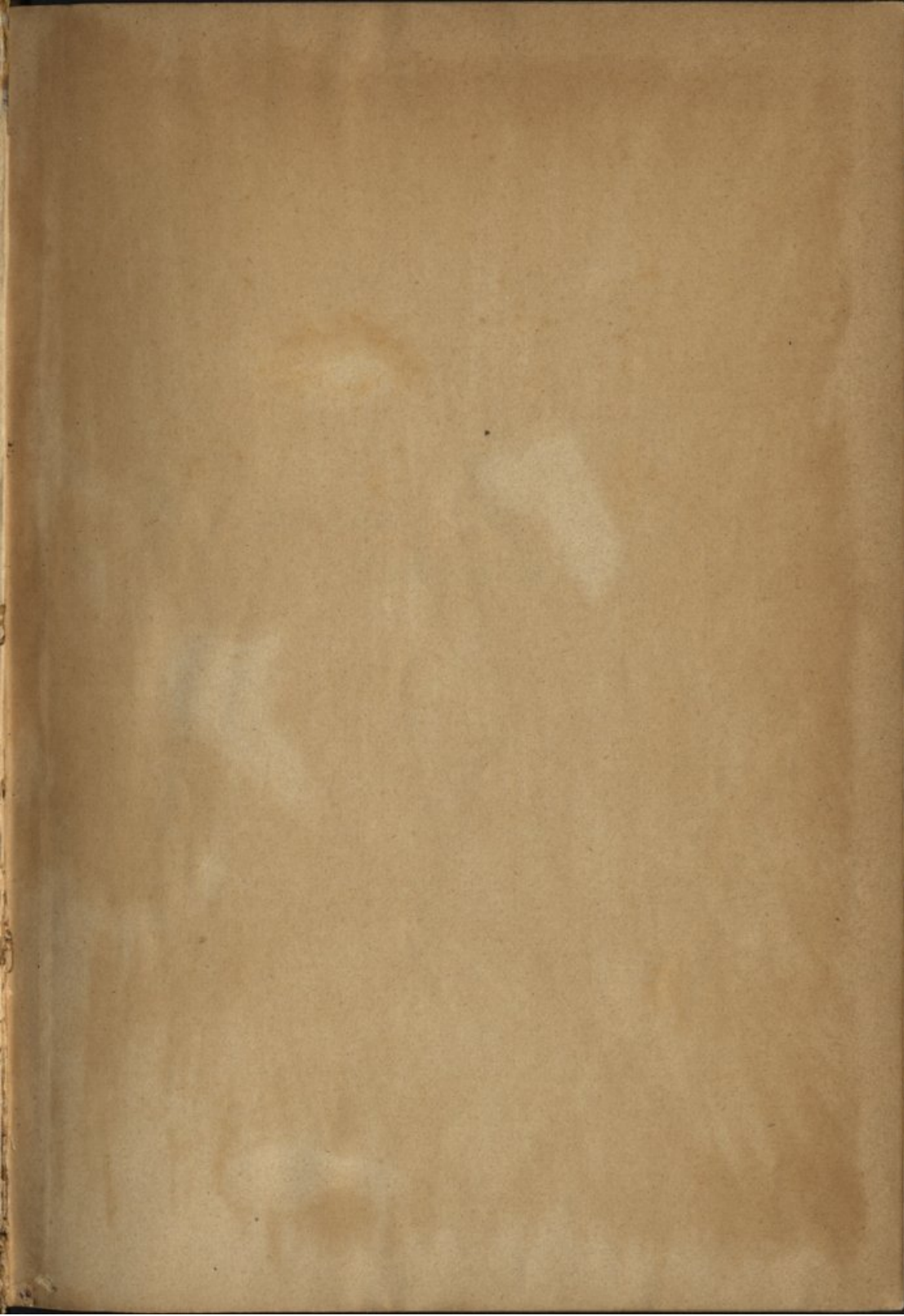


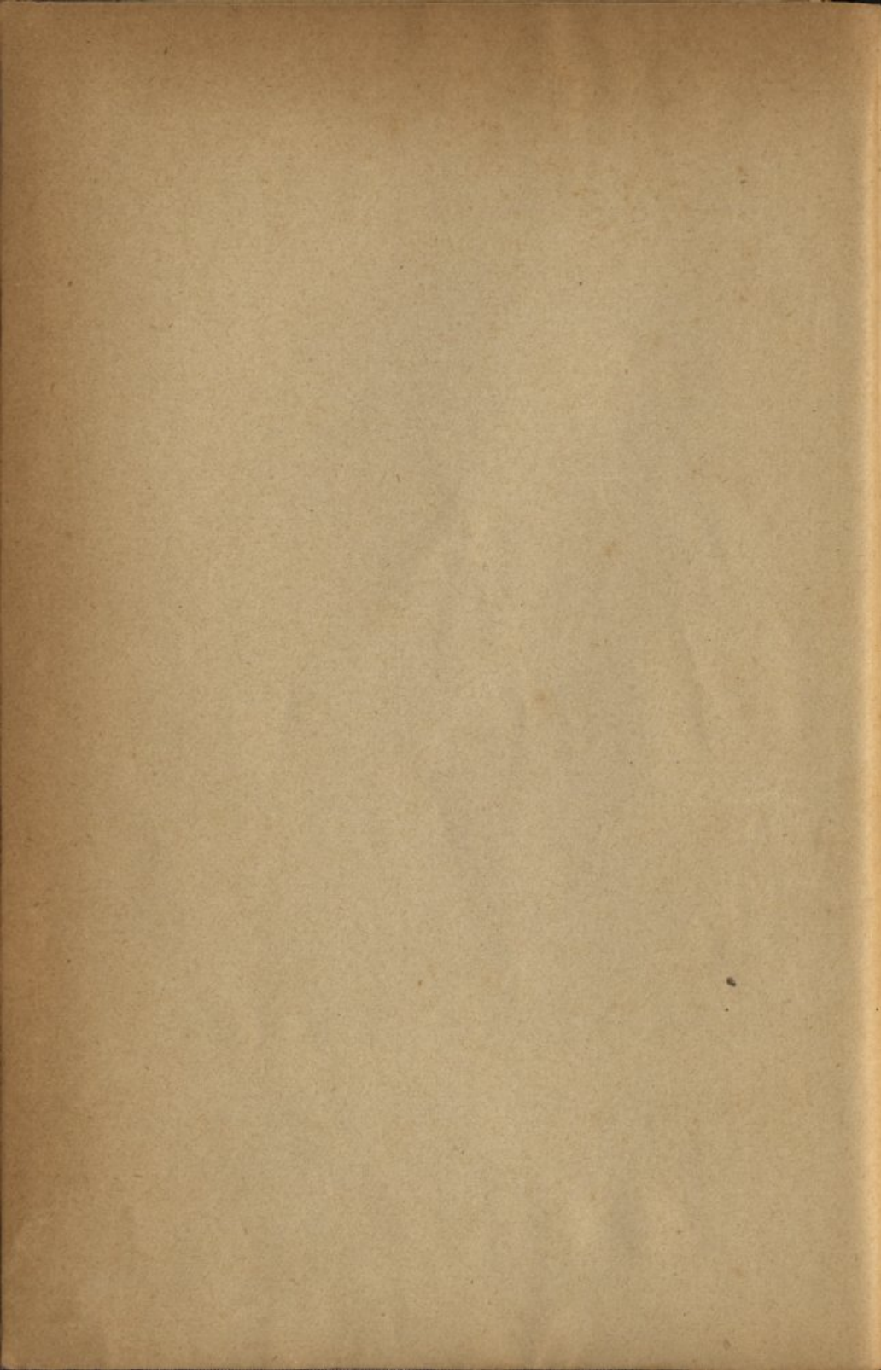
5
56
29
2

5
56
29
2



File: 5-56-17-2

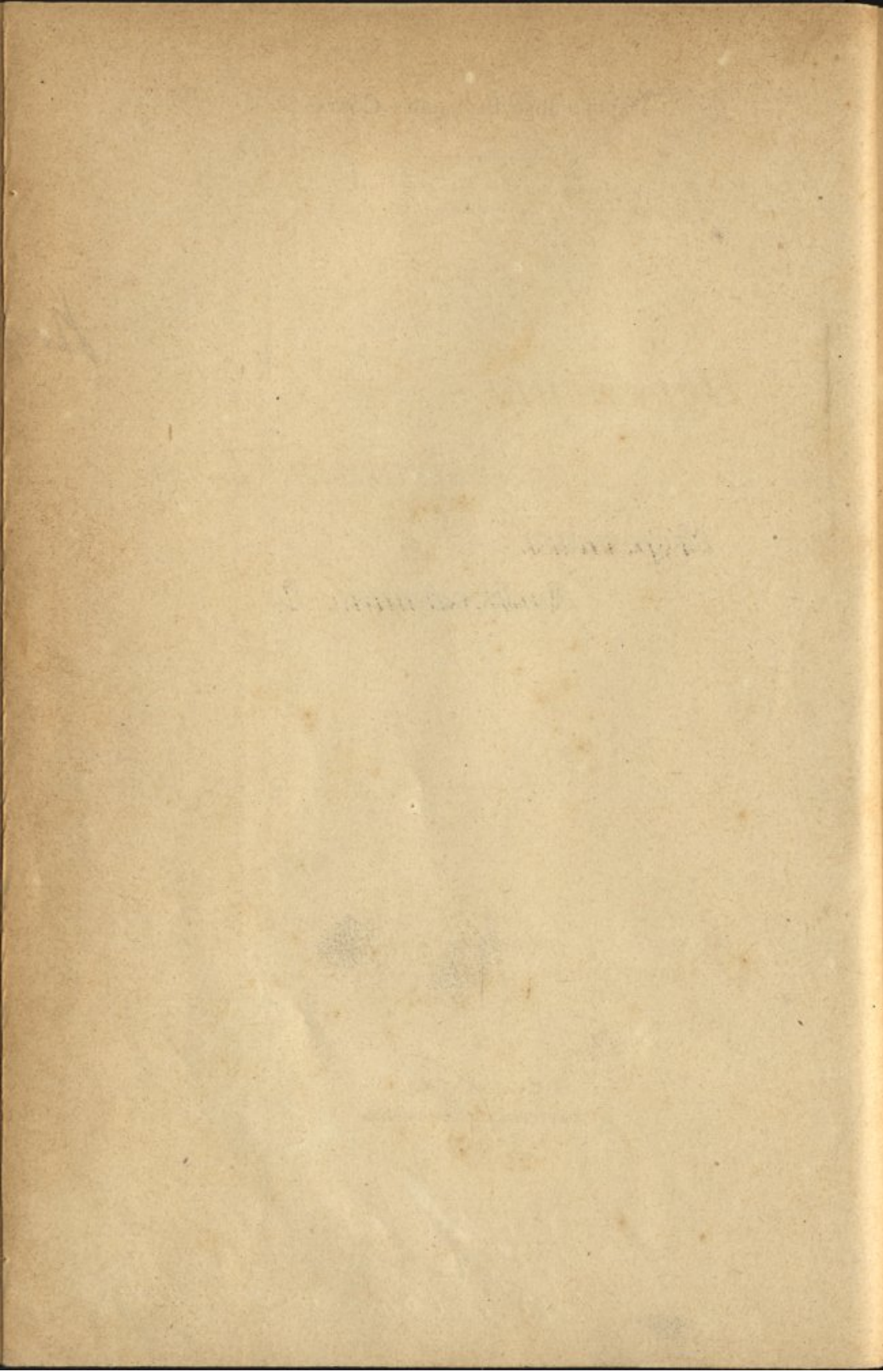




Hypericum

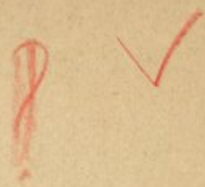
Androsæmum, L.

M. el Ferrucan des Cotta



5
56
29
2

MANUEL JOSÉ FERNANDES COSTA

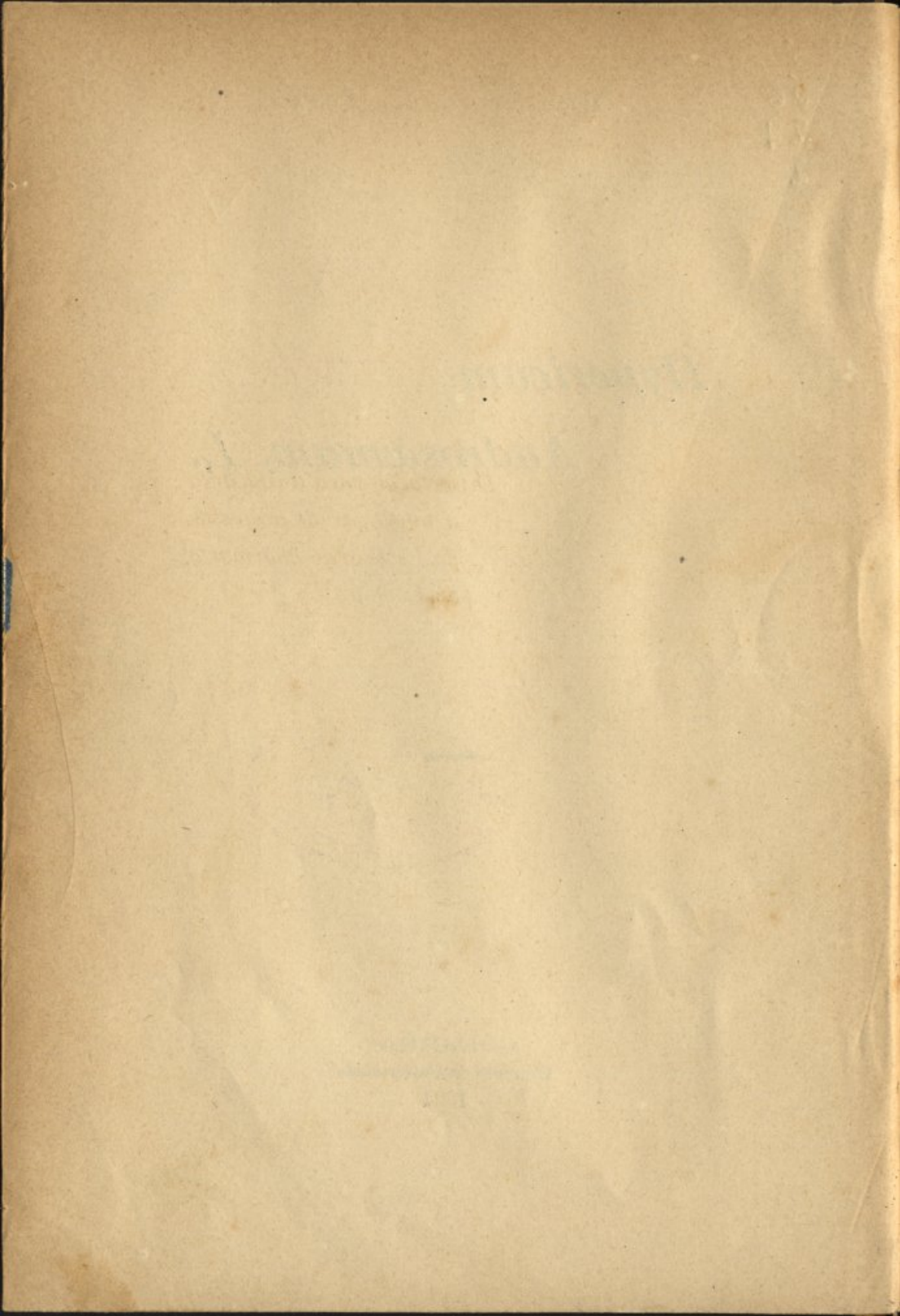


Hypericum

Androsæmum, L.



COIMBRA
Imprensa da Universidade
1904



*Dissertação para o concurso
a um logar de professor
da Eschola de Pharmacia
de Coimbra.*



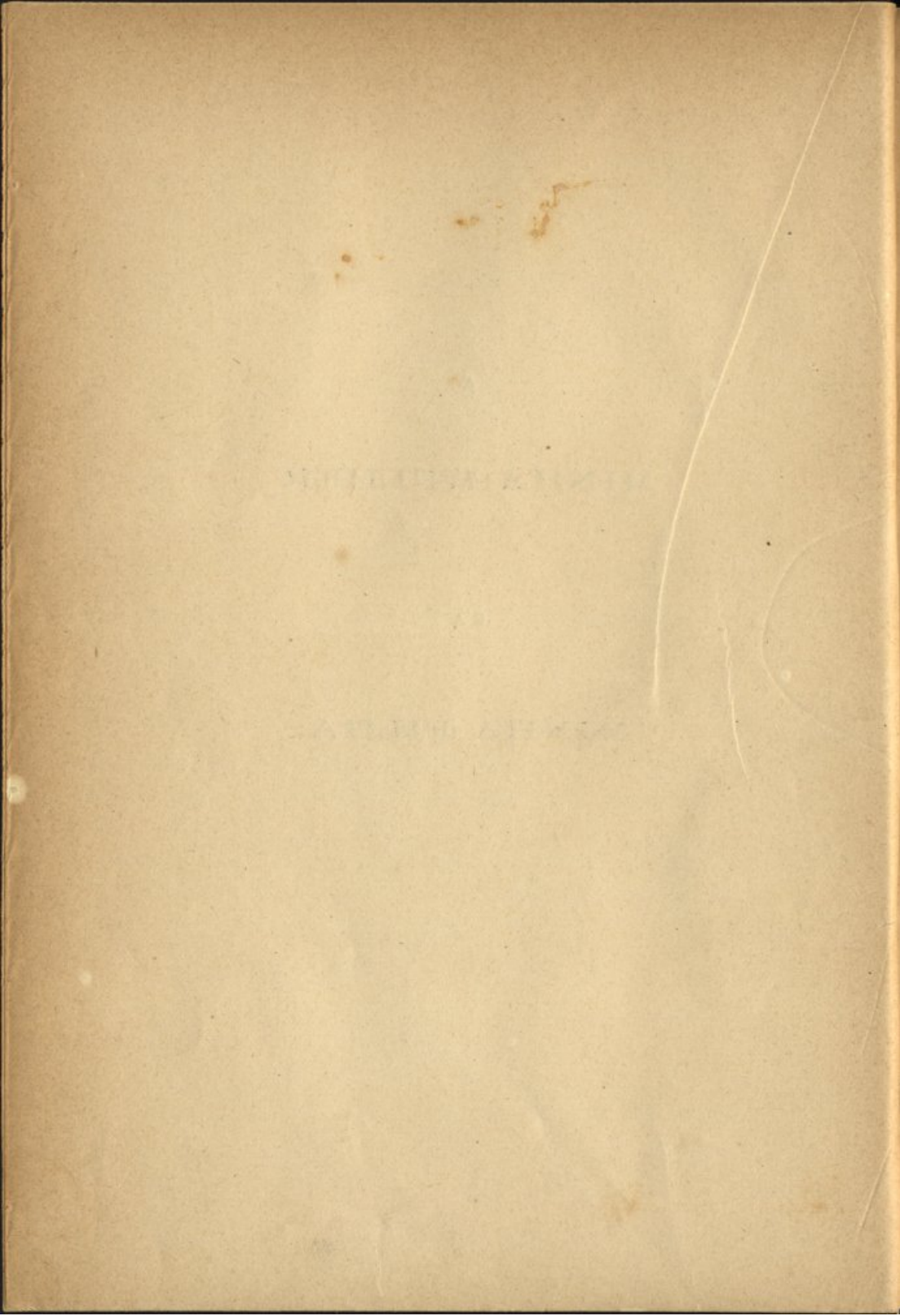


A

MINHA MULHER

E A

MINHA FILHA

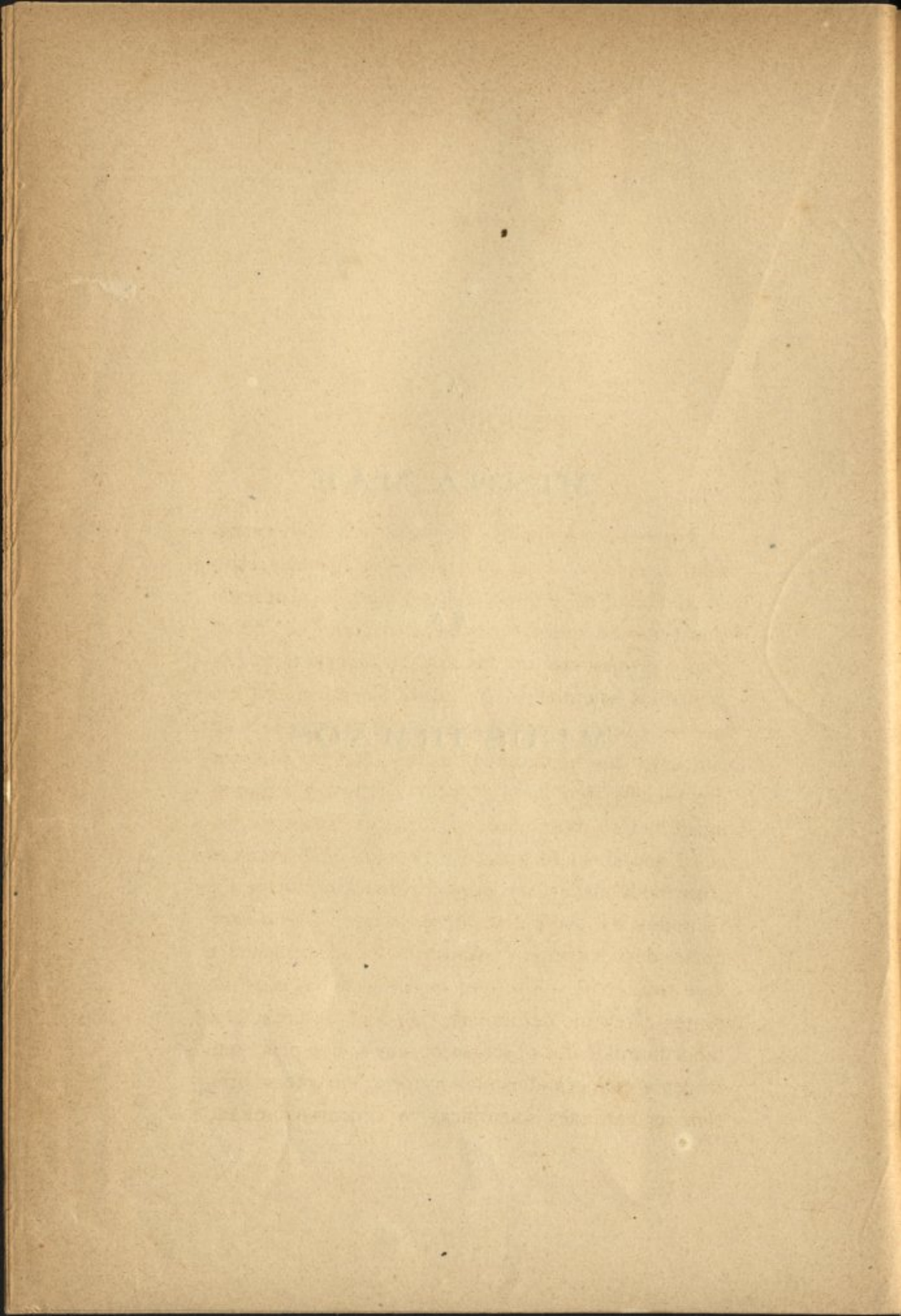


A

MINHA MÃE

E A

MEUS IRMÃOS



INTRODUÇÃO

No estado actual da Sciencia, em cujo vastissimo campo se tēem affirmado tam geniaes espiritos, dando um impulso colossal tanto ao progresso scientifico no mundo especulativo como ao industrial e professional no das applicações práticas dos principios scientificos, ha ainda larga esphera em que se exerça a actividade investigadora. E se o concurso dos homens eminentes, que no decorrer dos séculos tēem feito avançar a Sciencia a passos agigantados, mórmente no decurso do ultimo século, que abriu ao progresso humano, em todas as suas modalidades, um periodo dos mais notaveis e fecundos na historia da humanidade, — se o concurso dēesses homens, diziamos, é indispensavel e se é refulgente a luz que espalharam os seus potentes cérebros, certamente não será desprezivel o labor humilde dos obscuros obreiros, que procurem trazer a este grandioso laboratorio, em que se apuram as verdades scientificas, o concurso limitado

do seu esforço, a traduzir ao menos, uma boa vontade attendivel.

Foi por isso que nós, tendo de preparar um trabalho em satisfação ao programma dos concursos para o provimento das vagas existentes no professorado da Eschola de Pharmacia, annexa á Faculdade de Medicina, tivemos em vista não sómente satisfazer áquelle preceito legal, mas ainda escolher para seu objecto assumpto que offereça algum interesse scientifico. Seria audaciosa a nossa tentativa? Foi-o, por certo, porque os trabalhos desta natureza demandam applicação vigorosa de poderosas faculdades que não possuímos; mas amparou-nos o natural desejo de ser util, na limitação das nossas forças. D'ái as deficiencias do presente trabalho, que só representará um esforço de investigação, para nós muito maior do que para qualquer outro, que, ao menos, nos será, crêmo-lo, reconhecido.

Com este fim em vista, procurámos o assumpto da nossa dissertação; e, assim orientados, escolhêmos para seu objecto o estudo de uma planta, de natureza ainda não estudada, mas de bastante interesse therapeutico, cingindo-nos dêste modo á indole especial dos estudos que se professam numa Eschola de Pharmacia. E lançámos mão do *Hypericum Androsæmum*, L., — planta esta de relativa importancia e applicação therapeutica, sendo a parte central do país, mórmente Coimbra, onde o seu uso se encontra mais vulgarizado, embora se vá estendendo tambem pelas regiões do Norte.

