêm cozendo o summo da passa Pero-Ximenes, ou Moscatel, até que adquira bastante densidade e uma côr castanho-escura ;

3.º *Color*, que é o producto de arrope queimado por pequenas porções, até reduzir o seu volume a metade, e apagado com uma quantidade de vinho igual ao arrope perdido ; serve para dar côr aos vinhos ;

4.º *Licor*, que não é outra coisa mais que uma mistura de arrope, de color e de aguardente.

Ainda ha o *vino azufre*, que é um abafado com acido sulfuroso ; e o *vino tierno* que é um vinho cuja densidade attinge 36° e se obtêm da passa Pero-Ximenes, trabalhada com 20 % de agua. (Do *Estudio sobre la Exposicion vinicola nacional* de 1877, Madrid, 1878, p. 873).

(3) PALLADINO, *loco citato*, p. 583.

Mas esta explicação não colhe para outros vinhos doces authenticos, como os de Samos, de Porto e da Madeira, n'alguns dos quaes as analyses feitas no mesmo laboratorio deram ao DR. VILAVECCHIA um excesso de glucose.

Para os de Samos, que são feitos com uvas passadas, de 346 que foram estudados, havia em 206 um excesso de glucose; estes vinhos não são cosidos, nem adicionados de arrobes. N'este caso pôde-se explicar o excesso de glucose, pelo facto de o haver nas uvas passas, tendo recebido os mostos o alcool para os abafar, logo depois de iniciada a fermentação. A explicação é ainda de BORTRÄGER, que encontrou n'algumas uvas passas excesso de glucose.

Para os vinhos do Porto e Madeira o facto dá-se tambem; e não pôde ser attribuido, como pretende o snr. VILAVECCHIA, á addição de mostos cosidos aos vinhos, porque nos vinhos de que se trata não entram mostos d'essa ordem (1).

Entre os vinhos finos doces, os de Chypre e os de Xerez apresentam em regra um excedente de levulose, o que se dá tambem com os de Monferrato e Parmigiano, analysados por ZECCHINI (2).

Parece, pois, que alem das causas apontadas, ha a attender, em diversos casos, a qualquer fermentação, não direi amormal, como lhe chama o snr. VILAVECCHIA (3), mas especial.

Esta noção de fermentos especiaes de vinificação está de harmonia com o trabalho de HIEPE, e especialmente com os de DUBOURG, que, entre as variedades de levaduras que actuam na vinificação dos vinhos Sauterne, encontrou algumas que só atacam a glucose, depois de toda a levulose ter desaparecido completa ou quasi completamente (4).

É que o phenomeno de fermentação vinosa dos mostos da

(1) VILAVECCHIA, *Annali del Laboratorio delle gabelle*, t. iv, Roma, 1900, p. 79.

N'esta *Revista* já consignei o erro do sr. VILAVECCHIA e outros chimicos estrangeiros, que pensam serem as geropigas vinhos cosidos. (Esta *Revista*, p. 18-27).

(2) PALLADINO, *ob. cit. loc. cit.*, p. 582; VILAVECCHIA, *loco cit.*, p. 14 e 21.

(3) VILAVECCHIA, *loc. cit.*, p. 14.

(4) DUCLAUX, *Traité de microbiologie*, t. III, Paris, 1900, p. 256.

uva é alguma coisa de mais complexo do que o simples desdobramento do assucar invertido pelo *Saccharomyces cerevisiæ*.

IV

Seja como fôr, resulta d'este estudo :

1.º que nos mostos da uva, e portanto nos chamados vinhos abafados quer com alcool, quer com acido sulfuroso, existem sempre os dois assucares — *glucose* e *levulose* —, em proporções sensivelmente eguaes, predominando, em regra, a levulose, mas havendo tambem casos em que prevalece a dextrose;

2.º que nos vinhos finos maduros ou adamados, denominados tambem *licorosos*, obtidos por fermentação parcial de mostos sufficientemente saccharinos, do typo dos vinhos finos maduros do Porto, Madeira, Xerez, Samos, Malaga e outros, — umas vezes domina a glucose, outras a levulose; e, sob o ponto de vista da acção sobre a luz polarizada, uns são dextrogyros, outros lævogyros.

Estas noções têm importancia, e não devem perder-se de vista para a exacta interpretação dos resultados das analyses e doseamentos dos assucares nos vinhos abafados e geropigas, e nos vinhos finos ou generosos maduros, que se abrangem na designação geral de *vinhos licorosos*.

Oleoacidimetro Camara Pestana

É muito conhecido entre nós o *olacidimetro* do snr. DR. MASTBAUM, destinado a medir a acidez livre dos azeites; d'elle se encontra a descripção no «*Archivò Rural*» e em diversos jornaes allemães (¹).

No apparelho para o mesmo fim imaginado pelo snr. CAMARA PESTANA, o azeite é agitado com o alcool, que dissolve os

(¹) *Archivò Rural*, abril de 1900, p. 106-109; *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1900, n.º 37, p. 936-938.

ácidos livres, e a acidez do alcool é medida por meio d'um soluto decinormal $\frac{N}{10}$ de soda caustica, usando da phenolphtaleina como reagente indicador. O principio, pois, é o mesmo do methodo official.

A parte essencial do *oleoacidometro* CAMARA PESTANA é um tubo graduado, representado na figura junta, tendo na parte inferior dois traços: um para medir o azeite, e o outro para o alcool com que se tem de agitar aquelle.



Fig. 1

Acima dos dois traços está uma série de divisões para medida do soluto decinormal de soda com que se attinge a saturação dos ácidos livres dissolvidos pelo alcool, denunciada pela apparição da côr vermelha, que o excesso de soda dá á phenolphtaleina.

O volume de azeite é escolhido de tal fórma que cada uma das grandes divisões de soda decinormal, acima do traço que tem a designação alcool, representa 0,5 % de acido oleico.

O *modus faciendi* para os ensaios é muito simples. Deitar azeite, cuja temperatura deve ser 25° ou proxima d'isso, até o traço marcado AZEITE. Adicionar em seguida 5 gottas do soluto de phenolphtaleina, que vem na caixa que acompanha o *oleoacidometro*, e o alcool, contido em um outro frasco, até ao 2.º traço, designado ALCOOL. Juntar depois a soda decinormal até ao primeiro traço acima do que tem a marca alcool. Rolhar o *oleoacidometro*, agitar fortemente durante 10". Ir, depois, juntando o soluto alcalino até apparição da côr vermelha persistente. O numero de divisões dividido por 2 dá a acidez por 100.

Para o azeite ser admittido a consumo é preciso, segundo a actual lei portugueza, que não tenha mais de 5 % de ácidos livres e, por isso, a côr vermelha persistente deve attingir-se com menos de 10 divisões.

É, para ensaios approximados e rapidos, um apparelho commendavel.

O oleo de gergelim preto

PELO

Prof. A. J. Ferreira da Silva

I

O oleo de gergelim preto é conhecido tambem pelos nomes de *oleo de Niger*, *oleo de ram-till*, *oleo de Guizotia*.

Foi durante algum tempo importado em Portugal e analysado entre nós, pela primeira vez, no Laboratorio da Academia polytechnica d'esta cidade, em 1880, sendo remettido para esse fim pela direcção da Alfandega.

Extrahe-se dos achenios, impropriamente chamados sementes, da *Guizotia oleifera* D.C, da familia das compostas, indigena da Abyssinia e cultivada nas Indias.

O oleo é amarello, de cheiro agradavel a nozes, sabor adocicado ; congela a — 9° e é siccativo.

O oleo de gergelim preto emprega-se como oleo comestivel na India. Serve tambem para illumination, para lubrificar machinas e para a preparação dos sabões.

Importa-se nos mercados de Londres, Hamburgo, Magdeburgo e Hull.

II

O oleo de gergelim preto tratado pela mistura de volumes eguaes de acido sulfurico e azotico, cõra de pardo-amarellado, passando rapidamente a negro ; depois, decorridas algumas horas, a coloração passa pouco e pouco a ter um tom a vermelho, muito escuro. É uma reacção chromatica que nos pareceu servir para pôr na via da descoberta d'este oleo.

