

# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA





(Publicação mensal)

. 3.∘ *Anno* — N.∘ 3

15 de Março de 1907

#### FUNDADA POR

## PROF. A. J. FERREIRA DA SILVA

# PROF. ALBERTO D'AGUIAR

Lente de chimica organica e analytica na Academia Polytechnica e chimica legal e sanitaria na Escola de Pharmacia, Director do Laboratorio Chimico Municipal do Porto, etc. Lente de pathologia geral na Escola Medica Cirurgica e de chimica pharmaceutica na Escola de Pharmacia, Chimico no Laboratorio Municipal do l'orto, etc.

### José Pereira Salgado

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

#### COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

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

Redacção e administração, rua do Laranjal, 41

PORTO

# SUMMARIO DO N.º 3

Chimica analytica e technica:		
O ensaio do aluminio, pelos prof. A. J. Ferreira da Silva e Al-		
	pag.	. 89
Chimica sanitaria:		
L'appreciation du salicylage des vins, par le prof. A. J. Fer-		
reira da Silva		96
Chimica technica:		
Revista de chimica industrial, por Eug. Ackermann, VI-A		
tempera do aço. VII — A fabrica de porcellana da Vista		
Alegre		101-105
Bibliographia :		
Chimica geral: Classification des corps simples. — Chimica		
organica: Sur le pentamethylethanol et l'hexaméthyléthane.		
- Chimica sanitaria: - Sull'enorme abuso dell'acido sali-		
cilico come conservatore delle sostanze alimentari. — Rap-		
port sur les travaux ao Laboratoire d'analyses de l'état à		
Louvain pendant l'exercice 1905.—O pao do Porto.—Sur la		
presence normale d'acide salicylique dans une certain nombre		
de plantes.—Chimica technica: La beurre de Dika.—Oração		
proferida na sessão solemne de abertura da escola do exercito		105-112
Revista dos jornaes:		
Chimica physica: — Conférence faite au Museum de Paris à		
l'occasion de la visite de S. M. le Roi de Portugal D.		
Carlos I. — Nouvells synthéses du pentamethyléthanol et de		
l'hexamethylethane. — Chimica mineralogica: A frequente		
presença do titanio. — Chimica sanitaria: Sur l'interpréta-		
tion des analyses du vin. — Considerations sur l'analyse		
chimique et la cryoscopie du lait. — Conservadores do leite		
para analyse. — Hygiene: A questão do alvaiade. — A des-		
infecção pelo aldehydo formico. — Propriedades antisepti-		
cas dos fumos: ensaios de desinfecção com os vapores des-		
prendidos do assucar pelo calor. — Primeiro congresso		
internacional de hygiene alimentar em Paris. — Chimica		
technica: Nota sobre alguns processos usados na impregnação		
das travessas de madeira. — Analyse industrial do zinco		
Chimica medica: Doseamento da urêa pelo processo cryos-		
copico. — Chimica legal: Le certificat automatique des décés		
en l'absence du médecin.—As producções do Dahomé, antiga		
terra portugueza. — Padrões de pesos e medidas. — A obra		
scientifica e a vida do chimico portuguez Roberto Duarte		110 100
Silva. — Quinquagenario dos caminhos de ferro portuguezes	,	112-122
Consultas	*	122
Variedades:		
Os erros pessoaes na analyse dos vinhos. — Commissão intern.		
de unific. dos methodos de analyse dos generos alimenticios.		
- Envenenamento pela cantharidina O renascimento		100 105
scientifico em Hespanha		122-125 125
Direcção da Fiscalisação dos Productos Agricolas		125 126
Laboratorio Chimico Municipal do Porto	•	140
Necrologia: Henri Moissan. — Nicolai Alexandrowitsch Menschutkin. —		
Michail Iwanowitsch Konowaloff. — H. W. Bakhuis Rooze-		
h - a		127-128
DOOM	,	-01-TO

#### O ensajo do aluminio

PELOS PROF.

## A. J. Ferreira da Silva e Alberto d'Aguiar

(Continuado de pag. 50-3.º anno)

#### O ensaio do aluminio

A pesquisa das impurezas do aluminio e a determinação quantitativa das suas respectivas percentagens constituem hoje o meio mais adequado para apreciar o valor d'um aluminio.

Os processos rapidos d'ensaio do aluminio, tal como o de BALLAND, baseado na determinação total do residuo deixado pelo ataque do aluminio pelo acido chlorhydrico diluido, depois das criticas de Moissan e Defacoz (1), baseadas na varibilidade d'esse residuo, segundo as condições de ataque, especie d'impurezas, grau da sua divisibilidade, etc., foram abandonados, recorrendo-se á determinação quantitativa do aluminio e das impurezas até hoje conhecidas, segundo as indicações de DEFACQZ, apresentadas ao IV Congresso de chimica em Paris e por este approvadas em sessão de 28 de julho de 1903 (2).

Depois d'uma critica sobre os methodos até hoje aconselhados por Moissan (1895), Gouthière (1896), James Otis Handy (1896), F. JEAN (1897), BALLAND (1897), BALDY e (1899), DEFACQZ termina por dar a preferencia, com ligeiras modificações, ao methodo analytico de Moissan.

O ensaio d'um aluminio industrial deve pois consistir, para ser proveitoso, no doseamento rigoroso de todos ou dos principaes elementos até hoje encontrados no aluminio (Cu, Fe, Si, C, Na) incluindo o proprio aluminio, que não deve ser doseado por differença, para não chegar a resultados muito commodos para os vendedores, no dizer de Moissan, como os que revelam 102 a 103  $^{\circ}/_{0}$  de metal.

<sup>(1)</sup> DEFACQZ (ED.), Sur les impuretés de l'aluminium et ses alliages «C. R. de l'Acad. des Sciences de Paris», t. 125, 1897, p. 1174.

(2) DEFACQZ (ED.), Analyse de l'aluminium industriel. «Compte Rendu du IVe Congrès internat. de chimie appliquée à Paris (23-28 juillet 1900)», vol. 3, 1902, p. 259.

O aluminio que serviu aos nossos ensaios é o usado aqui no Porto em utensilios produzidos pela Fabrica «Aluminia», na Afurada (Villa Nova de Gaya), servindo-nos d'esses proprios utensilios, cortados em pequenos fragmentos.

Nos methodos de doseamento que empregamos cingimonos o mais possivel ás decisões approvadas pelo «IV Congresso de chimica applicada», substituindo apenas o processo de doseamento do carbono por meio de bichloreto de mercurio, por outro egualmente indicado por MOISSAN e baseado na acção da potassa sobre o aluminio.

#### Methodo de analyse do aluminio

Verificada a ausencia de metaes precipitaveis, em soluto levemente chlorhydrico, pelo hydrogenio sulfurado (cobre, especialmente), procedemos pelos methodos que resumidamente expomos:

Silicio.—5 g. d'aluminio, cortado em pequenos fragmentos, foram dissolvidos em acido chlorhydrico diluido; por filtração obtem-se um soluto limpido e um residuo relativamente abundante, acastanhado e muito adherente ao filtro. Incinerado este com o residuo em presença do carbonato de sodio, foi a massa fundida dissolvida em agua chlorhydrica e o soluto addicionado ao primeiro, evaporado em seguida o liquido a banho-maria e depois cautelosamente a banho d'areia até completa eliminação de vapores chlorhydricos.

O pó salino, levemente amarellado, assim obtido, foi dissolvido de novo a quente em agua acidulada por acido chlorhydrico, deixando um residuo que, depois de recolhido em filtro, bem lavado a quente e incinerado, pesava 0,0404 gr.

Este residuo, contendo alumina, foi purificado (¹) por calcinação com carbonato de sodio, dissolução da massa fundida em agua (onde deixou um precipitado aluminoso, e filtração e evaporação á seccura, depois de acidulação. Este novo residuo, dis-

<sup>(</sup>¹) A purificação da silica precipitada, muito embora não indicada especialmente no methodo de MOISSAN, affigura-se-nos de vantagem, dada a presença muito provavel de pequena porção d'alumina, facto a que de resto parece alludir DEFACQZ, quando propõe que se deve verificar, depois da pesagem da silica, se ella é inteiramente soluvel no acido fluorhydrico.

solvido em agua chlorhydrica, deixa um precipitado de silica (SiO²) pesando 0,0283 gr.; descontadas as cinzas do filtro e feitos os calculos, obtem-se

 $(0.0283 - 0.00007) \times 20 \times 0.4667 = 0.26349$  de *silicio* por cento.

Ferro.—O soluto de chloreto d'aluminio do ensaio anterior foi diluido a 500 c³. Evaporados 250 c³ d'este soluto a cerca de 100 c³, foram precipitados por excesso de potassa caustica, muito pura e isenta de ferro, silica, etc., até completa dissolução do abundante precipitado aluminoso. O residuo separado, e bem lavado por decantações successivas com agua fervente, foi dissolvido de novo á ebullição em agua levemente chlorhydrica, o soluto filtrado e de novo precipitado pela potassa. Este segundo residuo ferruginoso, isolado e lavado por decantação, foi recolhido em filtro, levado a quente e dissolvido uma segunda vez em agua chlorhydrica. D'este novo soluto chlorhydrico precipitou-se finalmente o ferro pela ammonia, obtendo-se depois da sua respectiva separação, lavagem e calcinação, o peso de 0,016 gr. de Fe²O³ (em 2,5 gr. de aluminio). D'onde

 $0.016 \times 0.7 \times 40 = 0.4480$  de ferro por cento.