Mas, não obstante o uso therapeutico que desta planta se faz, a verdade é que a sua applicação tem sido meramente empirica, usada como o é, com inteiro desconhecimento da sua natureza chimica, dos principios immediatos que a constituem e que expliquem a sua energia como agente therapeutico.

Pareceu-nos, pois, de interesse profissional, medico e pharmaceutico, investigar qual seja a natureza desta planta, não só no campo da histologia vegetal, visto que tambem sob este ponto de vista, o *H. Androsæmum*, L., ainda estava por estudar, mas ainda sob o aspecto da sua composição chimica, isto é, da natureza dos seus principios.

Preencher estas lacunas, que o uso cada vez mais largo, que desta planta se vae fazendo, torna de uma importancia successivamente mais accentuada, foi o nosso empenho. Conseguímo-lo, porém?

Diz-nos a consciencia que fômos minucioso no estudo a que nos entregámos, e que os resultados obtidos sam derivados de uma rigorosa analyse directa, infatigavel e constante. Parece-nos que averiguámos com verdade a morphologia interna desta planta e que caracterisámos com rigor os seus principios immediatos mais importantes.

Foi o estudo chimico da planta que nos offere-

ceu as maiores difficuldades, derivadas sobretudo da lamentavel deficiencia da litteratura chimica, em que se não encontram tratados especiaes de chimica vegetal.

Pois a verdade é que, apesar dos trabalhos classicos de TH. SAUSSURE, PELLETIER, CAVENTOU, BERTHIER, FREMY, PAYEN, LIEBIG, BERTHELOT, e ainda de DRAGENDORFF e de tantos outros, não ha ainda hoje trabalhos completos e sufficientes de analyse chimica dos vegetaes. Tivemos, por isso, em parte de investigar por nós proprio, soccorrendo-nos dos processos preconizados pelos trabalhos mais recentes de analyse, empregando o arduo esforço de vencer pelos limitados recursos proprios as innumerables e, quantas vezes, desalentadoras difficuldades, que a cada passo assoberbam a mais dedicada investigação.

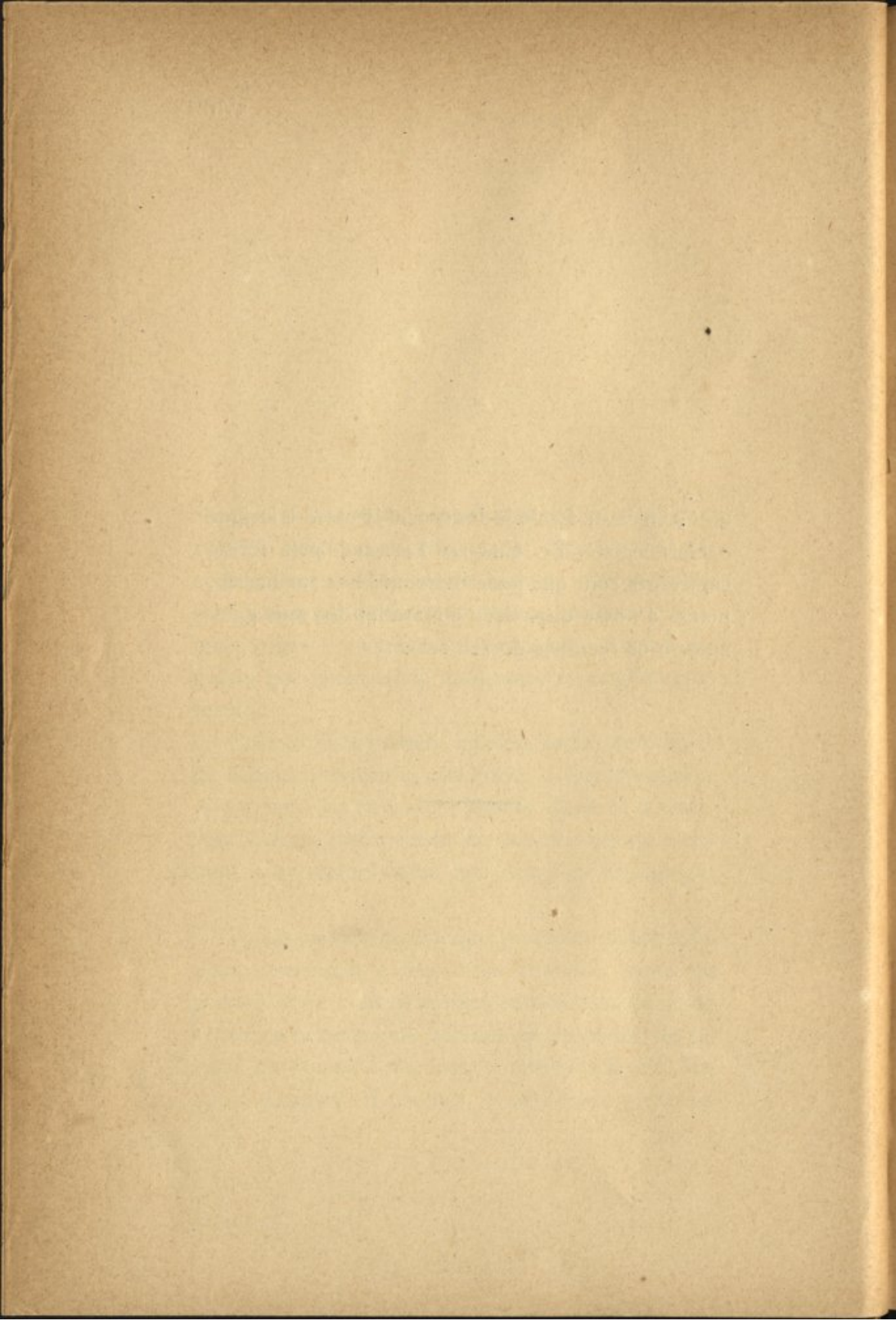
Não limitámos, porém, a este ambito o nosso estudo. Procurámos ainda chegar a algumas con-

clusões no campo da experimentação physiologica, e nêsse sentido procedemos ás experiencias que apresentámos. Mas, nêste campo, simplesmente esboçámos um estudo interessante que carecerá de mais largas e numerosas experiencias, feitas e seguidas por quem tenha para tanto especial competencia.

Crêmos, ainda assim, que não serám destituidas de algum interesse as conclusões a que chegámos, e que por ellas se poderá avaliar desde já a poderosa energia therapeutica de que esta planta é dotada, e as reservas com que deve ser ministrada.

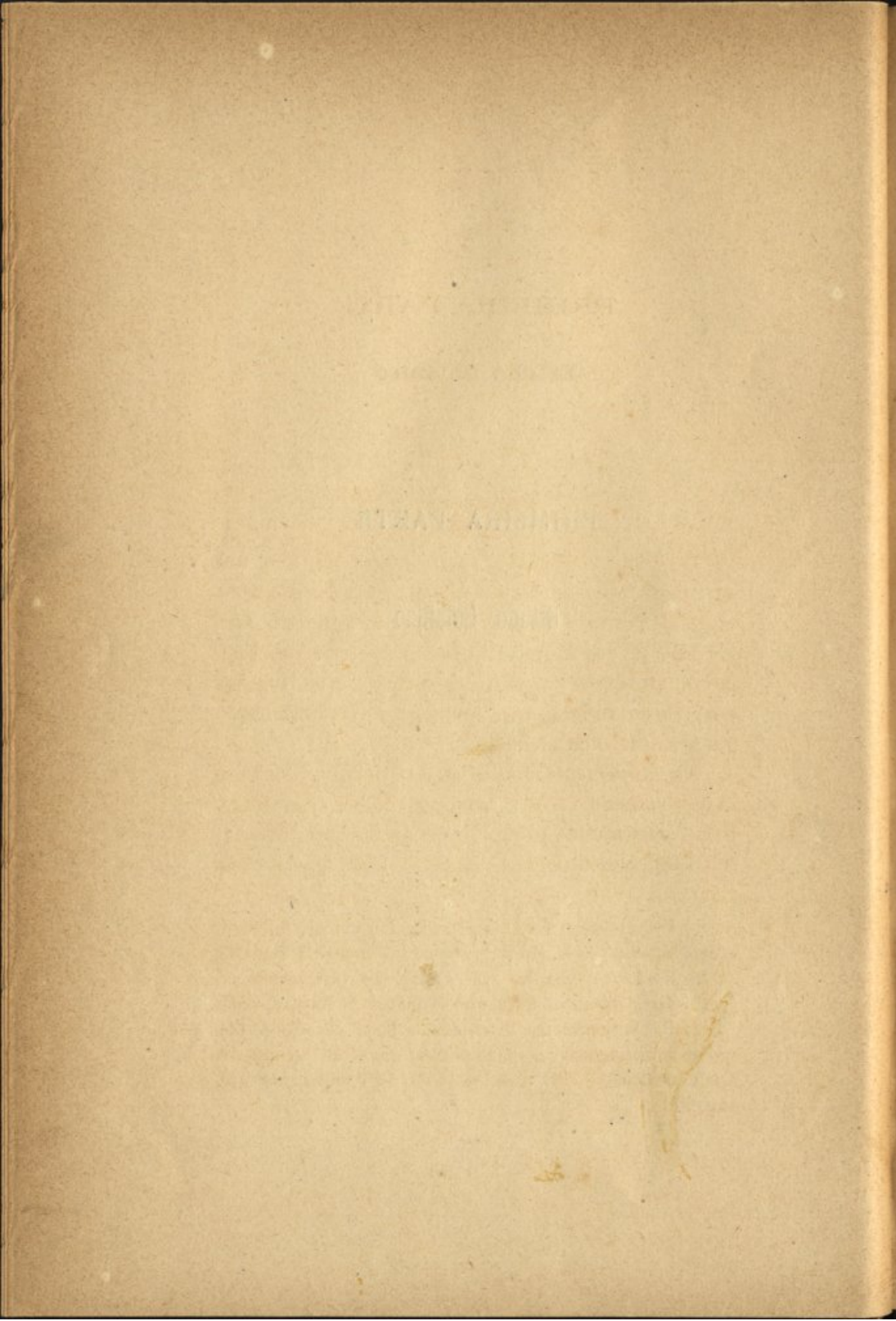
Dadas as explicações que precedem sobre a indole, orientação e fins dêste trabalho, resta-nos prestar nêste logar o publico testemunho do nosso maior reconhecimento ao notavel professor da cadeira de botanica da nossa Universidade, Sr. DR. JULIO AUGUSTO HENRIQUES, e ao illustre professor

de Chimica da Eschola Industrial Brotero e insigne bacteriologista, Sr. CHARLES LEPIERRE, pela fórma captivante com que poderosamente nos auxiliaram, pondo á nossa disposição o material dos seus gabinetes e os recursos do seu saber.



PRIMEIRA PARTE

Estudo Botânico





PRIMEIRA PARTE

Estudo Botânico

CAPITULO I

Hypericineas

1. Esta familia (1), que é, sem duvida, nos agrupamentos botânicos desta natureza um dos mais reduzidos, tira o nome do seu antigo genero *Hypericum* (2) (de *hyper* — através de — e *eikon*, imagem), em consequencia das folhas destas plantas encerrarem muitas vezes innumeradas glandulas transparentes de oleo essencial.

As *Hypericineas*, que alguns auctores incluem definitivamente nas *Clusiáceas* (3) ou *Guttíferas*, pelos seus muitos pontos de contacto com esta familia (4), constituem o traço de união entre estas

(1) Foi estabelecida esta familia em 1789 pelo celebre naturalista botânico A. L. JUSSIEU. *Hist. des Plantes*. H. BAILLON.

(2) Foi LINNEU que, em 1737, estabeleceu este genero.

(3) *Die naturalischen Pflanzen Familien*. A. ENGLER, 1895.

(4) Par là nous avons déterminé la place des *Clusiacées*, qui ne se distinguent des *Hypericacées* que d'une façon toute-fait artificielle... H. BAILLON *Hist. des Plantes*, pag. 413, tom. 6.º

plantas e as *Myrtáceas* (1), visto que também encerram caracteres de grande semelhança com os destas.

Esta família, tal qual está hoje constituída, divide-se em 3 tribus, com 7 ou 8 generos, segundo alguns auctores, contendo cerca de 250 especies, algumas das quaes de relativo valor therapeutico e industrial.

2. Sam estas plantas de natureza herbacea, sub-arbustiva, arbustiva e arborea, de folhas opostas ou verticiladas, inteiras, sem estipulas, glabras ou pubescentes, quasi sempre semeadas de pontos glandulosos, que por transparencia parecem pequenos orificios.

As flôres, em regra pentamerias, sam regulares e hermaphroditas, dispostas umas vezes em cachos ou corymbos, outras vezes em umbellas simples. O calix, formado por 4 ou 5 sépalas, é persistente; o receptaculo convexo; a corolla compõe-se de 4 ou 5 pétalas, hypogýneas, que se alternam com as sépalas, de prefloração ordinariamente torcida, apparecendo, contudo, alguns casos de prefloração imbricada; o androceu é constituído por innumerous estames hypogýneos, delgados, de comprimento variavel, reunidos pela sua base em 3 ou 5 feixes, oppostos ás pétalas, terminando todos por antheras globulosas, biloculares, dehiscentes por duas fendas longitudinaes; o gyneceu, constituído por folhas carpellares superas, alternipétalas, dá origem a um

(1) Sam consideradas as *Hypericíneas* como *Myrtáceas* de receptáculo convexo e de gyneceu constantemente livre.

ovario de 1, 2 e 5 loculos, ás vezes incompletos, possuindo quasi sempre um numero igual de estilêtes de extremidades estygmatisferas, dilatados em pequenas cabeças arredondadas. Cada loculo ovariano tem uma placenta axillar, com 2, 3 ou innumerables ovulos.

O fructo é uma capsula ou baga, algumas vezes pouco carnôso, encerrando sementes epispermicas, de embryão carnoso, recto ou arqueado, com cotyledones, em regra, maiores que a radícula.

3. As *Hypericineas* encontram-se espalhadas pelas cinco partes do mundo com excepção das regiões arcticas e antarcticas, e constituem na sua maior parte o genero — *Hypericum* —, que representa mais de três quartas partes das suas especies. Estas plantas vivem principalmente nas regiões temperadas, sobretudo do hemisphereo boreal, encontrando-se algumas tambem na Africa tropical occidental, em Madagascar, na Asia tropical, na Oceania, na America central e na Europa. Algumas das suas especies dam madeira de construcção e outras têm tido varias applicações therapeuticas.

No genero *Hypericum*, as especies *H. perforatum*, L., *H. ciliatum*, LAM., *H. hyrcinum*, L., *H. humifusum*, L., *H. quadrangulum*, L., *H. tetragonum*, L., e o *H. Androsænum*, L., (*A. officinale*, ALL.), tiveram todas relativa applicação no campo da materia medica (1).

(1) *Flora Farmaceutica de España y Portugal*, por D. JUAN TEXIDOR Y Cos, pag. 1014 e segg., 1871.

Contudo a Pharmacopêa Portuguesa, talvez por ser esta a especie typo do genero *Hypericum*, só descreve o *H. perforatum*, L., hoje em desuso, descripto por todos os auctores, e considera como seu succedaneo o *H. ciliatum*, LAM., não obstante terem sido sempre empregadas em sua substituição as especies acima mencionadas, as quaes caíram todas no esquecimento, á excepção do *H. Androsæmum*, L.

Estas plantas usavam-se como diureticos, adstringentes, aromaticos, vulnerarios e balsamicos.

Do genero *Cratoxylon*, BLUME, originario da Asia tropical, usa-se em Java o *C. Hornschuchii*, BLUME, como diuretico.

O genero *Vismia*, VAND., da America e da Africa tropical, tambem fornece algumas especies de reconhecidas propriedades therapeuticas. Assim das *V. caparosa*, H. B. et K., (*V. acuminata*, PERS.), *V. micrantha*, MART., non A. SAINT. HILL., *V. longifolia*, A. SAINT. HILL., (*V. brasiliensis*, CHOISY), *V. laccifera*, MART. *V. cayennensis*, PERS., *V. latifolia*, CHOISY, e ainda da *V. guianensis*, DC., exsuda um succo gommo-resinôso, amarello ou avermelhado, que, depois de concretizado pela sua exposição ao ar, se emprega como purgante drastico (1) na dose de 7 ou 8 grammas por dia.

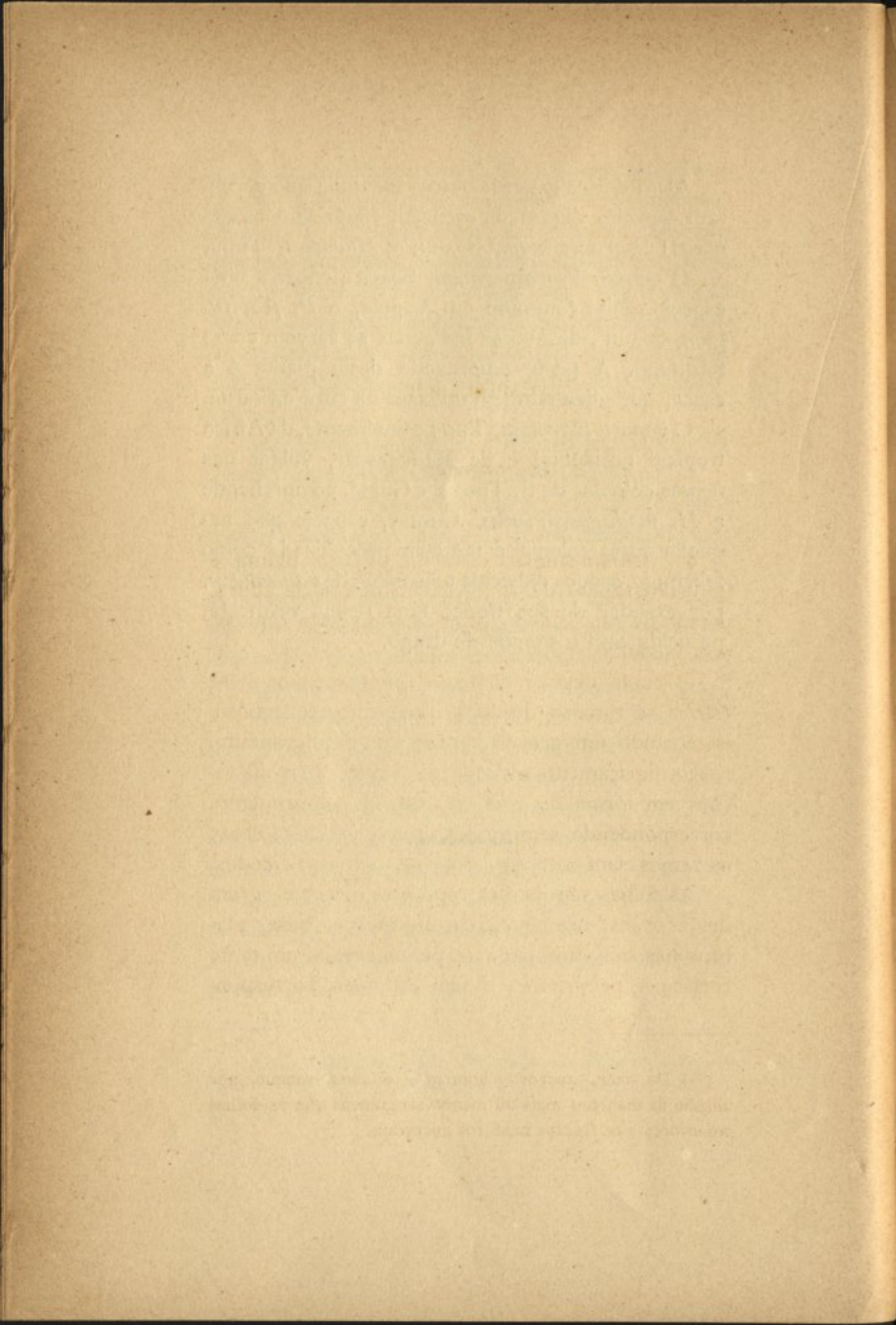
Este producto tem no commercio o nome de *gomma-gutta da America*.

(1) Vid. GUIBOURT, *Hist. Naturelle des drogues simples*, tom. 3.º, pag. 642 e H. BAILLON, *Hist. des plantes*, tom. 6.º, pag. 387.

Alem destes generos outros ha ainda que encer-ram especies dignas de menção, como sam os ge-neros: *Psorospermum*, SPACH. e *Haronga*, THOU.

O genero *Psorospermum*, SPACH., encerra uma especie muito commum em Angola, o *P. febrifugum*, SPACH., de que os indigenas se servem como febrifugo. A parte empregada desta planta é a casca, que elles tambem utilizam na cura da sarna.

O genero *Haronga*, THOU., finalmente, da Africa tropical occidental e de Madagascar, vulgar nas nossas colonias de S. Thomé e Guiné, comprehende a *H. madagascariensis*, CHOISY, especie que naquella nossa colonia é tambem preconizada como febrifugo, sendo conhecida pelo nome de *pau-sangue*, por exsudar do seu tronco uma resina vermelha, parecida com o sangue de drago.



CAPITULO II

H. *Androsæmum* (1), L.

4. Morphologia externa. — Esta planta é um sub-arbusto de 4 a 12 decímetros de altura, dotado de raiz lenhosa, dura, compacta e ramosa, sem medulla.

O caule desta planta, de casca que por si se esfolia, é ramôso desde a base, duro e lenhoso, encerrando um grande canal medullar, levantado, roliço, ligeiramente estriado, possuindo duas dilatações em forma de asas em todo o comprimento, correspondendo sempre aos intervallos das folhas; os ramos sam alternos, oppostos ou verticillados.

As folhas sam rentes, oppostas, inteiras, grandes e ovaes, um pouco cordiformes na base, glabras nas suas duas paginas, penninérveas, um tanto coriáceas, persistentes e sem estipulas, correspon-

(1) De *aner*, *andros* —homem— e *aima*, sangue, por allusão ás manchas mais ou menos sanguineas que as folhas superiores e os fructos maduros encerram.

dendo a cada folha um pequeno gомmo axillar, de folheatura valvular.

A inflorescencia desta planta é uma cymeira umbellada, simples, constituida por 4, 5 ou 6 flôres regulares, completas, de um amarello vivo doirado; os pedicellos sam ligeiramente arqueados, compridos, e quasi sempre articulados, munidos nas suas articulações de tenues brácteas que os abraçam.

A flôr possui um calix livre, polysépalo, persistente, com 5 sépalas grandes, inteiras, ovaes, completamente livres. A corolla compõe-se de 5 pétalas, maiores que as sépalas, ovaes e completamente livres. O androceu é constituido por estames muito numerosos, indefinidos, de comprimento variavel, completos, polyadelphos, hypogýnicos e salientes, excedendo alguns destes as pétalas em quasi um terço do seu comprimento; encontram-se reunidos pela sua base em 5 feixes mal apparentes, oppostos ás pétalas, tendo cada filete uma anthera globulosa e extorsa, basifixa, composta de duas cavidades ou saccos pollínicos, de dehiscencia longitudinal. O gynecceu, syncarpico, é constituido por 3 folhas carpellares, que dam origem a um ovario de côr verde e coriáceo, trilocular, de placentação axillar, com ovulos indefinidos, que o enchem completamente; os estilêtes, completamente livres, sam persistentes, cylíndricos, recurvados superiormente para o exterior, terminando num estygma globuloso.

O fructo, a principio bacciforme, mais tarde é secco, capsular, naturalmente indehiscente, abrindo contudo á custa de uma ligeira pressão exterior

pelas linhas de união das folhas carpellares, que lhe deram origem; é trilocular (1), com os dissipimentos incompletos depois de secco. As sementes sam pequenissimas, indefinidas, sub-reniformes, com uma depressão ventral muito accentuada no sentido do comprimento, duras e desprovidas d'albumen.

5. Habita junto dos regatos, nos logares humidos e sombrios e nas mattas. Floresce de junho a setembro.

Encontra-se esta planta no nosso país nos seguintes pontos: Valença, margem do Rio Minho; Torporiz, margem da Ribeira; Ponte do Mouro, margem do rio do mesmo nome; Serra do Gerez, Agua do Gallo e Ponte Feia; Cabeceiras de Basto; arredores de Braga, Monte do Crasto; Valladares, Anjão; arredores de Santo Thyrso; Margens do Douro; Buçaco; arredores de Coimbra, Ribeira de Coselhas, S. Paulo de Frades e Antanho; Condeixa; Côja, Pinheiro; Louzã; Pampilhosa da Serra; Villa Velha de Rodam e Sintra.

Esta planta não tem sido encontrada ao sul do Tejo.

(1) É considerado este fructo por alguns auctores como unilocular. Vid. GUIBOURT e PLANCHON, (*Hist. des drogues simples*), tom. 3.º, pag. 625; contudo STEPHANO ENDLICHER (*Enchiridiön Botanicum*), pag. 539, é de opinião contraria. Diz este auctor, ácerca do mesmo fructo: — «capsula nunca unilocular».

Vid. Sr. DR. J. A. HENRIQUES, *Rudimentos de Botanica*, pag. 57 e 64, 1889.

6. Morphologia interna. — Raiz (fig. 1). Na secção transversal da raiz divisam-se três regiões muito distintas, caminhando da periphéria para o centro: *peripherica*, *intermedia* e *central*.