Observamos tambem que misturado com o dobro do seu volume de acido azotico, e agitada a mistura, o oleo se tornava cõr de café, ficando a camada do acido incolor.

Não dá massa dura pelos vapores nitrosos (ensaio da elaidina).

Eis aqui alguns constantes do oleo, segundo as determinações feitas no Laborat. Municipal de Chimica do Porto em 1898.

**Constantes physicas e chimicas do oleo de gergelim preto
(Março de 1898)**

| | Densidade a 15° | Coeficiente de dilataçãõ | Indice de HEHNER | | | Indice Reichardt- Metzler | Indice de iodo | Acidez livre | Indice de saponifica- çãõ |
|---|--------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------|
| | | | Dire- cto | WEST- KNIGHTS (2) | Medio | | | | |
| Oleo purificado pelo chloreto de sodio (1). | 0.9308 | 0.000626 | 93.8 | 90,8 | 92.4 | 2.4 | 100 | 2.3 | 202.6 |
| Oleo purific.º pelo alcool a 90º (1) | 0.9277 | 0.000554 | 94.4 | 91,9 | 93,2 | 1,4 | 102 | 1,9 | 208.2 |
| Medias relativas a estes ensaios. | 0.9292 | 0.000589 | 94,1 | 91.4 | 92,8 | 1,9 | 101 | 2,1 | 205.4 |
| Oleo simplesmente filtrado . . . | 0.9288 | 0.000533 | 93.6 | 93,6 | 93,2 | 1,2 | 101,3 | 6,4 | 204.3 |
| Acidos gordos extraidos do oleo filtrado. | 0.9192 | 0.00062 | — | — | — | — | 96,8 | — | — |

Este quadro mostra que os resultados obtidos variam alguma coisa conforme se opera sobre o oleo tal qual ou sobre o oleo depurado, e que o processo de depuração influe.

O oleo sobre que recahiram as analyses, resumidas no quadro antecedente, foi extrahido de alguns kilos de sementes, na fabrica Cortez, de Villa Nova de Gaya. Era, certamente, um producto genuino.

Os numeros encontrados, se exceptuarmos a *densidade* e o *indice* de HEHNER, affastam-se um tanto dos que estão consignados nos tratados sobre oleos.

Assim o indice de iodo nos nossos ensaios variou entre 100 e 102; no tratado de BENEDIKT-ULZER, e no recentemente publicado de LEWKOWITSCH (3), o indice é 126-134, em media 130.

O indice de saponificação é, pelo contrario, superior ao que se acha nos mesmos tratados (206,2-208, em vez de 189-192); mas aproxima-se muito dos numeros consignados no tratado de ALLEN, que são 190-209,3 (4).

(1) Segundo as instruccões do *Rapport sur les procedés à employer pour reconnaître les falsifications des huiles d'olives*, par MUNTZ, DURAND et MILLIAU, Paris, 1895, p. 15 e 116.

(2) JEAN (F.), *Chimie analytique des matières grasses*, Paris, 1892, p. 95; BENEDIKT-ULZER, *Analyse der Fette*, 4.º Aufl., Berlin, 1903, p. 188.

(3) LEWKOWITSCH (DR. J.), *Chemische Technologie und Analyse des Öle, Fette und Wachse*, 2.º Bd.; Braunschweig, 1905, p. 64 e 65; Veja-se tambem *Revue internationale des falsifications*, t. 8.º, 1895, p. 160.

(4) ALLEN (ALFRED H.) e LEFFMANN (H.), *Commercial organic analysis*, vol. II — Part I, *Fixedoils*, etc., 3.ª edition; London, 1899, p. 55 e 94.

Como é sabido, ALLEN no seu livro adopta o *equivalente de saponifica-*

Este oleo, pela elevada densidade, e por ser siccativo, está incluído no *grupo de oleo de linhaça* da classificação de ALLEN ⁽¹⁾.

Pelas propriedades organolepticas, pela elevação do indice do iodo e pelas reacções com o acido azotico e a mistura de acido azotico e sulfurico differença-se claramente do azeite.

III

As denominadas sementes de *Guizotia* são de fôrma cylindrica, algum tanto aplanadas de um lado e terminadas em ponta na extremidade; são negras e brilhantes; teem de comprimento 4 a 6 mm, de grossura 2 a 3 mm.

Contém 40 a 45% de oleo.

Ao terminar é meu dever recordar aqui o serviço valioso que me prestou o snr. Professor DR. JULIO HENRIQUES, de Coimbra, determinando a especie das sementes que me foram apresentadas sem designação.

Estudo dos methodos de investigação e doseamento dos azotitos nas aguas

POR

J. Salgado

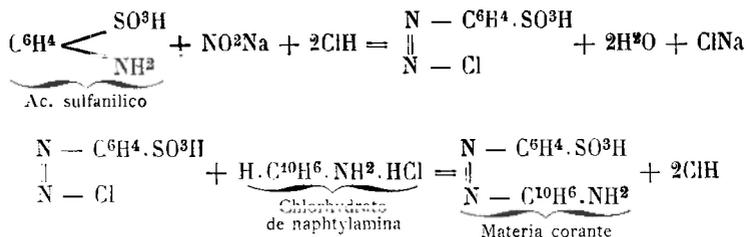
(Continuado de pag. 12)

8. *Methodo de GRIESS-ILOSWAY*, modificado por MOLINIÉ — N'este methodo aproveita-se a propriedade que teem o acido sulfanilico e um sal de naphtylamina (chlorhydrato ou sulfato), de produzirem em sol. acido em presença do acido azotoso uma materia corante diazotada.

ção; para passar d'elle para o indice do KÆTTSTORFER divide-se 56:100 pelo equivalente de saponificação. Os numeros de ALLEN são 268 — 295, que correspondem respectivamente a 209,3 — 190.

(1) ALLEN E LEFFMANN, *ob. cit.*, p. 87-102. Pode vêr-se esta classificação em FERREIRA DA SILVA, *Chimica org.*, 2.ª edição, Porto, 1900, p. 234-241.

A equação chimica, que indica essa transformação, pôde exprimir-se da seguinte fórmula:



Reagentes empregados. — O snr. MOLINIÉ, chimico analysta do Observatorio Municipal de Montsouris, emprega as seguintes soluções ⁽¹⁾: *A.* 0,5 gr. de sulfato de naphthylamina em 100 c.³ de agua; dissolver a quente, decorar pelo negro animal lavado e calcinado. — *B.* 1 gr. de acido sulfanilico em 100 c.³ de agua ⁽²⁾.

Convém conservar as duas soluções em separado, e em frascos bem rollados de vidro amarello ou escuro.

Pratica do methodo. — A 50 c³ de agua adicionar 1 c³ de cada uma das soluções *A* e *B*, acidular com uma gotta de acido chlorhydrico ou sulfurico, ou melhor 1 a 2 c³ de acido acetico a $\frac{1}{3}$ ⁽³⁾.

⁽¹⁾ «*Annales de l'Observatoire Municipal de Montsouris*», t. II, 1901, p. 90.

⁽²⁾ Na sua modificação ao primitivo methodo de GRIESS, ILOSWAY usava os solutos seguintes:

A. 0,5 gr. de acido sulfanilico em 150 c³ de acido acetico dil.; *B.* 0,1 de naphthylamina em 20 c³ de agua e 150 c³ de acido dil. — (*Chemical News*, 1894, p. 304).

⁽³⁾ Segundo os ensaios do snr. MOLINIÉ, que verificamos, a natureza e quantidade de acido empregado para obter o maximo de coloração veio contraprovar o que já tinha sido assignalado por ILOSWAY, isto é, a influencia acceleradora do acido acetico.