Aluminio.—20 c³ do soluto anterior de chloreto d'aluminio (5 gr. em 500 c³) precipitados pela ammonia e sulfureto d'ammonio dão um precipitado verde (devido á presença do ferro), que, recolhido em filtro, lavado, secco e calcinado, deu o peso de 0,3735 g. de Al²O³ (com a porção de Fe²O³ contida nos 20 c³ empregados); descontadas as cinzas do filtro (0gr.,00011) e o oxydo de ferro determinado no ensaio anterior, obtem-se:

 $\left(0.3735 - 0.00011 - 0.2 \times \frac{0.016}{2.5}\right) \times 500 = 99.3512$  de *aluminio* por cento.

Carbono (1).-15 g. d'aluminio são atacadas por um soluto

<sup>(</sup>¹) O methodo indicado para o doseamento do carbono é o do ataque do aluminio pelo bichloreto de mercurio. Este ataque, muito curioso, dá logar a alumina, pela oxydação do amalgama de aluminio com libertação do mercurio. Operando nas condições indicadas por MOISSAN, o qual nas notas em que descreve o modo operatorio (Analyse de l'aluminium et de ses alliages «C. R. de 1'Acad. des Sciences de Paris, vol. 121, 1895, p. 851) não indica a eliminação do bichloreto de mercurio em excesso, obtivemos resultados pouco satisfactorios, o que nos determinou a substituir este methodo pelo do ataque pela potassa, egualmente indicado pelo mesmo chimico.

de potassa pura até completa dissolução; o residuo negro que se obteve, separado e lavado por decantação, foi recolhido n'uma naveta de porcellana, secco a 100º a banho-maria, e em seguida queimado em corrente d'oxygenio, fazendo passar os gazes atravez d'um tubo d'exsicação com contas de vidro embebidas em acido sulfurico e dois tubos tarados contendo soda caustica. A pesagem d'estes dois tubos, depois do aquecimento da naveta ao rubro, durante meia hora, sempre em corrente lenta de oxygenio, deu 0,0032 gr. de anhydrido carbonico no primeiro tubo, 0,0023 no segundo. Logo

$$(0,0032 + 0,0023) \times 0,2727 \times \frac{100}{15} = 0,00995$$
 de *carbono* por cento.

Sodio. – 5 gr. de aluminio foram dissolvidos em acido azotico diluido e quente, obtendo-se um soluto limpido por decantação e um residuo insoluvel acastanhado, muito tenue, atravessando com facilidade o filtro, sobretudo depois de diluido em agua. O soluto azotico, separado por decantações successivas, foi evaporado em capsula de platina, e em seguida cautelosamente aquecido a fogo directo até completa eliminação de vapores nitrosos e decomposição do azotato d'aluminio. O residuo d'alumina assim obtido foi repetidas vezes exhaurido a quente por agua e os solutos aguosos, contendo o sodio no estado de oxydo ou de azotato, foram evaporados á seccura depois de acidulação por acido azotico; repetido duas vezes o mesmo tratamento sobre tal residuo, obteve-se, finalmente um soluto limpido, sem alumina, que, evaporado em capsula de porcellana com umas gottas de acido chlorhydrico, deixam residuo muito minimo, dando á chamma a coloração typica do sodio. Doseados os chloretos n'esse residuo pelo methodo de MOHR, gastou-se 0,25 c3 de azotato de prata N/10 incluido 0,1 c3 de correcção de coloração, calculada na occasião para a porção de soluto e de chromato de potassio empregado. D'onde:

$$(0.25 - 0.1) \times 0.0023 \times 20 = 0.0069$$
 de sodio por cento.

Um segundo ensaio, repetido nas mesmas condições sobre 20 gr. d'aluminio, exigiu 0.6 de azotato de prata  $N_{10}$ . Logo:

$$(0.6 - 0.1) \times 0.0023 \times 5 = 0.00575.$$

Segundo os ensaios que acabamos de descrever, a composicão d'este aluminio é o seguinte:

Aluminio								99,3512
Ferro								0,4480
Silicio								0,2634
Carbono.								0,0099
Sodio								0,0063
Cobre	-				:			Nullo
								100.0700
								100,0788

É, pois, um aluminio sufficientemente puro, com um grau de impurezas dentro dos limites assignalados para esta especie de metal (0,5 a 1,0 %). De resto, as impurezas mais notaveis e que mais contribuem para a alterabilidade do metal, como sodio e carbono, apenas existem em proporções muito minimas.

A alteração do aluminio sob a acção dos productos alimentares e reacções culinarias

Numerosas teem sido as experiencias tendentes a apreciar a alterabilidade do aluminio não já sob a influencia d'agentes chimicos definidos, mas sob a acção de productos complexos a que frequentemente se destinam os diversos utensilios d'este metal.

As mais conhecidas são as de LIBERT e ROCHERT (1), que, vereficando o ataque do aluminio pelo vinho, aguardente, chá, café, etc., concluiam pela impropriedade d'este metal para a confecção d'utensilios domesticos e sobretudo militares; as de Lunge e SCHMIDT (2), attenuando um tanto as conclusões anteriores, estudaram a acção d'estes mesmos corpos e dos acidos acetico, borico, butyrico, citrico, phenico, salicylico, tartarico; as de BALLAND (3) que estudou a acção de 28 substancias differentes (chloreto de sodio, agua, acido acetico, vinagre, acido tartarico, bitartarato de potassio, phosphato de sodio, alcool, tanino, vinho, cerveja, cidra, café, assucar, leite, azeite, manteiga, banha, sopa, saliva, urina, ar,

<sup>(1)</sup> Feitas em 1891 (Moniteur scientifique).
(2) Moniteur scientifique, abril 1892.
(3) A. BALLAND – Sur l'aluminium. «Journal de pharm. et de chim., 5.e ser. t. 26, 1892» ou Recherches sur les blés, farines, pain, etc., par A. BALLAND, Paris 1894, p. 291.

terra, carbonato de sodio, sabão, soda, ammoniaco, acido phenico) sobre o aluminio durante 28 dias, concluindo por affirmar que o aluminio pode ser empregado com vantagem na confecção d'utensilios diversos, e que só o vinagre e o sal marinho o attacam d'uma maneira mais sensivel, mas insufficiente para comprometter o seu emprego; as experiencias muito completas e bem documentadas do dr. STEFANO (CAMILLO) (1) que, apreciando a accão de numerosas substancias alcalinas, acidas e organicas, criticando, apreciando e resumindo os trabalhos analogos feitos no estrangeiro, conclue pela alterabilidade mais ou menos energica do aluminio sob a acção dos alcalis e dos acidos, sobretudo na acção combinada d'estes e do chloreto de sodio, e pela influencia moderadora que as substancias organicas (nomeadamente a albumina) exercem sobre a energia do ataque do aluminio pelos alcalis e pelos acidos, e finalmente pelo papel protector que exercem certas camadas formadas á superficie do aluminio, e constituidas por alumina, silica (admittida por Playge e Lebbin) e ainda, segundo a auctor, por phosphatos e saes terrosos; e as mais recentes ainda de KOHN-ABREST (2), a que teremos de nos referir.

Muito embora algumas das numerosas experiencias realisadas até hoje sobre a conservação do aluminio obedecam a um fim industrial, já procurando amesquinhar o seu emprego e dando origem a numerosas discussões, como as travadas a proposito dos fornecimentos militares em França, já exaltando uma determinada marca d'este metal, o facto é que ellas serviram para estabelecer o valor real do aluminio e para fixar as suas applicações proveitosas, que hoje necessitam não ser tentadas ao acaso. mas sim limitadas por longo e delicado estudo, como aconselha Moissan, para cada nova applicação do aluminio.

É assim que, como já tivemos occasião de observar, se para usos domesticos convem empregar o aluminio puro, pelo facto da sua menor fragilidade chimica, para alguns outros usos, como

<sup>(</sup>¹) STEFANO (Dr. CAMILLO), Sulla intacabilitá dell'aluminio del punto de vista igienico. «Revista d'Igiene e Sanita publica», dezembro 1906, p. 935 e 995 in «Revue d'hygiène et de police sanitaire», 19e année, 1897, p. 746.
(²) Revue de la Société scientifique d'hygiene alimentaire et de l'alimentation rationelle de l'homme, t. 1, 1904.

o das applicações automobilistas, hoje em ordem do dia, ha vantagens em fazer o estudo seriado e muito completo das ligas do aluminio, que variam pelas qualidades physicas de dureza, malleabilidade, fusibilidade e ainda inalterabilidade: a sua liga com o tungstenio, conhecida sob o nome de *partinio*, tem dado n'esta especie d'applicações resultados muito animadores.

Apreciando, sem paixão, os resultados até hoje colhidos na larga experimentação, natural ou provocada, dos utensilios d'aluminio, chega-se á conclusão de que taes objectos, recommendaveis já pelos caracteres de leveza e d'aspecto agradavel, suas principaes qualidades, são dotados d'uma resistencia chimica que os habilita a supportar as acções multiplas e complexas das reacções culinarias vulgares.