A região *peripherica*, que é constituída pelos elementos da casca, encontra-se limitada exteriormente

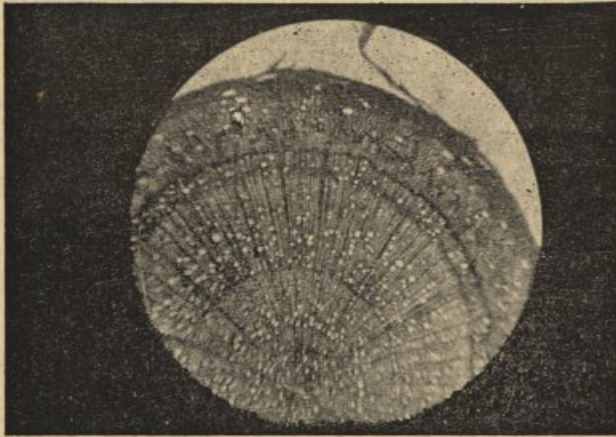


Fig. 1

por fiadas de cellulas suberosas esfoliantes, de numero indeterminado, e na sua parte interna por um anel de tecido parenchymatoso, bastante espesso, formado por grandes cellulas polyedricas de dimensões variaveis.

A região *intermedia* é representada exteriormente por um anel de tecido parenchymatoso como o anterior, formado por cellulas polyedricas analogas áquellas, mas de dimensões um pouco menores,

e internamente pelos elementos confinantes com o lenho.

A região *central* comprehende todo o lenho.

Na região *peripherica* encontram-se três zonas distintas.

A primeira é constituída por um indeterminavel numero de fiadas de cellulas suberosas, tabulares, de paredes espessas, que se vão esfoliando a pouco e pouco.

A segunda, subjacente á zona anterior, encontra-se nitidamente limitada. Esta segunda zona, que é pouco espessa, é formada por cinco fiadas de cellulas suberosas como as anteriores, muito caracteristicas pela sua fórma. Sam estas cellulas todas tetragonaes, deprimidas, com metade da extensão das que constituem a primeira zona. A sua disposição, como a daquellas, é radial, occupando estas cellulas duas a duas todo o espaço limitado por cada uma das primeiras.

Estas duas zonas descriptas constituem todo o tecido suberoso e formam um anel peripherico, que destaca completamente, pela sua côr dum castanho muito escuro, do resto da raiz; e as suas cellulas, de paredes espessas, encerram nas suas membranas uma materia córante de natureza tannica, solúvel na agua e no alcool.

A terceira zona é constituída por 5 a 8 fiadas de cellulas polyedricas, de grandeza muito variavel, isodiametricas, e de paredes um pouco espessas, notando-se neste tecido alguns meatos de fórma triangular e tetragonal.

Esta zona representa a parte interna da casca, apesar do *endoderme*, que nos marcaria o seu limite interno, e por concomitancia o começo do *pericyclo*, ser absolutamente indeterminavel, mesmo nas partes mais novas da raiz.

A região *intermedia*, apesar de não ser tam complexa como a anterior, apresenta tambem duas zonas distinctas.

A primeira zona, que é muito limitada, é constituida por um tecido identico ao da zona precedente. As cellulas que formam o seu tecido sam polyedricas e irregulares, de diametros deseguaes, sendo o transverso 3 ou 4 vezes menor que o diametro radial. Esta zona, se bem que se encontre quasi confundida na secção transversal com a zona anterior, havendo só a distinguí-la o menor diametro das suas cellulas em relação ao diametro das cellulas da zona já indicada, apparece, contudo, completamente distincta na secção radial; e ao passo que aquella zona é constituida por cellulas isodiametricas, como já vimos, esta é formada por 4 fiadas de cellulas alongadas e quasi cylindricas.

Sam estas as differenças que existem entre estas duas zonas, devendo esta ultima corresponder ao *pericyclo*, pela circumstancia de ser de uma extrema raridade a ausencia deste aparelho protector do cylindro central (1).

(1) H. BEAUREGARD et V. GALLIFE, *Guide pratique pour les travaux de Micrographie*, pag. 213.

A segunda zona apresenta-se no mesmo córte transversal designada por um anel de tecido um pouco mais escuro que as duas zonas anteriores, e é constituída por feixes liberinos, separados uns dos outros pelos prolongamentos dos raios medulares.

Na secção radial este tecido é formado por fibras e vasos crivosos.

Esta zona corresponde ao *liber*.

Em toda esta região, bem como na zona interna da casca, encontram-se muitos canaes resiníferos de tamanho variavel, dispostos irregularmente.

A região *central*, que corresponde ao lenho, de natureza exclusivamente lenhosa, compacta e sem medulla, é constituída pelos seus elementos característicos, — vasos pontuados, de grandeza muito variavel, que destacam completamente no lenho, fibras e parenchyma lenhoso, dispostos alternadamente.

7. Caule (fig. 2). — Como na raiz, tambem no caule se divisam três regiões: *peripherica*, *intermedia* e *central*.

A primeira região, que comprehende toda a casca, encontra-se limitada exteriormente por uma fiada de cellulas de pequenas dimensões, alongadas, tabulares, de paredes grossas exteriormente — *epiderme* — e internamente por uma outra fiada de cellulas muito unidas, de paredes finas e brancas, — *endoderme*.

A segunda região é constituída por dois anéis concentricos de tecido; o primeiro, muito estreito, formado por quatro ou mais fiadas de cellulas tabulares, conforme o estado de desenvolvimento do caule, dispostas radialmente e alternas com as cellulas endodermicas; e o segundo, muito mais largo

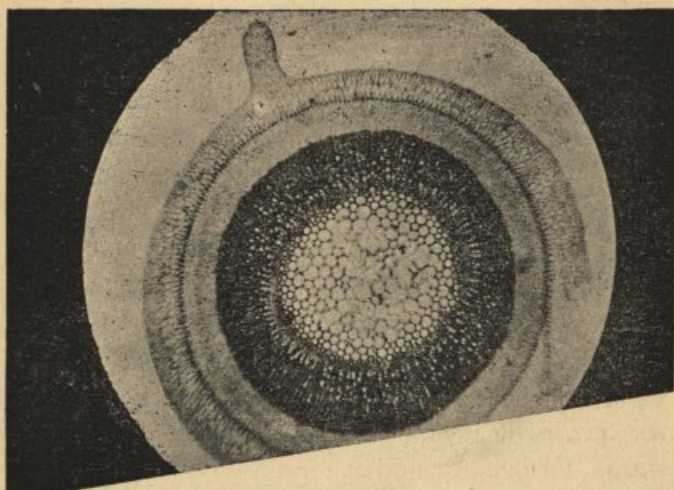


Fig. 2

do que este, formado exteriormente por uma camada de tecido molle, parenchymatoso, e internamente por feixes libero-lenhosos, circunscrevendo este segundo anel a parte lenhosa do caule.

A região *central* comprehende todo o lenho e medulla.

Na região *peripherica* encontram-se três zonas distinctas: *epiderme*, *camada cortical* e *endoderme*.

A *epiderme* é constituída por uma única fiada de células polyedricas, alongadas, tabulares, unidas intimamente entre si. As membranas destas células são delgadas nas regiões inferior e lateraes e muito espessas na região exterior, formando a *cuticula*. Tem alguns pêlos simples, unicellulares, e é desprovida de estomas.

A *câmara cortical* é representada por um anel de tecido parenchymatoso, de bastante espessura, constituído por sete fiadas de células curtas e polyedricas, de grandeza variavel, dispostas por camadas com certa regularidade, encerrando este tecido alguns meatos e pequenas lacunas. As células que constituem este tecido são muito maiores que as células epidérmicas.

O *endoderme* é formado por uma fiada de células muito características. Nesta espécie botânica apresentam-se estas células de uma grandeza menor que as da zona anterior, muito unidas umas ás outras, formando como que um fio de contas. Estas células, na secção radial, têm a forma quasi quadrangular. As membranas que as formam são muito finas e brancas e por isso mesmo de um grande destaque no seio dos outros tecidos.

Toda esta região constitue a casca.

A região *intermedia* divide-se também em duas zonas, correspondendo cada uma aos dois anéis já acima indicados, formando a primeira — o *pericyclo*, e a segunda — o *liber*.

O *pericyclo*, que representa a camisa protectora

do cylindro central, é constituido por um numero indeterminado de cellulas polyedricas, mais ou menos deprimidas no sentido tangencial. Estas cellulas sam alongadas, ovoides e tabulares, dependentemente do logar que occupam, e encontram-se todas dispostas radialmente em posição alterna com o endoderme.

Esta zona, que nas partes mais novas do caule é de natureza parenchymatosa, dá origem no seu maior desenvolvimento a uma camada phellogenica, que mais tarde se transforma em cortiça e se regenera successivamente, dando logar á esfoliação das partes mortas da casca, ficando o pericyclo completamente a descoberto.

O *liber* é formado exteriormente por um parenchyma de umas seis fiadas de cellulas cylindricas, de comprimento variavel, sendo as cellulas das duas primeiras fiadas mais curtas que as cellulas das fiadas subjacentes, possuindo alguns tubos crivosos na parte mais interna, agrupados em feixes, separados uns dos outros pelos raios medulares.

Nota-se nesta zona a existencia de canaes secretores (fig. 3) tanniferos, simples, constituidos por quatro cellulas pequenas, circulares ou achatadas, de paredes muito coradas, que se encontram logo encostadas aos feixes liberinos com bastante regularidade; formam uma linha se o liber se encontra na sua formação primaria, ou mais linhas quando o liber é constituido por formações secundarias, encontrando-se estes canaes immediatamente abraçados pelos arcos descriptos pelos raios medulares.

Nesta zona, no seu limite interno, não se des-

cobre com sufficiente nitidez a *assentada geradôra libero-lenhosa* ou *cambial*.

A região *central* comprehende o *lenho* e o *canal medullar*.

O *lenho* é constituido por todos os seus elementos — vasos, fibras lenhosas e parenchyma lenhoso.

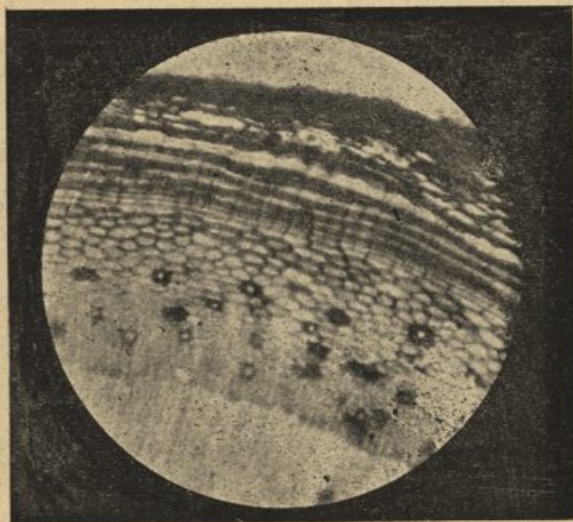


Fig. 3

Nesta região não se encontra nada de notavel, a não ser uma distribuição larga de vasos por todo o tecido lenhoso, sobretudo nas suas formações secundarias, formando as tracheias um anel junto do canal medullar, muito caracterizado pela sua côr de um amarello escuro.

O interior do caule é cheio de abundante medulla, formada por cellulas polyedricas, de paredes finas e pontuadas, providas de bastante fecula.

8. Folhas.—O estudo morphologico interno da folha importa o exame das suas duas partes mais importantes: *peciolo* e *limbo*.

Peciolo (fig. 4). A secção transversal, junto da base desta parte da folha, apresenta-nos o peciolo



Fig. 4

revestido de uma epiderme inteiramente identica á epiderme do caule já descripta.

Subjacente á epiderme encontra-se um tecido, que corresponde ao prolongamento da casca do caule, no seio do qual estão dispostos os feixes *liberolenhosos*, formando pelo seu conjuncto um arco de

circulo aberto na parte que corresponde á face superior do peciolo, com uma symetria bi-lateral muito nitida.

O parenchyma, na face superior do peciolo e subjacente á epiderme, é constituído por um tecido collenchymatoso, formado por três fiadas de cellulas de paredes espessas, de dimensões muito maiores que as das cellulas epidermicas, quasi isodiametricas e sem meatos, seguido dum outro tecido parenchymatoso, formado por duas ou três fiadas de cellulas ainda maiores que as antecedentes, de paredes pouco espessas, encerrando este parenchyma alguns meatos.

A face opposta do peciolo encerra um parenchyma em tudo identico ao parenchyma já descripto, havendo tam sómente a notar nesta face do peciolo oito fiadas de cellulas no tecido collenchymatoso e cinco a sete fiadas no tecido que lhe fica subjacente.

Este parenchyma é limitado internamente por uma fiada de cellulas mais pequenas, de paredes finas e brancas, muito unidas entre si, que é o *endoderme*, e disposto em volta de cinco feixes *liberolenhosos*, sendo o central de fôrma hemi-cylindrica, e os outros de fôrma circular e muito menores.

A distribuição dos elementos destes feixes é normal, e a sua constituição é em tudo semelhante á dos feixes do caule.

É de notar que na parte liberina do peciolo ainda se encontram os canaes tanniferos, que caracterizam o caule, abraçados immediatamente pelos raios medulares.

O lenho propriamente dito tambem tem a estrutura do caule.

Limbo. No *limbo* temos a considerar três partes: *epiderme*, *parenchyma* e *nervuras*.

A *epiderme*, que é a continuação da epiderme do peciolo e do caule, é constituída por cellulas tabulares, de contorno sinuoso e de dimensões proximamente eguaes nas duas paginas superior e inferior.

As cellulas epidermicas da pagina superior (fig. 5) sam muito cutinizadas e desprovidas de estomas;

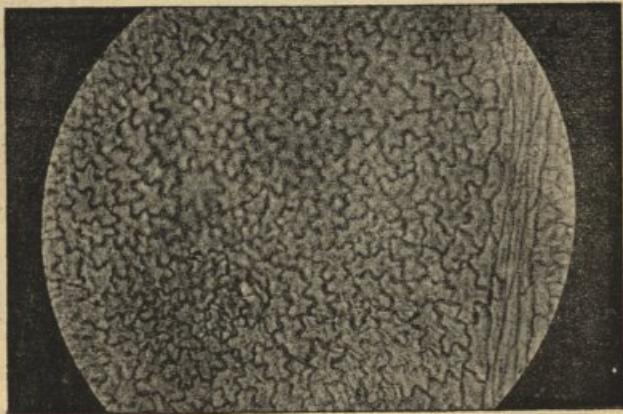


Fig. 5

e, ao contrario destas, as cellulas que constituem a epiderme inferior (fig. 6) sam menos ricas em cuticula, possuindo esta epiderme bastantes estomas, muito pequenos, disseminados irregularmente por toda a superficie.

O *parenchyma* (fig. 7), na secção transversal e subjacente ás duas epidermes, apresenta-se-nos heterogeneo, dividido em duas zonas muito distintas.

Subjacente e perpendicularmente á epiderme superior, encontra-se uma assentada de cellulas alongadas, dispostas ao lado umas das outras, muito unidas entre si, em fórma de *paliçada*, e sobreposta

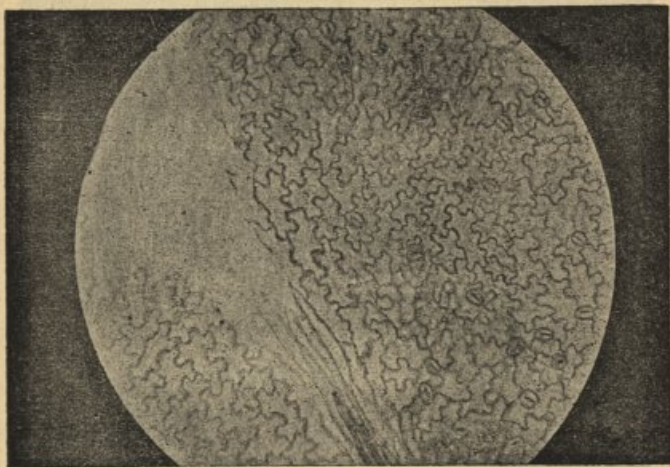


Fig. 6

a esta encontra-se ainda uma outra assentada de cellulas da mesma natureza e com a mesma disposição, ligadas tópo a tópo com aquellas, formando um tecido muito compacto, sem meatos. Esta é a primeira parte em que o *parenchyma* se encontra dividido, ou primeira zona.

Em contacto com a epiderme inferior encontra-se a segunda parte do *parenchyma*, ou segunda zona, constituída por cellulas de configuração irre-

gular, ramosas, as quaes dam origem a um tecido *extremamente lacunoso*.

Na primeira zona do parenchyma e junto da epiderme respectiva encontram-se verdadeiras glandulas secretôras internas, pluricellulares, munidas de um reservatorio proprio, onde se accumula o pro-

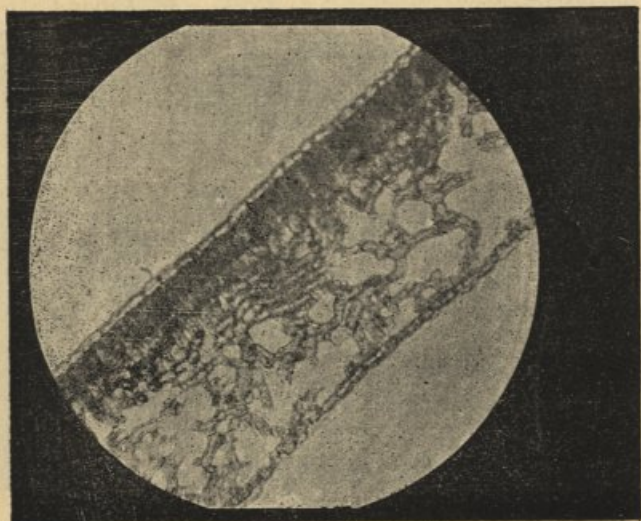


Fig. 7

ducto da secreção, vermelho escuro, de natureza resinosa.

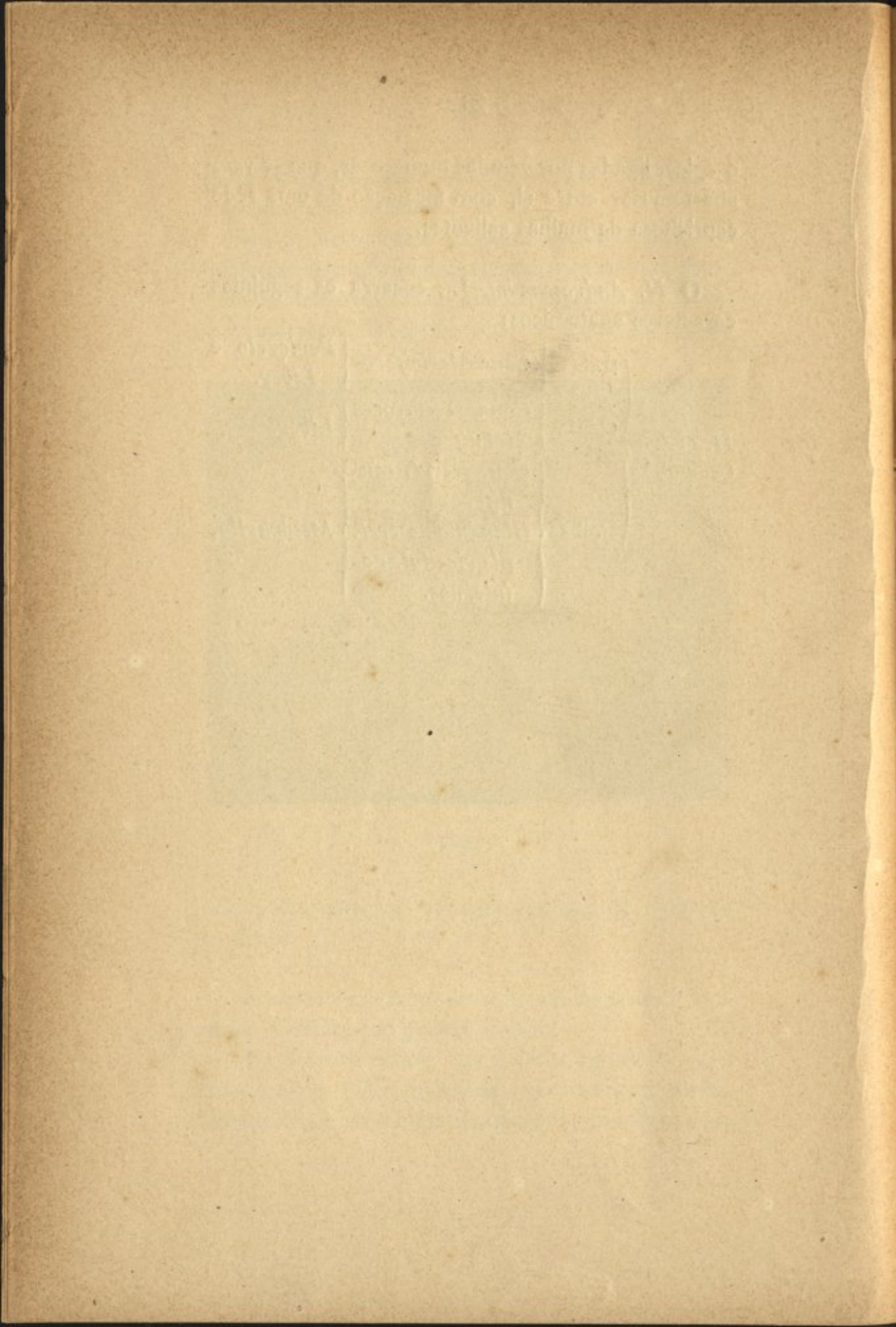
As *nervuras* encontram-se no seio do parenchyma, muito salientes na pagina inferior.

Da nervura média, que é muito apparente, partem três ou quatro pares de nervuras secundarias, muito apparentes tambem, dirigidas em curva para

o ápice, ligadas por vénulas numerosas, que se vam anastomosar entre si, com formação de uma rêde caprichosa de malhas salientes.

O *H. Androsæmum*, L., encerra os seguintes caracteres anatomicos:

<i>H. Androsæmum</i> , L.	{ Raiz { Caule { Folhas	{ <i>Canaes laticiferos</i> }	{ <i>Pericyclo e</i> { <i>Liber.</i>
		{ <i>Canaes secretores</i> { <i>tanniferos</i>	{ <i>Liber.</i>
		{ <i>Can. secret. tan-</i> { <i>niferos e</i> { <i>Glandulas secret.</i> { <i>pluricellulares</i> { <i>internas.</i>	{ <i>Mesóphyllo.</i>



SEGUNDA PARTE

Estudo chimico e physiologico

SEGUNDA PARTE

Estudo chimico e physiologico

CAPITULO I

Analyse das cinzas

9. A analyse chimica dos vegetaes póde ser *elementar* ou *immediata*, consoante o fim que se pretenda realizar.

Sob o ponto de vista agricola é a analyse elementar que se costuma fazer.

Neste genero de investigações determinam-se qualitativa e quantitativamente os elementos mais importantes, sendo, em regra, os elementos mineaes no estado de cinzas.

Foi nos começos do século XIX que TH. SAUSSURE e BERTHIER assignalaram a utilidade da analyse mineral das cinzas dos vegetaes, seguindo-se-lhe mais tarde LIEBIG, em 1840, que demonstrou todo o beneficio que a agricultura universal tinha a esperar dêste novo genero de investigações. Do esforço e

da intelligencia dêstes e doutros homens de sciencia nasceu a *chimica agricola*, que tantos e tam valiosos serviços veiu prestar a esta fonte da riqueza publica, pela circumstancia, sobretudo, de vir demonstrar, da maneira mais concludente, a necessidade que tẽem as differentes especies vegetaes de assimilar certos elementos indispensaveis para o seu crescimento, isto é, para a constituição dos seus tecidos (1).

Foi do exame chimico das cinzas que nasceu toda a base racional que permite restituir á terra, por meio de adubos, todos os elementos que os vegetaes lhe tiram durante o seu desenvolvimento, mantendo assim intacta a riqueza do solo.

O analysta nesta ordem de trabalhos só se preoccupa com a natureza dos elementos, collocando de lado, em regra, todas as combinações a que os mesmos elementos dam origem.

Querendo, porém, fazer a analyse immediata dos vegetaes, o analysta procura determinar a natureza e as propriedades das especies chemicas, sobretudo organicas, por elles elaboradas, assignalando sempre das suas partes as que encerram maior quantidade de principios uteis.

10. Antes de se começar propriamente o trabalho analytico é indispensavel escolher uma porção

(1) H. BEAUREGARD — *Guide pratique pour les travaux de Micrographie*, pag. 107.

BERZELIUS — *Traité de Chimie*, pag. 134, tom. 6.º

G. COLOMB — *Cours de botanique*, pag. 203 e seg.

média da substancia que se pretende analysar; deve privar-se a substancia de todas as impurezas mechanicamente adherentes, como sam: areias, materias terrosas, poeiras, etc., pelos processos adequados, para os resultados da analyse poderem merecer confiança.

Para que a composição da substancia se possa considerar uniforme é indispensavel reduzi-la a particulas tenues, em utensilios proprios, pela circumstancia de não terem os vegetaes a mesma composição em todas as suas partes.

Só assim ficará garantida a média real da composição chimica da substancia e ficarám assegurados os resultados favoraveis da analyse.

11. É tambem de uma importancia capital a exsiccação da substancia.

Tanto os tecidos como os liquidos que constituem os vegetaes sam compostos de *agua*, *materias mineraes* e *materias organicas*.

A agua, elemento fundamental de toda a substancia organizada, encontra-se em todas as particulas, por mais insignificantes que sejam, da substancia vegetal. Se bem que não é uniforme a distribuição da agua nas substancias organizadas, nellas se encontra em proporções variaveis e em estados bem differentes.