N'esses ensaios mostra que, empregando acidos diversos e em quantidades crescentes, os maximos de coloração obtidos, para a mesma quantidade de sol. tipo, foram as seguintes:

| | intensidade colorante |
|--|--------------------------|
| Acido acetico 2 c ³ | 10 |
| Acido chlorhydrico, 2 gottas | 5 |
| Acido sulfurico, 1 gotta. | 4 |

Se a agua contiver nitritos, observa-se uma coloração roseo-vermelha, mais ou menos intensa, que apparece com toda a nitidez, para quantidades minimas, 10 a 15 minutos depois do emprego dos reagentes.

Uma vez obtida esta coloração, é persistente, inalteravel pela luz e pelas substancias habitualmente dissolvidas na agua; convêm apenas evitar a accao do ar.

Para este fim serviamos-nos de tubos de ensaio, munidos de rolha esmerilhada, e marcados a 50 c³, como os indicados na gravura.

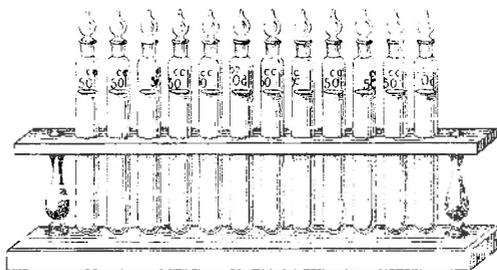


Fig. 2

Tubos de vidro graduados a 50 c³ e de rolhas esmerilhadas

Com elles operamos egualmente nos ensaios comparativos a que procedemos.

Para o doseamento compara-se a coloração obtida com uma serie de typos preparados nas mesmas condições com um soluto titulado d'um nitrito.

9. *Methodo de ERDMANN.* — Analogo ao methodo de GRIESS-ILOSWAY.—Emprega-se o acido sulfanilico, que se diazota em presença do acido azotoso e fórma com o acido 1 amino, Snaphtol, 4-6 disulfonico uma materia corante vermelha.

50 c³ da agua são adicionados de 5 c³ do sol. chlorhydrico do acido sulfanilico (2 gr. por litro) e 10 minutos depois de 0,5 gr. do acido acima citado.

Segundo ERDMANN este processo seria mais sensivel que o de GRIESS-ILOSWAY. — Os snrs. ROMYN e MOLINIÉ, que fizeram a comparação dos dois methodos, acham-n'o menos sensivel que o de GRIESS, com as modificações propostas.

O snr. MOLINIÉ conseguiu augmentar cerca de 10 vezes a sua sensibilidade, empregando em vez do acido chlorhydrico o acido acetico, sendo, ainda assim, menos sensivel que o de GRIESS, com a modificação por elle empregada.

Quadro da comparação dos métodos

| Quantidades de azoto nitroso em mgr. por litro (1) | Método de THOMSDORFF | Metaphenyléne-diamina | Aceto-phenol | RÉSORCINA FARBER e JANDRER | Método de RIEGLER | Método de ERDMANN (2) | Método de GRESLOWAY modif. por MOLINIÉ |
|--|-----------------------|---------------------------------|------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|
| 0,00007 | — | — | — | — | — | — | col. dep. de 4 h. |
| 0,00014 | — | — | — | — | — | — | » » de 1/2 h. |
| 0,00036 | — | — | — | — | col. am. da dep. de 2 1/2 h. | — | » » de 15 m. |
| 0,00072 | — | — | — | — | » » » de 2 1/2 h. | col. dep. de 2 h. | » » de 10 m. |
| 0,00140 | col. dep. de 2 1/2 h. | — | — | — | col. alteravel mudando a amarello | » » » » » | » » de 40 m. |
| 0,00360 | » » de 2 1/2 h. | — | — | — | col. nitida im- | lev. te corado | » » de 5 m. |
| 0,00720 | » » de 6 h. | — | — | — | mediata | dep. 40 m. | » » de 2 m. |
| 0,01080 | » » de 4 h. | nada dep. de 24 h. | — | — | — | col. nit. dep. 40 m. | immediata |
| 0,01800 | » » de 4 h. | lev. te am. da dep. de 2 1/2 h. | — | — | — | — | » |
| 0,03600 | » » de 1 1/2 h. | am. da dep. 2 1/2 h. | — | — | — | — | col. immediata. |
| 0,07200 | » » de 5 m. | am. da dep. 40 m. | — | — | — | — | muito nit. ; mat. corante pr. |
| 0,14400 | immediata | » » » » | levem. te corado | col. pouco int. | — | — | — |
| 0,36000 | imm. muito int. | am.º int. 40 m. | » » » » | » » » » | — | — | — |
| 0,72000 | » » » | — | coloração nitida | col. nitida | — | — | — |
| 1,44000 | — | — | » intensa | » » | — | — | — |
| 3,60000 | — | — | muito corado | » » | — | — | — |

(1) A solução typo foi preparada da seguinte forma: Dissolveram-se 0,406 gr. de nitrito de prata puro e crystallizado em agua distillada fervente; precipitou-se a prata pelo chloreto de sodio puro e diluiu-se a 1 litro. Abandonada a solução durante algum tempo, foi decantada e filtrada. 1 c³ do soluto contém 0,1 mgr. de anhydrido azoloso (N₂O₃) ou 0,0368 mgr. de azoto nitroso. Com diluições a 1/10, 1/100, 1/1000, etc., obtivemos os typos que serviram aos ensaios.

(2) Os resultados apresentados são os indicados pelo sr. MOLINIÉ, por não termos podido obter o acido—4 amino, 8 naphтол, 4-6 disulfonico.

O quadro apresentado mostra que:

1.º O *methodo* de TROMMSDORFF é insufficiente para revelar pequenas quantidades de azoto nitroso; exige porções superiores a 0,01 mgr. por litro; e assim mesmo é preciso ter presente as causas de erro devidas aos saes dissolvidos na agua (particularmente os saes de ferro) e á acção da luz.

2.º O *chlorhydrato de metaphenylenediamina* é um reagente que só tem applicação para aguas bastante carregadas, cerca de 0,1 mgr. por litro.

3.º O *do acetophenol* não é applicavel para quantidades inferiores a 1 mgr. por litro; alem d'isso tem o inconveniente de exigir a evaporação de agua.

4.º O *methodo de RIEGLER*, embora mais sensivel que os anteriores, tem o grande inconveniente da facil alterabilidade dos reagentes e da mudança de cor que rapidamente soffrem as soluções, quando contém pequenas quantidades.

5.º Os *methodos de DENIGÈS, SCHUYTEN, etc.*, além de serem menos sensiveis, apresentam os inconvenientes da alterabilidade, e de exigirem ebullições e grandes quantidades de reagentes etc., não satisfazem tão completamente.

6.º O *methodo de GRIESS-ILOSWAY*, modificado por MOLINIÉ é o mais sensivel e o que convém melhor para fracas proporções de azoto nitroso — 0,001 mgr. por litro ⁽¹⁾.

Sendo este o mais sensivel, resta verificar se todas as condições são favoraveis ao seu emprego.

Como já dissemos na pratica do *methodo*, a luz e a natureza ou quantidade dos saes dissolvidos habitualmente nas aguas, não teem influencia sobre a formação da materia corante.

Na analyse das aguas de esgoto, em que é preciso fazer uma collagem ou purificação, os reagentes para esse fim empregados são sem acção, e até alguns são energicos acceleradores, como o alumen e o phosphato de sodio.

Por este facto, no caso de se pretender dosear o azoto nitroso n'essas aguas, prepara-se uma gamma typo especial,

(1) Chegamos a obter coloração rosea nitida ao fim de 24 horas com 0,000007 mgr. de azoto nitroso por litro.

adicionando a 50c.³ do soluto typo de nitrito, 1 c.³ de alumen a 10/100 e 1 c.³ de phosphato de sodio a 2/100, agitando e filtrando.

Sobre o liquido filtrado faz-se a addição do reagente pelo modo ordinario.

A agua de esgoto tratada do mesmo modo é comparada á gamma typo.