Todos os auctores são unanimes em considerar inoffensivas as combinações salinas do aluminio, o que associado á minima porção em que ellas se formam, mesmo com substancias que atacam o aluminio com uma certa violencia, tira um grande valor aos pretendidos defeitos do metal.

Operando com o carbonato de sodio a 0,5, 5 e 25 por 1000 e com um soluto concentrado de bicarbonato de sodio a frio e a quente, obtivemos as seguintes perdas com o aluminio analysado, conservado trinta dias n'aquelles solutos:

									por 1 gr. uminio
								a frio	a quente
								mgr.	mgr.
Carbonato	de	sodio	а	0,5	0/00			0,4	1,3
>>	>>	>>	*	5	0/00			1,8	14,6
>	2							3,5	31,0
Bicarbonat	o d							0,0	0,2

STEFANO indica uma perda de 123 mgr. em 1 hora, para uma superficie de 100 c³ d'aluminio, empregando o carbonato, ao passo que Balland não observou ataque sensivel com solutos de carbonato de sodio puro a 5 e 10 %, observação que se nos affigura extraordinaria em face dos resultados que colhemos e que summariamente deixamos archivados no quadro acima, e das conclusões de Stefano, muito embora possam ser tidos como

exaggerados os numeros que indicam o ataque do aluminio pelo carbonato de sodio. Isto demonstra, mais uma vez, a difficuldade de comparar os resultados obtidos pelos differentes auctores, mostrando-nos a accentuada influencia que em taes casos pertence ás minimas condições da experiencia e á especie do aluminio empregado.

(Continua).

# L'appreciation du salicylage des vins

Devant le 1.er Congrès internationale d'hygiène alimentaire et la note de M. Pellet sur ce sujet

PAR LE

#### Prof. A. J. Ferreira da Silva

Voici le texte de la communication que nous avons presentée, avec M. H. Pellet, au Congrès internationale d'hygiène alimentaire et qui avait eu l'adhésion de Mr. le dr. MASTBAUM au congrès de Rome:

«Considérant que M. Medicus d'abord, en 1890, sur des vins allemands, et après lui M. Ferreira da Silva, en 1900, sur des vins portugais du Nord du Portugal ont décelé une substance spéciale, colorant en violet par le perchlorure de fer, laquelle a été, ensuite, considérée comme acide salicylique naturel par MM. Mastbaum, Pellet, Desmoulière, Windisch, Spica, Paris, Carles, (¹) etc.

«Attendu que cette substance ne se trouve pas dans les vins et autres produits naturels qu'en des doses minimes, ne dépassant jamais 10 mgr. par litre ou par kilogramme, incapables d'exercer une action antiseptique apréciable, et toujours de beaucoup inférieures au chiffre minimum du salicylage, c'est à dire, de l'addition de l'acide à un vin ou autre produit alimentaire (soit 30 à 80 mgr. par litre);

«Nous avons l'honneur de proposer le voeu suivant:

«Il n'y a pas lieu d'affirmer le salicylage ni de condamner des vins et autres produits alimentaires, lorsque le dosage n'indiquera une quantité d'acide salicylique au dela de 10 milligrammes par litre ou kilogramme».

<sup>(1)</sup> Veja-se a Revista de chimica pura e applicada, t. 11, p. 473.

Le section iv du 1<sup>er</sup> Congrès internationale d'hygiène alimentaire à Rome, a donné discrétement, telle ou quelle satisfaction, à notre proposition.

Voici le compte rendu de M. Rocques à ce sujet:

«On a signalé quelquefois la présence dans les denrées alimentaires, non fraudées, de traces de corps y existant, par conséquent, à l'état normal et pouvant faire penser aux chimistes chargés de les analyses qu'ils avaient été additionnés de substances étrangères. Dans cette ordre d'idees, la section a reçu des communications de MM. le docteur PÉRIER, de Rennes; PELLET, de Paris, et FERREIRA DA SILVA, de Porto.

M. PÉRIER a trouvé, dans un certain nombre de produits alimentaires, et notamment des viandes et des poissons fumes, des traces de formol (0,02 mg. à 2,6 mg. pour 100 gr. de substance); il a caractérisé celui-ci par la réaction indiquée par M. VOISENET.

M. PÉRIER demande, en conséquence, à ce qu'on tienne compte dans les réglementations de ce fait; il y aurait danger, dit-il, à demander la prohibition absolue du formol, et il conviendrait seulement de fixer une limite maxime.

C'est exactement ce que demandent MM. Pellet et Ferreira da Silva; mais ces derniers se sont occupés, plus particulièrement, de l'acide salicylique; On sait que certains vins de provenance portugaise avaient été refusés au Brésil, parcequ'ils avaient été déclarés salicylés. Or, les recherches effectuées sur les vins portugais ont montré que certains de ces vins donnent, d'une manière faible, mais néanmoins apréciable, la réaction de l'acide salicylique. Dans un de ces vins on a, par la méthode colorimétrique de Pellet, décelé 0,85 mg. d'acide salicylique par litre.

On a également signalé la présence de traces d'acide salicylique dans certains fruits et notamment dans les fraises.

MM. FERREIRA DA SILVA et PELLET proposent, en consequence, d'émettre le voeu suivant. (Suit le voeu anterieurement énoncé).

Il a paru à la section qu'il était très hasardeux de fixer une telle limite, qu'on ne pouvait généraliser des faits qui, en somme, ne s'observent pas d'une manière constante et, qu'en résumé, il fallait surtout appeler sur eux l'attention des chimistes analystes de manière à éviter des erreurs très regrettables.

MM. ROCQUES et FAYOLLE présentent à ce sujet le vœu suivant, qui est adopte:

«Lorsque les opérations d'expertise ont décelé la présence d'un produit dont l'introduction dans les matières alimentaires est interdite, l'expert ne devra conclure à une addition de cette matière qu'apres avoir determine par comparaison avec des produits naturels si la quantité constatée ne peut pas exister naturellement dans le produit examiné».

M. Pellet apreciant ce voeu, écrit a ce sujet la note suivant (¹).

«MM. C. FORMENTI et A. SCIPIOTTI ont publié dans le *Zeits-chrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel* (1906, n.º 5) un mémoire très complet sur la composition des tomates italiennes; ils ont constaté, dans ces tomates, la présence de l'acide salicylique en quantité appréciable, représentant jusqu'à 2 milligr. par kilog., c'est-à-dire, ce qui a éte également trouvé dans les vins et dans divers végétaux par plusieurs chimistes.

«D'après cela, il semble résulter que l'acide salicylique peut se rencontrer à l'état naturel dans une quantité considérable de produits alimentaires. Et alors la question de savoir si des produits alimentaires soumis à l'analyse ne doit plus être basée sur une analyse qualitative, mais sur une analyse quantitative.

«Par conséquent, que doivent faire les experts lorsqu'ils ont à essayer un produit dans lequel ils ont trouvé une quantité appréciable d'acide salicylique, c'est-à-dire quelques milligrammes?

«Afin d'éviter touté difficulté, M. le professeur Ferreira de Silva a présenté à une section du sixième Congrès international de chimie appliquée, tenu à Rome en 1906, une proposition signée de plusieurs chimistes et demandant qu'on ne considère pas comme salicylés les produits ne renfermant que 10 milligr. d'acide salicylique par kilogr. Cette proposition, que nous avons nousmême défendue, á été adoptée par le Congrès de Rome; et le vote émis à ce sujet se justifie, car on n'a trouvé jusqu'ici, dans les végétaux ou dans les autres produits alimentaires soumis à l'analyse, que des quantités d'acide salicylique inférieures à 2 ou 3 milligr., mais on peut arriver à en trouver des quantités plus importantes.

«D'autre part, lorsqu'on doit employer l'acide salicylique

15-1-907, p. 10.

(") Uma referencia a este trabalho dos snrs. FORMENTI e SCIPIOTTI

acha-se na Revista de chimica pura e applicada, t. II, p. 473.

<sup>(1)</sup> Sous le titre—Sur la présence de l'acide salicylique dans les tomates; la question de expertises, in Annales de chimie analytique, t. XII, n.º 1, 15-1-907, p. 10.

comme agent de conservation, il est nécessaire d'atteindre des quantités représentant au minimum 30 milligr. par kilog.

«Au premier Congrès, international d'hygiène alimentaire et de l'alimentation rationnelle qui a eu lieu à Paris du 22 au 27 octobre 1906, la proposition de M. FERREIRA DA SILVA n'a pas été admise.

«On a décidé que, dans le cas ou un produit serait reconnu comme contenant de l'acide salicylique, il y avait lieu de doser d'abord cet acide et, en suite, de se procurer des échantillons du dit produit à l'état normal et de provenance certaine, afin de doser également l'acide salicylique et de voir si réellement il y a une différence imputable au salicylage.

«Cette manière d'opérer peut, selon nous, donner lieu à des difficultés parfois insurmontables.

«Prenons, par exemple, le cas des tomates italiennes. A Paris, un expert analyse des tomates et trouve 2 à 3 milligr. d'acide salicylique par kilog.; le plus souvent, il lui sera impossible de connaître la provenance des dites tomates. Elles seront bien d'Italie, mais de quelle province?