É no estado de *agua de constituição chimica* que este corpo se encontra a formar os tecidos dos vegetaes, dando origem ás combinações organicas. As diversas celluloses, que entram em grande quantidade na constituição dos vegetaes, sam corpos

resultantes da combinação do *carbonio* com a *agua*.

Ainda se encontra debaixo de outra fôrma a *agua* no tecido dos vegetaes.

O protoplasma e os principios immediatos fixam certa quantidade de *agua*, variavel com o estado do vegetal, á semelhança da *agua* de crystallização dos corpos: a esta *agua* se chama — *agua de constituição physica*.

Finalmente, ainda se encontra este corpo sem fazer parte integrante da substancia, retido mechanicamente, por capillaridade, no tecido vegetal: é a *humidade*, chamada tambem *agua de adhesão*.

Numa analyse *elementar* ou *immediata* tem relativo valor a determinação da *humidade* ou do grau hygroscopico da substancia que se pretende analysar. Theoricamente a determinação da *agua hygroscopica* dá por differença a quantidade integral das materias mineraes e organicas da mesma substancia.

Esta circumstancia justifica largamente, só por si, esta determinação.

Mas ainda uma outra circumstancia se apresenta tam importante como esta, impondo a *dosagem da humidade como operação preliminar em qualquer dosagem rigorosa*: é que a *humidade dos vegetaes está sempre dependente das condições do meio e do seu estado de acondicionamento*; e uma analyse feita sobre uma substancia em estado differente de *humidade* só serviria para dar indicações inexactas ou contradictorias.

A determinação do grau hygroscopico das sub-

stancias organicas não é outra coisa mais, no campo theorico, como se vê, que a *exsiccação*.

12. Sabe-se hoje, de uma maneira indiscutivel, que a substancia organica, depois de experimentar a *exsiccação* pelos methodos usuaes, se modifica mais ou menos e não representa já integralmente todos os seus principios immediatos.

Sam multiplas as causas que influem na perda do pêso da substancia, variaveis, tambem, conforme as circumstancias e os meios empregados.

Durante a *exsiccação* as substancias organicas não perdem só a sua agua hygroskopica como era de desejar; a par com a humidade alguns principios se perdem, sobretudo de natureza volatil, podendo ainda dar-se a perda de certos elementos, pela constituição de corpos novos, volateis tambem, formados na acção reciproca de alguns principios immediatos á custa do calor.

No estado actual dos nossos conhecimentos só existem indicios ácerca destas alterações: o desconhecimento em que nos encontramos da natureza desses mesmos principios, que deveriam fazer parte integrante da substancia *exsiccada*, não nos permite impedí-las nem determinar todo o seu valor.

A *exsiccação* das materias organicas continuará a ser um problema dos mais difficeis, que só o futuro poderá resolver.

Pelo que fica exposto, não ha, pois, correspondencia rigorosamente scientifica entre a *exsiccação* e o *residuo* ou a *substancia secca*.

Como já vimos acima, os resultados sam depen-

dentes dos processos empregados, os quaes devem harmonisar-se sempre com a natureza da substancia.

No campo da pratica, para que se não possam suscitar divergencias, quer para o mesmo analysta, quer para analystas differentes, está estabelecido darem-se todas as indicações que digam respeito á determinação da agua hygroscopica das substancias organicas, operando-se assim sempre em condições identicas.

Tambem está estabelecido que a substancia, tendo-se em consideração a sua natureza para o methodo a empregar, seja submettida á *exsiccação* até que o seu pêso seja constante, designando-se como *humidade* a perda que experimentar no seu pêso pela evaporação dos corpos volateis, e como *substancia secca* as materias que ficarem de residuo.

13. Foi de harmonia com estes preceitos analyticos que demos começo ao nosso trabalho de analyse chimica.

Tomámos de uma porção relativamente consideravel de substancia alguns caules revestidos da sua folhagem, préviamente exsiccados á sombra e ao ar livre. Em utensilio apropriado reduzimos a substancia a pó, dando-lhe o grau de tenuidade conveniente.

Foi na substancia assim tornada homogénea que determinámos os seus *elementos principiaes*.

14. Humidade e substancia secca. — Em capsula de platina, larga e pouco profunda, préviamente calcinada, pesámos, por dupla pesagem,

108^{gr},105 de substancia. Em estufa de ar quente seccámos a substancia á temperatura de 100° (1), durante certo tempo, até ser constante o pêso da substancia. Deixámos arrefecer o producto num exsiccador de acido sulfurico e pesámo-lo rapidamente.

Feito o calculo encontrámos:

Humidade em 100 partes..... 12,27

e por differença:

Substancia secca..... 87,73

15. Cinzas totaes. — Quando se reduz ao estado de carvão uma substancia vegetal e seguidamente se queima esse mesmo carvão em presença do ar, fica-nos um residuo inorganico, de coloração variavel consoante a sua composição, ao qual se dá o nome de *cinzas*.

A determinação das *cinzas*, á semelhança da *humidade* e da *substancia secca*, só tem um valor relativo e convencional.

Durante a incineração o calor actua sobre algumas especies chimicas e provoca total ou parcialmente a sua volatilização, ao mesmo tempo que

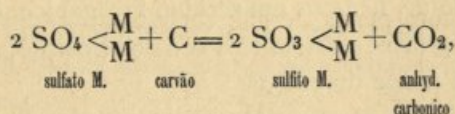
(1) Existem grandes divergencias ácerca da temperatura na determinação da humidade das substancias organicas: a temperatura de 100° é a que em regra se adopta. A determinação da agua no vacuo á temperatura ordinaria seria preferivel, se não fôsse demasiadamente morosa.

modifica e transforma outras, ás vezes até profundamente.

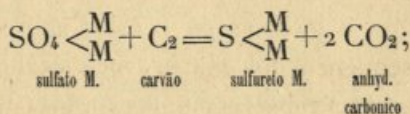
Sam os *chloretos*, *azotatos*, *phosphatos*, *carbonatos*, *sulfatos*, etc., essas especies chemicas que mais se alteram durante a incineração sob a influencia dêste agente, sobretudo se a temperatura fôr superior ao rubro sombrio.

É em consequencia disto que as cinzas, depois da destruição de toda a parte organica, não representam os elementos mineraes no seu estado de associação primitivo, ao mesmo tempo que tẽem sempre um pêso inferior ao das substancias inorganicas que se encontram no vegetal submettido á analyse.

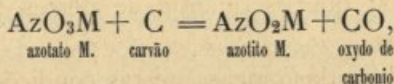
Sobre as modificações que o calor faz experimentar ás especies chemicas acima indicadas, sabe-se: — que os *sulfatos* se transformam pela redução em corpos menos oxygenados,



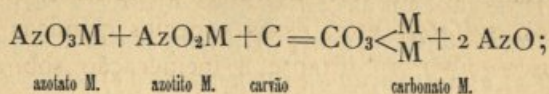
podendo até perder o seu oxygénio total e dar *sulfuretos*,



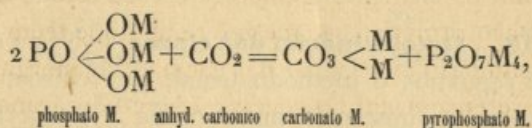
— que os *azotatos*, á semelhança dos sulfatos, podem dar *azotitos*,



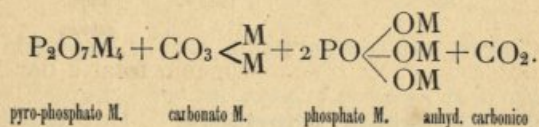
ão mesmo tempo que podem dar origem a *carbonatos*,



— que os *orthophosphatos* se transformam tambem em *carbonatos* e *pyrophosphatos*,



podendo dar-se até o caso inverso de um *pyrophosphato* preexistente se transformar á custa dos carbonatos num *orthophosphato*, durante a incineração, com perda de gaz carbonico,



Em consequencia do que fica exposto vê-se que o valor de certas especies chimicas, que se encontram nas cinzas dos vegetaes, é insignificante ou quasi nullo, ao mesmo tempo que se verifica a impossibilidade de podermos determinar com rigor quer a natureza, quer a quantidade dêstes compostos inorganicos.

A analyse das cinzas, nestas condições, só nos

*

dá indicações meramente hypotheticas ácerca das especies chemicas dos mesmos vegetaes.

Diversas sam as causas que concorrem para este resultado desfavoravel: a) a *temperatura a que se opera*; b) a *duração da incineração*; c) os *methodos empregados*.

A technica, contudo, com as suas precauções, não só corrige muitas causas de erro, como chega até a evitar a perda de alguns elementos.

16. Determinação das cinzas. — Nesta dosagem seguimos o methodo usual, que consiste em incinerar a substancia numa mufla á temperatura proxima do rubro sombrio. Servimo-nos da capsula de platina e da substancia onde determinámos a *humidade* e o *residuo*; deixámos arrefecer o producto num exsiccador de acido sulfurico e pesámos rapidamente.

Pelo calculo a que procedemos, encontrámos:

Cinzas, em 100 partes 4^{gr},60

17. Elementos principaes. — Em todas as cinzas se encontram, no estado de combinação, quasi todos os metalloides e metaes. Alguns dêstes corpos sam de capital importancia porque se encontram constantemente na constituição de todos os vegetaes; pelo que diz respeito aos outros, só existem nas especies botanicas em quantidades minimas e insignificantes, por vezes só no estado de vestigios e accidentalmente.

Na analyse das cinzas só, em regra, se deter-

minam os primeiros elementos pela sua importancia especial para a agricultura.

Os corpos mais importantes que se encontram nas cinzas dos vegetaes sam os seguintes :

Sulfatos		Potassio
Chloretos		Sodio
Phosphatos	de	Calcio
Silicatos		Magnesio
Carbonatos		Ferro
Azotatos		Manganez.

Estes corpos que, pela sua importancia, sam fundamentaes, encontram-se em proporções diferentes e até no mesmo individuo, com uma distribuição muito desigual, a começar do centro para a periphèria (1). A raiz, apesar de estar em contacto com a fonte dêstes corpos — a terra — dêlles encerra menor quantidade que as partes aéreas.

(1) Segundo TH. SAUSSURE, o carvalho dá de cinzas em 100 partes:

Lenho.....	08 ^{gr} ,200
Liber.....	08 ^{gr} ,400
Casca.....	68 ^{gr} ,000

e o choupo:

Lenho e liber.....	08 ^{gr} ,800
Casca.....	78 ^{gr} ,000

Vid. *La Grande Encyclopédie*, tom. 9.º, verb. CENDRES.

18. Analyse qualitativa das cinzas. — Apesar de serem conhecidos, como já vimos, todos os elementos predominantes dos vegetaes, fizemos, contudo, a analyse qualitativa das cinzas para podermos caminhar com mais segurança na determinação quantitativa dos seus elementos.

Separámos os corpos soluveis na agua dos insolúveis no mesmo dissolvente.

Tratámos as cinzas por agua distillada quente e filtrámos.

A) **Soluto.** Em porções separadas tratámos a parte solúvel:

Acidos

a) Por acido chlorhydrico (HCl), viva effervescencia de..... *carbonatos.*

b) Acidulada por acido azotico (AzO_3H) e tratada com chloreto de báryo (ClBa), — precipitado branco muito tenue de..... *sulfatos.*

c) No mesmo meio, por nitrato de prata (AzO_3Ag), — precipitado branco, solúvel em ammonia ($\text{AzH}_4.\text{OH}$), de..... *chloretos.*

d) Item, tratado por molybdato de ammonio [Mo_7O_{24} (AzH_4)₆], á temperatura de 40° , ligeiro precipitado amarello (vestigios) de..... *phosphatos.*

e) Evaporado o soluto até á secura e tratado por acido sulfo-phenico ($\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\rangle$) e seguidamente por ammonia ($\text{AzH}_4.\text{OH}$), ligeira coloração amarella (quasi nullo) de *azotatos.*

Bases

f) O soluto, de uma accentuada coloração *violacea*, foi reduzido por uma certa quantidade de alcool ($C_2H_5.OH$). O resíduo obtido, dissolvido em acido chlorhydrico (HCl), alcalinizado por ammonia ($AzH_4.OH$) e tratado por excesso de sulfureto de ammonio ($S(AzH_4)_2$), — precipitado côr de carne característico de..... *manganez*.

g) Item, acidulado por acido acetico ($C_2H_4O_2$), e tratado por oxalato de ammonio ($C_2O_4(AzH_4)_2$), não deu precipitado branco de..... *calcio*.

h) Item, tratado por acido tartarico ($C_4H_6O_6$), precipitado branco chrystillino de..... *potassio*.

i) A chamma de ensaio adquiriu coloração amarella de..... *sódio*.

B) Resíduo. — Tratámos a quente a parte insolúvel por acido chlorhydrico (HCl) diluído, e filtrámos:

a) As cinzas neste tratamento deixaram ligeiro resíduo de..... *silica*.

b) Neutralizado o soluto por ammonia ($AzH_4.OH$) e tratado por hydrogenio sulfurado (SH_2), em presença de acetato de sódio ($C_2H_3O_2Na$), deu *precipitado negro*, que, dissolvido em acido chlorhydrico (HCl) e tratado por ferrocyaneto de potássio (Cy_6FeK_4), deu — precipitado azul característico de..... *Ferro*.

c) Neutralizado o soluto por hydrato de sódio (NaOH), acidulado com acido acetico ($C_2H_4O_2$) e

tratado por oxalato de ammonio ($C_2O_4(AzH_4)_2$) deu precipitado branco (1) de..... *calcio*.

e) Tratado o soluto por chloreto de ammonio ($Cl.AzH_4$) em excesso e seguidamente por phosphato de sódio (PO_4HNa_3), precipitado insignificante (vestigios) de..... *magnesio*.

19. Analyse quantitativa das cinzas. — Pesámos, por dupla pesagem, 50^{gr.}, 210 de substancia, que reduzimos a cinzas pelo processo já indicado.

Extrahimos a parte solúvel com agua distillada quente e reduzimos o sal permanganico com 5^{cc} de alcool a 95°. Filtrámos o soluto e perfizemos 500^{cc} com as aguas de lavagem, ficando:

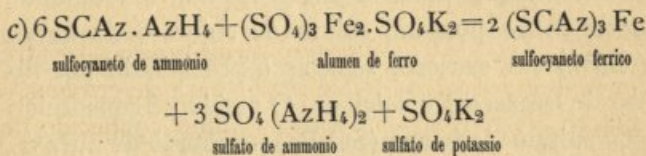
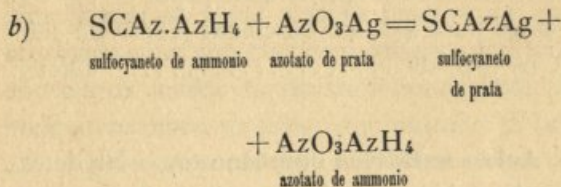
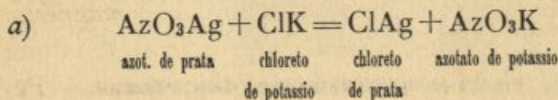
$$500^{cc} = 2^{gr.} 310 \text{ de cinzas.}$$

20. A) Soluto. — Chloro combinado. — Entre os muitos processos que existem para determinar o chloro, escolhemos o processo muito conhecido de CHARPENTIER (OU DE VOLHARD), pela circumstancia de ser um dos mais rapidos e melhores e sobre tudo por se impôr neste trabalho, attenta a natureza do soluto.

Consiste este processo na precipitação total do *chloro* por um excesso de nitrato de prata deci-normal ($AzO_3Ag \frac{N}{10}$) e na avaliação do excesso deste

(1) O soluto tratado tambem por um excesso de ammonia ($AzH_4.OH$) deu abundante precipitado branco, gelatinoso, de phosphato tricalcico ($(PO_4)_2Ca_3$), solúvel nos acidos azotico e chlorhydrico.

reagente por um soluto equivalente de sulfocyaneto de ammonio deci-normal $\left(\text{SCAz} \cdot \text{AzH}_4 \frac{\text{N}}{10}\right)$, em presença de um sal ferrico, como reagente indicador.



Na prática do processo tomámos 25^{cc} do soluto (equivalente a 0^{gr}, 1155 de cinzas), ao qual addicionámos 5^{cc} de acido azotico (AzO_3H), para decompôr completamente os *carbonatos* nelle existentes e para acidular o liquido. Medimos 10^{cc} de nitrato de prata deci-normal $\left(\text{AzO}_3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}\right)$ que incorporámos no soluto; verificámos na parte clara que todo o *chloro* se encontrava precipitado, tratando uma gota do mesmo soluto por uma gota de soluto de chloreto de sódio. Diluímos com agua distillada o

líquido e determinámos seguidamente o excesso de nitrato de prata deci-normal $\left(\text{AzO}_3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}\right)$ pelo sulfocyaneto de ammonio deci-normal $\left(\text{SCAz}.\text{AzH}_4 \frac{\text{N}}{10}\right)$, em presença do reagente indicador. A diferença encontrada ($2^{\text{co}},2$) deu-nos a quantidade gasta de $\text{AzO}_3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ na precipitação dos chloretos.

Feito o calculo, multiplicando $2^{\text{co}},2$ por $0^{\text{gr}},00354$, encontrámos para $4^{\text{gr}},600$ de cinzas (100^{gr} . de substancia), $0^{\text{gr}},310$ de *chloro*.

21. Acido sulfúrico combinado. — Na determinação do acido sulfúrico seguimos o processo ponderal, que consiste em precipitar a totalidade dêste corpo por um soluto de chloreto de baryo (Cl_2Ba) em excesso, separar o precipitado por filtro de BERZELIUS e calcinar. O residuo é constituido por sulfato de baryo (SO_4Ba) no estado de pureza.

Na prática dêste processo tomámos 50^{co} de soluto (equivalente a $0^{\text{gr}},230$ de cinzas) e precipitámos os sulfatos por um excesso de chloreto de baryo, em presença de acido chlorhydrico bastante para acidular o liquido e dissolver o *carbonato* e o *phosphato de baryo* insolueis, operando a quente. Deixámos em repouso e filtrámos por filtro de cinzas conhecidas, fazendo passar a princípio o liquido claro; lavámos duas vezes o precipitado com agua, decantámos o liquido para o filtro e finalmente fizemos passar para o mesmo todo o precipitado. Lavámos o copo convenientemente e o precipitado

tambem, até que as aguas de lavagem não deixavam residuo.

Seccámos o precipitado convenientemente e fizémo-lo passar para um cadinho collocado sobre uma folha de papel de lustro.

Incinerámos o filtro sobre o cadinho á custa de um fio de platina e lançámos as cinzas dentro do cadinho. Aquecemos brandamente, a principio, até á combustão completa do carvão e por fim lançámos duas gotas de acido sulfúrico sobre as cinzas e continuámos a aquecer brandamente até não haver excesso de acido. Aquecemos em seguida intensamente, ao rubro sombrio, durante uns 15 minutos, até o pêso ser constante e obtivemos 0^{gr},036 de *sulfato de baryo*.

Deduzida a percentagem de SO₄ pelo factor 0^{gr},411810, sobre 4^{gr},600 de cinzas, encontrámos 0^{gr},295 de *sulfatos*.

22. Acido carbonico combinado. — Já vimos que o acido carbonico não faz parte propriamente das cinzas dos vegetaes; em todo o caso é costume fazer-se a sua determinação quantitativa como complemento da analyse.

Dos muitos processos que existem para determinar este corpo escolhi o processo chamado pelo *vidro de borax*, por ser um dos mais exactos (SCHAFGOTSCH).

O principio deste processo consiste em decompôr o carbonato que se pretende analysar no seio do *vidro de borax*, aquecido ao rubro sombrio, até á fusão tranquilla, até não haver perda de anhy-

drido carbonico, operando em cadinho de platina de pêso conhecido, visto que a esta temperatura não ha perda do borax, ainda mesmo que seja aquecido por um quarto de hora ou 30 minutos.

Arrefecido num exsiccador de acido sulfúrico e pesado seguidamente, a differença de pêso representará a quantidade de CO_2 evolada.

Na prática dêste processo tomámos 25^{oo} de soluto (equivalente a 0^{gr.},1155 de cinzas), ao qual juntámos 10^{oo} de *chloreto de baryo ammoniacal* (1) e deixámos em repouso por 10 dias. Por filtro sem cinzas fizemos passar, em primeiro logar, o liquido incolor e lançámos-lhe dentro, seguidamente, o precipitado obtido, que lavámos convenientemente com *agua ammoniacal* a 10 0/0. Seccámos o precipitado na estufa.

Tomámos por outro lado um cadinho de platina e nelle fundimos uma porção de *vidro de borax*; deixámo-lo arrefecer num exsiccador de acido sulfúrico e pesámos. Lançámos-lhe dentro o precipitado e incinerámos seguidamente o filtro sobre o cadinho, servindo-nos de um fio de platina; juntámos as cinzas ao precipitado, pesámos novamente e assim determinámos o producto (2). Aquecemos gradualmente o cadinho até á fusão tran-

(1) Obtem-se este reagente tomando 5^{gr.} de Cl_2Ba , que se dissolve em 50^{oo} de H_2O em presença de $\text{AzH}_4.\text{OH}$. Ferve-se por 2 minutos para decompôr $\text{CO}_3(\text{AzH}_4)_2$, que se fórma e filtra-se o liquido quente para um balão, que se deve conservar hermeticamente fechado.

(2) Obtivemos de CO_3Ba e cinzas 0^{gr.},092

quella da massa, deixámos arrefecer e pesámos, encontrando uma differença de 0^{gr.},012 de CO₂. Fizemos o calculo sobre 4^{gr.},600 de cinzas e obtivemos, calculado em *anhydrido carbonico*, 0^{gr.},477 de..... carbonatos.

23. Acido orthophosphorico combinado. —

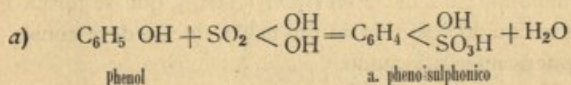
Não fizemos a determinação quantitativa dêste corpo porque o ensaio qualitativo só d'elle nos revelou vestigios.

24. Acido azotico combinado. — Na determinação dêste corpo seguimos o processo colorimetrico de GRANDVAL e LAJOUX (1), muito recommendado pelos bons resultados que fornece sempre que se trata de pequenas quantidades dêste acido e ainda pela sua simplicidade e rapidez de execução.

Consiste este processo (2) em deduzir a quantidade do acido azotico da intensidade de côr, maior ou menor, que communica o seu derivado, o *trinitrophenato de ammonio* $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{---} \text{OAzH}_4 \text{ (1)} \\ \text{---} \text{(AzO}_2\text{)}_3 \text{ (2.4.6)} \end{array} \right)$ a um

(1) Este processo tambem foi empregado pelos Srs. CHARLES LEPIEREE e VICENTE JOSÉ DE SEIÇA no seu importante trabalho — *Analyse chimica das aguas de Coimbra*, (1898).

(2) O processo explica-se pelas reacções seguintes :

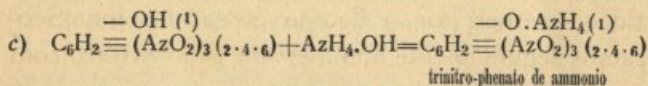
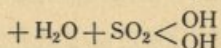
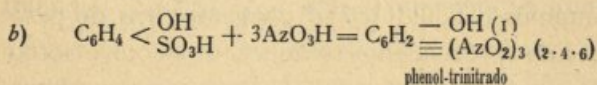


determinado volume de soluto, comparado com um outro soluto padrão, de côr semelhante, obtido em idênticas condições, á custa de quantidades conhecidas de *azotato de potassio* puro.

Os reagentes a empregar nêste processo sam os seguintes:

a) Acido phenol sulfonico; b) ammonia; c) soluto padrão.

Nã prática do processo tomámos 50^{cc} de soluto (equivalente a 0^{gr.},230 de cinzas), que evaporámos a b. m. até á seccura; deixámos arrefecer. Tratámos o residuo por 1^{cc} de *acido phenol sulfonico* ($C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ SO_3H \end{smallmatrix}$), por alguns centímetros cubicos de agua distillada e por um excesso de *ammonia*, dando-nos logo ligeira coloração de *picrato de ammonia*. Lançámos o soluto num frasco de 50^{cc} de capacidade e perfizemos este volume com agua distillada. Confrontando a côr do soluto, assim obtido, com o soluto padrão, obtivemos, calculado em *azotato*



de *potassio*, em relação a 4^{gr.},600 de cinzas, ou 100^{gr.} de substancia sêcca, 0^{gr.},0014 de.. *azotatos*.

25. Potassio e sodio. — A) Potassio. — O processo que seguimos na determinação dêste corpo, foi o processo do *chloroplatinato*, que se funda na insolubilidade do chloroplatinato de potassio, quer no *alcool*, quer numa mistura de *alcool e ether*.

Nesta determinação tomámos 10^{cc} de soluto (equivalente a 0^{gr.},046 de cinzas), que, acidulado com acido chlorydrico, evaporámos a b. m. em capsula de platina tarada até á seccura; calcinámos seguidamente o residuo ao rubro sombrio e pesámos. Obtivemos assim a totalidade dos chloretos (0^{gr.},028) de *potassio* e de *sodio*.