Do que fica exposto podemos tirar a seguinte

Conclusão

O *methodo de GRIESS-SLOVAY*, modificado por MOLINIÉ, é um processo seguro e rapido de determinar os azotitos nas aguas contendo pequenas percentagens, não só pela sua extrema sensibilidade, como pela pequena quantidade de reagentes e material que exige.

Sulfitos e metasulfitos e o seu emprego na sulfuração dos vinhos

I

Os saes derivados do acido sulfuroso formam-se, como é sabido, quando se faz passar o gaz sulfuroso sobre a agua tendo em solução ou suspensão uma base ou um carbonato; ou ainda quando se trata um soluto de um sal metallico por um sulfito alcalino.

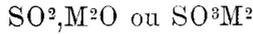
Se o anhydrido sulfuroso, que é bibasico, fica saturado, obtem-se um *sulfito neutro*; se o não é completamente, fórma-se um *bisulfito* ou *sulfito acido*.

Os bisulfitos são facilmente soluveis na agua, e assim tambem os são os sulfitos neutros alcalinos; a maior parte dos outros são pouco ou nada soluveis.

Mas além dos sulfitos neutros e dos bisulfitos, ha ainda os saes denominados *metasulfitos*, *metabisulfitos*, *anhydrosulfitos*, *pyrosulfitos*, ou *bisulfitos anhydros*, tão diversos dos bisulfitos, como os pyrophosphatos o são dos phosphatos.

Designando por M um metal alcalino monovalente, na quantidade representada pelo seu peso atomico, os *sulfitos neu-*

tros são representados por qualquer das duas formulas, dualística e unitaria;

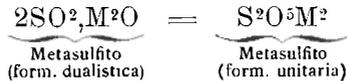


e derivam do acido sulfuroso $\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^3\text{H}^2$ pela substituição de todo o hydrogenio pelo metal.

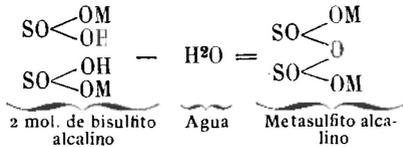
Os *bisulfitos* são:



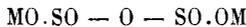
Os *metasulfitos* differem dos anteriores em terem menos uma molecula d'agua:



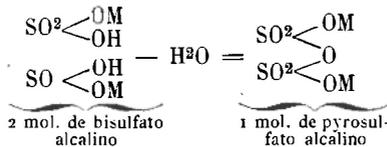
Os metasulfitos correspondem á soldadura de 2 mol. de bisulfito, com eliminação de agua:



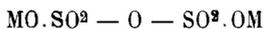
isto é:



como os pyrosulfatos derivam de 2 moleculas de bisulfato:



isto é:



e devem considerar-se derivados do *acido metasulfuroso* ou *pyrosulfuroso* $\text{S}^2\text{O}^5\text{H}^2$, que ainda se não pôde isolar.

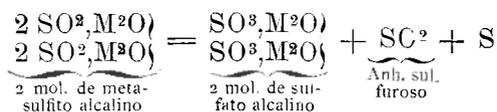
Differem, não só na sua composição, como na fórma crys-

talina, como na estabilidade, como ainda nos productos de sua decomposição pela acção do calor, os *metasulfitos* dos *bisulfitos*.

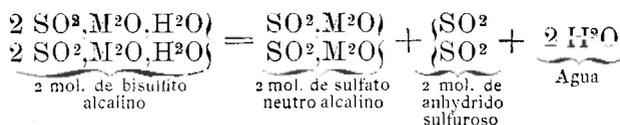
O bisulfito de potassio SO^4KH , por ex., crystalisa dos seus solutos sobre saturados em prismas rhomboidaes rectos. O metasulfito $\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2$ apresenta-se em crystaes rhomboidaes obliquos.

Os metasulfitos são muito mais estaveis que os bisulfitos, não perdendo anhydrido sulfuroso mesmo a 150° . Os bisulfitos perdem facilmente anhydrido sulfuroso, mesmo á temperatura ordinaria, quando expostos ao ar.

Os metasulfitos, calcinados ao rubro sombrio em atmosphaera não oxydante de azoto, deixam um residuo de sulfato, anhydrido sulfuroso e enxofre, conforme a equação :

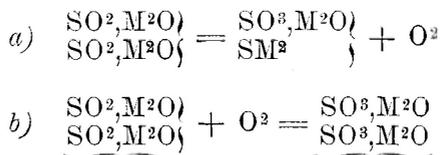


Os bisulfitos, nas mesmas condições, transformam-se em sulfatos neutros:

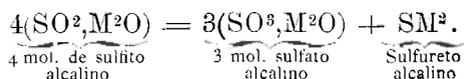


libertando-se, por isso, n'esta reacção o dobro do anhydrido sulfuroso do que com os metasulfitos.

Os sulfitos neutros, a seu turno, calcinados em atmosphaera não oxydante de azoto, dão um residuo de sulfato e sulfureto de potassio:



ou, em resumo :



Tomando como typo d'estes saes os de potassio, eis o modo como elles se obtem:

O *metassulfito de potassio* produz-se fazendo passar por um soluto saturado de carbonato de potassio, aquecido a 100°, o gaz sulfuroso, até á saturação, e seccando a 120° o sal que se separa por crystallisação. Foi por este modo obtido por MUSPRATT e MARIGNAC (1), que lhe chamaram *bisulfito anhydro de potassio*.

O *bisulfito de potassio* obtem-se pela acção do gaz sulfuroso sobre o soluto diluido de sulfito neutro; ou por crystallisação, ou por precipitação, por meio do alcool a frio, de um soluto de carbonato de potassio saturado de gaz sulfuroso.

Este bisulfito, em solução, transforma-se pouco a pouco em metassulfito, com eliminação de agua, e desprendimento de + 2,6Cal. (BERTHELOT).

Emfim o *bisulfito neutro de potassio* obtem-se juntando a um soluto de bisulfito ou metassulfito de potassio uma quantidade de carbonato de potassio egual á que serviu para a preparação d'aquelle sal.

Os principaes sulfitos, bisulfitos e metassulfitos são:

| | |
|---|--|
| O sulfito neutro de potassio crystallizado. | $\text{SO}^3\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ |
| » » » secco não crystallizado | SO^3K^2 |
| O bisulfito de potassio | SO^3KH |
| O metassulfito de potassio | $\text{S}^2\text{O}^5\text{K}^2$ |
| O sulfito neutro de sodio crystallizado. | $\text{SO}^3\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ |
| » » » anhydro, não crystallizado | SO^3Na^2 |
| O bisulfito de sodio não crystallizado | SO^3NaH |
| » » » crystallizado | $\text{SO}^3\text{NaH} + 7\text{H}^2\text{O}$ |
| O metassulfito de sodio | $\text{S}^2\text{O}^5\text{Na}^2$ |
| O sulfito de calcio | SO^3Ca |
| O sulfito de magnesio | $\text{SO}^3\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$ |
| O sulfito de zinco. | $(\text{SO}^3)^2\text{Zn}$ |
| O sulfito de bismutho. | |

O commercio fornece ainda — o *bisulfito de calcio liquido* e o *bisulfito de sodio liquido*, solutos aquosos d'estes bisulfitos, que são cotados conforme a sua concentração em grãos Baumé, da qual se infere a percentagem em bisulfito. A concentração a 20°B. é a mais empregada.

(1) Eis como MARIGNAC se exprime a respeito dos dois saes: *J'ai obtenu tantôt l'un, tantôt l'autre de ces composés, sans pouvoir préciser les conditions qui déterminent leur formation*. (MARIGNAC, *Œuvres complètes*, par ADOR, t. 1, p. 508).

Na pratica, admite-se que, com productos sufficientemente puros, se obtem approximadamente 10 gr. de anhydrido sulfuroso com:

- 20 gr. de metasulfito de potassio, bisulfito de potassio, sulfito de calcio e sulfito neutro de sodio secco;
- 25 gr. de sulfito neutro de potassio não crystalisado;
- 30 gr. de sulfito neutro de potassio crystalisado;
- 46 gr. de bisulfito de sodio crystalisado;
- 40 gr. de sulfito de sodio crystalisado.