«Or, d'après MM. C. FORMENTI et A. SCIPIOTTI, certaines tomates ne renfermeraient pas d'acide salicylique ou n'en renfermeraient que des traces, tandis que d'autres en contiendraient 2 milligr. par kilog., suivant la provenance.

«Il est même possible que des tomates de la même province renferment de l'acide salicylique une année et n'en contiennent pas l'année suivante.

«De même, lorsqu'il s'agit de confitures de fraises, par exemple, comment feront les experts pour se procurer des échantillons de produits de même provenance, alors que les èchantillons peuvent être analysés un an et même davantage après la récolte des fruits?

«Nous croyons que la question n'a pas été suffisamment étudiée par nos collègues et que la proposition de M. Ferreira de Silva sera prochainement reprise et acceptée, car il nous semble que la quantité de 10 milligr. d'acide salicylique par kilog. de matière ne peut être nuisible, et il est certain, en outre, que des produits qu'on aurait additionnés d'acide salicylique en vue d'assurer leur conservation seront toujours plus chargés de cet acide que les produits naturels.

«L'adoption de la proposition de M. Ferreira de Silva éviterait bien des difficultés dans les expertises.

«Ceux qui ont assisté au Congrès international de Rome pourront toujours adopter la proposition de MM. A. J. Ferreira de Da Silva et Mastbaum, et l'avenir nous apprendra si cette manière de voir est préjudiciable aux intérêts des consommateurs.

«Néanmoins, l'opinion émise par la 3e section du premier Congrès d'hygiène alimentaire pourrait être adoptée, non plus lorsque les doses d'acide salicylique seraient inférieures à 10 milligr., mais lorsqu'elles varieraient, par exemple, de 10 à 15 ou 20 milligr. par kilogr.

«Dans ce cas, la façon de procéder recommendée par le congrès d'hygiène alimentaire présenterait l'avantage de fixer l'expert sur la question de savoir si la substance analysée par lui a été additionnée frauduleusement d'une faible dose d'acide salicylique; d'autre part, elle permettrait de se rendre compte si une même substance peut, suivant une circonstance quelconque, contenir une dose d'acide salicylique supérieure à 10 milligr.

«Cette hypothèse n'a rien d'invraisemblable, et nous le prouverons par l'exemple suivant: le raffinose existe généralement dans la betterave dans la proportion de 0,01 à 0,03 p. 100, ce qui correspond à une quantité de raffinose en mélasse normale variant de 0,20 à 0,60 p. 100. Ces chiffres étaient à peu près admis par tous les chimistes de sucrerie, lorsque, l'an dernier, on a trouvé des mélasses normales contenant jusqu'à 2 p. 100 de raffinose. La betterave devait donc en renfermer une dose supérieure à celle généralement admise.

«Il n'est pas impossible que l'acide salicylique subisse de semblables variations. Il faut, donc, être très prudent avant de conclure, lorsqu'on trouve des quantités d'acide salicylique très faibles et toujours au-dessous de la quantité qui a été reconnue nécessaire pour agir efficacement comme agent de conservation, quantité qu'on considère comme ne devant pas être inférieure à 3 gr. par hectolitre de vin ou par 100 kilog. de substance quelconque à conserver».

## Revista de chimica industrial

POR

# Eug. Ackermann

Engenheiro de minas

#### VI-A TEMPERA DO AÇO

É bastante difficil temperar bem o aço. São innumeras as composições para esse fim, mas póde dizer-se que é impossivel que qualquer d'estas possa servir para todos os effeitos e para todos os metaes.

Eis aqui algumas d'ellas que penso serem boas, pois que as experimentei pessoalmente; e que, variadas de modo apropriado, me deram quasi sempre bom resultado.

Na operação da tempera, o metal é aquecido até uma certa temperatura e é depois immergido dentro d'um banho a temperatura inferior. Assim as propriedades do metal, e especialmente a dureza, são modificadas.

O metal só póde ser temperado quando, aquecido á temperatura da tempera, tem uma constituição differente da constituição á temperatura ordinaria.

Os factores da operação são: 1) a temperatura do *metal*, 2) o tempo *do aquecimento*, 3) a natureza, a massa e a temperatura *do banho*.

A tempera dentro d'uma grande massa de liquido não dá o mesmo resultado que n'um pequeno volume. Mas a natureza do liquido tambem tem papel importantissimo: quando ao contacto do metal com a substancia do banho ha uma producção de vapor ou de gaz, póde ser que o banho, isolado do metal por uma camada de vapor ou de gaz, não venha a dar o resultado desejado.

Os effeitos da tempera do aço dependem muito da composição chimica do metal. Em geral o aço a alto teor em manganesio tem, depois da tempera, muito importantes propriedades.

Assim ha um augmento de resistencia á tracção, mas tambem um extraordinario accrescimo de dilatação á ruptura.

Uma das mais simples misturas para temperar é obtida com

1 kg. de sabão, 200 g. de cera e 4 ½ a 5 litros de oleo de figado de bacalhau. Esta mistura serve para o aço em laminas delgadas; mas para objectos mais grossos é necessario ajuntar 500 gr. de resina de pinheiro e de tomar ás vezes um pouco menos de oleo. Tambem, conforme a espessura do metal, será bom variar o teor da resina, como tambem o de todas as demais composições.

Uma outra massa para a tempera do aço contem resina, oleo de linhaça, glycerina e carvão de madeira pulverisado. Mistura-se tudo bem, aquece-se e depois deixa-se resfriar. O aço é aquecido até o calor rubro e immergido dentro da mistura liquida. Depois de refrescar, o aço é aquecido dentro do liquido e é immergido de novo em agua ou em azeite ordinario. Mas nunca o metal deve ser immergido em agua inteiramente fria; a temperatura nunca deve ser inferior a 20º.

Pode-se egualmente temperar aço com 1,500 k. de resina de pinho e 0,500 k. de breu, que são misturados e aquecidos dentro d'um vaso de ferro. São aquecidos até que não haja mais emissão de vapor d'agua e até que os vapores que se escapam se inflammem em contacto com um pedaço de madeira inflammada. As laminas de ferro, que são aquecidas em fornos alongados, são depois immergidas na mistura que é disposta em bacias horizontaes, devendo haver sempre algumas em serviço, emquanto outras vão resfriando.

Quando a lamina é bastante esfriada, retira-se da bacia e esfrega-se com um pedaço de couro, de maneira que fica um pouco gordurosa. Depois colloca-se sobre um forno de coke até que a camada gordurosa se inflamme e comece a queimar com chamma clara.

Esta ultima operação faz accrescentar a elasticidade do metal; por isso, quando é necessario temperar muito, diminue-se a quantidade da materia gordurosa sobre a lamina.

No caso inverso, augmenta-se a quantidade de substancia e deixa-se queimar a camada gordurosa até que a chamma se apague de si mesma.

Para obter em todas as partes o mesmo grau de tempera, a operação é repetida completamente ou parcialmente quando se trata de grandes peças irregulares. Algumas qualidades de aço

podem ser aquecidas algum tempo em azeite; é uma vantagem quando se trata de peças muito delgadas, porque assim evita-se uma alteração.

O seguinte liquido accrescenta a dureza do metal. Faça-se uma dissolução de 250 g. de mercurio em 600 g. de acido nitrico; do outro lado dissolva-se 20 gr. de ferrocyaneto de potassio em 200 gr. de acido nitrico; depois misturem-se as duas soluções e addicione-se 150 g. d'agua. Entretanto não é bom manipular uma mistura tão venenosa.

Um resultado mais ou menos similar póde ser obtido com o ferrocyaneto de potassio, chloreto d'ammonio, chloreto de sodio, agua e oleo de peixe.

Uma outra preparação para temperar contem 150 g. de ferrocyaneto de potassio, 250 g. de salitre, 250 g. de sal commum, 1 k. de sabão molle, 500 g. de mão de vacca e 500 g. de casca de quina bem pulverisada.

Os metaes aquecidos a calor rubro são algumas vezes esfregados com a mistura e depois deixados arrefecer. Esta mistura serve para os instrumentos, como tambem a seguinte que contem 25 g. de ferrocyaneto de potassio, 15 de salitre, 100 g. de sabão molle, 50 g. de mão de vacca (ou oleo de pés de boi) e 500 gr. de casca de quina bem pulverisada.

Com esta mistura forma-se uma barra de alguns centimetros de diametro e deixa-se deseccar. O instrumento é aquecido até calor rubro sombrio e depois esfregado com a barra da mistura e depois esfriado ao modo costumado. Assim a parte inferior fica *molle*, emquanto as partes esfregadas ficam duras. N'esta operação, é bom fazer uma preparação preliminar com aço redondo e depois experimentar o grau de dureza com a lima.

N'um outro tratamento os instrumentos são primeiro aquecidos ao calor rubro n'um forno a carvão. Depois a parte que corta é rapidamente immergida dentro d'uma mistura de sabão molle e de ferrocyaneto de potassio finamente pulverisado. Tira-se logo, immerge-se em agua e deixa-se dentro.

Assim evita-se uma contracção do instrumento; a parte que corta fica bem dura e a outra parte fica relativamente branda, podendo assim ser trabalhada ou perfurada, quando haja necessidade.