A seguir á determinação dos chloretos, lançámos sobre o residuo um excesso de soluto de chloreto de platina (Cl_4Pt), evaporámos a b. m. até á consistencia semi-solida, com aspecto crystallino. Lavámos o precipitado com uma mistura de 4 partes de alcool ($\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$) e uma de ether ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; decantámos o liquido claro para um filtro de pêso conhecido (préviamente lavado com alcool e sêcco numa estufa a 100°), e depois para o mesmo filtro fizemos passar todo o precipitado; continuámos a lavagem do producto, com a mesma mistura de alcool e ether, até o liquido passar incolor. Secámos seguidamente numa estufa a 100° o filtro com o *chloroplatinato de potassio* e pesámos.

Calculado o *potassio*, pelo factor 0^{gr.},161088, obtivemos sobre os 0^{gr.},028 de chloretos, a princi-

pio determinados, $0^{\text{gr}}.0128$ daquelle elemento, e em relação á totalidade das cinzas, ($4^{\text{gr}}.600$ equivalente a 100^{gr} . de substancia secca), obtivemos $1^{\text{gr}}.280$ de *potassio*.

B) *Sodio*. Por differença determinámos este elemento, que nos deu em relação á quantidade de cinzas empregadas $0^{\text{gr}}.0015$ de sodio. O calculo feito sobre a totalidade das cinzas, deu-nos $0^{\text{gr}}.150$ de *sodio*.

26. A) *Residuo*. — Em capsula de porcellana dissolvemos a quente com acido chlorydrico diluido a parte insolavel das cinzas na agua e filtrámos. Lavámos o filtro com agua distilada quente e perfizemos 250^{cc} de soluto, ficando:

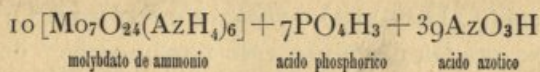
$250^{\text{cc}} = 2^{\text{gr}}.310$ de cinzas.

Nesta parte determinámos em primeiro logar o *acido phosphorico combinado*.

27. Acido phosphorico combinado. — Na determinação deste acido servimo-nos do processó muito conhecido chamado do *phosphomolybdato de ammonio*.

Este processo, que é de grande vantagem sempre que o acido phosphorico se encontra em pequenas quantidades e de mistura com diversos metaes, funda-se na propriedade que tẽem os phosphatos de serem soluveis no acido azotico e na propriedade que tem o *molybdato de ammonio* de pre-

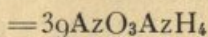
cipitar os mesmos saes em meio fortemente azotico, no estado de *phosphomolybdato* da mesma base,



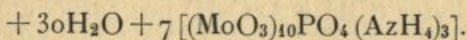
molybdato de ammonio

acido phosphorico

acido azotico



azotato de ammonio



agua

phosphomolybdato de ammonio

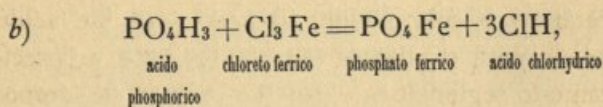
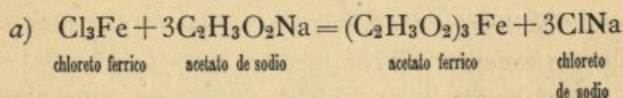
Na pratica dêste processo tomámos 50^{cc} de soluto (equivalente a 0^{gr},462 de cinzas), que acidulámos por AzO_3H e tratámos seguidamente por um excesso de *molybdato de ammonio*, em copo de precipitação, á temperatura de 40°, durante 2 horas. Verificámos numa pequena porção de liquido limpido que todo o *acido phosphorico* se encontrava precipitado. Por decantação fizemos passar todo o liquido para um filtro de pêso conhecido sem nelle deixar cair o precipitado. Lavámos o precipitado com acido azotico diluido (AzO_3H com 80% de H_2O) e fizemo-lo passar em seguida para o filtro; continuámos ainda a lavagem e depois seccámos o filtro e o precipitado numa estufa a 100°.

Do pêso encontrado deduzimos a quantidade de *acido phosphorico*, em P_2O_5 , pelo factor 0^{gr},0314, obtendo, em relação a 4^{gr},600 de cinzas, 0^{gr},278 de *phosphatos*.

28. Ferro, manganez e calcio. — A) Ferro. Para determinar o *ferro*, servimo-nos do processo

classico da separação do *acido phosphorico* pelo *chloreto ferrico* e *acetato de sodio*, com insolubilisação completa do ferro, sob a forma de *acetato ferrico* $((C_2H_3O_2)_3Fe)$ e *phosphato ferrico* (PO_4Fe) .

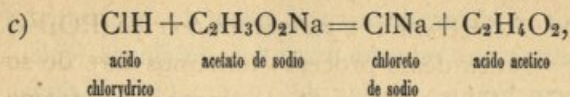
Na pratica dêste processo tomámos 50^{cc} de soluto (equivalentes a 0,462^{gr.} de cinzas), e á temperatura da ebulição oxydámos o ferro á custa de algumas gotas de acido azotico. Neutralisámos os acidos livres $(ClH$ e $AzO_3H)$ por carbonato de sodio até ao apparecimento de ligeiro precipitado e acidulámos depois o soluto com acido acetico (1), gota a gota, até ao desaparecimento do mesmo precipitado. Aquecemos novamente o liquido até á ebulição e precipitámos o ferro *total* por um excesso de acetato de sodio $(C_2H_3O_2 Na)$, segundo as equações:



impedindo o acido chlorhydrico a precipitação dos

(1) Não deve existir o acido acetico em demasiada quantidade, pois que, apesar de não dissolver o precipitado constituido por $(C_2H_3O_2)_3Fe$ e PO_4Fe , contudo concorre para a sua dissociação em presença do calor.

saes ferricos; mas como o acetato de sodio existe em excesso, vem:

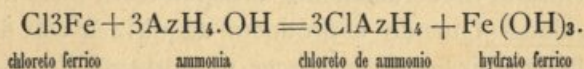


não dissolvendo o acido acetico o precipitado. Filtramos em quente e lavamos o precipitado.

Assim separamos completamente todo o ferro e parte do phosphoro (no estado de *phosphato ferrico*) dos outros corpos.

Para determinar o *ferro* quantitativamente dissolvemos o precipitado obtido com acido chlorhydrico diluido; tratamos o soluto com um gramma de acido tartarico (1) e seguidamente por ammonia, até o liquido ter ligeira basicidade em presença do tornesol. Precipitamos completamente o ferro de baixo da forma de *SFe* pelo sulfureto de ammonio em excesso. Filtramos e lavamos bem.

Dissolvemos o precipitado no proprio filtro com acido chlorydrico diluido e lavamos com agua quente. Tratamos o soluto com algumas gotas de acido azotico, para oxydar novamente o ferro, e precipitamo-lo seguidamente por um excesso de ammonia; em virtude da seguinte reacção vem:



(1) Os *acidos organicos* impedem a precipitação de alguns oxydos pelos alcalis.

Filtrámos o precipitado por filtro de BERZELIUS e seccámos-lo a 100° . Lançámos o precipitado num cadinho, queimámos o filtro num fio de platina, calcinámos e determinámos o pêso do precipitado. Obtivemos em relação a $4^{\text{gr}},600$ de cinzas, calculando em Fe_2O_3 , $1^{\text{gr}},327$ de..... ferro.

29. B) Manganéz. — O soluto que nos ficou depois da separação do *ferro* continha *manganéz* e *calcio*.

Para fazer a separação dêstes dois elementos alcalinisámos ligeiramente o soluto com ammonia e addicionámos-lhe um excesso de sulfureto de ammonio, servindo-nos para isso de um balão, e deixámos em repouso o liquido por 24 horas. Por filtração separámos o precipitado de sulfureto de manganéz côr de carne.

Lançámos o precipitado depois de sêcco num cadinho de barro porôso, munido de uma tampa com um orificio na parte central, e queimámos o filtro, servindo-nos de um fio de platina, sobre o mesmo cadinho.

Misturámos seguidamente o producto com 10 ou 12 vezes o seu pêso de enxôfre sublimado puro e calcinámos-lo numa corrente de hydrogênio puro, a principio moderadamente e depois com mais intensidade. Quando o producto adquiriu a côr de azeitona deixámos-lo arrefecer na corrente do hydrogênio e procedemos á sua pesagem.

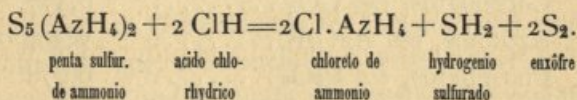
Do pêso obtido de sulfureto de manganéz deduzimos a quantidade de Mn_2O_3 , pelo factor $0^{\text{gr}},9074$,

encontrando em relação a 4^{gr.},600 de cinzas, 1^{gr.},423 de manganez.

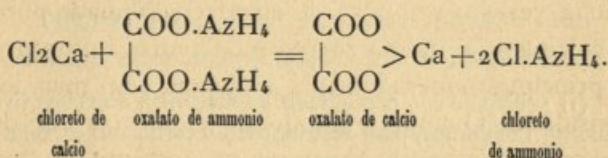
30. c) **Calcio.** Este elemento, por selecção, ficou de residuo no soluto.

Na sua determinação começámos por eliminar o excesso de sulfureto de ammonio ($S(AzH_4)_2$) empregado na precipitação do manganez.

Aquecemos para isso o soluto acidulado com acido chlorydrico e conservámos o liquido á temperatura da ebullicão durante algum tempo; filtrámos, por fim, para separar o *enxófre* precipitado, em virtude da reacção seguinte:



Concentrámos o soluto, tornámo-lo basico á custa de ammonia e tratámo-lo por um excesso de oxalato de ammonio ($C_2O_4(AzH_4)_2$), que precipitou *completamente o calcio*, segundo a equação:



Deixámos o liquido em repouso por 24 horas e filtrámos por filtro de BERZELIUS para separar o precipitado. Seccámos o precipitado, depois de la-

vado, a 100°, e calcinámo-lo ao rubro vivo (1) em cadinho de pêsso conhecido para transformar o oxalato de calcio em cal viva.

Feito o calculo, em relação a 4^{gr.}600 de cinzas, encontrámos, no estado de CaO, 0^{gr.}517 de... *calcio*.

31. A mineralização da substancia em relação a 100^{gr.}, secca á sombra, em temperatura inferior a 30°, resume-se no seguinte quadro:

Cem partes em pêsso da substancia contêm:

H ₂ O	12,270
Chloretos, em Cl.....	0,310
Sulfatos, em SO ₄	0,295
Carbonatos, em CO ₂	0,477
Azotatos, em AzO ₃ K	vestigios
Phosphatos, em P ₂ O ₅	0,278
Ferro, em F ₂ O ₃	1,327
Manganez, em Mn ₂ O ₃	1,423
Calcio, em CaO.....	0,517
Potassio.....	1,280
Sodio.....	0,150
Materia organica por differença.	81,673
	<hr/>
	100,000

(1) Calcinámos o precipitado ao maçarico, ao rubro vivo, durante 15 minutos, para destruir todo o carbonato e oxalato.

CAPITULO II

Principios immediatos

32. Na *analyse immediata* seguimos em principio o methodo analytico de DRAGENDORFF, celebre professor da Universidade de Dorpat, pelos muitos trabalhos que a sciencia lhe deve, sobre tudo a toxicologia, que se funda na propriedade que tẽem os dissolventes neutros de extrahirem os principios immediatos dos vegetaes sem lhes fazer experimentar a menor modificação chimica, se bem que pôde ser modificada mais ou menos profundamente a fórma geral de organização da substancia que se pretende analysar.

Não se pôde dizer que este methodo seja de absoluto rigor scientifico, e que nos conduza a resultados que não possam merecer contestação; mas, no estado actual dos nossos conhecimentos sobre a chimica dos vegetaes, o methodo de DRAGENDORFF presta-nos sem duvida grandes serviços.

O proprio auctor é o primeiro a reconhecer a defficiencia do methodo, e tanto que dá liberdade

inteira ao analysta de o modificar conforme as circumstancias (1).

Diz o auctor, na introdução do seu trabalho, que a analyse chimica qualitativa dos vegetaes é um dos assumptos mais difficeis de tratar. E assim é; quem uma vez tomou sobre os hombros o encargo de um trabalho desta natureza, adquire a convicção de que a analyse chimica dos vegetaes é uma arte difficil e complicada.

É que as difficuldades assentam precisamente na natureza do proprio trabalho: a circumstancia do analysta se encontrar em presença dum grande numero de principios immediatos, em regra desconhecidos, que tem de extrahir antes de os caracterizar, basta para que o trabalho se torne arduo e ingrato.

E a par destas, quantas difficuldades não surgem ainda para o analysta no decorrer da sua tarefa! As alterações mais ou menos completas dos principios immediatos á custa do ar, da luz, do calor, dos fermentos figurados e soluveis e até dos proprios reagentes empregados na analyse, sam outros tantos contratempos com que o analysta tem de luctar.

Mas, apesar de ao methodo de DRAGENDORFF não presidirem os principios rigorosamente scientificos dos methodos de analyse mineral e elemental, nem por isso devemos abandoná-lo por

(1) *Anal. chim. des végétaux* — DRAGENDORFF — SCHLAGDENHAUFFEN — *Encyclopédie chimique* — M. FREMY, pag. 81.

inutil ou inconveniente, porquanto, se é certo que nos não póde fornecer indicações precisas dentro dos limites rigorosamente scientificos da analyse, ao menos dá-nos a composição aproximada dos vegetaes, com a determinação do seu valor therapeutico, industrial, alimentar, commercial e agricola.

33. Consiste o methodo de DRAGENDORFF em fazer actuar, successivamente, á custa da maceração, os dissolventes neutros — *ether de petroleo* (1), *ether ordinario*, *alcool absoluto*, *agua distillada*, — sobre a planta submettida á analyse, e seguidamente exgotar o residuo por um soluto de *soda caustica* e pelo *acido chlorydrico* diluidos, com a determinação final, pelos methodos adequados a cada caso especial, dos principios immediatos, reunidos em grupos, pelos dissolventes geraes já indicados.

34. Primeiro dissolvente. — Na *prática do methodo* tomámos 10^{gr.} de substancia, folhas e caules, sêcca ao ar livre a uma temperatura inferior a 30° e reduzida a pó fino, que macerámos por espaço de 10 dias com 100^{cc} de ether de petroleo (D = 0,65);

(1) Foi este dissolvente introduzido pela primeira vez por DRAGENDORFF, como dissolvente geral na analyse dos vegetaes, pela propriedade que tem este corpo de dissolver os oleos essenciaes e as gorduras, sem coagular os corpos albuminoides soluveis. As resinas e os corpos analogos ficam insoluveis neste dissolvente.

Preparámos este ether distillando a gazolina e aproveitámos o que distillava entre 40 e 75°.

agitámos repetidas vezes, filtrámos o soluto ethereo e lavámos o residuo até o ether passar incolor. Perfizemos 125^{cc} de soluto, que guardámos em balão de vidro hermeticamente fechado.

35. Extracto. — Em capsula de platina préviamente calcinada e tarada, evaporámos a b. m. 5^{cc} do soluto ethereo (equivalente 0^{gr},4 de substancia) e obtivemos 0^{gr},034 de residuo. Feito o calculo encontrámos, em relação a 100 partes de substancia, 8^{gr},50 de..... *extracto*.

O *ether de petroleo* póde dissolver os seguintes corpos: a) *essencias*; b) *materia gorda*; c) *chlorophylla*; d) certos alcaloides (*delphinina, atropina, hyosciamina, aconitina, etc.*).

36. A) Essencias. — Sam principios immediatos que se encontram num grande numero de plantas, sobretudo nas suas flôres e fructos, que a elles devem o seu cheiro particular ou o seu aroma.

Estes principios podem ser extrahidos por processos diversos, recorrendo-se em regra á distillação por vapor de agua.

As essencias, que antigamente constituíam uma classe especial, sam formadas por compostos verdadeiramente heterogeneos, como sam: *carbonetos terebenicos* e compostos oxygenados de função *alcoolica, phenolica, aldehydica, etherea, acida, cetonica, etc.*, encontrando-se estes corpos isoladamente, ou incorporados uns nos outros, nos vegetaes, dando-nos assim *essencias* de composição

simples ou complexa, algumas das quaes de um grande valor therapeutico e industrial.

Estes corpos sam soluveis no *ether*, *alcool*, *agua*, *oleos fixos*, etc.

Na determinação das *essencias*, na planta que estudámos, recorremos ás propriedades *organolépticas* do extracto obtido ao ar livre extemporaneamente e verificámos que, em vez de possuir um *cheiro aromatico*, caracteristico dos oleos volateis, tinha, ao contrario, um cheiro virôso, o que nos deu a certeza de ausencia de corpos d'aquella natureza.

Em todo o caso ainda fizemos um outro ensaio que constituiu no seguinte :

Em capsula de platina pesámos, por dupla pesagem, uma pequena quantidade de extracto, depois de o havermos exsiccado por 30 minutos á custa do acido sulfurico. Submettemos seguidamente o extracto á acção do calor a 110°, em estufa de ar sêcco, durante 20 minutos, e pesámos rapidamente o producto, encontrando sensivelmente o mesmo pêso.

Esta experiencia veiu garantir-nos de uma maneira completa a falta de *oleos essenciaes* na substancia, visto que estes corpos á temperatura a que operámos sam, pôde dizer-se, completamente volateis. Concluimos, em vista dêstes resultados, que a substancia não encerra..... *essencias*.

37. B) Corpos gordos. — Sam principios immediatos de origem animal ou vegetal, que resultam

da etherificação da glicerina ou de certos alcooes monovalentes, pelos acidos gordos.

Os ethers formados no primeiro caso dam as *gorduras propriamente ditas* e os *oleos*, e no segundo caso as *ceras*.

As gorduras mais importantes sam as seguintes:

Butyrina	$C_3H_5 (C_4 H_7 O_2)_3$
Caproína	$C_3H_5 (C_6 H_{11} O_2)_3$
Caprylina	$C_3H_5 (C_8 H_{15} O_2)_3$
Caprina	$C_3H_5 (C_{10} H_{19} O_2)_3$
Laurina	$C_3H_5 (C_{12} H_{23} O_2)_3$
Margarina	$C_3H_5 (C_{17} H_{33} O_2)_3$
Estearina	$C_3H_5 (C_{18} H_{35} H_2)_3$
Oleína	$C_3H_5 (C_{18} H_{33} O_2)_3$

Alguns dos corpos acima indicados encontram-se isolados no estado de relativa pureza (*gorduras vegetaes*), e outros, pelo contrario, encontram-se de mistura em proporções diferentes (*gorduras animaes*), dando origem a productos de consistencia muito variavel (*manteiga, banha, sebo*, etc.).

Estes corpos tõem a propriedade de ser insolueis na *agua*, em regra pouco soluveis no *alcohol* (1) frio, soluveis no *ether*, *chloroformio*, *tetrachloreto de carbonio* e *sulfureto de carbonio*. Tõem cheiro e sabor diferentes e tornam o papel translucido, produzindo manchas indeleveis. As gorduras sam facilmente saponificaveis pelos hydratos me-

(1) Fazem excepção os oleos de *croton*, *ricino* e de *côco*.

tallicos á temperatura ordinaria e pelo vapor de agua a uma temperatura proxima de 300°. O seu ponto de fusão é baixo; está comprehendido entre 24 e 50°.

Os ethers dos alcooes monovalentes, que entram na constituição das ceras, sam os seguintes:

Cerotina (1) (?).....	$C_{25}H_{51} \cdot C_{25}H_{49}O_2$
Melissina (2).....	$C_{30}H_{61} \cdot C_{16}H_{31}O_2$

Estes ethers, que constituem as *ceras* (3), como já dissemos, distinguem-se das gorduras pelo seu ponto de fusão, que é consideravelmente elevado, pela sua difficil saponificação e pela sua solubildade no alcool absoluto.

Na caracterisação dos *corpos gordos*, recorremos ao processo da mancha no papel. Dissolvemos uma

(1) Ether ceryli-cerotico.

(2) Ether melissi-palmitico.

(3) Segundo os trabalhos mais recentes as ceras compõem-se de *melissina*, *cerotina*, *cerina*, (*acido cerotico*), *acidos gordos*, diversos *hydrocarbonetos* em $C_{27}H_{50}$, $C_{31}H_{64}$, etc.

Composição média das ceras %

Melissina.....	45 %	39
A. palmitico.....	33	34
A. cerotico (cerina).....	13	15
A. da serie oleica.....	9	12
Ceroleína.....	}	quantidades mi- nimas...
Hydrocarbonetos.....		
	100	100

pequena quantidade de extracto no ether do petroleo e mergulhámos nêste soluto algumas tiras de papel, que depois de expostas ao ar ficaram sem as *manchas translucidas* características dos *corpos gordos*.

Depois de havermos verificado a ausencia de corpos gordos no extracto, fômos investigar seguidamente a *cera vegetal*.

Determinámos em primeiro logar o seu ponto de fusão numa pequena quantidade de producto préviamente lavado e sêcco, servindo-nos para isso do processo do espelho de mercurio, e encontrámos o seguinte:

P. de f..... 65-68°.

Fizemos tambem o ensaio do producto pelo *alcohol absoluto*, servindo-nos para isso de um pequeno balão de vidro, operando a b. m., dissolvendo-se completamente. Ao soluto alcoolico juntámos seguidamente uma pequena quantidade de agua, precipitando rapidamente o corpo dissolvido.

Apezar de não termos feito outros ensaios mais concludentes, como seria o da saponificação do corpo em soluto alcoolico de KOH para libertar os alcooes respectivos — *melissico* e *cerotico*, e determinação respectiva, quer da densidade, quer do ponto de fusão dos mesmos alcooes, nem por isso poderemos deixar de concluir que o producto em questão é uma *gordura solida* (1), ou, o que é a

(1) *Anal. chim. des végétaux*, — DRAGENDORFF — SCHLAGDENHAUFFEN, M. FREMY, ob. cit., pag. 11.

mesma cousa, uma *cera vegetal*, visto que por um lado se não trata de um *corpo gordo*, como já vimos, e pelo outro se não póde tratar de uma resina, pela circumstancia dêstes corpos serem insolueis no ether de petroleo. É, pois, uma..... *cera*.

38. Chlorophylla. — Este corpo, de natureza ainda bastante complexa, constitue a materia verde dos vegetaes.

Sam os xantholeucitos (*chlorophoros* de ВЕИМ), que, impregnados de um pigmento verde por elles propriamente elaborado em presença da luz, constituem a chlorophylla.

Além da materia albuminoide, que fundamentalmente entra na sua constituição, outros principios na chlorophylla se encontram, como sam: *xanthophylla* (1) ou *chrysophylla*, pigmento verde ou *chlorophylla propriamente dita*, amido, corpos gordos, *hypochlorina* (2), etc.

A sua composição ainda não está bem determinada, apesar dos trabalhos ultimamente feitos sobre este corpo.

(1) Este corpo é soluvel no alcool, ether, benzina e insoluel na agua. Os alcalis não tẽem acção sobre a *xanthophylla*, mas os acidos sulfurico e chlorhydrico coram-na de verde, que passa depois a azul.

(2) Este corpo mal conhecido é formado pelos *chloroleucitos*, posteriormente á elaboraçãõ do pigmento verde. Este corpo incolor, cristallisavel, muito sensivel á luz, é um dissolvente energico da chlorophylla (H. BEAUREGARD e V. GALIPPE, ob. cit.).

A *chlorophylla* propriamente dita, que não é identica em todos os vegetaes (1), como se julgava antigamente, é parcialmente solúvel no ether de petroleo quando se encontra impregnada de cera ou corpos gordos, muito solúvel na benzina, alcool, ether, chloroformio, etc. Em soluto de benzina, pela evaporação, dá cristaes dichroicos, verdes por reflexão e vermelhos por transmissão. Os seus solutos têm a mesma propriedade.

O acido acetico reage com a *chlorophylla*, mudando a sua côr de verde para amarello.

A agua de chloro e a agua de LABARRAQUE descoram-na completamente.

Na caracterização da *chlorophylla* recorreremos em primeiro logar ás propriedades do soluto ethereo, que se nos apresentava com fluorescencia muito accentuada; este soluto, analysado por reflexão, tinha o aspecto de um vermelho de sangue.

Esta propriedade, como já vimos, é caracteristica da *chlorophylla*.

Em todo o caso ainda fizemos mais um ensaio comprovativo, que consistiu em tratar uma pequena quantidade de extracto com acido chlorhydrico num vidro de relógio; o extracto adquiriu logo a coloração *azul-esverdeado*, reacção esta, caracteristica da *chlorophylla*.

(1) A. GAUTIER e ÉTARD, isolaram *chlorophyllas* distinctas em vegetaes differentes, até na mesma especie.

ÉTARD isolou da luzerna cultivada (*Medicago sativa*, L.), quatro *chlorophyllas* differentes pelas suas propriedades.

A. BÉHAL, vol. 2.º, pag. 958).

39. Alcaloides.—Sam compostos azotados, de origem vegetal e animal, de funcção basica mais ou menos energica, que tẽem a propriedade de dar com os acidos saes definidos. Estes corpos sam umas vezes oxygenados (quasi sempre solidos), outras vezes desprovidos de oxygenio (em regra volateis), e assim se apresentam solidos (1), cristallisaveis, de facil decomposição pelo calor (2), ou então liquidos e volateis, susceptiveis de distillação sem se decomporem.

Àparte alguns alcaloides, que já sam completamente conhecidos(3) na sua constituição chimica e nas suas propriedades funcçionaes, a maior parte dêstes corpos sam para nós ainda productos bastante complexos.