Estas são as proporções, digamos assim, theoreticas, de rendimento em anhydrido sulfuroso.

Mas quem tiver de empregar estes productos no tratamento dos vinhos deve mandar proceder á sua analyse: 1.º para saber se são sufficientemente puros; 2.º para conhecer a *quantidade real de anhydrido sulfuroso* que elles fornecem realmente.

A verdade é que se encontram por vezes no commercio productos que não correspondem ao seu fim.

Aqui consignamos os resultados das analyses feitas no Laboratorio Municipal do Porto em 5 amostras de sulfitos diversos, á venda n'esta cidade:

| N.º | Origem, marca e designação | Anhydrido sulfuroso SO ₂ , doseado pelo iodo ‰ | Metasulfito de potassio correspondente ‰ |
|-----|---|---|--|
| I | Francésa. Marca P.: Bisulfito de potassio | 54,30 | 94,16 |
| II | Francésa. Marca P': Bisulfito de sodio (1) | 53,92 | 93,50 |
| III | Allema. Marca B.: Metabisulfito de potassio. | 49,22 | 85,35 |
| IV | Allema. Marca M.: Sulfito de potassio. | 0,22 | 0,38 |
| V | Francésa. Marca P.: Bisulfito de cal liquido | 5,96 | |

(Continua)

A. J. FERREIRA DA SILVA.

(1) Era vendido como bisulfito de soda; mas em realidade era o sal de potassio, como verificamos pela analyse.

Um novo aparelho destinado á fixação de ratos

No decurso das suas experiencias, tendentes a verificar a hypothese da sero-predisposição, thema da dissertação inaugural defendida pelo snr. dr. NOGUEIRA GONÇALVES, na Escola Medico-Cirurgica do Porto em

10 de janeiro de 1905 (1), foi o auctor levado a trabalhar com ratos, animaes immunes para a diphtheria, afim de procurar crear-lhes um estado de receptividade a esta infecção, mediante a injeção de sôro sanguineo de caviás, animaes receptiveis ao bacillo diphtherico.

Verificando as difficuldades technicas inherentes á experimentação em ratos, segundo as regras até hoje aconselhadas, imaginou um aparelho que lhe permittisse com simplicidade, commo-didade e inocuidade trabalhar com tão perigoso roedor.



Fig. 3

Caixa de fixação para ratos (conjuncto)

Conseguiu-o, com a descoberta do aparelho, cuja descrição summaria vamos dar.

É uma caixa metallica munida d'uma abertura lateral *A*, (fig. 4) com porta de correr e fechada superiormente por uma serie de fios metallicos *G* deslocaveis; no interior da caixa existe uma placa *Pl*, movendo-se em duas corrediças *C*, parallelamente

(1) NOGUEIRA GONÇALVES (ALBERTO) — *Hypothese da sôro-predisposição* (Breve documentação experimental). Experiencias realizadas no Laboratorio Nobre da Escola medico-cirurgica. Porto, 1905.

às faces superior e inferior, fixavel em qualquer altura por meio de dois parafusos de pressão *P*.

Para se servir do aparelho leva-se a placa até ao fundo da caixa, introduz-se o rato por *A* e voltando a caixa baixa-se a placa sobre o rato, espalmando-o com a pressão sufficiente sobre as grades *G*; fixada a placa põe-se a caixa na sua posição natural prendendo então muito commodamente o rato aos 4 ganchos dos extremos da caixa. Fixo o rato folga-se um pouco a placa e procede-se ás experiencias para o que se põe a descoberto o local sobre que se deseja trabalhar retirando os fios metallicos precisos.

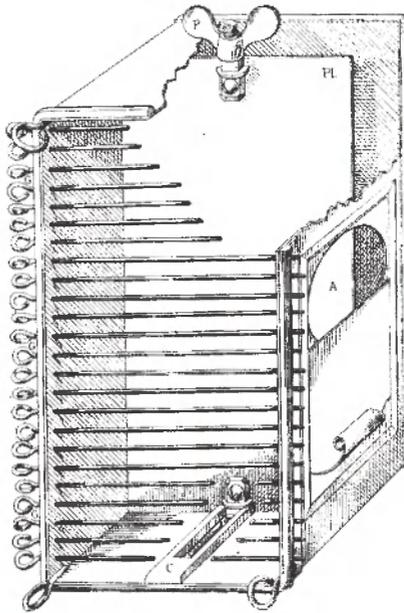


Fig 4

Caixa de fixação para ratos (interior)

A figura 3, aparelho armado para experiencia, e a figura 4, côrte eschematico do mesmo, permitem fazer ideia do aparelho que se presta a trabalhar com o rato na posição ventral ou dorsal.

Este aparelho, a cujo perfeito funcionamento assistimos muitas vezes, preenche uma lacuna de instrumental sempre que se pretendam fazer inoculações em ratos.

A. A.

Bibliographia

MASTBAUM (DR. HUGO)—**Ceras portuguezas**; 1 op. in-8.º, de 27 p.; Lisboa, 1905.

As ceras, como outros productos naturaes, não teem a

mesma composição em toda a parte. Assim, por exemplo, os índices de acidez, de saponificação e etherificação das ceras europeias são mais elevados que os das nossas, de sorte que estas poderiam parecer falsificadas, não o sendo.

Para decidir acertadamente questões relativas á genuidade das ceras portuguezas, era necessario estudar e analysar, primeiro que tudo, ceras authenticas, e de origem garantida, produzidas em Portugal.

As normas de apreciação das ceras de uma certa procedencia não podem, sem reservas, ser applicadas aos productos de outra origem.

O estudo chimico das ceras portuguezas estava por fazer. Preencheu esta lacuna o auctor.

Operou sobre 17 amostras das procedencias seguintes :

1 de Traz-os-montes (n.º 10, Carrazeda d'Anciães); 3 do Minho (n.ºs 6, 11, 12, de Barcellos e Guimarães); 4 do Douro (n.ºs 7, 8, 15 e 16, do Porto e Anadia); 5 da Beira Alta (n.ºs 1 a 5, do Carregal do Sal); 1 da Beira Baixa (n.º 9, de Castello-Branco); 1 da Extremadura (n.º 17, de Villa Franca de Xira); 1 do Alentejo, (n.º 13, de Serpa); 1 dos Açores, (n.º 14, da Ilha de S. Jorge).

Eis aqui as constantes physicas e chimicas de ceras portuguezas, em confronto com as de ceresina branca, ceresina amarella, acido estearico e cera do Japão, que se empregam para a adulteração da cera.

Constantes das ceras portuguezas (MASTBAUM)

| | CERAS PORTUGUEZAS | | | Ceresina branca | Ceresina amarella | Acido es- tearico | Cera do Japão |
|--------------------------------|-------------------|--------|-------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| | Minimo | Maximo | Media | | | | |
| Densidade $^{100/}_{15}$ | 812,6 | 819,1 | 815,2 | 764,2 | 777,7 | 829,6 | 873,9 |
| Ponto de fusão..... | 64 | 65,5 | 64,5 | 64,5 | 74 | 58,5 | 52 |
| Ponto de solidificação.... | 61,9 | 63,4 | 62,8 | 59,1 | 71,4 | 56,8 | 45,6 |
| Indice de acidez..... | 16,71 | 20,53 | 18,35 | 0,57 | 0,44 | 197 | 20,66 |
| Indice de saponificação.... | 88,54 | 95,91 | 91,28 | — | — | 198,4 | 217,7 |
| Indice de etherificação.... | 70,49 | 77,78 | 72,85 | — | — | — | 197,04 |
| Indice de relação..... | 3,61 | 4,30 | 3,96 | — | — | — | 9,54 |
| Indice de iodo..... | 6,7 | 14,0 | 10,1 | — | — | — | 11,4 |
| Indice de Buchner..... | 1,1 | 3,7 | 2,05 | — | — | — | 11,4 |

O *índice de acidez* representa o numero de miligr. de potassa caustica precisos para saturar a acidez livre de 1 gr. de cera.