Outra mistura para temperar aço é obtida com uma solução saturada de assucar, de sal commum e de chloreto d'ammonio. O metal aquecido ao calor quasi branco é metido dentro.

Finalmente um pó para temperar limas contem 79  $\%_0$  de sal commum, 18  $\%_0$  de substancias insoluveis em agua (13  $\%_0$  de substancias insoluveis em acido chlorhydrico) e um pouco de carvão, de areia e de limalha de ferro.

#### VII - A FABRICA DE PORCELLANA DA VISTA ALEGRE

A unica fabrica de porcellana de Portugal é a da Vista Alegre, no concelho de Ilhavo.

As materias primas empregadas na fabricação da porcellana da Vista Alegre são o kaolino, o quartzo e o feldspatho. O kaolino e o quartzo vem de Valle Rico, concelho da Feira, o feldspatho é explorado principalmente nas proximidades de Mangualde e Villa Chã.

Depois das materias primas estarem escolhidas e trituradas, bem lavadas e seccas, é feita a dosagem d'ellas para a confecção da pasta na proporção de 50 % de kaolino e outros 50 % de materiaes magros, feldspatho e quartzo, dependendo a quantidade de feldspatho da qualidade de kaolino, que varia bastante de jazigo a jazigo. Feita a dosagem da pasta, a mistura é submettida á moagem no moinho de galgas durante 28 horas, em média. Em seguida a massa atravessa uma bateria de magnetes para a purgar de qualquer porção de ferro que n'ella possa existir, sendo depois levantada por uma bomba apropriada para o filtro prensa-D'este filtro sae a massa em bolas com a consistencia que se desejar para o amassado, sendo seguidamente fraccionada em pequenas cones que são transportadas para as officinas onde se acham installadas as rodas ou tornos de oleiro, junto dos quaes são novamente amassadas á mão, afim de augmentar a homogenidade da pasta, ficando assim apta para ser obrada.

Na fabrica da Vista Alegre ha meios mecanicos (especialmente a machina de fazer lastros, a de centralizar e a de calibrar) para a fabricação de porcellana.

Para a cozedura da porcellana possue a fabrica 4 fornos cir-

culares do typo Cadet. Cada forno é construido com tijolos refractarios fabricados no estabelecimento, tendo cada forno 8 fornalhas e dois pavimentos, o primeiro dos quaes serve para a cozedura da louça esmaltada a grande calor, e, o segundo para a cozedura a fogo brando, por isso que é aquecido pelo retorno de chamma do primeiro. A temperatura maxima que se pode attingir é de 1500º na fornalha, mas na cozedura a fogo brando a louça é unicamente sujeita a uma temperatura de 900º.

Os combustiveis empregados são lenha de pinho e carvão mineral.

O custo da porcellana da Vista Alegre é mais caro 20 a 25  $^{9}/_{0}$  em média do que a produzida em fabricas similares de França e da Allemanha.

(Estudo sobre o estado actual da industria ceramica na 2.ª circumscripção dos serviços technicos da industria. Lisboa. Imprensa Nacional, 1905, que acaba de apparecer, out. 1906).

# Bibliographia

Moissan (M. Henri).—Classification des corps simples; Paris, 1904; 1 op. de II-38 p. (Masson & C.ie)—A classificação dos corpos simples é uma das questões mais importantes da chimica. Ha um seculo tem preoccupado os sabios, e muitos estudos teem sido tentados n'esta direcção. De mais d'isso, ella prende-se ás ideias fundamentaes da chimica, no que diz respeito a invariabilidade dos elementos que entram em jogo nas reacções e ás hypotheses sobre a unidade da materia.

O illustre chimico francez, M. Moissan, cuja morte prematura o mundo scientifico hoje deplora, vem trazer, com a publicação que analysamos rapidamente, e de que teve a amabilidade de nos offertar um exemplar, subsidios valiosos á resolução do problema da classificação dos corpos simples.

N'elle apresenta, em primeiro logar, algumas notas historicas, para dar a Lavoisier a parte que lhe é devida, e que é fundamental, na fixação da noção clara e precisa do que entender-se por *corpos simples*. Passando depois em revista os progressos realisados no dominio da chimica mineral, organica e biologica, demonstra como todos os trabalhos feitos manifestam a simplicidade

de constituição chimica do nosso systema planetario, servindo-lhe para essa demonstração os dados da analyse espectral e a analyse dos meteoritos.

A questão da unidade da materia, apreciada á vista das relações entre os pesos atomicos dos diversos elementos e do hydrogenio, é amplamente desenvolvida. A ideia do dr. WILLIAM PROUT (de Londres), que pretendia serem os pesos atomicos representados por multiplos inteiros do hydrogenio, é estudada desde 1815 até á actualidade, deduzindo-se d'ahi que a contraprova experimental falta áquella hypothese. Entretanto o auctor pergunta se, em presença das recentissimas descobertas de Becquerel e dos Curie, e dos estudos feitos sobre os gazes ionisados, não será possivel passar d'uns elementos para outros.

Entrando no estudo de classificações, expõe as que lhe são anteriores—de Thenard, de Berzelius, de Dumas, de Fremy, de Naquet, de Mendelejeff e a curva de Lothar-Meyer. Depois apresenta a que julga preferivel no estado actual da sciencia. N'ella estão incluidos, pela primeira vez, os gazes raros—o argo e os seus satelites, descobertos pelos chimicos inglezes, e o radio descoberto pelos Curie.

A classificação é por familias naturaes, como se segue.

- 1.ª Hydrogenio. Helio.
- 2.2 Fluor. Chloro. Bromo. Iodo.
- 3.a Oxygenio. Enxofre. Selenio. Tellurio.
- 4.ª Neo. Argo. Krypto. Xeno.
- 5.ª Azoto. Phosphoro. Arsenio. Antimonio. Bismutho. Vanadio. Tantalo.
  - 6.ª Boro.
  - 7.a Carbono.
  - 8.ª Silicio. Titanio. Zirconio. Germanio. Estanho.
  - 9.<sup>n</sup> Cæsio. Rubidio. Potassio. Ammonio. Sodio. Lithio.
  - 10.a Calcio. Stroncio. Bario. Radio.
  - 11.a Metaes das terras raras. Thorio.
  - 12.ª Glucinio, Magnezio, Zinco, Cadmio.
  - 13,ª Aluminio. Gallio. Indio.
- 14.ª Cobalto. Nickel. Ferro. Manganesio. Chromio. Molybdeno.
  - 15.ª Tungsteno. Uranio.

- 16a Thallio, Chumbo,
- 17.a Cobre. Mercurio.
- 18.ª Prata.
- 19.a Ouro.
- 20.ª Osmio. Ruthenio. Platina. Palladio. Iridio. Rhodio.

A justificação d'estas aggremiações de corpos simples constitue a ultima parte do trabalho de Moissan.

Entre os motivos de analogia chimica figuram, para alguns dos corpos simples, os caracteres dos carbonetos produzidos no forno electrico.

O thallio e o chumbo figuram na mesma familia; são metaes que não dão nem carboneto, nem silicieto, nem azoteto.

O cobre e o mercurio figuram, como até agora, no mesmo grupo; e approximam-se por não darem nem carboneto, nem azoteto metallico.

Não é uma classificação perfeita, diz o proprio auctor; mas «as imperfeições que se podem notar resultam da propria difficuldade do problema, porque nem conhecemos todos os corpos simples, nem ainda sabemos sufficientemente as propriedades de muitos d'elles».

HENRY (LOUIS) — **Sur le pentamethyléthanol et l'hexaméthyléthano.** (Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (classe des sciences), n.º 5, p. 256-261, 1906).—O pentamethylethanol, cuja formula bruta é C<sup>7</sup>H<sup>16</sup>O e a de constituição (CH<sup>3</sup>)<sup>3</sup>C—COH(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup> preparou-o o illustre mestre de chimica da Belgica fazendo reagir o chloro-isobutyrato d'ethylo (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>.CCl.CO(O.C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>) sobre o brometo de magnesio-methylo. Vê-se que n'esta reacção se conseguiu substituir pelo methylo o chloro e o oxygenio do radical—[O]C(OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>) por OH.

Este alcool apresenta-se em crystaes com uma molecula de agua, C<sup>7</sup>H<sup>16</sup>O, H<sup>2</sup>O e é identico ao que preparou BÜTLEROW em 1875 por meio de zinco-methylo e o chloreto de acetylo trimethylado.

O hexamethylethano (CH³)³C – C(CH³)³, producto final da methylação do ethano H³C – CH³ constitue o producto accessorio da preparação syntethica do alcool pinacolico (CH³)³C – CHOH.CH³,

pela reacção do aldehydo ordinario CH\*.CHO sobre o composto magnesiano do ether bromhydrico (CH³)³.CBr em soluto ethereo: é um corpo solido, incolor, crystallisando do seu soluto ethereo arrefecido, fundindo a 103º e fervendo a 106º.

O auctor consigna que a introducção dos radicaes methylo no ethano vae augmentando o ponto de ebulição.

GIGLI (DR. TORQUATO)—Sull'enorme abuso dell'acido salicilico come conservatore delle sostanze alimentari.— Milano, 1906 (extracto do *Bollettino Chimico Farmaceutico*, de novembro de 1906). -1 op. de 4 p.