Apesar do muito que se tem feito no sentido de determinar a constituição chimica dos alcaloides, só se sabe que sam corpos de funcção multipla, resultantes de substituições nas cadeias pyridica, quinoleica e isoquinoleica e homologas, por phe-noes, alcooes, acidos, aldheydes, aminas, amidas, etc.

(1) A *pilocarpina* é um alcaloide oxygenado, liquido e não é volatil.

(2) A *strychnina*, ao contrario da *pilocarpina*, é volatil no vasio, apesar de ser um alcaloide oxygenado.

(3) Até hoje ainda só fõram obtidos por synthese os seguintes alcaloides: *piperidina*, *cicutinas*, *betaína* e algumas *diaminas* (alcalis cadavericos de BRIEGER).

A synthese da *pilocarpina*, *atropina*, *tropéina*, *cocaínas*, *hygina*, póde dizer-se que tambem está já feita.

Os alcaloides, pelo imperfeito conhecimento que d'elles possuímos, classificam-se segundo as familias botanicas de onde provêem, dispostas alphabeticamente; uma classificação methodica e scientifica é, no estado actual dos nossos conhecimentos, absolutamente impossivel de se fazer.

Estes corpos não existem no estado livre; geralmente encontram-se nas plantas combinados com os tanninos e com os acidos organicos.

A classe dos alcaloides naturaes foi instituida nos começos do seculo passado. Depois que FOURCROY, em 1792, verificou a alcalinidade do macerado de quina pelo tornesol, appareceram logo a seguir investigadores diversos que deram os fundamentos a esta classe de principios immediatos. Em 1804, 1806, 1807... SÉGUIN, DEROSNE, VAUQUELIN, e outros, isolaram os primeiros alcaloides (1) e lançaram as bases desta classe de corpos, que representa uma das maiores conquistas da therapeutica e da phar-macia.

Á historia dos alcaloides, deve dizer-se com orgulho, está tambem ligado o nome de um portuguez illustre, BERNARDINO ANTONIO GOMES, que foi quem

(1) A descoberta da morphina póde remontar ao seculo xvii, ao tempo de BOYLE, um dos chimicos mais celebres do seu tempo. O *opio mais activo* de BOYLE não era mais que a morphina obtida pelo tratamento do opio pelo carbonato de potassio e seguidamente pelo alcool como dissolvente.

FERDINAND HOEFER—*Hist. de la Physique et de la Chimie*, pag. 416 e AD. WURTZ—*Dict. de Chimie*, verb. *Morphine*.

isolou o primeiro alcaloide das quinas. Foi em 1814 que este notavel homem de sciencia, ornamento da classe medica portugueza e da Escola Medico-Cirurgica de Lisbôa, obteve a *cinchonina*, sendo mais tarde, em 1818, incluído êste corpo na classe das bases organicas por PELLETIER e CAVENTOU.

Estes corpos sam, em regra, insolúveis na agua, mas dissolvem-se geralmente no ether de petroleo, benzina, chloroformio, alcool, alcool amylico, ether, etc.

Os alcaloides possuem propriedades geraes que sam aproveitadas na sua determinação. Assim, quando se pretende investigar um corpo desta natureza, depois de nos havermos assegurado de que o corpo é azotado, trata-se seguidamente por certos corpos, chamados reagentes geraes, com os quaes dá ou não precipitado, debaixo da fôrma de saes definidos. Os reagentes geraes dos alcaloides sam os seguintes:

Chloreto de platina (Cl_4Pt); chloreto de oiro (Cl_3Au); iodeto de potassio iodado (I_2K , BOUCHARDAT); iodo mercurato de potassio ($\text{HgI}_2\text{.KI}$, MAYER); iodeto duplo de bismutho e potassio (DRAGENDORFF); chloreto mercurico, tannino em soluto aquoso, etc.

Na investigação a que procedemos dos alcaloides no extracto do ether de petroleo, começámos por tratar cuidadosamente este mesmo extracto por uma certa quantidade de agua acidulada pelo acido chlorhydrico. Depois que separámos por decantação o liquido empregado, tratámos o mesmo liquido

por pequenas quantidades de ether de petroleo, que evaporámos em vidro de relógio. Recorremos seguidamente aos reagentes geraes dos alcaloides, como se vê do quadro seguinte :

Reacções geraes dos alcaloides no residuo
proveniente do tratamento do soluto acido pelo ether de petroleo

Reagentes geraes	Precipitados
Chloreto de platina	Não deu precipitado.
» de oiro	Item.
Iodeto de potassio iodado (BOUCHAR- DAT).....	Item.
Iodo mercurato de potassio (MAYER)	Item.
Iodeto duplo de bismutho e potassio (DRAGENDORFF)	Item.
Chloreto mercurico	Item.
Tannino.....	Item.

Após o primeiro tratamento do soluto acido pelo ether de petroleo, fizemos um segundo tratamento pelo mesmo dissolvente empregado, mas em meio alcalino.

Tratámos, pois, o soluto por hydrato de sódio até haver reacção alcalina bastante nitida, para libertar as bases organicas que no soluto pudessem existir debaixo da fórma de chloretos, e tratámos novamente o soluto primitivo por ether de petro-

leo, que decantámos e evaporámos em vidros de relógio, como já havíamos feito no caso anterior.

Os reagentes geraes indicados no quadro anterior deram mais uma vez resultado negativo, por onde concluímos que o *H. Androsæmum*, L., não encerra alcaloides soluveis no ether de petroleo (*delphinina, atropina, hioscianina, aconitina*, etc.).

40. Segundo dissolvente. Ether.—O residuo da maceração pelo ether de petroleo, sêcco á temperatura ordinaria, foi tratado seguidamente pelo espaço de 10 dias com 100^{cc} de ether (1). Filtrado o macerado e lavado o residuo com o mesmo dissolvente até passar incolor, pela evaporação do excesso do ether empregado, fizemos 100^{cc} de soluto, que guardámos em balão de vidro hermeticamente fechado.

41. Extracto.—Semelhantermente ao que já fizemos no macerado do ether de petroleo, tambem neste macerado determinámos as substancias fixas —o *extracto*.

Tomámos tambem 5^{cc} de soluto (equivalentes a 0^{gr},5 de substancia), que evaporámos a vapor de agua numa capsula de platina até o pêso ser constante, obtendo de residuo 0^{gr},013. Feito o calculo em relação a 100 partes de substancia, encontrámos 2^{gr},60 de *extracto*.

(1) O ether foi tratado préviamente por Cl₂Ca durante 30 dias, para o privar do alcool e da agua que sempre o acompanham.

O ether póde dissolver os seguintes corpos: —
 a) *chlorophylla*; b) *resinas e corpos analogos*; c)
materias corantes; d) *glucosides* e e) *alcaloides*.

42. Chlorophylla. — Como no soluto do ether de petroleo reconhecemos a *chlorophylla* neste soluto pelos processos acima descriptos (1).

43. Resinas. — Na investigação das *resinas*, evaporámos expontaneamente a totalidade do soluto ethereo á temperatura ordinaria, tratámos seguidamente o extracto obtido por agua distillada até nada dissolver e guardámos o soluto em balão de vidro bem cheio e bem fechado.

No residuo que nos ficou dêste tratamento pela agua procurámos as resinas.

É muito difficil definir de uma maneira completa estes corpos, posto que se encontrem excessivamente espalhados na natureza e se produzam em grande numero de reacções chímicas: sam principios pouco conhecidos, de funcção chímica mal determinada. Na sua maior parte sam productos que exsudam dos vegetaes e nelles sam elaborados emapparelhos proprios.

As resinas formam-se tambem na oxydação das essencias (2), quer ao ar livre, quer nos proprios vegetaes.

(1) Vid. pag. 64.

(2) Os oleos essenciaes tratados pelos oxydantes transformam-se em verdadeiras resinas. A essencia de amendoas amar-

Estes corpos apresentam-se em massas escuras, amarellas ou avermelhadas, raras vezes crystallinas e tẽem a propriedade de ser soluveis no *alcool*, *ether*, *essencias* e nas *gorduras*, e insoluveis na *agua*.

Fundem a uma temperatura baixa e decompõem-se pelo calor.

Fundidas as resinas em capsula de prata com 6 ou 8 vezes o seu pêso de potassa (1) (KOH), dam origem a compostos analogas aos sabões (*sabões de resina*), os quaes tẽem varias applicações industriaes. Estes resinatos dissolvidos em agua decompõem-se facilmente pelos acidos diluidos, com libertação dos acidos da resina, geralmente mal conhecidos. As resinas sam por isto mesmo consideradas como misturas de acidos complexos (2).

As resinas podem encontrar-se de mistura com outros corpos — *essencias*, *gommas* e *acidos aromaticos*.

Se se encontram dissolvidas em oleos essenciaes estes corpos tomam o nome de *terebinthinas*; quando encerram productos gommosos, chamam-se *resinas-gommas*, e possuindo alguns dos acidos aromaticos, *benzoico* ($C_6H_5.C.O.OH$), ou *cinnammico*

gas tratada por P_2O_5 e lavado o producto obtido com agua quente dá um corpo analogo ao benjoim. Ad. WURTZ — *Dict. de Chimie*, verb. *Résines*.

• (1) Fôram BARTH e HLASIWETZ que estudaram a acção da potassa caustica fundente sobre as resinas. *La grande Encycl.*, verb. *Résines*.

(2) A. BERNTHSEN — *Chimie Organique*, 1900.

($C_6H_5.CH=CH.COOH$), tomam o nome de *balsamos*.

Pelo que diz respeito ás suas applicações, as resinas sam productos muito estimados.

Na industria utilisam-se, em solutos alcoolicos ou essenciaes, no fabrico de vernizes; e em pharmacologia, fundidas com cera e outros principios, dam origem a unguentos e a emplastos.

Muitas resinas tõem logar honroso no arsenal therapeutico pela sua grande actividade: *resina de jalapa, resina de guaiaco, thapsia, podophyllino*, etc.

O residuo que nos ficou do extracto ethereo, depois do tratamento pela agua, foi ensaiado pelos dissolventes que no quadro seguinte indicamos.

Quadro dos dissolventes
a cuja acção foi submettido o residuo do extracto ethereo

Dissolventes	Reacção	Solubillidade
Alcool a 96°, neutro.....	Acida.	Soluel.
Benzol	»	Muito soluel.
Chloroformio.....		»
Alcool amylico		»
Soda caustica.....		Soluel.
Potassa caustica.....		»

Ao ensaiarmos a acção dos alcalis sobre o residuo, notámos no producto um cheiro particular que nos impressionou, muito activo, analogo ao da

conicina, que nos fez desconfiar de alcaloides ou de aminas volateis na substancia.

Mais adiante indicaremos o methodo que seguimos para verificar esta hypothese e os resultados a que chegámos.

Determinámos seguidamente o ponto de fusão do mesmo residuo, servindo-nos para isso do processo do espelho de mercurio e encontrámos:

P. de fusão..... 68-75°.

Terminados estes ensaios preliminares, ficámos na convicção de estarmos em presença de uma resina de natureza acida (1), a qual seguidamente analysámos pelo methodo de BARTH e HLASIWETZ (2).

(1) DRAGENDORF-SCHLAGDENHAUFFEN — *Anal. Chim. des Végétaux*, M. FREMY, tom. x, pag. 28, 113 e seg.

(2) BARTH e HLASIWETZ, applicando o seu methodo na analyse das resinas, chegaram ao seguinte resultado :

Resinas analysadas

Resinas	Phenoes encontrados
Assafetida.....	Resorcina.
Mirra.....	Pyrocatechina.
Benjoim.....	»
Gomma gutta.....	Phloroglucina.
Sangue de drago	»

La Grande Encycl., verb. *Résines*.

Este methodo consiste, fundamentalmente, na decomposição das resinas pela potassa fundente, até não haver perda de corpos gazosos e subseqüente decomposição do resinato formado por um acido diluido, para libertar os radicaes acidos da resina.

Na prática do methodo tomámos uma capsula de prata de relativa capacidade e fundimos nella em primeiro logar 40^{gr.} de potassa em cylindros, com o auxilio de umas gottas de agua, a uma temperatura moderada. Na potassa fundida fômos lançando a resina (1) por pequenas porções, aquecemos a mistura com mais intensidade durante algum tempo, até que o producto adquiriu côr uniforme e a fusão se tornou tranquilla. Deixámos arrefecer o resinato obtido, dissolvêmo-lo em agua e tratámo-lo por acido chlorydrico diluido, para libertar os radicaes acidos da resina.

Procedemos seguidamente á separação dos productos libertados pela potassa, servindo-nos do ether ((C₂H₅)₂O) como dissolvente. Lançámos para isso em balão de vidro o soluto obtido e fizemos o tratamento do mesmo soluto pelo ether por pequenas porções, que separámos por decantação. Evaporámos o soluto ethereo expontaneamente e guardámos o residuo para os ensaios dos *phenoës* (2),

(1) Nesta determinação empregámos 6^{gr.} de resina preparada expressamente.

(2) Os productos naturaes que encerram principios de funcção phenolica sam muito numerosos; as essencias, resinas, tanninos, alcaloides, etc., possuem funcções phenolicas.

por estes corpos se encontrarem sempre na decomposição das resinas pelos alcalis fixos.

Antes, porém, de relatarmos os resultados a que chegámos por estes ensaios, carecemos de dizer o que sejam *phenoës* e quaes as suas propriedades, para logicamente expôrmos as conclusões a que chegámos pelos processos empregados.

44. Phenoës. — Sam corpos que resultam da substituição de um ou mais atomos de hydrogénio nos hydrocarbonetos benzenicos, por egual numero de oxhydrilos. Sam, á semelhança dos alcooes, verdadeiros *hydratos cyclicos*.

Estes corpos sam liquidos ou solidos e distillam geralmente sem experimentarem alterações. Dissolvem-se bem no alcool e no ether, sendo alguns insoluveis na agua; muitos d'entre elles possuem propriedades antisepticas notaveis — (*phenol, thymol, resorcina, etc.*).

Segundo o numero de oxhydrilos que possuem, estes corpos dividem-se em *monovalentes, bivalentes, trivalentes, etc.*

Os phenoës, que tẽem um modo de formação analogo ao dos alcooes, possuem propriedades particulares que os distinguem dêstes corpos e dos acidos. Com effeito, os *phenoës*, á semelhança dos *alcooes*, etherificam-se á custa dos acidos e dos outros *alcooes*, mas estes ethers não sam tam facilmente saponificaveis como os ethers ordinarios.

A propriedade, que os ethers phenolicos possuem de não serem facilmente saponificaveis, explica-

se pela influencia, não da funcção phenolica, mas do proprio nucleo benzenico, e constitue uma das propriedades mais importantes que caracteriza os phenoes.

Ao passo que um ether alcoolico perde facilmente o radical acido em presença da agua e do oxydo de prata para se saponificar, os ethers phenolicos, ao contrario, não trocam o seu radical acido nem mesmo á custa da sua fusão com um alcali (1), a não ser que o seu nucleo seja modificado pela introduccção de certos elementos ou radicaes, como agrupamentos nitrados, ou residuos electro-negativos.

Os phenoes tambem dam *phenatos*, como os alcooes *alcooolatos*, mas, á semelhança dos ethers, tambem resistem á sua dissociação pela agua, ao passo que os alcooolatos se dissociam com a maior facilidade.

Pelo que diz respeito aos acidos, os phenoes tambem não podem ser considerados corpos desta natureza, visto que não tēem o agrupamento funcional (C.O.OH) que caracteriza os acidos organicos.

Além destas propriedades outras ha que collocam os phenoes numa classe completamente á parte d'aquelles corpos.

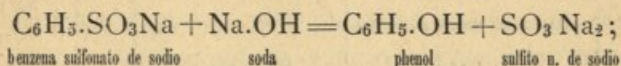
Os trabalhos de BERTHELOT (1860) sobre estes corpos estabeleceram as differenças que existem

(1) A. BÉHAL — *Traité de Chimie Organique*, vol. 2.º, pag. 115.

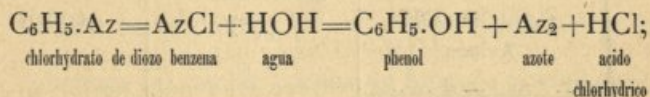
entre os *phenoes*, *alcooes* e *acidos*, e determinaram a formação da classe dos *phenoes*.

Estes corpos obtêm-se por diversos processos:

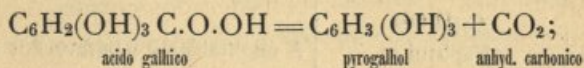
a) Pela fusão, em presença da soda ou da potassa, dos compostos sulfonados dos carbonetos aromaticos, operando em capsula de prata, ao mesmo tempo que se fórma um sulfito,



b) Aquecendo os compostos diazoicos em presença da agua,



d) Á custa da distillação, em presença da cal, dos acidos de funcção phenolica,



e) Por distillação das materias organicas oxygenadas, madeira, hulha, etc.

.....

A nomenclatura dos *phenoes* não tem sido até hoje racional: os nomes que designam estes corpos tẽem sido tirados sempre quer das suas propriedades, quer da sua origem.

Vamos reunir em quadro os *phenoes* mais importantes.

Quadro dos phenoes mais importantes

	Monovalentes	Bivalentes	Trivalentes
Serie I	$C_6H_5.OH$ Phenol	$C_6H_4.(OH)_2$ —o:—m:—p:	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogalhol (1:2:3)
	$C_6H_4(CH_3)OH$ —o:—m:—p: Cresyloes (1)	o = Pyrocatechina (1:2)	Phloroglucina (1:3:5)
	$C_6H_3(CH_3)_2OH$ Xyloes	m = Resorcina (1:3)	
	$C_6H_3(CH_3)_3C_3H_7.OH$ Tymol	p = Hydroquinona (1:4)	
Serie II	$C_{10}H_7OH$ Naphtol α Naphol β	A naphthalêna e a anthracêna só dam origem cada uma a dois phenoes isomericos.	
Serie III	$C_{14}H_9.OH$ Anthrol α Anthrol β		

(1) Os *cresyloes* (*ortho*, *meta* e *para*) encontram-se no commercio de mistura uns com os outros, dissolvidos num sabão (de resina ou ordinario) com o nome de *Creolina* ou *Lysol*.

A. BERNTHSEN, loc. cit., pag. 367.

Entre as muitas reacções que os phenoes possuem, destacam algumas que sam frequentemente empregadas na sua determinação, apesar de nem todas terem uma interpretação facil no campo da analyse.

Sabe-se que os phenoes derivados da benzêna, naphtalêna ou anthracêna, dam corpos mais ou menos nitrados por substituição, sendo uns solidos e outros liquidos, possuindo todos coloração diferente, de intensidade variavel. Esta propriedade tem sido aproveitada para caracterisar os phenoes.

É fundado nesta propriedade que existe um processo recommendado por G. DENIGÉS, pela sua extrema sensibilidade $\left(\frac{1}{2.000.000}\right)$ em presença de phenoes (1), ou de corpos de funcção phenolica (2), que consiste em tratar o corpo submettido á analyse por um soluto de azotato mercurioso-mercurico $((AzO_3)_3Hg_2)$ (3), operando a quente. Esta reacção dá origem a uma materia corante, vermelha, que parece pertencer ao grupo das *dichroïnas*.

Na investigação dos phenoes lançámos mão dêste processo, obtendo o melhor resultado. Em tubo de ensaio fizemos ferver pouco mais ou menos 2^{co} de

(1) G. DENIGÉS — *Chimie Alalytique*, pag. 143.

(2) A tyrosina, que contem uma funcção phenolica e os albuminoides, que encerram um residuo da tyrosina, dam a reacção caracteristica dos phenoes (coloração vermelha) quando sam tratados a quente pelo reagente de MILLON. G. DENIGÉS, loc. cit.

(3) Reagente de MILLON.

reagente de MILLON com uma pequena quantidade do producto extrahido pelo ether e obtivemos logo um soluto de coloração de um vermelho-rosa, que nos caracterizou os..... *phenoes*.

45. Depois que nos certificámos da natureza phenolica do producto submettido á analyse, procurámos especificar o mesmo producto, e para isso nos servimos ainda de um processo recommendado por G. DENIGÉS para os di-phenoes : *pyrocatechina (ortho)*, *resorcina (meta)* e *hydroquinona (para)*, que se funda na propriedade que tēem estes e outros corpos phenolicos de se oxydarem em presença do ar, sobretudo em meio alcalino, para darem productos corados, em regra, mal conhecidos. É assim que, em presença do ar e dos alcalis, se coram promptamente a hydroquinona de *vermelho*, a pyrocatechina de *amarello* e de *verde* a resorcina, no fim de pouco tempo.

Na prática do processo tomámos uma pequena porção do producto, que dissolvemos em 3^{cc} de alcool, operando em tubo de ensaio. Lançámos no mesmo tubo meio centimetro cubico de soda (le-xivia) fazendo-a correr ao longo das paredes do mesmo tubo, sem haver mistura com o liquido alcoolico. Pouco tempo depois notámos um anel de côr *verde* muito nitido na zona de contacto dos dois liquidos, reacção que caracteriza a..... *resorcina*.

46. Ainda investigámos os tri-phenoes, pyrogalhol e phloroglucina, muito communs na decom-

posição das resinas. Neste ensaio soccorremo-nos de um outro processo de G. DENIGÈS, que se funda na formação de um precipitado, amarello muito nítido com o pyrogalhol e branco amarellado com a phloroglucina, quando estes corpos sam tratados pelo reagente do auctor — soluto acido de sulfato mercurico (SO_4Hg).

Na prática do processo tomámos uma pequena porção do residuo submettido á analyse e dissolvemo-la em 1^{cc} de alcool. Diluimos o soluto alcoolico em pouco mais ou menos três volumes de agua e juntámos-lhe 1^{cc} do reagente: formou-se immediatamente um precipitado de um amarello vivo, caracteristico do *pyrogalhol*.

Fizemos ainda mais algumas reacções do pyrogalhol para melhor o caracterizarmos.

Num vidro de relógio tratámos um soluto aquoso do residuo por agua de cal e obtivemos uma coloração purpurea, que passou a negro, caracteristica do mesmo phenol.

O mesmo soluto tratado por sulfato ferroso-ferrico deu precipitado de uma coloração azul indigo. Estas reacções confirmaram a presença do pyrogalhol na resina.

47. Para determinarmos a natureza da resina analysada, submettemos o liquido, donde extrahimos os phenoes por meio do ether ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), á acção, successivamente, dos dissolventes geraes — *ether de petroleo, benzol, chloroformio e alcool amylico*.

Evaporámos os mesmos dissolventes em vidros de relógio, não deixando nenhum delles residuo sensivel.

Do resultado da analyse concluímos que a resina analysada encerra dois residuos phenolicos, *resorcina* e *pyrogalhol*, devendo a mesma resina ser considerada de *natureza tannica*.

48. No soluto obtido pelo tratamento do extracto primitivo pela agua, procurámos os corpos seguintes, visto serem soluveis nêste dissolvente: *pyrocatechina*, *acido galhico*, *hematoxylina*, *glucosides* em geral e *alcaloides*.

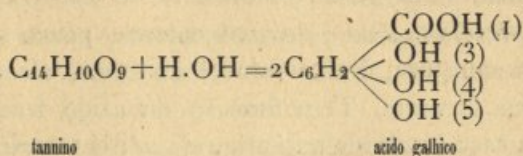
49. **Pyrocatechina.** — $C_6H_4 < \begin{matrix} OH^{(1)} \\ OH^{(2)} \end{matrix}$. Começámos por investigar no soluto a pyrocatechina e, como já o fizemos na analyse das resinas (1), seguimos o processo de DENIGÈS para a determinação dos di-phenoes. Evaporámos 20^{cc} do soluto até ao residuo a b. m. e tratámos o residuo por alcool. Introduzimos o soluto alcoolico em tubo de ensaio e lançámos-lhe a lexivia (hydrato de sodio) sem haver mistura; immediatamente, na zona de contacto dos dois liquidos, obtivemos um anel amarello, caracteristico da..... *pyrocatechina*.

O soluto alcoolico tambem adquiria pouco depois coloração amarella, o que veio confirmar a reacção.

50. **Acido galhico.** — $C_6H_2 \begin{matrix} -COOH^{(1)} \\ \equiv (OH)_3^{(3.4.5)} \end{matrix}$.
A descoberta dêste corpo data de 1786. Foi SCHEELE,

(1) Vid. pag. 80.

celebre pharmaceutico-chimico sueco, que o descobriu no sedimento do infuso da noz de galha, depois de estar exposto ao ar durante um certo tempo. Este corpo encontra-se num grande numero de vegetaes e é possivel que isso se deva ao desdobraimento do tannino, como se verifica pela equação seguinte :



Este corpo, entre outras propriedades que possui, precipita o chloreto ferrico muito diluido, dando um corpo azul muito escuro, soluvel no excesso do reagente e não precipita a gelatina.

Fizemos estes dois ensaios.

Em dois tubos lançámos uma certa quantidade de soluto; tratámos o soluto do primeiro tubo por chloreto ferrico muito diluido (1st. de soluto officinal para 100^{ce} de agua) e obtivemos immediatamente um precipitado azul muito escuro, caracteristico do *acido galhico*.

Este precipitado dissolveu-se num excesso do reagente, adquirindo o liquido côr esverdeada.

No segundo tubo lançámos um soluto de gelatina, que não precipitou. Este segundo ensaio confirmou o primeiro, como já vimos.

51. Hematoxylina. — Este corpo, que é a materia corante do campeche (*H. campechianum*,

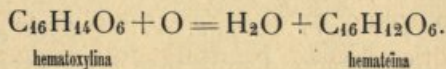
*

L.), pertence ao grupo das materias corantes naturaes de constituição pouco conhecida. Além do campeche encontra-se a *hematoxylina* noutras especies vegetaes das regiões quentes, encontrando-se tambem, contudo, nas regiões temperadas.