O *índice de saponificação* representa a totalidade dos acidos, expressa em miligr. de potassa, de 1 gr. de cera.

O *índice de etherificação* é a differença entre o índice de saponificação e o de acidez.

O que o auctor chama *índice de relação* é a relação entre os acidos combinados e os acidos livres (índice de etherificação : índice de acidez).

O *índice de BUCHNER* é o numero de c.³ de potassa $\frac{N}{10}$ necessaria para saturar os acidos, soluveis no alcool a 80°C, de 5 gr. de cera.

A primeira parte do opusculo é estatística, e dá ideia da importancia da producção de cera em Portugal.

Na ultima o auctor mostra que se devia procurar entre nós antes resolver o problema da producção da cultura intensiva da cera, de que o de produzir muito mel.

É digna de leitura e d'estudo esta monographia. (D'O *Apicultor* t. I, n.^{os} 4, 5 e 6; e *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1903, p. 647-652).

WAUTERS (G.) — Recherche des huiles de coton et de sésame dans les matières grasses; — Bruxelles, 1899, 1 op. de 15 p. — O auctor, que é secretario geral da Sociedade chimica da Belgica, estudou as reacções para definir a fraude dos azeites com o oleo de algodão e o de gergelim.

A reacção de HALPHEN deve ser preferida á de BECCHI para investigar o oleo de algodão no azeite e outras materias gordas; é essa a reacção adoptada officialmente em Portugal. Diz o snr. WAUTERS que ella é muito sensivel, porque permite descobrir $\frac{1}{4}$ % de oleo de algodão nas misturas. A reacção adquire maior sensibilidade e nitidez quando se descora a quente a materia gorda pelo negro animal lavado.

Descorando pelo negro animal as gorduras, como a manteiga e a margarina, e os oleos adicionados de oleo de gergelim, não é eliminado o principio activo do gergelim, denun-

ciado pela reacção usual de BAUDOIN, ou da de VILLAVECCHIA e FABRIS.

CARRACIDO (D. JOSÉ R.) — **Nuevo aspecto de la Quimica farmaceutica** — «Conferencia pronunciada en la Asamblea de farmaceuticos de Zaragoza el dia 11 de Octubre de 1904, publicada por el *Monitor de la Farmacia y de la Terapeutica*, Madrid, 1904».

N'esta notavel conferencia o auctor, illustre professor de chimica biologica na Faculdade de Pharmacia de Madrid, revela mais uma vez, a par d'uma originalidade muito notavel e caracteristica da sua pujante individualidade scientifica, todo o primor da sua linguagem e encanto da sua exposiçãõ.

Por que o assumpto é dos de molde a interessar profundamente os nossos leitores, mórmente medicos e pharmaceuticos, e possivelmente a despertar discussões ou alvitres, folgariamos em fazer larga copia d'essa interessante conferencia. Como porém ella já foi publicada na integra pela *Gazeta de Pharmacia* de Lisboa (N.º 10, Fevereiro de 1905) limitamo-nos a dar d'ella uma idêa summaria.

Depois d'um preambulo em que declara «ser tão grande a transcendencia do thema escolhido para a sua dissertaçãõ que arrasta uma verdadeira revoluçãõ no exercicio da pharmacia», entra no amago do assumpto e, exemplificando com a evoluçãõ que soffreu a chimica metallurgica, diz que a chimica pharmaceutica, exceptuando a minuciosidade com que se estudam os corpos usados como medicamentos e a breve noticia sobre o seu modo d'acção, é idêntica á chimica geral, e, por tal forma, que as differenças que hoje existem entre chimica applicada á pharmacia e chimica pura são mêramente *quantitativas*, mas não *qualitativas*.

Para que se dê a transformaçãõ da chimica pharmaceutica em sciencia autonoma e especializada, é necessario aproveitar a materia viva, reagente substancialmente pharmaceutico e d'uma sensibilidade muito notavel, nas multiplas applicações a que se presta a extensa escala dos seres, desde os unicellulares até ao organismo humano.

Os medicamentos, na intimidade das cellulas, actuam como

agentes chimicos modificadores do curso das incessantes transformações da materia viva, e a maneira como esta responde á acção chimica dos corpos com que se põe em contacto deve constituir a especialidade dos conhecimentos pharmaceuticos.

Em brilhante e rapida exposição refere-se á importancia d'esse reagente vivo, á sua exquisita e maravilhosa sensibilidade para alguns metaes, á sua propriedade de distinguir certas isomerias opticas, á descoberta de determinadas isomerias, como possivelmente a das substancias proteicas, pela subtilissima reacção das *precipitinas* organicas, ás acções differentes que o organismo soffre sob a influencia de corpos como os calomelanos, precipitado branco e chloreto mercurico sublimado, fundamentalmente identicos, e á curiosa proporcionalidade existente entre os effeitos toxicos d'um lado e os pesos atomicos e valencias do outro.

Estes ultimos factos levam-o a suppôr que o processo biochimico será, mais tarde, base d'um methodo de determinação da grandeza molecular, comparavel aos que, baseados na densidade de vapor, grau cryoscopico e ebullicoscopico, calores especificos, valores de tensão superficial, etc, etc, servem hoje a medir a magnitude da molecula.

Depois de mostrar a necessidade de incluir nos programas de Pharmacia o estudo da *toxicologia* que em Hespanha é incluída no curso medico na cadeira de medicina legal, como sciencia de experimentação biologica e de applicação judiciaria, termina por mostrar a revolução que o novo aspecto da chimica pharmaceutica, tendo como base de ensaio a materia viva, traria ao exercicio profissional.

O pharmaceutico deixaria de ter o papel subalterno e secundario que hoje possui, e a sua intervenção pessoal, que actualmente não vae muito além do *quod sufficiat* das substancias inertes ou indifferentes e do *secundum artem* da maneira d'operar, seria elevada até á elaboração completa da formula therapeutica, desde que o medico lhe indicasse «qual a indicação therapeutica que se propõe conseguir, o agente ou agentes com que deseja obtel-a e as condições a que aquella se refere».

Baseado na necessidade de especialisação, no facto do minucioso conhecimento que o pharmaceutico terá do medica-

mento e da sua acção biologica, e na acceitação de numerosas especialidades que constituem productos de exclusiva elaboração pharmaceutica, julga que o pharmaceutico, armado dos conhecimentos de *pharmacodynamia*, que entra nos Estados-Unidos no programma do ensino da pharmacia, servirá para alguma coisa mais do que para misturar em almofariz as substancias formuladas no *récipe* e que deve tomar para si o encargo da pesada e ingrata tarefa da arte de receitar, da qual o medico se póde libertar sem a mais leve quebra das suas funcções profissionais.

MUELLER (BARÃO FERD. VON). — **Diccionario de plantas uteis.** — Traduzido e annotado no que se refere a Portugal, pelo DR. JULIO A. HENRIQUES — Edição da *Gazeta das Aldeias*; 1905; 1 vol. in-8.º de xv, 317 p. — Eis aqui um bom livro, que tem por si a garantia do auctor e traductor. Sem ser da indole dos estudos d'esta revista, não podemos deixar de o indicar aos estudiosos como livro digno de consulta. A parte material é primorosa.

Revista dos jornaes

HENRY (LOUIS) — **As leis dos pesos em chimica e a theoria atomica.** — O illustre chimico belga, professor da Universidade de Louvain, o sr. HENRY, occupa-se n'esta nota do mesmo thema que CANNIZZARO, e está com elle em intimo accordo. A connexidade que OSTWALD estabelece entre a legislação ponderal em chimica e a theoria atomica não é verdadeira. As leis dos pesos em chimica são expressão de factos de ordem experimental, e *independentes* de toda a hypothese ou theoria. A legislação ponderal e a theoria atomica são duas partes importantes da chimica geral; estão estreitamente unidas; mas são profundamente distinctas sob o ponto de vista philosophico. As novas concepções dynamicas de OSTWALD são, senão difficeis, menos faceis de comprehender que a antiga doutrina; antes de a substituirem devem não só affirmar a sua fecundidade (não ha theoria absolutamente esteril), mas fecundidade maior do que a da theoria

ria atomica. E esta uma rasão de bom senso, cuja voz deve ser ouvida no dominio das sciencias e em todos os demais. (Do *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 1904, p. 975-983).