O auctor, e nosso distincto amigo, chama a attenção para o abuso que se vai fazendo na Italia do acido salicylico, como conservador da massa de tomates. Ha "lá o costume, nas casas de familia e em hospedarias, de recolher o sumo dos tomates, e, para que elle não fermente, juntar-lhe 2 grammas de acido salicylico por litro; na Toscana juntam, para o mesmo fim, a cifra consideravel de 4 grammas por frasco.

O acido salicylico, como conservador, é antifermentescivel e perturba a digestão, que é uma successão de fermentações. Além d'isso é corrosivo e caustico; e, portanto, nocivo para o estomago e paredes intestinaes. O seu uso, n'estas condições, tem de desapprovar-se.

F. S.

GRAFTIAU (J.)—Rapport sur les travaux au Laboratoire d'analyses de l'état à Louvain pendant l'exercice 1905. — (Relatorio sobre os trabalhos do Laboratorio de analyses do estado em Luvânia, no exercicio de 1905), 1 op. in-8.º de 21 p.; Louvain, 1906.

N'estes relatorios, como nos anteriores de que temos dado noticia, o auctor dá conta da actividade do laboratorio d'analyses do estado em Luvânia, sob a sua direcção.

Entre os documentos scientíficos dignos de nota figura n'elle um methodo novo de doseamento de acido phosphorico no estado de phosphomolybdato de ammonio. F. S.

Mello Braga (Arnaldo de). — **0 pão do Porto**, 1 op. in 8.º de 60 p. e 6 tabellas; Porto 1907. — Dissertação inaugural apresentada á *Escola Medico-cirurgica do Porto* por Arnaldo de

MELLO BRAGA.—N'este trabalho, feito no «Laboratorio d'Hygiene» d'esta cidade, o auctor procurou fixar a composição do pão do Porto, seguindo o exemplo do Prof. CHARLES LEPIERRE, que, em 1904, executou identico trabalho, de que esta *Revista* deu conta (¹), sobre o pão de Coimbra.

O quadro seguinte resume os principaes resultados analyticos exharados n'este trabalho:

Elementos dose	ado	c		Pao de	Pao de milho		
	.au0				1.a qualidade	2.ª qualidade	1 ao de mino
Humidade					40,91 0,80 1,02 0,16 0,21 0,13 0,13	41,08 1,01 1,10 0,15 0,29 0,13 0,15	50,73 1,40 0,84 0,25 1,46 0,20 0,34

Os numeros elevados que obteve para a *humidade* provêm, como elle mesmo declara, de ter executado os doseamentos apenas sobre o miolo e não sobre o miolo e codea.

Insiste, no emtanto, sobre a sua cifra elevada, e confrontando-a com os limites que a lei tolera (38 ° <sub>0</sub> para o pão de trigo, 42 ° <sub>0</sub> para o de milho), affigura-se-lhe que a differença, sobretudo no pão de milho, póde provir, excluida a ideia de falsificação, ou do baixo limite da lei ou de defeito de fabrico.

A nosso vêr, o assumpto merece estudos especiaes, que talvez deem em resultado o augmento da cifra de tolerancia d'humidade até  $45\,^{\circ}/_{\circ}$ , numero tido como peculiar a esta especie de productos.

O auctor promette continuar, e folgamos que assim succeda para documentar largamente, como se exige em trabalhos d'esta ordem, as conclusões a que chegue.

Agradecemos a gentileza da sua offerta.

A. A.

<sup>(1)</sup> Revista de chimica pura e applicada, 1.º vol., 1.º anno, p. 280.

DESMOULIÈRE (A.) — Sur la presence normale d'acide salicylique dans une certain nombre de plantes de la famille des violacées et dans le souci, les cerises et merises.—(Separata do *Journal de Pharm. et de Chimie.* 6.º série, t. XIX, p. 121-125).

Na sessão da Sociedade, de Pharmacia de Paris, de 6 de janeiro do anno de 1904, o snr. Desmoulière, chefe de laboratorio de chimica na Faculdade de medicina, já conhecido por uma interessante e valiosa monographia intitulada—De la présence normale de l'acide salicylique dans diverses substances alimentaires d'origine végétale (These para o doutorado de pharmacia na Universidade de Paris), em que confirmou sobre vinhos francezes os factos revelados entre nós sobre vinhos pelos snrs. drs. Ferreira DA Silva e Mastbaum—annunciou ter encontrado o acido salicylico natural, em pequenas dóses, é claro, n'algumas plantas da familia das violaceas, no malmequer dos jardins (calendula, maravilha dos jardins, verrucaria, Calendula officinalis L., Caltha vulgaris C. Bauh, Tourn.), bem como nas cerejas e nas meriças (cerejas silvestres e negras).

Das suas observações resulta que, segundo todas as probabilidades, existe na violeta silvestre fresca um glucoside analogo á *gualtherina*, e o fermento designado por BOURQUELOT pelo nome de *gualtherase*.

Quando se esmaga entre os dedos, com precaução, uma porção qualquer da violeta silvestre fresca, percebe-se nitidamente, no fim d'alguns instantes, o cheiro privativo do salicylato de methylo.

Estes trabalhos devem approximar-se dos que foram realisados pelos chimicos americanos, snrs. Traphagen (F. W.) e Burke (E.), que reconheceram a presença normal do acido salicylico nos morangos, medronhos, amoras de silva, groselhas, ameixas, ginjas, damascos, pecegos, uvas, maçãs azedas e dôces, e laranjas. (Journamer. chem. soc., t. 25. p. 242, segundo o extracto do Pharm. Journ., 4.e serie, t. 16.e, p. 557).

«Se a presença normal do acido salicylico nas plantas da familia das violaceas e na calendula só apresenta interesse scientifico, diz Desmoulière ao terminar, pelo contrario, emquanto ás cerejas e ás meriças que entram na preparação de xaropes, ven-

didos commummente no commercio, ha n'isto um facto bastante importante sob o ponto de vista da pesquisa das falsificações».

MILLIAU (ERNEST).—**Le beurre de Dika.**—O conhecido director do Laboratorio official dos ensaios technicos, de Marselha, chama a attenção dos industriaes para a manteiga de Dika, a substancia gorda contida por 66,8 % onas sementes da *Irvingia gabonensis* das costas da Africa occidental.

Com a pasta da semente ou amendoa os indigenas fabricam uma especie de bolo, cujo cheiro e sabor lembram os do cacao e das amendoas torradas. As propriedades physicas e chimicas do material resaltam do quadro seguinte em que a manteiga de Dika é confrontada com as de cacao, de coco e de palmiste.

	Dika	Cacao	Coco	Palmiste
Densidade	0,9195	0,945	0,9245	0,922
Ponto de fusão	410	320	260	260,5
» » solidificação	390,6	250	220,5	230,5
» » fusão dos acidos gordos	400	50°	260,5	270
» solidificação dos acidos gordos.	380,6	450	230	24o
Indice de iodo	9,76	34	. 9	15
Saturação de 5 gr. de acidos gordos pela				
soda caustica normal	22,7	17,9	24,1	22,5
Solubilidade no alcool absoluto	26,1 %			_
Acidos volateis (indice Reichert-Meissl) .	1,2		7,5	

A substancia gorda tem o peso molecular de 698 e é composta de

Glycerina			. '		:	13,05 %
Acido laurico.				٠.		18,88 »
Acido myristico						65,14 »
Acido oleico .						10,38 » .

Graças á constituição dos seus acidos gordos, a manteiga de Dika é facilmente emulsionavel e saponificavel, constituindo uma excellente materia prima para o fabríco de sabão e de gorduras comestiveis.

Os bagaços conteem 22,63 % de substancia azotada (3,53 %

de azoto), 30,87 de substancias amylaceas e 7,97  $^{\rm o}/_{\rm o}$  de cinzas. Esta composição approxima-os do bagaço de copra, sobre o qual teem a vantagem do sabor mais agradavel. *H. M.* 

OLIVEIRA SIMÕES (JOSÉ MARIA) — Oração proferida na sessão solemne de abertura da escola do exercito no anno lectivo de 1906-1907. Lisboa, Imprensa Nacional, 1 op. in-8.º de 18 pag. — É uma oração cheia de brilho, muito levantada na fórma e na ideia, em que o abalisado professor da 8.ª cadeira da Escola do Exercito exalta a importancia da sciencia militar, e louvavelmente incute aos seus ouvintes, alumnos da Escola, o culto pela honra, pelo trabalho e pelo estudo regular, methodico e porfiado, e pelo escrupuloso cumprimento do dever. A parte doutrinal relata, em synthese brilhante, quantas riquezas distribue a sciencia da guerra, e quanto ella aproveita as innovações nos outros ramos de saber, valorisando-os em muitos casos, aperfeiçoando-os em outros.

«Nenhuma applicação valiosa no campo da sciencia, diz elle, nas applicações industriaes, na esphera das artes; concepção, theoria, invento, producto; nada deixa passar sem primeiramente ser joeirado no seu miudo e perfeito crivo; nenhum capitulo do saber lhe é extranho, ou lhe merece desdem; em todos os objectos de actividade vai forragear».