Foi estudada a hematoxylina por CHEVREUL e EDMANN e é representada pela fórmula $C_{16}H_{14}O_6$, no estado anhydro.

Apresenta-se em prismas incolores, pouco solúvel na agua fria, muito solúvel no ether, alcool e na agua fervente. Tem função de acido fraco e forma saes incolores ao abrigo do ar; em presença dos oxydantes os saes tornam-se logo corados. A agua de baryta precipita a hematoxylina num producto que começa logo a azular. Este corpo aquecido com ammonia a 100° durante 48 horas, deixa depositar um corpo amidado, branco, tam ávido de oxygenio que, pela sua exposição ao ar, se transforma *imediatamente* num producto violête.

A *hematoxylina*, em presença do ar, perde dois atomos de hydrogenio e dá a *hemateína*,



hematoxylina

hemateína

Na investigação deste corpo recorreremos á ammonia (AzH_4OH).

Em tubo de ensaio tratámos uma certa quantidade do soluto por este reagente, que não deu coloração *violacea*, característica, pela formação da

hemateína-ammonio ($C_{16}H_{11}AzH_4O_6$). Dêste ensaio concluímos que esta substancia não encerra, pois,..... *hematoxylina*.

52. Glucosides. — Sob a designação de *glucosides* existe uma classe numerosa de principios immediatos, sobretudo nos vegetaes, que têm a propriedade de se desdobrar, em presença da agua, em corpos mais simples, pela influencia de certos agentes — acidos diluidos, alcalis, luz, calor, fermentos figurados e soluveis.

Estes corpos, no seu desdobramento, dam origem a uma ou mais moleculas de glucose e assim se dividem em mono, bi, tri, tetraglucosides, etc.

As glucosides conservam algumas propriedades dos assucares, que entram na sua constituição, e d'aí lhes vem serem soluveis na agua e no alcool, quasi insoluveis no ether e reduzirem a quente o licor de Fehling depois do seu desdobramento.

Como o ether dissolve algumas glucosides, justifica-se a necessidade de aqui procurarmos tambem estes corpos.

Na investigação das glucosides começámos por ferver o soluto durante uns minutos com acido chlorhydrico diluido. Neutralisado o acido seguidamente com hydrato de potassio, ensaiámos-lo a quente com o licor de Fehling, não sendo nestas condições reduzido este reagente, o que nos deu a certeza de que a especie botanica por nós analysada não possue..... *glucosides soluveis no ether*.

53. Alcaloides. — Na investigação dêstes cor-

pos recorreremos aos mesmos reagentes geraes já empregados noutra parte dêste trabalho (1).

Tratámos em primeiro logar uma certa quantidade do soluto aquoso pelos dissolventes geraes: — ether de petroleo, benzol, chloroformio e alcool amylico, operando em meio acido á custa de umas gotas de acido chlorhydrico, e seguidamente em meio alcalino pela addição de uma pequena quantidade de hydrato de sodio.

Evaporámos em seguida estes dissolventes (2) em vidros grandes de relógio e lavámos os vidros com cuidado, com agua ligeiramente acidulada por acido chlorhydrico. Em vidros menores de relógio tratámos successivamente estes solutos pelos reagentes geraes dos alcaloides, não havendo formação de precipitado em nenhum dëlles. Concluimos, pois, dêstes ensaios, que a especie botanica que estudámos não encerra. . . *alcaloides soluveis no ether*.

54. Terceiro dissolvente. — Alcool. — O residuo que nos ficou da maceração anterior, bem secco pela sua exposição ao ar, foi tratado por 100^{cc.} de alcool absoluto durante oito dias. Separámos o soluto obtido e lavámos o residuo até termos 125^{cc.} de soluto, donde nos veio:

125^{cc.} = 10^{gr.} de substancia.

(1) Vid. pag. 67 e seg.

(2) Os dissolventes empregados no tratamento do liquido alcalino fôram evaporados em presença de uma pequena quantidade de agua acidulada pelo acido chlorhydrico, para obstar á perda dos alcaloides volateis.

55. — Extracto. — No soluto obtido pela maceração anterior determinámos a totalidade das substancias soluveis.

Em pequena capsula de platina calcinada e tarada, por dupla pesagem, evaporámos a b. m. 5^{cc.} do soluto alcoolico (equivalentes a 0^{gr.},4 de substancia) até o pêso ser constante e obtivemos 0^{gr.},034 de residuo.

Feito o cálculo, encontrámos, em 100 partes de substancia, 8^{gr.},50 de *extracto alcoolico.*

Determinámos seguidamente a solubilidade do extracto alcoolico na agua; para isso tratámos o extracto anterior por agua distillada e lavámos completamente o filtro. Em capsula de platina calcinada e tarada evaporámos o soluto aquoso a b. m., obtendo assim 0^{gr.},025 de residuo.

Fizemos o calculo do extracto, em relação a 100 partes de substancia, e encontrámos 6^{gr.},25 de..... *extracto aquoso.*

Comparando os dois extractos, alcoolico e aquoso, um com o outro, chega-se a este resultado: que a substancia encerra 8^{gr.},60 por cento de principios soluveis no alcool, 6^{gr.},25 por cento de principios soluveis no alcool e na agua e 2^{gr.},25 por cento de principios só soluveis no alcool.

O alcool absoluto póde dissolver os seguintes corpos: *alcaloides, taminos, glucosides, glucoses, resinas, phlobaphénas*, etc.

56. Na investigação dêstes principios, começámos por obter o extracto alcoolico total. Distillámos em primeiro logar a b. m. o soluto alcoolico obtido pela maceração e seguidamente evaporámos o residuo até á seccura num exsiccador de acido sulfurico. Procurámos os seguintes principios soluveis na agua: *alcaloides, tanninos, glucosides e glucoses*, e para isso tratámos o extracto por agua distillada até á completa dissolução dos seus principios neste liquido.

No residuo procurámos: *resinas, phlobaphénas* e ainda *alcaloides*.

57. Alcaloides soluveis no alcool e na agua.

— Em metade do soluto aquoso acima obtido procurámos os alcaloides, servindo-nos para isso do methodo que já noutro logar indicámos. O resultado foi negativo, por onde concluimos que a substancia não encerra—*alcaloides soluveis no alcool e na agua*.

58. Tanninos. — Em quasi todos os vegetaes existem principios immediatos, denominados tanninos, alguns de composição bastante complexa, que parece serem o resultado da acção de duas ou mais moléculas de acido galhico sobre si mesmas, com perda de certa quantidade de agua.

Estes corpos, ainda hoje quasi na sua totalidade mal conhecidos, têm um grande valor industrial pela propriedade que possuem de tornar as pelles imputresciveis, e, pelo que diz respeito á sua acção no campo da therapeutica, constituem o grupo dos *adstringentes vegetaes*.

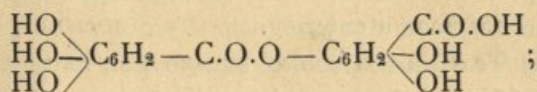
O tannino chimicamente mais conhecido é o *tannino ordinario*, chamado tambem *tannino das phar-macias*, que se extrae ainda hoje, pelo processo de PELOUZE, da noz de galha, excrescencia provocada, nalgumas especies de carvalhos e particularmente no *Quercus infectoria*, pelas picadas e deposição dos ovos de um insecto, o *Gynips gallæ tinctoriæ*.

Este tannino é denominado tambem *acido digal-hico*, por ter a propriedade de se desdobrar em duas moleculas de acido galhico sob a influencia da agua e dos micro-organismos — *Penicillium glau-cum*, *Aspergillus niger* (VAN-TIEGHEM) etc.

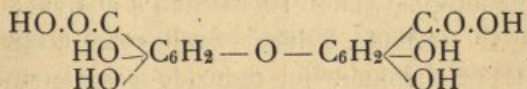
Foi o tannino descoberto por LÖWIS no se-culo XVIII, na casca do carvalho, a qual encerra cerca de 13 por cento dêste corpo.

Este tannino é considerado como um ether di-galhico.

Nas differentes especies vegetaes encontram-se muitos tanninos e, pelo que diz respeito á sua com-posição, theoreticamente, podem ser considerados como sendo o resultado da acção reciproca de duas ou mais moleculas de acido galhico, dando origem a *etheres salinos phenolicos*,



ou a *etheres oxydos*,



Os tanninos tambem podem ser constituídos á custa da pyrocatechina, pois que é um corpo que frequentemente se encontra a constituir aquelles, e d'aqui vem uma divisão dos tanninos em: — gallicos e pyrocatechinicos.

Os tanninos, apesar da sua grande variedade, possuem propriedades chemicas communs. É assim que, em regra, sam corpos amorphos, adstringentes, soluveis na agua, parcialmente soluveis no alcool, insoluveis no ether anhydro, dotados de reacção acida, fraca, e facilmente oxydaveis em presença da humidade. Reduzem os saes de oiro e os saes de prata e o licor de Fehling. Precipitam o emetico, corpos albuminoides, gelatina, alcaloides, saes de ferro, etc.

Na investigação dos tanninos recorreremos a algumas das suas propriedades.

Em tubo de ensaio tratámos o soluto aquoso por umas gotas de sulfato ferroso-ferrico (a 10⁰/o), que nos deu um precipitado azul escuro, característico dos *tanninos*.

Fizemos ainda outras reacções, que serviram para confirmar a anterior:

a) Tratámos o soluto aquoso por umas gotas de gelatina e obtivemos immediatamente um precipitado branco característico;

b) Um soluto de emetico ($C_4H_4O_6KSbO$) foi precipitado pelo soluto submettido á analyse;

c) O licor de Fehling finalmente, tratado a quente pelo soluto, foi reduzido completamente,

com formação de um producto vermelho de oxydo cuproso (Cu_2O).

Todos estes ensaios nos confirmaram a existencia dos..... *tanninos*.

59. Glucosides e glucoses. — Já vimos nou- tro logar (1) dêste trabalho que as glucosides têm a propriedade de reduzir o licôr de Fehling, sendo este o principal reagente geral dêstes corpos.

Tambem é o licôr de Fehling o reagente usual- mente empregado na investigação das glucoses.

Na determinação quantitativa dêstes corpos — glucosides e glucoses — começámos por eliminar as materias tannicas do soluto pelo acetato basico de chumbo, pela circumstancia dêstes corpos consti- tuirem verdadeiros perturbadores da analyse e pos- suirem tambem a propriedade de reduzir o reagente cuprico-potassico.

Tomámos, pois, uma certa quantidade de soluto, que tratámos por um ligeiro excesso de acetato basico de chumbo até não haver precipitado, filtrá- mos para separar o tannato de chumbo formado, precipitámos o excesso do sal de chumbo pela ad- dição de uma certa quantidade de acido sulfurico, até não haver formação de precipitado, e filtrámos.

Foi no soluto assim privado das materias tannicas que procurámos as glucosides e as glucoses.

Tomámos uma parte do soluto acidulado por

(1) Vid. pag. 85.

acido sulfurico, que fizemos ferver durante algum tempo. Neutralisámos o acido com umas gotas de potassa e ensaiámos o soluto com o reagente de Fehling, a quente, não havendo a menor redução dêste reagente.

Este ensaio trouxe-nos a certeza da ausencia na substancia analysada de... *glucosides e glucoses soluveis no alcool.*

60. Alcaloides soluveis só no alcool. —

Antes de começar o estudo do residuo que nos ficou depois do tratamento do extracto alcoolico pela agua, procurámos, em primeiro lugar, no mesmo residuo algum alcaloide que porventura se tivesse insolubilizado pela agua. Tomámos, pois, o residuo e tratámo-lo com agua distillada acidulada com acido sulfurico durante um certo tempo. Por decantação aproveitámos a parte aquosa, que seguidamente submettemos ao methodo de analyse dos alcaloides, não obtendo com nenhum dos seus reagentes geraes precipitados caracteristicos dêstes corpos. Este ensaio veio dar-nos a certeza da substancia não encerrar—*alcaloides só soluveis no alcool.*

61. Procedemos seguidamente ao estudo do residuo.

Para determinarmos a sua natureza *resinosa* ou *phlobaphenica* servimo-nos de um reagente muito simples, a agua ammoniacal, que tem a propriedade de dissolver completamente as phlobaphênas e não dissolve as resinas.

62. Phlobaphênas. — Conjunctamente com

o tannino existem em certos vegetaes uns principios de coloração mais ou menos avermelhada, de propriedades intermedias ás resinas e aos tanninos, chamados *phlobaphênas*. Estes principios, que se têm encontrado em muitas salicineas, sobretudo do genero *Salix*, nalgumas ulmaceas, no rhuibarbo, no carvalho, etc., sam considerados como anhydridos das materias tannicas, naturalmente elaborados pelos vegetaes, ou o resultado da deshydratação das mesmas materias tannicas pelo calor, no decorrer da analyse.

Estes corpos, que sam quasi insolueis na agua (0,6 para 100 partes), dissolvem-se na agua amoniacal. Fundidos com a potassa dam pyrocatechina e vestigios de phloroglucina.

Na determinação das phlobaphênas recorreremos em primeiro logar ao seu dissolvente — agua amoniacal, que dissolveu completamente o residuo.

Para confirmar a natureza dêste corpo ensaiámos o residuo pelo methodo das resinas de BARTH HLA-SIWETZ, que nos demonstrou a existencia da pyrocatechina no mesmo residuo. Este ultimo ensaio, conjugado com o anterior; deu-nos a certeza de o residuo ser constituido totalmente por — *phlobaphênas*.

63. Quarto dissolvente. — Agua. — Secco o residuo, que nos ficou das macerações anteriores, numa estufa, á temperatura de 40°, macerámo-lo seguidamente com 100^{cc}. de agua distillada por espaço de três dias, agitando frequentemente. Filtrámos o macerado pelo filtro que serviu ás operações ante-

riores, lavámos o residuo e perfizemos com as aguas de lavagem 150^{cc.} de soluto, ficando:

150^{cc.} = 10^{gr.} de substancia.

64. Extracto. — Tambem aqui, similarmemente ao que já havíamos feito com os macerados obtidos com os dissolventes geraes anteriores, determinámos a totalidade das substancias soluveis na agua.

Tomámos 15^{cc.} do soluto (equivalente a 1 gramma de substancia) e em capsula de platina calcinada e tarada, por dupla pesagem, evaporámos a b. m. esta quantidade de soluto até ao residuo, que depois aquecemos em estufa de ar quente á temperatura de 110° até o pêso ser constante. Deixámos arrefecer o extracto e pesámo-lo rapidamente, encontrando 0^{gr.},048 de producto. O calculo, feito em relação a 100 partes de substancia, deu-nos 4,8^{gr.}80 de..... *extracto*

A agua póde dissolver os seguintes corpos: *tanninos, glucoses, saccharoses, glucosides, hydratos de carbonio diversos, alcaloides, etc.*

65. Tanninos. — Começámos por nos certificar, em primeiro logar, da existencia dos tanninos, para podermos com mais liberdade e segurança investigar os hydratos de carbonio.

Em tubo de ensaio, pois, fizemos as reacções mais importantes dêstes corpos, servindo-nos para isso dos reagentes já indicados — sulfato ferroso-ferrico, gelatina, emetico e licôr de Fehling, obtendo

com todos elles as reacções mais nitidas, por onde verificámos a existencia na especie botanica submettida á analyse de — *taninos soluveis na agua*.

66. Glucoses. — Na determinação destes corpos procedemos de uma maneira analogica ao que já fizemos na parte alcoolica. Tomámos o soluto inquinado de materias tannicas e tratámo-lo por acetato basico de chumbo até não haver formação de precipitado, separando o tannato de chumbo formado por filtração. O excesso de acetato de chumbo empregado foi precipitado do soluto por uma corrente de hydrogenio sulfurado, no estado de sulfureto de chumbo, que separámos por filtração, eliminando seguidamente, tambem, o excesso de hydrogenio sulfurado por meio do calor.

Libertado assim o soluto dos tanninos, procedemos logo á verificação das glucoses, servindo-nos para isso do licôr de Fehling, não havendo a menor redução deste reagente, pelo que concluímos que a substancia não encerra *glucoses*.

67. Saccharoses, glucosides e outros hydratos de carbonio. — Tomámos uma certa quantidade do soluto que nos serviu para a determinação das glucoses e acidulámo-lo com acido sulfurico nas proporções de 1:100.

Fervemos o soluto durante um certo tempo para desdobrar as *saccharoses, glucosides* e porventura quaesquer outros *hydratos de carbonio*, soluveis na agua, que pudessem estar de mistura com aquelles,

alcalinisámos o soluto, por fim, com hydrato de sodio e ensaiámo-lo pelo licôr de Fehling.

O resultado dêste ensaio foi negativo, dando-nos a certeza de não existirem na substancia submettida á analyse... *saccharoses, glucosides, ou quaesquer outros hydratos de carbonio soluveis na agua.*

68. Alcaloides. — Numa certa porção de soluto primitivo procedemos á investigação dos alcaloides, servindo-nos ainda mais uma vez do methodo de extracção dêstes corpos, que já por tantas vezes utilisámos no decorrer dêste trabalho. O soluto, acido a principio e alcalino depois, foi tratado pelos dissolventes dos alcaloides e seguidamente pelos reagentes geraes dêstes corpos, comportando-se sempre negativamente, concluindo nós que a substancia não encerra..... *bases organicas da classe dos alcaloides.*

69. Base volatil. — Como vimos já noutro logar (1), a resina, que obtivemos pela maceração da substancia no ether ordinario, tinha a propriedade de se dissolver completamente nos hydratos de potassio e sodio, com formação d'um producto volatil, de cheiro activo e desagradavel, analogo ao da conicina, trazendo logo ao nosso espirito a hypothese de se tratar de uma base volatil, da classe dos ammoniacos compostos.

Em pouco tempo verificámos esta hypothese,

(1) Vid. pag. 72 e seg.

aproximando uma vareta de vidro, humedecida com acido chlorhydrico, da superficie do soluto alcalino da resina, apparecendo logo uns fumos brancos em relativa quantidade, pela condensação immediata do chlorhydrato da base isolada. Resolvemos, pois, isolar e caracterizar este mesmo principio e para isso recorreremos aos meios e á technica que vamos indicar.

70. Tomámos em primeiro logar 100^{gr.} de substancia reduzida a pó grosso, que macerámos durante 8 dias em ether privado de alcool e agua, agitando repetidas vezes. No fim dêste tempo filtrámos o soluto e determinámos o seu extracto total, distillando a b. m. e aproveitando assim a totalidade do ether. Tomámos em seguida o extracto e dissolvemo-lo em soluto de hydrato de sodio, num balão de ensaio. Tratámos este soluto por pequenas porções de ether, que fomos separando para um outro balão contendo agua acidulada com acido sulfurico. Terminado que foi o tratamento da resina pelo ether, agitámos o outro balão vivamente, afim de estabelecer todo o contacto com o acido sulfurico empregado, separando em seguida o ether por decantação. Evaporámos a b. m. o soluto aquoso até á maior concentração, obtendo um residuo crystallino, de coloração avermelhada, impregnado de acido sulfurico, de que o privámos á custa de uma mistura de ether e alcool em partes eguaes.

Descorámos o residuo assim privado do acido sulfurico por meio do carvão animal, operando em meio alcoolico, evaporámos este soluto a b. m.,

muito lentamente, até á crystallisação, obtendo, desta maneira, um pequeno residuo constituido por cristaes sedosos, muito finos, agrupados em fórma de plumas.

Para verificarmos se o principio dissolvido pelo ether e isolado pelo acido sulfurico, no estado de sulfato, era ou não soluvel tambem nos outros dissolventes empregados na analyse, repetimos a experiencia anterior, primeiro com o alcool e depois com a agua, empregando sempre a mesma quantidade de substancia.

71. Pelo que diz respeito ao soluto alcoolico, seguimos em tudo a technica anterior e o resultado a que chegámos foi completamente identico áquelle, por onde concluimos que a base procurada é soluvel no ether e no alcool.

72. A terceira experiencia foi feita com agua, como já dissémos.

Para exgotarmos de uma maneira rapida e completa a substancia, tratámo-la pela agua em aparelho de deslocação e obtivemos o extracto a b. m., á temperatura de 60°.

Como nas duas experiencias anteriores, tratámos o extracto por soluto de hydrato de sódio, diluimos com agua o soluto obtido e extraímos a base pelo ether, fixando-a seguidamente pelo acido sulfurico. Concentrado o soluto convenientemente, privado o residuo do excesso de acido sulfurico por decantação, lavado pela mistura de ether e alcool e purificado depois pelo carvão animal, obtivemos, por

fim, os mesmos crystaes sedosos em tudo identicos aos anteriormente obtidos.

Estas experiencias demonstraram-nos a solubillidade da base volatil, não só nos dissolventes, ether e alcool, como já vimos, mas tambem na agua.

73. Mas não ficaram aqui as nossas experiencias; a circumstancia de vêrmos confirmada a nossa hypothese de no *H. Androsæmum*, *L.*, existir uma base volatil, levou-nos ao isolamento dessa mesma base em quantidade sufficiente para a podermos especificar; mas como, apesar de termos já operado sobre uma quantidade relativamente grande de substancia, nas experiencias anteriores, nem por isso haviamos obtido uma quantidade sufficiente de principio volatil, resolvemos seguir um outro methodo, mais rapido e economico do que o anterior, que nos habilitou a podêrmos proseguir nas nossas experiencias com resultado.

Lançámos mão do methodo de extracção dos alcaloides volateis, que consiste na distillação aquosa da substancia submettida á analyse, em presença de uma base fixa, em regra, o hydrato de calcio, recebendo-se o producto distillado em agua acidulada com acido sulfurico ou chlorhydrico.

Na pratica do methodo tomámos 1000^{gr.} de substancia reduzida a pó grosso e num alambique de relativa capacidade procedemos á distillação aquosa da mesma substancia, recebendo o producto distil-

lado em acido sulfurico diluido, enquanto azulava o papel vermelho de tornesol. Em capsula de porcelana procedemos em seguida á evaporação do soluto, até que obtivemos um liquido espesso, de coloração avermelhada, no seio do qual se encontrava uma massa escura, de aspecto cristallino.

Como nas experiencias anteriores, por decantação aproveitámos a parte cristallina, que lavámos com a mistura de ether e alcool. Purificámos o producto obtido por uma nova cristallisação em meio alcoolico, tendo sido antecipadamente descorado por uma pequena quantidade de carvão animal. Exgotámos as aguas mães, lavámos novamente o sulfato obtido com a mesma mistura e seccámos-lo durante um certo tempo num exsiccador de acido sulfurico.

O sal apresentava-se constituido por cristaes aciculares, muito finos e sedosos, agrupados em fôrma de plumas, pouco soluvel na agua, muito no alcool e insolavel numa mistura de ether e alcool em partes eguaes.

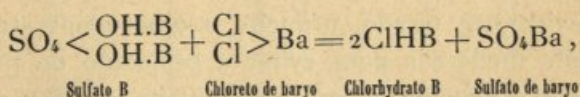
74. Na determinação especifica da base isolada no estado de sulfato, seguimos o methodo muito conhecido dos chloroplatinatos, recommendado sempre que se trata da analyse de pequenas porções de bases organicas. Este methodo, que tem sido utilizado pelas pessoas mais auctorizadas no assumpto, é de uma grande importancia, pois que do pêso da platina resultante da calcinação de um chloroplatinato analysado se deduz facilmente o seu equivalente de alcaloide.



Esta determinação foi precedida de uma outra, que devemos considerar como confirmativa desta.

Como tínhamos a base no estado de sulfato, determinámos assim a quantidade de acido sulfúrico combinado.

Pesámos, pois, por dupla pesagem, a quantidade de sulfato da base que obtivemos (0^{gr.},207) e seguidamente procedemos á sua transformação em chlorplatino. Em copo de analyse dissolvemos o sulfato em agua distillada, operando á temperatura de 80°, pouco mais ou menos, e seguidamente precipitámos o acido sulfúrico no estado de sulfato de baryo insolúvel, como se vê da seguinte reacção:



empregando, com o maior cuidado, o chloreto de baryo em soluto diluido para não haver excesso de reagente. Transformámos assim o sulfato da base em chlorhydrato.

Para determinármos o sulfato de baryo, seguimos os preceitos já expostos noutro lugar (1) e obtivemos 0^{gr.},310 dêste corpo. Calculámos pelo coefficiente 0^{gr.},411810 a quantidade de SO₄ encerrada no sulfato de baryo obtido e encontrámos 0^{gr.},1297 dêste corpo. Fazendo o calculo em relação a 100 partes do sulfato da base analysado, encontrámos uma riqueza em SO₄ de 61,67 0/0.

(1) Vid. pag. 42.

Fomos, em seguida, transformar o chlorhydrato da base procurada em chloroplatinato, á custa do chloreto de platina (Cl_4Pt). Evaporámos o soluto até quasi á secco e juntámos-lhe chloreto de platina a 10 0/0 em excesso. Continuámos a evaporação até á consistencia semisólida, lavámos o chloroplatinato com uma mistura de alcool e ether, com $\frac{1}{5}$ dêste corpo, até que o liquido de lavagem passou incolôr e secámos-lo em uma estufa a 80°.

Procedemos seguidamente á determinação do residuo de platina do chloroplatinato.