CANNIZZARO. — As leis stöchiometricas em chimica e a theoria atomica. — Na conferencia *Faraday*, que anno passado foi feita em 18 de Abril pelo prof. OSTWALD, perante a sociedade real de Londres (1), acha-se o seguinte trecho :

«É possível deduzir as leis fundamentaes da stöchiometria, (2) isto é, as leis das proporções definidas, das proporções multiplas e dos numeros proporcionaes dos principios da dinamica. Até hoje só tinha sido possível deduzir estas leis sob a base da theoria atomica. Em consequencia d'isso, a dinamica chimica tornou superflua para este fim a theoria atomica, e assentou a theoria das leis stöchiometricas sobre um fundamento mais seguro do que a fornecida por uma mera hypothese».

O professor CANNIZZARO, um dos mais valentes propugnadores e organisadores da actual theoria atomica, levanta estas phrases que lhe parecem menos exactas. As leis stöchiometricas não se deduzem da theoria atomica ; foram, sim, deduzidas e demonstradas pela experiencia, independentemente da hypothese ou theoria molecular e atomica, que serviu e serve unicamente a explica-las, ou reuni-las n'um corpo de doutrina. A hypothese atomica apressou por vezes a descoberta de alguma das leis por meio da experiencia ; mas só esta é que as demonstrou ; só esta é a verdadeira base sobre a qual ellas são fundadas.

O mesmo professor faz ainda sentir que entre as leis stöchiometricas, que OSTWALD pretende deduzir da dinamica, não está comprehendida a lei dos volumes, a mais importante de todas, e da qual as outras podem derivar-se, como o proprio OSTWALD faz nos seus elementos de chimica (3).

(1) A traducção da conferencia *in-extenso* appareceu no n.º 7, do t. II, de 1904, do *Journal de chimie et physique*, de GUYE, p. 306-402. O titulo d'ella é — *Elementos e combinações*. (Nota da R.).

(2) FERREIRA DA SILVA, *Chimica mineral*, 3.ª edição, p. 31 a 41 (Nota da R.).

(3) OSTWALD, *Éléments de chimie inorganique, traduction française*, Paris, 1904, p. 166-167.

Para julgar da capacidade e utilidade scientifica das novas ideias de OSTWALD é indispensavel que elle nos mostre um artificio para deduzir da dynamica a lei dos volumes gazosos. (*Rendiconti della società chimica de Roma*, n.º 14, anno II, 1904, p. 128 a 131; annexos á *Gazz. Chim. Ital.*, 1904, parte II, fasc. II).

JACOBSEN (JULES). — **Um novo frasco para a determinação de peso especifico de pequenas quantidades de corpos solidos.** — Este pycnometro permite operar a determinação da densidade com 0,1 gr. a 0,5 gr. de substancia. (*Bull. de la Soc. chim. de Belg.*, t. 18, 1904, p. 198-200).

KONINCK (L. DE). — **O iodo perfeitamente puro.** — O iodo perfeitamente puro para a preparação dos solutos graduados prepara-se, segundo KONINCK, aquecendo em retorta uma mistura secca de iodeto de potassio e bichromato de potassio na proporção de 1,5 a 2 partes de bichromato para 1 parte de iodeto, e recolhendo os vapores de iodo em uma allonga: $6IK + 5Cr^2O \cdot K^2 = 8CrO^4K^2 + Cr^2O^3 + 3I^2$. (*Bull de l'Association belge des chimistes*, t. 17, 1903, p. 15 a 32 e 157 a 165).

LENORMAND. — **Sobre o papel de filtro nas aguas destinadas á analyse.** — Como o papel de filtro cede a uma agua potavel quantidades de materias organicas não para despresar, aconselha o auctor a que na determinação da materia organica d'uma agua não se filtre esta; mas se deixe limpar pelo repouso, tirando a que fôr precisa para a nalyse por meio d'uma pipeta. (*Schw. Woch. f. Chim. u. Pharm.*, 1904, p. 64; e *Zeit. f. anal. e Chem.*, t. 44, 1905, p. 117-118).

BESANA (Prof. CARLO). — **Acidez e ranço das manteigas.** — O professor BESANA, director da «R. staz. sperimentale de caseificio de Lodi», n'uma memoria sobre a rancidez e a conservação da manteiga, faz notar aquillo que n'esta revista já dissemos a respeito do azeite (p. 70): acidez e ranço não são a mesma coisa. Citando em confirmação do seu modo de vêr o do Dr. SCHWEISINGER e d'outros chimicos, o snr. BESANA menciona o facto de uma manteiga, encerrada ha 5 mezes n'uma caixa de lata, estar

tão rançosa que não podia usar-se para comida; não obstante a sua acidez não passava de 0,79 ‰ expressa em acido oleico. Uma manteiga com quasi o dobro de acidez era comestivel e não tinha mau sabor. De sorte que a peor manteiga, a mais rançosa, que ninguem poderia comer, era a menos acida. Os caracteres organolepticos, no rançar de manteigas, não correm parallelamente ao caracter chimico da formação dos acidos. O phenomeno do ranço é muito complexo, e o conhecimento intimo d'elle não é ainda assaz conhecido. (*Le staz. sperim. agrarie ital.*, t. XXI, 1891, p. 458).

WINDISCH e ROETTGEN.—**Sobre as modificações na composição dos vinhos pela clarificação pela colla de peixe, gelatina, albumina e barro d'Hespanha.**— Este estudo, publicado muito recentemente, tem relação estreita com o artigo do ultimo numero d'esta *Revista* (p. 80) sobre os barros de Hespanha. As conclusões dos auctores concordam inteiramente com as nossas: «nem todos os barros de Hespanha fornecidos pelo commercio são bons; ha-os que tem fortes doses de carbonato de calcio, e esses não devem ser empregados para limpar o vinho».

Os auctores concluem das suas experiencias e d'outras anteriores que a composição chimica do vinho é pouco modificada pela clarificação; isto é principalmente verdade para os meios mais usuaes de clarificação — a colla de peixe e a gelatina. O tanino, com estes clarificantes, é apenas um pouco diminuido; isto tambem acontece com o emprego do barro hespanhol; de sorte que parece não ser inteiramente exacto que este ultimo não destanise qualquer coisa o vinho. Este facto deve ter-se em linha de conta para apreciar a falsificação dos vinhos communs com os vinhos de assucar, em que um dos criterios é a diminuição da cifra do tanino (1). O tanino baixou, com um dos vinhos ensaiados, de 0,022 a 0,017 ‰ com o emprego de claras d'ovos e a 0,012 com o uso de 300 gr. de barro d'Hespanha por hectolitro.

(1) *Trabalhos da commissão de estudo e unificação dos methodos de analyse dos vinhos, azeites e vinagres*, approvados por Portaria de 31 d'agosto de 1901, p. 53, base xv.

O artigo termina por uma resenha historica dos trabalhos effectuados sobre o assumpto. (*Zeits f. Unters des Nahr. u. Genussmittel*, t. 9, 1905 (1-2-905), p. 129-133).

Variedades

Congresso de leitaria, olivicultura e industria do azeite. — No proximo mez de abril realisa-se em Lisboa, este congresso de lacticinios e azeites, promovido pela Real Associação Central de Agricultura Portuguesa, com a cooperação da Sociedade de Sciencias agronomicas de Lisboa e da Sociedade portugueza de Medicina Veterinaria.

O congresso consta de duas partes: uma relativa ao leite, e a outra ao azeite; havendo 14 theses no 1.º grupo e 15 no 2.º.

Entre estes notamos:

NA I PARTE — 5.ª Industria da venda de leite em natureza; material e processos de conservação do leite; relator o sr. DR. HUGO MASTBAUM.