Depois demonstra esta these, e occupa-se especialmente na importancia do estudo dos explosivos, expondo-a em um quadro cheio de luz, que sentimos não ter espaço para o reproduzir por extenso.

Referindo-se á metallurgica, fala da importancia do aço; e allude tambem ao papel da electricidade, defendendo a ideia que nas escolas technicas se deve dar relevo ao estudo da electricidade applicada.

F. S.

# Revista dos jornaes

Moissan (H.)—Conference faite au Museum de Paris á l'occasion de la visite de S. M. le Roi de Portugal D. Carlos I.—A conferencia que o finado chimico francez, Moissan fez no Museu de

historia natural de Paris, por occasião da visita do nosso monarcha, versou sobre o forno electrico, e as reacções que com elle se podem operar.

O forno electrico dá, segundo VIOLLE, uma temperatura de 3500°. A esta alta temperatura todos os corpos simples ou compostos são liquifeitos: depois volatilisados, faz-se ferver a cal, a magnesia, o crystal de rocha, a platina, o cobre, o ouro e o ferro.

O forno electrico permitte preparar os boretos, silicietos e carbonetos metallicos, entre estes o de calcio, ponto de partida da industria do acetyleno. Com elle se obtem em grande quantidade o chromio, o manganesio, o tungsteno, o molybdeno, o vanadio, o titanio, que até agora eram curiosidades de laboratorio. O uranio obtem-se hoje por kilos. Com elle se obtem tambem o carbono graphytoide e diamantino.—(Annaes scientificos da academia polytechnica do Porto, vol. 1, n.º 2, p. 87-89).

HENRY (LOUIS) — **Nouvelles synthèses du pentamethyléthanol** et de l'hexamethyléthane. (Novas synthèses do pentamethylethanol e do hexamethylethano). — O *pentamethylethanol* póde preparar-se facilmente na acção da pinacolina (CH³)³C.CO.CH³, sobre o brometo de magnesio-methylo CH³ Mg. Br.: é a passagem de uma acetona para um alcool terciario (Veja-se p. 32 d'este vol.); este ultimo corpo ferve a uma temperatura (130°) superior de + 24° ao do corpo gerador (106°). É uma relação geral. Obtem-se ainda o mesmo alcool na acção de acetona CH³.CO.CH³ sobre o chloreto de pseudobutylmagnesio Cl.Mg.C(CH³)³.

O *hexamethylethano* póde obter-se na reacção da bromhydrina do pentamethylethanol sobre o brometo de magnesio-methylo em solução no ether.

A bromhydrina do pentamethylethanol obteve-a o snr. Hen-RY na reacção do acido bromhydrico sobre o soluto do hydrato de pentamethylethanol no alcool a 94°C.

O auctor insiste sobre a analogia perfeita que existe, sob o ponto de vista physico, entre o hexamethylethano (CH<sup>3</sup>)<sup>3</sup>C.C(CH<sup>3</sup>)<sub>8</sub> e ethano perchlorado Cl<sup>3</sup>C.CCl<sup>3</sup>. O ponto d'ebullição d'este ultimo (185°) é mais elevado do que o do derivado methylado (106°). – (Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (classe des sciences), n.º 6, p. 352-363, 1906).

Washington (H. S.)—**A frequente presença do titanio.**—O snr. Henry S. Washington allude aos basaltos das terras do Mediterraneo, especialmente da Catalunha e da Sardenha. Como já se sabe, os basaltos contém principalmente labradorite, augite e olivina; mas tambem apatite, ás vezes nephelina, e sempre magnetite com acido titanico. As analyses do auctor mostram que o teor do acido titanico é de 2 a 5 %.

Este facto bem mostra a importancia do titanio, porque são muitas as camadas sedimentosas que contém ilmenite ou outros mineraes com titanio.—(*The Mining Journal*, vol. LXXX, n.º 3718, 24-11-906, p. 631).

E. A.

MATHIEU (L.)—**Sur l'interprétation des analyses du vin** (Sobre a interpretação das analyses dos vinhos). —A caracterisação de uma substancia extranha n'um vinho não deixa subsistir duvida alguma para a conclusão do perito, quando se sabe que esta substancia se não encontra naturalmente no vinho; é preciso, comtudo, ser-se muito prudente, como se mostrou n'estes ultimos annos, quando se descobriu a existencia de vestigios de acido salicylico nos vinhos.

Mesmo com os elementos constituintes naturaes do vinho, é preciso que o perito tenha presente a variabilidade que se póde manifestar, a qual depende de diversas causas: a) a casta da videira; b) o terreno; c) a exposição; d) os processos culturaes; e) as condições climatericas do anno; f) o estado de maturação das uvas; g) os processos de vinificação; h) os processos e estado de conservação.

O auctor fez experiencias para mostrar a influencia d'estas diversas causas de variação da composição do vinho.

D'entre ellas destacaremos algumas que são mais interessantes.

Uma maceração prolongada do vinho com o folhelho diminue o extracto, a côr e a glycerina, e não faz variar o alcool. Um vinho feito com 3 dias de cortimenta a mais que outro deu de extracto e glycerina 22,8 e 7,64 g. por litro, emquanto que o outro vinho dava respectivamente 24,2 g. e 9,43 g.

Pelo contrario, a maceração a quente antes da fermentação augmenta o extracto.

A sulfuração mantem a acidez fixa do vinho; mas augmenta bastante o extracto de 16,25 g. a 20,80 g.

As doenças do vinho são causas de modificações profundas: a flôr diminue o alcool, a acidez e o extracto. Este diminue consideravelmente, pelo desapparecimento do cremor de tartaro e da glycerina, quando os vinhos *voltam*.

Por isso, o perito que tem a tirar conclusões de uma analyse, não póde fazel-o com segurança senão comparando com a de um vinho authentico feito nas mesmas condições e semelhante; os dados do problema são então completos e é possivel dar uma opinião segura. Se o perito não tem ao seu dispor a composição d'este vinho authentico comparavel, deverá esforçar-se de obter a dos vinhos que d'elle mais se approximarem, apreciando as possiveis differenças, em harmonia com as experiencias adquiridas das variações devidas aos diversos agentes; quanto mais se afastar do vinho rigorosamente comparavel, mais duvidas haverá nas suas conclusões. — (Revue de viticulture, n.º 672, 13.º année, t. xxvi, t. xi, 1906, p. 488-492).

LAJOUX (H.)—**Considerations sur l'analyse chimique et la crys- copie du lait.**—N'este artigo, o seu auctor, ponderando as variações que se dão na composição do leite, variações a que alludimos em artigo anterior, indicam aos peritos a prudencia, que é
de rigor em taes exames. Dá importancia á cifra do extracto isento de gordura—*extracto desengordurado*—, que ainda assim, segundo as suas analyses, varia entre 8,01 e 9,42 g. (desvio: 1.41 g.).

Para o auctor, a cryoscopia permitte seguramente revelar o aguamento do leite. Muitos documentos sobre este assumpto apresenta este estudo.

O ponto de congelação do leite normal do mercado fica comprehendido entre 0,55 e 0,57; no leite de uma vacca só póde tolerar-se como ponto de congelação mais elevado – 0,54°.

O Dr. Parmentier tambem é partidario da cryoscopia do leite. — (Journ. de pharmac. et de chimie, 6.º série, t. XXI, 1905, p. 577-591).

Conservadores do leite para analyse. — Em relação ao leite, devem mencionar-se as convenções adoptadas pelos congressos

internacionaes para a conservação das amostras de leite destinadas a analyse.

Ou se emprega o bichromato de potassio na dose de 0,5 gr. por litro, ou o formol na de 60 gottas, tambem por litro. Se o perito notar a presença no leite fresco de um dos dois antisepticos deverá fazer uso do outro.— (Unification internationale de méthodes d'analyse des denrées alimentaires, por M. ANDRÉ, p. 7).

A questão do alvaiade.—A questão da substituição do alvaiade de chumbo pelo alvaiade de zinco, vistos os inconvenientes hygienicos do primeiro, está sendo muito debatida em França a proposito do projecto de lei, discutido nas camaras francezas, prohibindo o emprego do alvaiade de chumbo. O nosso collega *A Medicina Contemporanea* tem informado, e promette continuar a informar, os seus leitores d'esta questão.—(*A Medicina Contemporanea*, n.º 27, de 8-7-906, p. 211; n.º 49, 9-12-906, p. 386).

LACERDA (ANTONIO DE) — A desinfecção pelo aldehydo formico. —O auctor relata as numerosas experiencias que durante um anno effectuou no Instituto Camara Pestana de Lisboa, afim de apurar o poder antiseptico do formol, que empregou em pulverisação e fumigações. Dos resultados d'essas experiencias conclue o auctor que o aldehydo formico é um poderoso agente antiseptico e que esta efficacia é independente de todos e quaesquer apparelhos para o seu emprego e termina por indicar os processos de que se póde com segurança lançar mão em qualquer caso de molestia infecta e contagiosa. — (Medicina Contemporanea, Anno xxv, 1907, n.º 3 e 4, p. 17 e 27).