Por dupla pesagem determinámos 0^{gr},108 dêste corpo, que calcinámos em cadinho de porcelana previamente tarado, primeiro a uma temperatura muito moderada para evitar a projecção do producto e por fim a uma temperatura elevada, durante um certo tempo, para destruir por completo o carvão, terminando a calcinação no maçarico.

Pelo arrefecimento determinámos a platina, encontrando 0^{gr},045 dêste corpo. Fizemos o calculo dêste residuo em relação a 100 partes de substancia e obtivemos 41,66 0/0 de platina.

Os quadros em seguida indicados sam eloquentes nas conclusões a tirar destas experiencias.

I

Quadro das percentagens de SO_4 de alguns sulfatos, comparadas com a percentagem obtida na analyse do sulfato da base

Sulfato de diethylamina $\text{SO}_4 < \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N} < \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N}$	39,34 %	Sulfato de propylamina $\text{SO}_4 < \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{N} < \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{N}$	44,44 %	Sulfato de monoethylamina $\text{SO}_4 < \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N} < \text{H}$	51,06 %	Sulfato de monomethylamina $\text{SO}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N} < \text{H}$	60,00 %	Sulfato de ammonio $\text{SO}_4 < \text{NH}_4 < \text{NH}_4$	72,72 %	Substancia analysada	61,67 %
--	---------	---	---------	---	---------	--	---------	---	---------	----------------------	---------

II

Quadro das percentagens de platina que alguns chloroplatinatos deixam de residuo, comparadas com o residuo de platina do chloroplatinato da base analysada

Chloroplatinato de diethylamina $\text{Cl}_4\text{Pt} \begin{matrix} \diagup \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \diagdown \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{C}_2\text{H}_5$	Chloroplatinato de propylamina $\text{Cl}_4\text{Pt} \begin{matrix} \diagup \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \diagdown \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{C}_3\text{H}_7$	Chloroplatinato de monoethylamina $\text{Cl}_4\text{Pt} \begin{matrix} \diagup \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \diagdown \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{C}_2\text{H}_5$	Chloroplatinato de monomethylamina $\text{Cl}_4\text{Pt} \begin{matrix} \diagup \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{CH}_3 \end{matrix} \diagdown \text{AsEt}_2\text{Cl} \text{CH}_3$	Chloroplatinato de ammonio $\text{Cl}_4\text{Pt} \begin{matrix} \diagup \text{ClAsEt}_3 \end{matrix} \diagdown \text{ClAsEt}_3$	Substancia analysada
35,13 0/0	37,00 0/0	39,07 0/0	41,40 0/0	44,01 0/0	41,66 0/0

Comparando os resultados da analyse da substancia analysada, quer pelo que diz respeito á sua percentagem de SO_4 , em relação á percentagem dêste nos sulfatos indicados no quadro I, quer pelo que diz respeito á sua percentagem de platina, em relação á percentagem dêste mesmo elemento nos chloroplatinatos mencionados no quadro II, verifica-se uma grande concordancia entre estes dois dados da analyse, que nos leva a concluir, duma maneira completamente segura, que a base por nós isolada no estado de sulfato não é outra senão a..... *monomethylamina*.

The first part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the particles themselves, and the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles themselves are of the same kind as the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves.

The second part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the particles themselves, and the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles themselves are of the same kind as the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves.

CAPITULO III

Experiencias physiologicas

Após o nosso trabalho de investigação dos componentes mais importantes do *H. Androsæmum*, L., resolvemos tentar algumas experiencias physiologicas com o fim de determinar não só a posologia desta substancia, visto que até hoje só tem tido uma applicação meramente empirica, mas sobre tudo determinar pela observação o seu valor como substancia medicamentosa.

Nas experiencias a que procedemos não quisemos propositadamente lançar mão de coelhos, cães, ou de outros animaes, para podermos tirar conclusões mais seguras da acção da substancia sobre a economia humana; e como sabiamos que a substancia analysada não é dotada de propriedades que a tornem eminentemente toxica, posto que a experiencia já tivesse ensinado que só em doses minimas devia ser ministrada, resolvemos fazer os ensaios em nós mesmo e em dois amigos nossos, que da melhor boa vontade accederam ao nosso convite. Somos designados nos quadros respectivamente por A, B e C.

Todos os individuos submettidos ás experiencias sam normaes e gosam de boa saude, sendo A de 33 annos de idade com um pêso de 76 kilos, B de 29 annos com um pêso de 78 kilos e, finalmente, C, de 19 annos de idade, com um pêso de 61 kilos.

Como a substancia tem sido empregada sempre como diuretico e muitas vezes com bom resultado em colicas nephriticas, foi nêste campo que fizemos as nossas experiencias e assim procurámos saber se a substancia, pela sua acção, determinava uma maior eliminação sómente de agua, uma eliminação só de substancias fixas, ou uma maior eliminação de substancias fixas e de agua.

Concebido que foi este plano, facil nos foi realisá-lo.

Procurámos, em primeiro logar, determinar não só a quantidade média de urina emittida em cada 24 horas, pelos individuos A, B e C, mas ainda conhecer a sua composição em *substancias fixas*, *acido phosphorico total*, *ureia* e sobretudo em *acido urico*, o que fizemos, procedendo á analyse da respectiva urina, durante três dias consecutivos, como se vê do quadro I. Esta parte das nossas experiencias corresponde ao seu primeiro periodo.

Em seguida começáram no uso da substancia, por espaço de 5 dias, consistindo esta segunda parte das experiencias o segundo periodo.

Durante este tempo a substancia, que faz o objecto do nosso trabalho, foi tomada sob a fórmula de infuso, a 5^o%, na dose diaria de 100^{cc}, por duas vezes, de manhã e á tarde.

Continuámos analysando a urina nêste segundo periodo como se vê do quadro II, encontrando-se differenças dignas de menção.

Pelo que diz respeito a A o uso do medicamento só lhe produziu uma maior eliminação de acido urico, como se vê dos quadros I e II e do graphico respectivo, pois que passou de 0^{gr.},56g em media para 0^{gr.},830, notando-se nêste segundo periodo para A uma certa baixa na quantidade de urina e nas substancias fixas eliminadas. A acção da substancia sobre A só se exerceu, pois, nêste periodo, para provocar uma maior eliminação de *acido urico*.

Comparando ainda os quadros I e II na parte que diz respeito a B e C, verifica-se em relação a estes individuos uma acção mais pronunciada da substancia.

A quantidade de urina em cada 24 horas passa respectivamente de 900 para 1100^{cc} em B e de 1670 para 2100^{cc} em C. As substancias solidas tambem sam eliminadas em maior quantidade, como sam a *ureia*, e, sobre tudo, o *acido urico*, chegando este ultimo a attingir em C o duplo da quantidade média do primeiro periodo, como facilmente se verifica dos quadros I e II e dos graphicos II e III.

Deve dizer-se que durante este segundo periodo, A, B e C não sentiram o menor incommodo com o uso da substancia.

Um segundo periodo se seguiu a este nas nossas experiencias, periodo longo de trinta e dois dias, que diz respeito ao tempo em que A, B e C se

encontraram ainda mais ou menos debaixo da influencia da substancia analysada.

Similarmente ao que se dá com outros corpos sobre a ecoomia animal, verificámos, pelas nossas experiencias, que a acção da substancia — o *H. Androsæmum* — perdurou por largo tempo depois da ultima dose do medicamento.

Durante este largo periodo de tempo A e C, deve dizer-se agora, sentiram-se incommodados por vezes, continuando, contudo, B na sua vida normal, sem ter notado o menor incommodo que pudesse attribuir á acção da substancia.

Foi C quem primeiro começou a sentir-se incommodado, poucos dias depois de ter deixado de tomar o medicamento. Queixava-se de pêso de cabeça, acompanhado de um certo grau de dyspnea, sobre tudo quando se sentava, carecendo então de levantar mais o tronco para mais profundamente fazer a inspiração. De quando em quando tinha ligeiras vertigens, que se manifestavam como que por uma fugida subita do solo. Sentia-se tambem possuido de um accentuado enfraquecimento geral.

Estes symptomas alguns dias depois manifestaram-se tambem em A; e, coisa notavel, enquanto A e C estiveram sob a influencia do medicamento, sentiram sempre o mesmo appetite, se bem que, após as refeições, ficassem com a impressão de não terem ingerido alimento algum. Este estado foi-se modificando a pouco e pouco, até que por fim entraram novamente no seu estado normal.

Apesar da falta de competencia, confessamos,

que temos sobre assumptos d'esta natureza, seja-nos licito ao menos formular duas hypotheses sobre a acção do *H. Androsæmum*, em A, B e C, deixando aos technicos e aos competentes a demonstração completa de um assumpto que nós simplesmente esboçamos.

Duas hypotheses, diziamos acima, se apresentam ao nosso espirito para explicar os effeitos produzidos pela substancia em A, B e C.

1.^a hypothese: A acção da substancia é perduravel sobre o organismo humano por um espaço de tempo maior ou menor, porque, á semelhança de tantos outros corpos, a sua eliminação se dá de uma maneira lenta e demorada;

2.^a hypothese: A acção da substancia sobre a economia humana explica-se por uma impressão, mais ou menos profunda, por ella produzida nas cellulas, no sentido de uma desassimilação mais intensa das substancias fixas, com predominio de *ureia* e sobre tudo de *acido urico*, modificando neste sentido, por um certo tempo, o trabalho cellular, á custa de propriedades novas que as cellulas não possuíam.

Pelo que diz respeito á primeira hypothese temos muitos exemplos a confirmá-la: — a *digitalis*, a *strychnina*, a *morphina*, os arsenicaes e tantos outros corpos, sam de uma acção lenta e demorada sobre a economia humana, porque a sua eliminação do organismo não é immediata; e assim é que, pelo uso prolongado destes agentes therapeuticos,

se têm registado pela sua accumulacão no organismo, muitos casos fataes de envenenamento.

Quanto á segunda hypothese, parece tambem ser admissivel, depois dos mais recentes trabalhos de physiologia.

As cellulas impressionadas pela substancia e obrigadas a um certo trabalho cellular, á custa de uma modificacão mais ou menos pronunciada na sua vida funccional, para voltarem ao seu primitivo estado precisarám de um certo tempo, pois que a evoluçãõ é sempre lenta e demorada, sob pena de um desequilibrio tal que provoqe a destruiçãõ do elemento vivo.

Quanto aos symptomas observados em A e C, e já expostos nêste trabalho, parece-nos que essa explicacão não é difficil.

Parece á primeira vista que os symptomas se devem attribuir a um certo grau de intoxicacão de A e C pelo uso prolongado da substancia, visto que encerra principios toxicos, como sam o acido pyrogalhico, pyrocatechina e a monomethylamina, resistindo ainda B, nas condições da experiencia, ao poder toxico dos principios indicados. Mas, sendo assim, como se explica que só dias depois de se haver tomado a ultima dose do medicamento apparecessem os primeiros symptomas de envenenamento, em vez de terem apparecido, sobretudo, quando o organismo mais saturado estava dos principios toxicos da substancia?

Não nos parece que esta seja a verdadeira inter-

pretação dos phenomenos observados em A e C pelo uso da substancia.

Pelos quadros II e III verifica-se que a desassimilação produzida em A, B e C, pelo uso da substancia, foi intensa e demorada. Os symptomas observados em A e C manifestaram-se só numa certa altura do terceiro periodo das nossas experiencias, quando a desassimilação já se tinha dado de uma maneira profunda, com grande prejuizo da vida normal das cellulas, traduzindo-se num accentuado desequilibrio de forças e de energia.

Parece, pois, que se deve attribuir os symptomas observados em A e C ao estado de enfraquecimento geral que se notava nêstes individuos, como consequencia do seu excessivo trabalho cellular de desassimilação, em vez de se attribuir os mesmos phenomenos a um certo grau de intoxicação pelo uso da substancia.

Seja esta, ou outra mais rigorosa, a explicação d'aquelles phenomenos, a verdade é que destas nossas experiencias resulta alguma coisa de util para o conhecimento do *H. Androsæmum*, L., como agente therapeutico.

Pelo que diz respeito ao uso desta substancia, quatro pontos ficam largamente demonstrados:

1.º — Que a substancia é um agente intenso da desassimilação, sobretudo dos compostos organicos e um diuretico;

2.º — Que a quantidade diaria por nós ingerida não deve ser considerada dose therapeutica;

3.º — Que a substancia deve ser utilizada com reserva e moderação, quer na dose, quer no tempo por que fôr ministrada ;

4.º — Que o seu equivalente therapeutico não deve attingir o^{sr}.065 da mesma substancia.

Indice

INTRODUÇÃO	Pag. XI
------------------	------------

PRIMEIRA PARTE

Estudo botânico

Hypericineas	1
H. Androsæmum, L.	7
Morphologia externa	»
» interna. — Raiz.	10
Caule	13
Folhas	18
Caracteres anatomicos	23

SEGUNDA PARTE

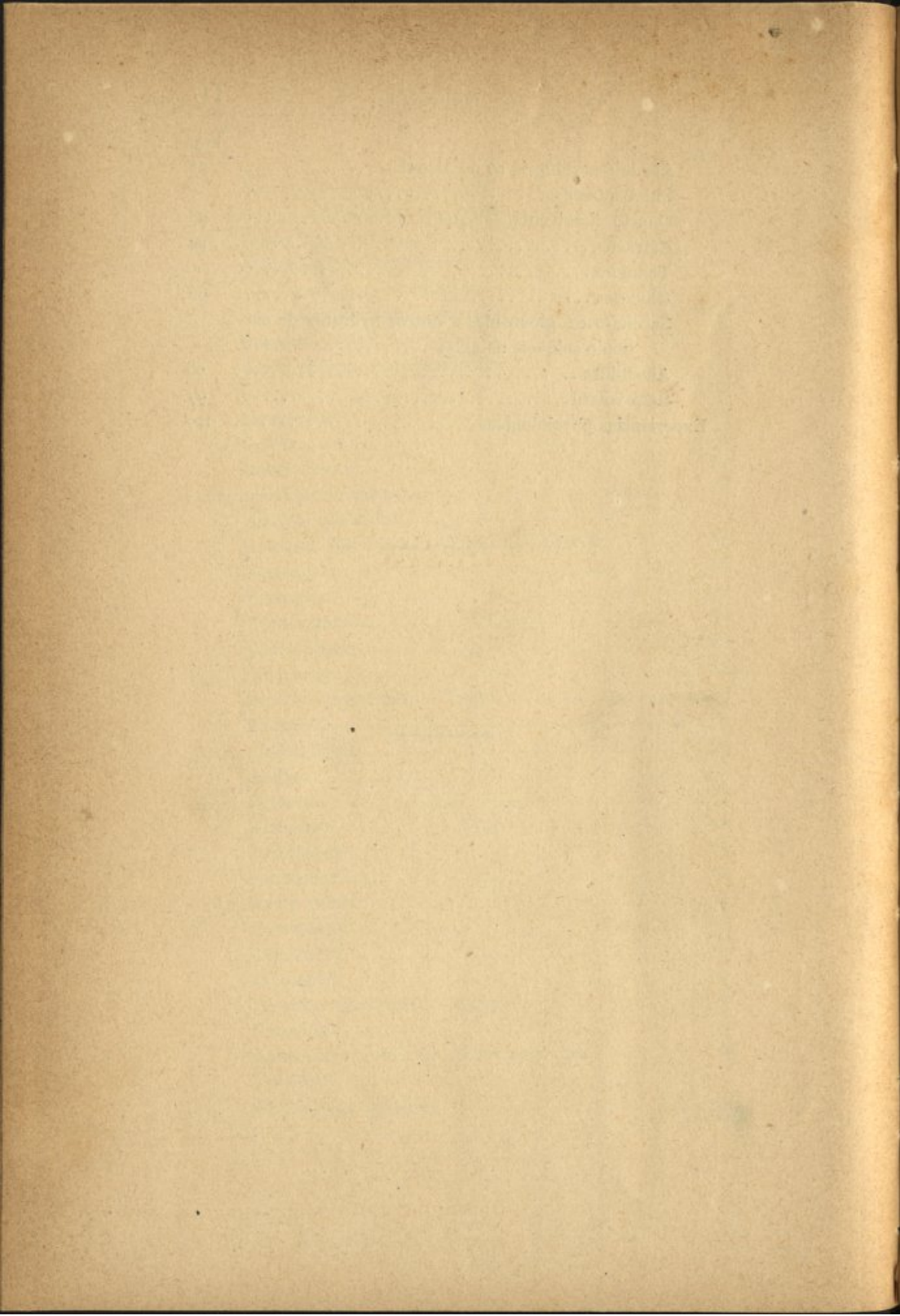
Estudo químico e physiologico

Analyse das cinzas	27
Humidade e substancia secca	32
Cinzas totaes	33
Determinação das cinzas	36
Elementos principaes	»

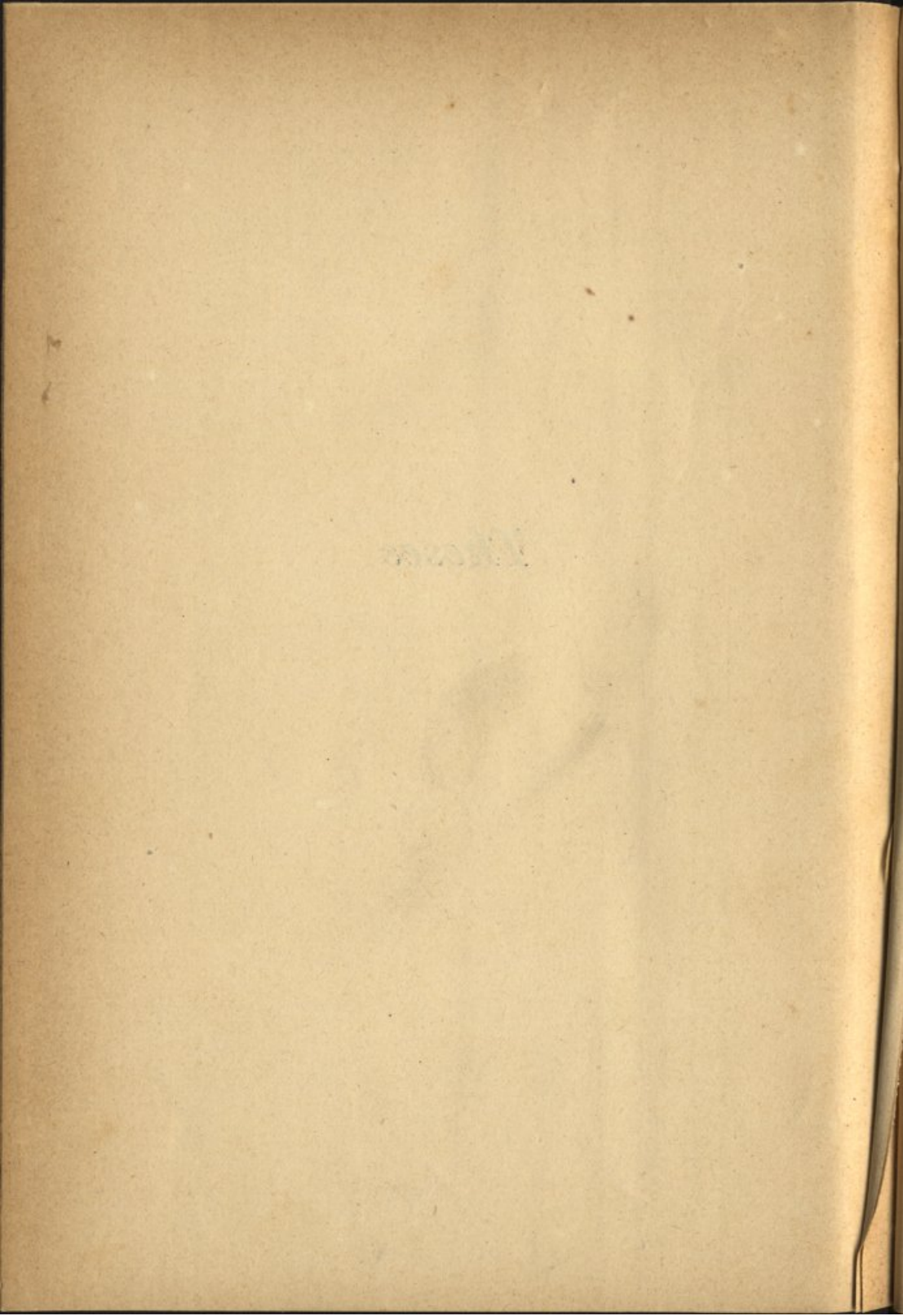
*

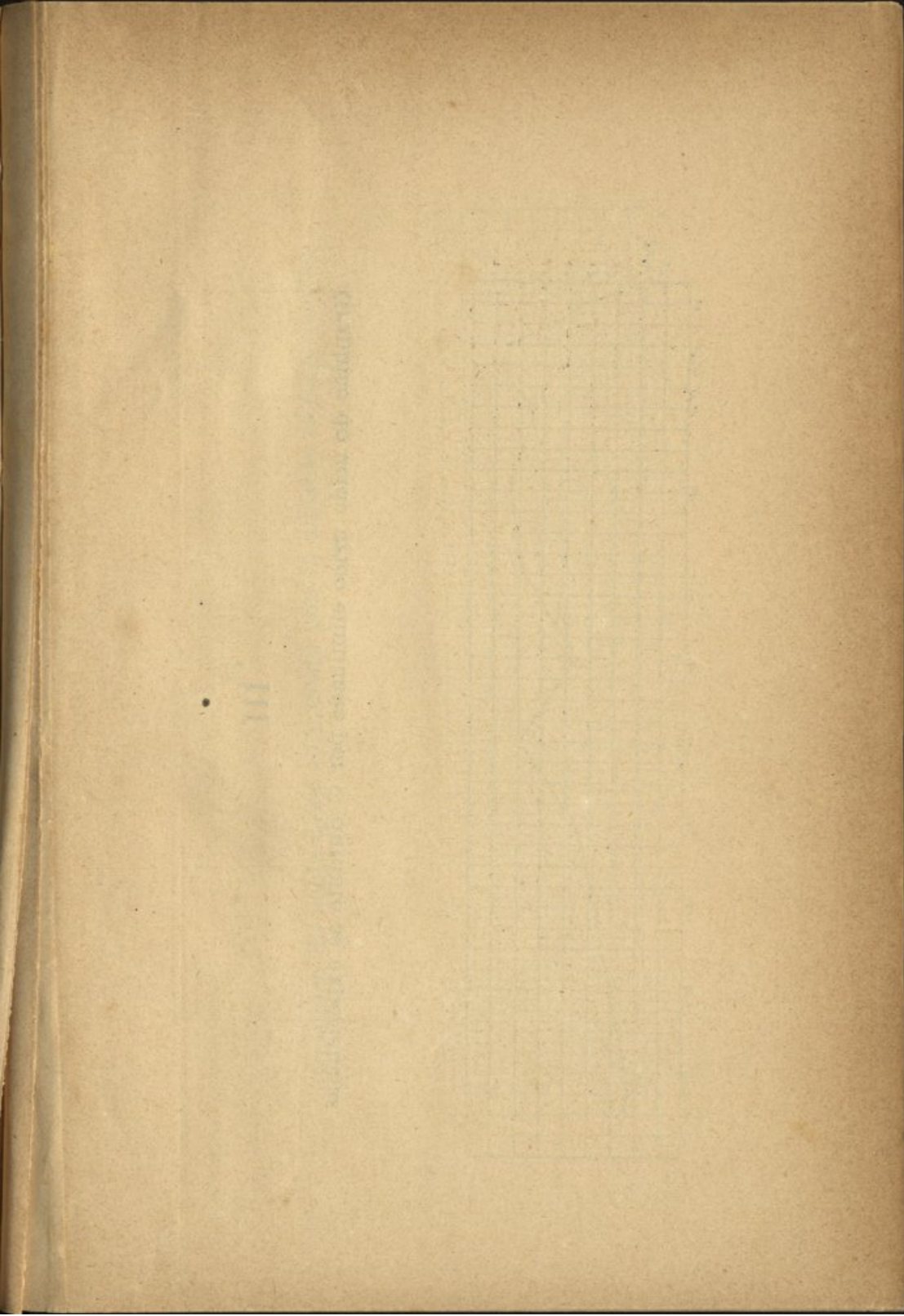
	Pag.
Analyse qualitativa das cinzas	38
» quantitativa das cinzas.	40
Chloro combinado	»
Acido sulfurico combinado	42
» carbonico combinado	43
» azotico combinado	45
Potassio e sodio	47
Acido phosphorico combinado	48
Ferro	49
Manganez	52
Calcio	53
Mineralização	54
Principios immediatos	55
Analyse immediata	»
Primeiro dissolvente. — Ether de petroleo	57
Extracto	58
Essencias	»
Corpos gordos	59
Chlorophylla	63
Alcaloides	65
Segundo dissolvente. — Ether	69
Extracto	69
Chlorophylla	70
Resinas	»
Phenoes	75
Resorcina	80
Pyrogalhol	81
Pyrocatechina	82
Acido galhico	»
Hematoxylina	83
Glucosides	85
Alcoloides	»
Terceiro dissolvente. — Alcool	86
Extractos	87
Alcaloides soluveis no alcool e na agua	88
Tanninos	»
Glucosides e glucoses	91

	Pag.
Alcaloides soluveis só no alcool	92
Phlobaphênas	"
Quarto dissolvente. — Agua	93
Extracto	94
Tanninos	"
Glucoses	95
Saccharoses, glucosides e outros hydratos de carbonio soluveis na agua	"
Alcaloides	96
Base volatil	97
Experiencias physiologicas	107



Theses





III

Graphico do acido urico eliminado por O durante as experiencias