14.ª Alterações e falsificações do leite, da manteiga e do queijo; fiscalisação contra as fraudes; relator o sr. A. A. BAPTISTA RAMIRES.

NA II PARTE — 9.ª Conservação e alterações do azeite; relator o sr. JOSÉ JOAQUIM DOS SANTOS.

15.ª Falsificações do azeite; fiscalisação contra as fraudes; — relator A. J. FERREIRA DA SILVA. (*Portugal agricola*, vol. xv, 1904, p. 206; e vol. xvi, 1905, p. 71).

A cifra dos ethers nas aguardentes de vinhos e as decisões dos tribunaes inglezes. — De ha tempos a esta parte tem sido condemnadas algumas aguardentes de vinho (*brandy* ou *spirit of the grape*) por deficiencia de ethers.

Ao que parece, os chimicos ingleses consideram como falsificados por lotação com alcooes industriaes todas as aguardentes que contiverem menos de 80 gr. d'ethers por hectolitro, e calculam pelo que falta para esta cifra a quantidade de alcool industrial addicionado.

O ser. GULLON, director de estação viticola de Cognac, procedendo á analyse de amostras de aguardente de vinho authenticas de 1904, encontrou sobre 8, escolhidas ao acaso, duas contendo respectivamente 68 e 75 gr. de ethers por hoxtolitro.

Antes do sr. GULLON, já o sr. DR. MASTBAUM, que trabalhou em Lisboa no antigo Laboratorio dos vinhos e azeite, sobre 29 amostras de aguardente d'origem garantida encontrou 5 com uma cifra de ethers inferior a 80 (1).

Tanto este chimico, como os que se reuniram no ultimo congresso internacional de chimica applicada em Berlim, em 1903, concordaram em

(1) Vejam-se os *Documentos scientificos da Commissão technica dos methodos chimicos-analyticos*, Fasciculo I, Coimbra, 1904 (ultimamente publicados), p. 31.

que não ha logar para fixar os limites inferiores ou minimos de impurezas, para definir a procedencia de aguardentes (2).

Segundo o sr. GUILLON, é importante conhecer de um modo preciso ás variações de percentagem em etheres, consoante os annos, as cepas, etc.

O novo regimen d'estudos pharmaceuticos na Allemanha. — Segundo a reorganisação de 18 de maio, 15 de setembro e 1 d'outubro de 1904 os estudos pharmaceuticos na Allemanha comprehendem as seguintes classes :

I. **PREPARATORIA** (preliminar) abrange os grupos de litteratura classica, de sciencias, lingua latina e linguas vivas.

II. **ESTADIO** (exercicio) comprehende dois graus separados pelo *exame de validação*: *aprendisagem* (Lehrzeit) e *adjuvato* (Gehilfenzeit).

a) *Aprensisagem*. — Dura tres annos, ou dois para os classificados do curso secundario, em pharmacias, sendo obrigados os praticantes a apresentar um *herbario* de plantas colhidas por elles proprios e um *diario* circunstanciado de todas as operações e manipulações pharmaceuticas executadas, com as razões justificativas dos processos empregados, theoria chimica, etc. Um e outro d'estes documentos são authenticados pelo pharmaceutico e homologados pelas authoridades sanitarias.

b) *Exame de validação d'exercicio*. — E' feito ante um jury de 3 membros titulares e um supplente, nomeados por tres annos, sob a presidencia d'um funcionario medico superior e assistencia de dois pharmaceuticos, quatro vezes por anno (despezas 24 marcos) e comprehende: *provas escriptas* (composição em 6 horas d'um assumpto tirado á sorte) de chimica, physica, botanica e materia medica; *provas praticas*, sob a vigilancia d'um dos membros do jury, (3 prescripções magistraes, 3 medicamentos officinaes, 2 ensaios de medicamentos); *provas oraes* (reconhecimento de plantas medicinaes seccas ou frescas, determinação de drogas naturaes e chemicas de que hão-de indicar a origem, propriedades, verificação de pureza, etc.) interrogatorio sobre legislação e sciencias pharmaceuticas.

Para os candidatos addiados o jury fixará d'entre 3 a 20 mezes a continuação da aprendisagem; depois de 2 addiamentos os candidatos não podem voltar a apresentar-se.

c) *Adjuvato*. — E' d'um anno em uma officina pharmaceutica.

III. **ESTUDOS UNIVERSITARIOS** — São obrigados os candidatos a *quatro semestres* em uma das Universidades do imperio ou em escolas superiores especiaes (Stuttgart, Karlsruhe, Darmstadt, Braunschweig) para participar aos trabalhos praticos de chimica analytica, pharmaceutica e toxicologica, de micrographia e microbiologia.

IV. **EXAME FINAL** (exame de pharmacia) — O candidato habilitado requer este exame, documentando o seu requerimento com todos os diplomas e certificados das phases I, II e III, paga a somma de 140 marcos, e sujeita-se a um exame feito em qualquer das universidades ou escolas especiaes, pe-

(2) *Documentos*, citados, p. 35-40.

rante um jury de cinco membros (4 prof. — de botanica, chimica, pharmacia e physica — e um pharmaceutico, ou 3 prof. e 2 pharmaceuticos, visto o de chimica poder ser substituido por o de pharmacia); o presidente e vice-presidente são nomeados pela auctoridade d'entre os membros; são duas as epochas d'exame. Os exames comprehendem :

1.º *Provas escriptas* — tres composições de 3 horas sobre chimica mineral, chimica organica, botanica e materia medica de pontos tirados á sorte, d'entre os d'um programma conhecido, sem auxilio de livros ou notas.

2.º *Provas practicas* de chimica analytica (analyse qualit. d'uma subst. natural ou d'uma mistura de, o maximo, seis elementos, analyse quantitativa de 3 subst. ou d'uma mistura de 3, analyse qualitativa e quantit. quer d'um producto toxico, quer d'um medicamento ou alimento), de chimica pharmaceutica (preparação de 2 medicamentos chimicos, determinação microscop. d'uma droga simples, ensaio d'uma droga).

3.º *Provas oraes* sobre botanica, chimica e physica, comprehendendo :

a) *Reconhecimento* de duas plantas frescas officinaes ou das que com estas se possam confundir, de dez drogas simples e de algumas preparações chimicas e galenicadas com indicação das suas qualidades, usos, falsificação, etc.

b) *Interrogatorio sobre practica e legislação pharmaceutica.*

O candidato addiado duas vezes perde o direito ao exame.

V. ESTADIO POST-ESCOLAR — Depois d'este exame os candidatos devem praticar a sua arte, sem interrupção, durante dois annos, como ajudantes em uma pharmacia deixada á sua escolha, podendo no emtanto as auctoridades, a quem são presentes os certificados d'adjuvato, interdizer aos candidatos certas officinas ou prolongar o tempo de adjuvato se, pela fiscalisação a que são obrigadas, verificam que a practica não tem sido conveniente.

VI. Finalmente, o candidato munido de todos os certificados authenticos das diversas phases da sua aprendizagem, estadio, exames, etc., requer a approvação á authoridade ministerial. (Extracto d'uma communicação feita pelo DR. L. BRAEMER, prof. na Univ. de Tolosa, á Soc. de Pharm., em sessão de 5 d'outubro de 1904. *Journ. de Pharm. et chim.*, n.º 1. Janeiro, 1905 — t. XXI. p. 17).

Dois factos dominam esta organização. — O primeiro é o longo tempo do exercicio em officinas pharmaceuticas dignas de tal nome, para supprir a impossibilidade quasi absoluta de poder ministrar nas Escolas um regular ensino pratico; o segundo é a elevação d'esse exercicio em que o pharmaceutico é mestre até ao ponto de lhe poder ser interdicta a missão de ensino aos candidatos que o procuram para completar a sua educação profissional.

Quanto entre nós se está longe d'esta practica conscienciosa e séria que dignificando o pharmaceutico traria á Pharmacia todo o esplendor scientifico de que tanto carece.