TRILLAT (A.)—Propriedades antisepticas dos fumos: ensaios de desinfecção com os vapores desprendidos do assucar pelo calor.— O auctor fez experiencias em ponto grande sobre os vapores que se formam na acção do calor sobre o assucar, e verificou que o assucar é uma das substancias que desprendem mais aldehydo formico, podendo ser utilisado para desinfecção, á falta d'outros meios.—(C. R., t. 141, n.º 3, de 17-7-905, p. 215-217).

ROCQUES—Primeiro Congresso internacional de hygiene alimentar em Paris.—O auctor dá conta das communicações feitas ao referido Congresso na 4.ª secção, que tinha a tratar dos assumptos seguintes: Chimica analytica, falsificações, legislação concernente aos generos alimenticios.

Em relação a *manteigas*, o snr. Bellier apresentou um processo novo de analyse, sobre o qual procuraremos informar os nossos leitores.

Emquanto a *leites*, foram presentes á secção os processos de analyse rapidos de BORDAS.

Ponderou-se a grande importancia que deve ter para a apreciação do leite o doseamento da *caseina*.

O doseamento dos *assucares* foi objecto de um trabalho do snr. J. BERTRAND, muito bem recebido.

As observações do snr. André sobre apreciação de *aguas* potaveis parecem-nos justas. As normas para adoptar n'esse caso não podem ser geraes; teem de ser ponderadas para uma região bem determinada, e por vezes muito restricta; é especialmente preciso ter em vista as condições geologicas da genese da agua.

Em questão de *vinhos*, decidiu a sessão que os doseamentos ou determinações seguintes eram necessarios:—alcool, extracto, assucar reductor, acidez fixa e volatil, cinzas, sulfatos, chloretos, acido tartarico total e potassa total, acido sulfuroso, pesquisa qualitativa dos corantes extranhos e dos principaes antisepticos (acido salicylico, benzoico, fluorhydrico, saccharina), pesquisa de acidos mineraes livres, e do acido citrico, pelo processo de Denigès. A determinação da glycerina não foi julgada necessaria, visto a variabilidade da relação alcool glycerina nos vinhos naturaes.

Em relação ás bases da apreciação, Halphen citou a relação  $\frac{a cido}{alcool}$ . D'este estudo daremos conta.

Emquanto aos antisepticos as communicações recebidas foram do snr. Périer, de Rennes, de Pellet, de Paris, e de Fer-REIRA DA SILVA.

PÉRIER fez conhecer que em alguns productos alimentares, e particularmente nas carnes e peixes defumados, existem vestigios de formol (0,3 milgr. a 26 milgr. por kilog); e por isso é preciso ter em consideração este facto no regulamento.

Emquanto ao acido salicylico, a secção acceita os factos descobertos por MASTBAUM, FERREIRA DA SILVA e PELLET, sobre a existencia de pequenas quantidades de acido salicylico natural nos vinhos, e discretamente, os tomou em consideração na apreciação dos vinhos. Veja-se a noticia que a esse proposito consignamos no n.º 2 do 3.º anno.

Sobre o emprego de saes de cobre para reverdecimento de conservas, veja-se tambem a noticia que lhe consagramos no numero anterior.—(Revue internationale des falsifications, 1906).

ZACHARIAS DE SANT'ANNA—**Nota sobre alguns processos usados na impregnação das travessas de madeira.**—O snr. ZACHARIAS DE SANT'ANNA, n'esta extensa e illucidativa monographia, dá conta dos diversos processos empregados para a injecção das travessas de madeira dos caminhos de ferro, afim de lhes augmentar a duração. Refere-se ao emprego do sulfato de cobre do sublimado corrosivo, do chloreto de zinco e da creosota ou oleo creosotado do alcatrão do gaz. Os mais usados hoje são o chloreto de zinco e a creosota; e o auctor dá preferencia a esta ultima.

Dá indicações sobre a analyse chimica do chloreto de zinco (p. 341) e da creosota (p. 352). Resume as condições em que se deve fazer a impregnação entre nós (p. 442-443), e advoga a installação de um pequeno laboratorio para a analyse de todas as amostras de creosota junto ao estaleiro da creosotagem (p. 475). (*Revista de obras publicas e minas*, t. xxxvII, 1906, n.ºs 439-441, p. 331-447).

HOLLARD e BERTIAUX — Analyse industrial do zinco. — Para uso industrial, basta em geral o doseamento do chumbo, do ferro e ás vezes do cadmio. Para a analyse ha a distinguir o caso em que ha arsenico e em que o não ha. — Quando não ha arsenico, dissolve-se o zinco em acido nitrico, e o chumbo é depositado pela electrolyse sob fórma de peroxydo. O ferro é doseado dissolvendo-o com acido sulfurico e titulando com o permanganato. — Mas quando ha arsenico, é necessario eliminar este antes da electrolyse. Por isso trata-se o zinco raspado com acido chlorhydrico diluido, e faz-se ferver para eliminar o arsenico.

Quando o zinco bruto contem chumbo, cadmio, ferro, cobre, estanho e arsenico, opera-se assim sobre 5 g. de zinco. Ha um residuo insoluvel de chumbo e estanho, que é tambem dissolvido pela addição de peroxydo de hydrogenio. Depois neutralisa-se com ammoniaco a maior parte do acido e com uma corrente de acido sulfhydrico precipita-se o chumbo, o cadmio, o cobre e o estanho. Este precipitado é tratado com acido nitrico e bromo e evaporado até á seccura. O estanho fica insoluvel. A solução do chumbo, cadmio e cobre é evaporada com acido sulfurico; separa-se o sulfato de chumbo insoluvel. Dentro da solução convenientemente tratada, o cobre é precipitado electrolytica-mente.

Emquanto ao arsenico, é doseado aquecendo 5 g. de zinco com acido sulfurico e introduzindo dentro d'um apparelho especial acido chlorhydrico, etc. O chloreto d'arsenico destillado é doseado volumetricamente com iodo. Para os pormenores da operação consulte-se o relatorio dos auctores. — (Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie minérale, juillet, 1906).

E. A.

ACHILLES MACHADO.—**Doseamento da urêa pelo processo cryoscopico.**—A cryoscopia fornece um meio de determinar a quantidade de urêa que existe dissolvida n'um soluto, em que se não encontram outras substancias que reajam com um soluto de hypobromito de sodio, fortemente alcalino.

O auctor, partindo do facto que o numero de moleculas dissolvidas antes dos reagentes se juntarem é 6 (1 mol. de urêa + 3 de hypobromito + 2 de soda caustica) e depois da reacção é apenas 4 (1 de carbonato de sodio + 3 de brometo de sodio), e entrando em linha de conta com os dados fornecidos pela cryoscopia e pela theoria da dissociação electrolytica, conclue que se se calcular, por um lado, o ponto de congelação de uma mistura sem reacção de um soluto de urêa e de um excesso do soluto alcalino de hypobromito, mistura occupando o vol. de 20 c³; e se se determinar, por outro lado, o ponto de congelação do liquido resultante da reacção dos dois—encontrar-se-ha entre o ponto de congelação determinado e o ponto de congelação calculado uma differença de cêrca de  $\frac{4}{100}$  grau por cada centigramma de urêa.

O auctor fez applicação do processo á urina.—(Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes, 2.ª série, t. VII, n.º XXVII, abril 1906, p. 129).

ICARD (MARSCILLE).—Le certificat automatique des décès en l'absence du médecin.—N'um interessante artigo sobre a morte apparente, o Dr. ICARD refere-se ao signal medico da morte real pela injecção d'um soluto de *fluoresceina*, (cêrca de 2 gr. em sol. alcalino), materia dotada d'um elevado poder tincturial, e que provoca uma coloração amarella intensa dos tegumentos, e sobretudo um tom verde das conjunctivas no caso de morte apparente (pela persistencia da circulação), e propõe um novo methodo de determinação de morte baseado na exhalação d'acido sulfhydrico, pelas narinas em caso de morte real.

A presença do acido sulfhydrico seria revelada pela introducção d'um papel de subacetato de chumbo nas narinas ou mesmo d'um papel vulgar em que com soluto de acetato de chumbo se tivessem escripto qualquer inscripção, como «Estou morto». Em tal caso o proprio morto se encarregava de passar automaticamente a sua certidão d'obito.

A reacção sulfhydrica, applicação tão curiosa e simples da chimica á medicina legal da morte, produz-se, na opinião do Dr. ICARD, unicamente nos casos de morte real, e procede com muita antecipação o signal mais evidente da morte, a *putrefacção cadaverica*, de que ella é, por assim dizer, a primeira manifestação.

Seria interessante estudar entre nós o valor pratico de tão simples processo.—(*La Nature*, n.º 1759, fevereiro 1907, p. 172).

ACKERMANN (EUG.)—As producções do Dahomé, antiga terra portugueza.—O engenheiro de minas EUGÈNE ACKERMANN, que no fim do anno de 1905 esteve no Dahomé, trata das producções d'esta região que, apezar de ser hoje franceza, tem para os portuguezes o grande interesse de ser uma terra outr'ora sua.

Ainda hoje na cidade franceza de Ouidah (inglez *Wydah*, portuguez *Ajuda*) ha uma fortaleza portugueza com um tenente branco de São Thomé e uma pequena guarnição de pretos. O auctor visitou a fortaleza e reconheceu pessoalmente quanta faci-